





دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

بررسی سینتیکی انحلال و سمنتاسیون معدن مس دوگان

دانشجو: ابراهیم شهریور قوزوللو

استاد راهنما:

دکتر محمد کارآموزیان

استاد مشاور:

مهندس محمد مبین

بهمن ماه ۱۳۹۸

تقدیم به

تقدیم با بوسه بر پینه‌دستان پدرم:

به او که نمی‌دانم از بزرگی اش بگویم یا

مردانگی، سخاوت، سکوت، مهربانی و...

پدرم راه تمام زندگیست

پدرم دهنخشی بهیگیست

و تقدیم به مادر عزیزتر از جانم:

مادرم هستی من ز هستی تو ست تا هستم و هستی دارم ست دوست

برادران و خواهرم، همراهان بهیگی و یاوران و پشتوانه‌های زندگیم.

تقدیر و تشکر

جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان و مهندس محمد مهین استاد راهنما و مشاورم:

شماره شانی بخش تاریکی جان، بستی و طلعت اندیشه را نور می بخشی، چگونه پاس کویم مهربانی و لطفشان را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه پاس کویم تاثیر علم آموزی شما که چراغ روشن هدایت را بر کلبه ی محقر وجودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و سکوه شماره نه توان پاس است و نه کلام و وصف.

بهچنین از آقای دکتر اصغر غزنیزی که افتخار نگاردی و کسب فیض از محضرشان نصیب اینجانب شد کمال تقدیر و تشکر را به جامی آورم، باشد که این خردترین، بخشی از زحمات و دلسوزی های ایشان را پاس گوید.

از مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس محمد جعفری که یاری دهنده من بودند.

و در پایان از همه دوستان و عزیزانی که در انجام این پژوهش بخصوص جناب آقای مهندس حمید حسین پور از کله سرو محسن میرزایی عزیز که مرایاری نمودند و در کنار این حقیر بودند کمال تقدیر و تشکر را به عمل می آورم.

تعهدنامه

اینجانب ابراهیم شهرپور قوزوللو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه

بررسی سینتیکی انحلال و سمنتاسیون معدن مس دوگان. متعهد می شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محقق های 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 بوده اند 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:

نشر حق و نتایج مالکیت

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایان های، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطالب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این تحقیق پارامترهای مؤثر بر فرآیندهای لیچینگ و سمنتاسیون کانسنگ معدن مس دوگان، بهینه‌سازی و بررسی سینتیکی این فرآیندها مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌های لیچینگ همزنی با استفاده از روش‌های طراحی آزمایش‌ها، تأثیر فاکتورهای غلظت اسید، ابعاد ذرات، درصد جامد، زمان و سرعت همزنی بر روی بازیابی مس و آهن بررسی شده است، همچنین بررسی سینتیکی میزان بازیابی مس لیچینگ همزنی بر حسب زمان مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی مدل‌های مختلف نشان داده شد که سینتیک واکنش از نوع مرتبه اول پیروی می‌کند. همچنین تأثیر پارامترهای مانند pH، غلظت اسید، زمان، دور همزنی و بررسی سینتیکی با استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها بر فرآیند سمنتاسیون مس بررسی گردید. نتایج آزمایش بطری غلتان نشان داد که میزان اسید مصرفی کانسنگ مس دوگان در ابعاد ۷۵ و ۵۰۰ میکرون به ترتیب برابر با ۱۳۰ و ۱۰۴ کیلوگرم بر تن با میزان بازیابی ۹۵/۹ و ۸۶/۱ درصد است. نتایج آزمایش‌های لیچینگ همزنی نشان داد که غلظت اسید، زمان، اندازه ذرات و درصد جامد در مقایسه با سایر پارامترها تأثیر بیشتری بر بازیابی مس دارند. از بین اندرکنش‌ها نیز اندرکنش غلظت اسید-اندازه ذرات دارای بیشترین تأثیر بر بازیابی مس بود. نتایج نشان داد که میزان انحلال آهن بسیار کم بوده و در بیشترین حالت، ۲/۷ درصد به‌دست آمد که مشکلی از لحاظ آهن در فرآیند صنعتی ایجاد نمی‌کند. در نهایت شرایط بهینه برای غلظت اسید ۱۲۰ و ۱۳۰ کیلوگرم بر تن، ابعاد دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون، زمان ۱۵۰ دقیقه و درصد جامد ۳۰ و ۴۰ درصد تعیین شد که میزان بازیابی حاصل از آزمایش‌ها با میزان بازیابی پیش‌بینی شده انطباق مناسبی داشت. نتایج حاصل از آزمایش‌های سمنتاسیون نشان داد که سه پارامتر زمان، سرعت همزنی و غلظت مس به ترتیب دارای بیشترین تأثیر بر فرآیند سمنتاسیون مس هستند. نتایج حاصل از بررسی سینتیک سمنتاسیون نشان داد که به ترتیب زمان و سرعت همزنی دارای بیشترین تأثیر بر سینتیک سمنتاسیون هستند. از بین اندرکنش‌ها نیز اندرکنش زمان-سرعت همزنی دارای بیشترین تأثیر بر سینتیک سمنتاسیون بود. در نهایت شرایط بهینه برای بهبود بازیابی سمنتاسیون، زمان ۱۰ دقیقه، غلظت مس ۳ گرم بر لیتر، pH برابر با ۱ و سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه توسط نرم افزار معرفی شد که در شرایط بهینه میزان بازیابی سمنتاسیون حدود ۹۰ درصد بود و نتایج نشان داد که بازیابی حاصل از آزمایش‌ها و بازیابی پیش‌بینی شده انطباق مناسبی با هم دارند. از بین اندرکنش‌ها نیز اندرکنش زمان-سرعت همزنی دارای تأثیر بیشتری بر بازیابی سمنتاسیون بود.

کلمات کلیدی: لیچینگ همزنی، سمنتاسیون، سینتیک، طراحی آزمایش‌ها، معدن مس دوگان

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- تعریف مسئله	۳
۱-۳- ضرورت انجام تحقیق	۴
۱-۴- اهداف تحقیق	۴
۱-۵- معرفی کانی‌های مس	۵
۱-۶- روش‌های مختلف لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس	۷
۱-۷- سمنتاسیون	۹
۱-۸- عوامل مؤثر بر فرآیند لیچینگ	۱۲
۱-۹- عوامل مؤثر بر فرآیند سمنتاسیون	۱۴
۱-۱۰- واکنش‌های سیال- جامد	۱۵
۱-۱۱- طراحی آزمایش‌ها	۱۹
۱-۱۲- ساختار پایان‌نامه	۲۷

فصل دوم: مروری بر مطالعه‌های گذشته

۱-۲- مقدمه	۳۰
۲-۲- استحصال مس از کانه‌های اکسیدی	۳۰
۲-۳- فلوشیت استحصال مس به روش هیدرومتالورژی	۳۱
۲-۴- مراحل هیدرومتالورژی	۳۳

۳-۵- شیمی لیچینگ کانسنگ اکسیدی..... ۳۳

۲-۶- مروری بر تحقیقات گذشته ۳۴

فصل سوم: روش تحقیق

۳-۱- مقدمه ۴۶

۳-۲- روش انجام تحقیق ۴۷

۳-۳- نمونه برداری ۴۷

۳-۴- آماده سازی نمونه ۴۹

۳-۵- انتخاب عوامل مؤثر و محدوده آنها ۵۲

۳-۶- انتخاب متغیر پاسخ ۵۳

۳-۷- روش انجام آزمایش ۵۳

فصل چهارم: ارائه یافته‌ها و نتایج

۴-۱- مقدمه ۵۸

۴-۲- مطالعه‌های XRF ۵۹

۴-۳- مطالعه‌های XRD ۶۰

۴-۴- مطالعه‌های کانی شناسی ۶۱

۴-۵- آزمایش‌های بطری غلتان ۶۹

۴-۶- آزمایش‌های لیچینگ ۷۳

۴-۷- آزمایش‌های سم‌تاسیون ۹۳

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- نتیجه‌گیری ۱۰۸

۱۰۹ ۵-۲- پیشنهادها

۱۱۰ منابع و مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: تصویری از کانی مالاکیت. ۶.....
- شکل ۲-۱: نمونه‌ای از کانی آزوریت. ۷.....
- شکل ۳-۱: مقایسه روش‌های لیچینگ بر اساس ذرات و عیار کانسنگ. ۸.....
- شکل ۴-۱: شمایی از واکنش سمنتاسیون مس توسط آهن. ۱۲.....
- شکل ۱-۲: فلوشیت فرآوری کانسنگ‌های مس. ۳۲.....
- شکل ۱-۳: محل نمونه‌برداری از آسیا. ۴۸.....
- شکل ۲-۳: آسیای ارتعاشی مورد استفاده در معدن. ۴۹.....
- شکل ۳-۳: فلوشیت آماده‌سازی نمونه. ۵۰.....
- شکل ۴-۳: نمودار توزیع دانه‌بندی. ۵۱.....
- شکل ۵-۳: نحوه انجام آزمایش لیچینگ. ۵۵.....
- شکل ۱-۴: طیف پراش پرتو ایکس نمونه معرف. ۶۱.....
- شکل ۲-۴: الف) جانشینی هماتیت در بلور مگنتیت؛ ب) بلور درشت هماتیت ثانویه؛ ج) نمایی از کانی مالاکیت در نور XPL به صورت تجمع بلورهای کشیده و رشته‌ای؛ د) نمایی از بلورهای آن‌هدرال هماتیت در زمینه مالاکیت. ۶۲.....
- شکل ۳-۴: الف) بلور هماتیت ثانویه و بقایای کانی مگنتیت؛ ب) نمایی از بلور ساب‌هدرال هماتیت؛ ج) نمایی از کانی غیرفلزی مالاکیت به صورت بافت پوسته‌گذاری (crustiform) با آغستگی به اکسیدهای آن؛ د) جانشینی دانه مگنتیت توسط هماتیت همراه با کانی مالاکیت در زمینه. ۶۳.....
- شکل ۴-۴: الف) بلور ساب‌هدرال مگنتیت؛ ب) بلور ریز پیریت؛ ج) جانشینی هماتیت در بلور مگنتیت؛ د) نمایی از بلور ساب‌هدرال هماتیت ثانویه. ۶۴.....

شکل ۴-۵: الف) تصویری از بلور ریز و ساب‌هدرال مگنتیت؛ ب) نمایی از بلور ریز پیریت؛ ج) جانشینی هماتیت در بلور مگنتیت؛ د) بلورهای ریز مگنتیت که اغلب کم و بیش توسط هماتیت جانشین شده‌اند.

۶۵

شکل ۴-۶: الف) کربناتی شدن خرده سنگ ولکانیکی؛ ب) بلورهای فنوکریست و میکرولیتی فلدسپار سازنده خرده سنگ ولکانیکی؛ ج) جانشینی شدید کربنات و کوارتز در خرده سنگ ولکانیکی؛ د) نور PPL نشانگر بلور مالاکیت با رنگ سبز شاخص. ۶۶.....

شکل ۴-۷: الف) بلور مالاکیت درگیر با مگنتیت و هماتیت؛ ب) بلور مالاکیت آزاد؛ ج) نمایی از مگنتیت جانشین شده توسط هماتیت؛ د) نمایی از بلور مگنتیت نیمه‌درگیر و دانه‌های غیرفلزی در پیرامون آن. ۶۷

شکل ۴-۸: الف) نمایی از بلور مالاکیت آزاد؛ ب) بلور مالاکیت درگیر با کانی غیرفلزی؛ ج) نمایی از کانی‌های مگنتیت و کالکوپیریت به صورت درگیری ساده با یکدیگر؛ د) نمایی از بلور مگنتیت آزاد. ۶۸
شکل ۴-۹: الف) نمایی از کانی مالاکیت در زمینه غیرفلزی؛ ب) نمایی از بلورهای ریز پیریت در زمینه غنی از مالاکیت؛ ج) نمایی از بلورهای مگنتیت در مجاورت یکدیگر؛ د) نمایی از بلورهای هماتیت ثانویه به صورت جانشینی به جای مگنتیت و آغستگی در سطح قطعه غیرفلزی. ۶۹

شکل ۴-۱۰: نمودار نرمال برای آزمایش‌های لیچینگ. ۸۰

شکل ۴-۱۱: نمودار نتایج پیش‌بینی‌شده و نتایج حاصل از آزمایش. ۸۰

شکل ۴-۱۲: تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان بازیابی مس. ۸۱

شکل ۴-۱۳: تأثیر زمان و سرعت همزنی بر میزان بازیابی مس. ۸۲

شکل ۴-۱۴: برهم‌کنش غلظت اسید و نسبت جامد به مایع بر میزان بازیابی مس. ۸۳

شکل ۴-۱۵: نمودار سه بعدی تأثیر غلظت اسید و سرعت همزنی بر میزان بازیابی مس. ۸۴

شکل ۴-۱۶: نمودار تأثیر متقابل غلظت اسید و دانه‌بندی بر میزان بازیابی (خط قرمز دانه‌بندی ۱۰۰۰ میکرون و خط مشکی، دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون). ۸۵

- شکل ۴-۱۷: منحنی آزمایش سینتیکی لیچینگ..... ۹۰
- شکل ۴-۱۸: نمایی از انجام آزمایش سینتیکی لیچینگ..... ۹۰
- شکل ۴-۱۹: نمودار حاصل از برازش مدل‌های نفوذ لایه تولیدی sp، واکنش شیمیایی سطح cp، واکنش شیمیایی سطح sp و نفوذ مایع (فیلم نازک) pp بر داده‌های آزمایشگاهی..... ۹۱
- شکل ۴-۲۰: نمودار حاصل از برازش مدل‌های نفوذ لایه تولیدی cp، نفوذ از میان فیلم مایع sp، نفوذ فیلم سیال و ترکیبی jander..... ۹۱
- شکل ۴-۲۱: نمودار حاصل از برازش مدل‌های واکنش مرتبه اول و واکنش مرتبه دوم..... ۹۲
- شکل ۴-۲۲: نمودار نرمال برای آزمایش‌های سمنتاسیون..... ۹۸
- شکل ۴-۲۳: نمودار نتایج پیش‌بینی شده و نتایج حاصل از آزمایش برای آزمایش‌های سمنتاسیون..... ۹۸
- شکل ۴-۲۴: تأثیر پارامترهای مختلف بر بازیابی سمنتاسیون مس..... ۹۹
- شکل ۴-۲۵: تأثیر اندرکنش زمان و pH بر بازیابی سمنتاسیون..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۶: تأثیر اندرکنش سرعت همزنی و زمان واکنش بر بازیابی سمنتاسیون..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۷: نمودار نتایج پیش‌بینی شده و نتایج حاصل از آزمایش برای سینتیک سمنتاسیون..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۸: نمودار تأثیر پارامترهای مختلف بر ثابت سینتیک سمنتاسیون..... ۱۰۳
- شکل ۴-۲۹: تأثیر اندرکنش زمان واکنش و pH فرآیند بر ثابت سینتیک سمنتاسیون..... ۱۰۴
- شکل ۴-۳۰: تأثیر اندرکنش زمان واکنش و سرعت همزنی بر ثابت سینتیک سمنتاسیون..... ۱۰۵

فهرست جداول

جدول ۱-۱: کانی‌های سولفیدی مس	۵
جدول ۲-۱: کانی‌های اکسیدی مس	۶
جدول ۳-۱: پتانسیل الکتروشیمیایی برخی از عناصر	۱۱
جدول ۴-۱: معادلات مدل‌های سینتیکی واکنش همگن و ناهمگن	۱۷
جدول ۱-۲: مراحل هیدرومتالورژی مس	۳۳
جدول ۲-۲: تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرومتالورژی مس اکسیدی در ایران	۳۶
جدول ۳-۲: تحقیقات انجام شده در هیدرومتالورژی مس اکسیدی	۴۰
جدول ۱-۳: نتایج آنالیز سرندي	۵۱
جدول ۲-۳: سطوح پارامترهای مؤثر برای آزمایش لیچینگ همزنی	۵۲
جدول ۳-۳: سطوح پارامترهای مؤثر برای آزمایش سم‌نتاسیون	۵۲
جدول ۱-۴: آنالیز XRF از نمونه اولیه	۵۹
جدول ۲-۴: آنالیز XRD و کانی‌های موجود در ترکیب نمونه	۶۰
جدول ۳-۴: درجه آزادی مقاطع مختلف	۶۷
جدول ۴-۴: شرایط آزمایش بطری غلتان برای تعیین میزان مصرف اسید در دانه‌بندی ۷۵ میکرون	۷۰
جدول ۵-۴: درصد استخراج مس در فراکسیون ابعادی ۷۵ میکرون	۷۱
جدول ۶-۴: شرایط آزمایش بطری غلتان در دانه‌بندی ۵۰۰ میکرون	۷۲
جدول ۷-۴: میزان درصد استخراج مس برای فراکسیون ابعادی ۵۰۰ میکرون	۷۳
جدول ۸-۴: شرایط آزمایش اولیه لیچینگ با تغییر دانه‌بندی	۷۴
جدول ۹-۴: پارامترها و سطوح آن‌ها برای طراحی آزمایش‌ها	۷۵
جدول ۱۰-۴: آزمایش لیچینگ طراحی شده توسط DX7	۷۶
جدول ۱۱-۴: نتایج حاصل از آزمایش لیچینگ	۷۸

جدول ۴-۱۲:	جدول آنالیز واریانس میزان بازیابی مس	۷۹
جدول ۴-۱۳:	آنالیز واریانس بازیابی آهن	۸۶
جدول ۴-۱۴:	مقادیر بهینه پارامترها برای آزمایش نهایی	۸۷
جدول ۴-۱۵:	نتایج مربوط به تست سینتیک لیچینگ	۸۹
جدول ۴-۱۶:	معادلات و ضرایب رگرسیون برای مدل‌های سینتیکی واکنش همگن و ناهمگن	۹۳
جدول ۴-۱۷:	ترکیب شیمیایی محلول باردار برای آزمایش‌های سم‌تاسیون	۹۴
جدول ۴-۱۸:	سطوح در نظر گرفته شده برای آزمایش‌های سم‌تاسیون	۹۵
جدول ۴-۱۹:	طراحی آزمایش‌های سم‌تاسیون	۹۶
جدول ۴-۲۰:	آنالیز واریانس بازیابی مس	۹۷
جدول ۴-۲۱:	جدول آنالیز واریانس سینتیک سم‌تاسیون	۱۰۲
جدول ۴-۲۲:	مشخصات شرایط بهینه سم‌تاسیون	۱۰۶

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- 1) “Modeling and Optimization of Oxide Copper Cementation Kinetics.”
SN Applide Sciences- Springer. 2020. (DOI: 10. 1007/s42452-020-
2247-9)

۲) مدلسازی و بهینه‌سازی سینتیک لیچینگ مس اکسیدی، هشتمین کنفرانس
مهندسی معدن ایران، دانشگاه بیرجند، ۱۳۹۸.

فصل اول

کلیات

کانسنگ‌های مس به صورت کانسنگ‌های سولفیدی و اکسیدی هستند [۱]. مالاکیت یک کانی کربناته مس با فرمول $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ می‌باشد که حاوی ۵۷/۵ درصد مس است [۲]. مهم‌ترین روش‌های مورد استفاده برای استحصال مس از این کانسنگ‌ها استفاده از روش هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی است. عمدتاً از روش هیدرومتالورژی برای استخراج مس از کانسنگ‌های اکسیدی استفاده می‌شود. در روش هیدرومتالورژی آلودگی و همچنین مصرف انرژی نسبت به روش پیرومتالورژی کمتر است. معمولاً کانسنگ‌های سولفیدی با استفاده از روش فلوتاسیون^۱ پرعیارسازی شده درحالی‌که کانسنگ‌های اکسیدی مس در سراسر جهان به طور مستقیم لیچینگ^۲ می‌شوند. مطالعه‌ها در مورد سینتیک^۳ لیچینگ کانسنگ سولفیدی مس نشان‌دهنده پایین بودن سینتیک است در حالی‌که کانسنگ‌های اکسیدی مس سینتیک لیچینگ بالایی دارند [۳]. لیچینگ همزنی برای مواد معدنی اکسیده مانند کربنات‌ها که دارای سینتیک لیچینگ بالایی هستند به کار گرفته می‌شود. به طور رایج عیار مناسب مس برای این روش لیچینگ (همزنی) بین ۰/۸ تا ۵ درصد است، البته با توجه به شرایط ممکن است این بازه عیاری تغییر یابد. این روش می‌تواند برای مواد معدنی و یا باطله‌های حاصل از دیگر چرخه‌های لیچینگ نیز مورد استفاده قرار گیرد. این روش به‌طور گسترده در معادن دنیا بکار گرفته می‌شود و نیز عمده معادنی که در کمربندهای مس و کبالت آفریقا قرار دارند از این روش لیچینگ (همزنی) استفاده می‌کنند. کانسنگ‌های اکسیدی مس در بازه‌های قلیایی و اسیدی در دمای محیط و بدون نیاز به فشار به میزان قابل توجه حل می‌شوند. رایج‌ترین اسید مورد استفاده در صنعت برای لیچینگ کانه‌های اکسیدی اسید سولفوریک است. میزان مصرف اسید کانسنگ اکسیدی مس به باطله‌های همراه از جمله کربنات‌ها وابسته است [۴]. سمنتاسیون^۴ قدیمی‌ترین و موثرترین روش برای

^۳ Kinetics^۱ Flotation^۴ Cementation^۲ Leaching

بازیابی محلول‌های رقیق حاوی مس است که این روش می‌تواند برای بازیابی بسیاری از کاتیون‌های فلزی موجود در محلول به کار گرفته شود [۵]. ساده‌ترین و قابل‌قبول‌ترین راه برای استحصال مس از محلول لیچینگ، روش سمنتاسیون با استفاده از قراضه آهن است [۶].

راه‌اندازی روش استخراج حلالی و الکترووینینگ برای معادن کوچک اقتصادی نیست؛ بنابراین راه‌اندازی خطوط سمنتاسیون یک روش مقرون به صرفه برای استحصال مس از محلول لیچینگ مقیاس کوچک است [۶].

۱-۲- تعریف مسئله

فلز مس به طور گسترده‌ای در صنایع متعدد مورد استفاده قرار می‌گیرد اما مهمترین مورد مصرف آن در صنایع برق و الکترونیک (حدود ۵۵ درصد) است. استفاده از مس و آلیاژهای آن در صنایع مکانیکی، صنایع دارویی، کانه‌آرایی، رنگ‌سازی و همچنین سایر صنعت‌ها قابل توجه است. امروزه با افزایش بهره‌برداری از منابع مس و همچنین گسترش صنایع، نیاز به این فلز بیشتر شده و بر ارزش آن افزوده شده است. به دلیل افزایش تقاضای جهانی برای مس، توسعه فرآیندهای سازگار با محیط زیست از جمله روش‌های هیدرومتالورژیکی برای استخراج مس از کانسنگ‌های کم‌عیار مورد توجه قرار گرفته است [۷].

کانسنگ‌های اکسیدی کم‌عیار را نمی‌توان با استفاده از فرآیندهای پیرومتالورژی بازیابی کرد چرا که این کار غیر اقتصادی است. سالیان طولانی است که در صنعت مواد معدنی روش‌های لیچینگ همزنی و هیپ لیچینگ برای کانسنگ‌های کم‌عیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش بعد از لیچینگ فاز محلول باردار به فرآیندهای دیگر مانند استخراج حلالی^۱ (SX)، الکترووینینگ^۲ (EW) و ترسیب^۳ با قراضه آهن^۴ (سمنتاسیون) انتقال داده می‌شود تا مس کاتد با عیار ۹۹/۹۹ درصد مس تولید شود [۸].

³ Precipitation

¹ Solvent Extraction

⁴ Scrap iron

² Electrowining

۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به توسعه و پیشرفت‌هایی که در دنیا اتفاق می‌افتد نیاز به فلز مس در حال افزایش است، در سال‌های اخیر با بهره‌برداری از منابع مس، منابع معدنی پرعیار کاهش یافته؛ بنابراین استخراج مس از منابع کم‌عیار مورد توجه قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۲ میانگین عیار سنگ معدنی مس ۱/۱۳ درصد بود، در حالی که در سال ۲۰۱۱ به ۰/۸۴ درصد کاهش یافته است [۹]. سینتیک نقش بسیار مهمی در فرآیندهای هیدرومتالورژیکی دارد. در سیستم‌های پیوسته^۱ اهمیت این موضوع بیشتر می‌شود. بنابراین مطالعه سینتیک انحلال^۲ و سمنتاسیون از اهداف این پژوهش است.

۱-۴- اهداف تحقیق

هدف از این پروژه تحقیقاتی بررسی سینتیک انحلال و سمنتاسیون خط کارخانه فرآوری معدن مس دوگان طرود-شاهرود است. خط کارخانه لیچینگ فرآوری مس دوگان به صورت تانک لیچینگ و سمنتاسیون پیوسته می‌باشد. در خطوط پیوسته هیدرومتالورژی سینتیک انحلال اهمیت بیشتری نسبت به خطوط ناپیوسته دارد. لازم به ذکر است سینتیک لیچینگ، نرخ انحلال فلز مورد نظر در بازه‌های زمانی مختلف در راکتورهای واکنش می‌باشد. بدین منظور تعیین پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فرآیند لیچینگ و سمنتاسیون و همچنین تعیین مقدار بهینه این پارامترها و بررسی سینتیکی این فرآیندها در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است. اهداف عمده این تحقیق در موارد زیر خلاصه می‌شوند:

۱. تعیین پارامترهای مؤثر و نحوه اندرکنش آن‌ها، با روش طراحی آزمایش^۳ در فرآیند لیچینگ همزنی^۴.
۲. تعیین شرایط بهینه توسط روش طراحی آزمایش با توجه به عوامل مؤثر بر آزمایش‌های لیچینگ.
۳. بررسی سینتیکی فرآیند لیچینگ همزنی.

³ Experiment design

¹ Continuous Systems

⁴ Agitation Leaching

² Dissolution

۴. بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند سمنتاسیون و انتخاب شرایط سمنتاسیون بهینه با روش طراحی آزمایش‌ها.

۵. بررسی سینتیکی فرآیند سمنتاسیون.

۱-۵- معرفی کانی‌های مس

مس جزء معدود فلزاتی است که به صورت آزاد در طبیعت یافت می‌شود. مس در پوسته زمین به صورت کانی‌های سولفیدی و اکسیدی می‌باشد. در جدول (۲-۱) و (۲-۲) کانی‌های سولفیدی و اکسیدی مس آورده شده است [۱۰].

جدول ۱-۱: کانی‌های سولفیدی مس

سنگ‌های سولفور	فرمول شیمیایی	مقدار مس (درصد)	شبکه کریستالی	وزن مخصوص
کالکوزیت Chalcosite	Cu_2S	۷۹/۹	ارتورومبیک	۵/۵-۵/۸
کولیت Covellite	CuS	۶۶/۵	هگزاگونال	۴/۷
کالکوپریت Chalcoprite	$CuFeS_2$	۳۴/۶	تتراگونال	۲/۲-۱/۳
بورنیت Bornite	Cu_5FeS_4	۵۵-۶۰	تتراگونال	۲/۵-۳/۹
انارژیت Enargite	Cu_3AsS_4	۴۸/۴	ارتورومبیک	۴/۴-۴/۵

با توجه به اینکه کانی‌های اصلی معدن مس دوگان مالاکیت است کلیاتی در خصوص این نوع کانی و همچنین آزوریت که جزو فراوان‌ترین کانی‌های اکسیدی است، مطالبی در ادامه آورده شده است.

۱-۵-۱- مالاکیت

مالاکیت با فرمول $Cu_2CO_3(OH)_2$ در سیستم مونوکلینیک رده پریسماتیک متبلور می‌شود و در ترکیب شیمیایی آن ۵۷/۵ درصد مس وجود دارد. این کانی به رنگ سبز روشن تا تیره یا سبز متمایل به سیاه است و دارای سختی ۳/۵-۴، نیمه شفاف تا اپک و با چگالی ۴ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد. مالاکیت مهم‌ترین کانی منطقه اکسیداسیون است. در شکل ۱-۲ نمونه‌ای از این کانی آورده شده است [۱۰].

جدول ۱-۲: کانی‌های اکسیدی مس

سنگ اکسیده	فرمول شیمیایی	مقدار مس (درصد)	شبکه کریستالی	وزن مخصوص
کوپریت Cuprite	Cu_2O	۸۸/۸	مکعب	۶/۱۵
تنوریت Tenorite	CuO	۷۹/۹	مونوکلینیک	۶/۴
آزوریت Azurite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	۵۵/۳	مونوکلینیک	۳/۸
مالاکیت Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	۵۷/۵	مونوکلینیک	۴/۰
بروکانتیت Brochantite	$\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	۵۶/۲	مونوکلینیک	۴/۰
کالکانتیت Chalkantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	۲۵/۵	تری کلینیک	۲/۲-۲/۳
کریزوکلا Chrysocolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۳۰-۳۶	آمورف	۱/۲-۹/۳

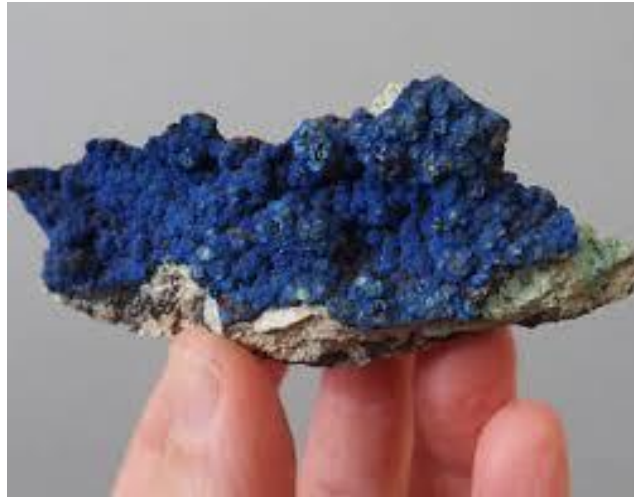


شکل ۱-۱: تصویری از کانی مالاکیت.

۱-۵-۲- آزوریت

آزوریت با فرمول $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ نشان داده می‌شود و در سیستم مونوکلینیک و رده پرسیماتیک متبلور می‌شود. بلورهای آن درشت و بعضی از انواع آن به شکل منشور کوتاه و گاهی توده‌های کروی مجتمع شده‌اند. آزوریت به رنگ آبی روشن تا تیره، نیمه شفاف تا اپک، سختی ۴-۳/۵، شکننده و ترد، چگالی ۳/۷۸ گرم بر سانتی متر مکعب و دارای جلای شیشه‌ای می‌باشد. ۵۵ درصد مس در ترکیب این کانی وجود دارد و پایداری آن کمتر از مالاکیت است. آزوریت همراه با مالاکیت از

فراوان‌ترین کانی‌های حاصل از تغییر ترکیبات اولیه مس در منطقه اکسیداسیون است. در شکل ۲-۲ نمونه‌ای از این کانی آورده شده است [۱۰].



شکل ۲-۱: نمونه‌ای از کانی آزوریت.

۱-۶- روش‌های مختلف لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس

به طور کلی ۶ روش لیچینگ برای کانی‌های مس وجود دارد که شامل روش‌های زیر است:

۱- لیچینگ درجا^۱

۲- هیپ لیچینگ^۲

۳- دامپ لیچینگ^۳

۴- لیچینگ حوضچه‌ای^۴

۵- لیچینگ تحت فشار با اکسیداسیون^۵

۶- لیچینگ همزنی^۶

^۴ Vat Leaching

^۵ Pressure oxidation leaching

^۶ Stir leaching

^۱ In-situ Leasing

^۲ Heap Leaching

^۳ Dump Leaching

انتخاب روش لیچینگ به پارامترهای کانی‌شناسی کانسنگ حاوی مس، عیار مس، اندازه بهینه ذرات، توپوگرافی معدن، شکل توده معدنی، شرایط آب و هوایی و مسائل فنی و اقتصادی طرح وابسته است [۱۰]. در حالت کلی برای مقایسه روش‌های لیچینگ بر اساس ذرات و عیار کانسنگ از نمودار شکل (۳-۱) می‌توان استفاده کرد [۱۱].



شکل ۳-۱: مقایسه روش‌های لیچینگ بر اساس ذرات و عیار کانسنگ [۱۰].

با توجه به اینکه تحقیق حاضر به روش لیچینگ همزنی انجام شده است، در ادامه به شرح مختصری از این روش پرداخته شده است.

۱-۶-۱- لیچینگ همزنی

لیچینگ همزنی برای مواد معدنی اکسیده مانند کربنات‌ها که دارای سینتیک لیچینگ سریع هستند استفاده می‌شود و محدوده عیار مناسب مس برای این روش لیچینگ بین ۰/۸ تا ۵ درصد است. این روش می‌تواند برای مواد معدنی و یا باطله‌های^۱ حاصل از دیگر چرخه‌های لیچینگ مورد استفاده قرار گیرد. از این روش به‌طور گسترده در معادن مختلف دنیا بکار گرفته می‌شود. برای مثال در کمربندهای مس و کبالت آفریقا عمدتاً از لیچینگ همزنی استفاده می‌شود. پس از سنگ‌شکنی^۲ و آسیا کردن^۳، مواد در تانک‌های همزنی لیچ می‌شوند. به وسیله همزنی مکانیکی و یا پنوماتیکی مواد به صورت

³ Grinding

¹ Tailings

² Crushing

سوسپانسیون^۱ و دوغاب^۲ در تانک نگه داشته می‌شوند. در لیچینگ همزنی ذرات با اندازه ریز (بهینه) سینتیک لیچینگ بالاتری دارند و اغلب منجر به بازیابی مس بالاتری می‌شوند. در این روش محلول باردار حاوی ۲-۱۲ g/L مس می‌باشد. این روش دارای بیشترین بازیابی در کمترین زمان است و همچنین بیشترین هزینه سرمایه‌گذاری در بین انواع روش‌های لیچینگ مربوط به این روش است. ابعاد خوراک در این روش، ریزدانه (محصول آسیا) است. این روش معمولاً برای لیچینگ کنسانتره‌ها، سنگ معدن‌های اکسیدی یا باطله‌ها و همچنین سولفیدهای تشویه شده‌بکار گرفته می‌شود. لیچینگ در این روش به صورت ناپیوسته یا پیوسته (هم‌جهت و خلاف جهت هم) انجام می‌شود. دما در لیچینگ همزنی معمولی یا بالا، فشار پایین، اتمسفری یا بالای اتمسفر است. عملیات لیچینگ تحت فشار در اتوکلاوها^۳ که بیشتر برای لیچینگ کنسانتره‌ها استفاده می‌شوند، انجام می‌شود. برای سنگ معدن‌های اکسیدی بازیابی در این روش تا ۹۸ درصد گزارش شده است. مصرف اسید به علت ریز بودن ابعاد خوراک زیاد است و ناخالصی‌ها در محلول باردار به‌دست آمده نسبت به روش‌های دیگر بیشتر می‌باشند [۱۱].

۷-۱- سمنتاسیون

۷-۱-۱- مقدمه

از بین روش‌های مختلف برای استخراج مس از محلول لیچینگ، روش سمنتاسیون مس توسط فلز آهن انجام می‌شود، که اولین روش شناخته شده است. تا سال‌ها از این روش برای استحصال مس از محلول PLS در مقیاس صنعتی استفاده می‌شد، که با پیدایش روش‌های دیگر روش سمنتاسیون تحت تأثیر روش‌های دیگر قرار گرفت. هم‌اکنون اصلی‌ترین روش‌ها برای استخراج مس از محلول PLS، روش‌های استخراج حلالی و الکترووینینگ است. با این حال روش سمنتاسیون برای استخراج مس از محلول‌های کم‌عیار روشی کارآمد است. در واقع قدیمی‌ترین و مؤثرترین روش برای بازیابی محلول‌های رقیق با روش سمنتاسیون است. با روش سمنتاسیون می‌توان بسیاری از کاتیون‌های فلزی را از محلول

³ Autoclave

¹ Suspension

² Slurry

بازیابی کرد. از طرفی برای معادن کوچک راه‌اندازی خطوط استخراج حلالی و الکترووینینگ علاوه بر وجود محدودیت از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه نیست، بنابراین روش سمنتاسیون می‌تواند یک روش مقرون به صرفه برای معادن کوچک باشد. روش استخراج حلالی بیشتر در مقیاس بزرگ استفاده می‌شود [۱۲].

۱-۷-۲- مبانی روش سمنتاسیون

ته‌نشینی یک فلز از محلول آن توسط یک فلز دیگر را ترسیب گویند و این پدیده در مقیاس صنعتی سمنتاسیون نامیده می‌شود. در این فرآیند معمولاً فلز رسوب داده شده پوششی بر سطح فلز رسوب‌دهنده تشکیل می‌دهد و به این علت واکنش جانشینی را به سمته کردن تشبیه کرده و سمنتاسیون می‌نامند. در فرآیندهای فرآوری، رسوب یک فلز را با توجه به پتانسیل الکتریکی آن می‌توان پیش‌بینی کرد. پتانسیل الکتریکی فلزات بستگی به غلظت یون فلز و یون هیدروژن دارد [۱۳]. رابطه (۱-۱) پتانسیل الکتریکی یک فلز با غلظت یون آن در محلول به شکل زیر است:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q \quad (1-1)$$

E_{cell} : پتانسیل سلول

E_{cell}° : پتانسیل استاندارد سلول

R : ثابت عمومی گازها

T : دمای مطلق

Z : تعداد الکترون‌هایی است که در جریان برق‌کافت واکنش می‌دهد.

F : ثابت فارادی

Q : خارج قسمت واکنش

با توجه به رابطه فوق مشخص است که پتانسیل الکتریکی یک فلز با کاهش غلظت یون‌های آن کاهش می‌یابد. در این فرمول E_{cell}° پتانسیل استاندارد سلول می‌باشد که از جدول (۲-۴) زیر به‌دست می‌آید.

جدول ۳-۱: پتانسیل الکتروشیمیایی برخی از عناصر

Element	Volt
Al/Al ³⁺	+۱/۶۶
Zn/Zn ²⁺	+۰/۷۶۳
Fe/Fe ²⁺	+۰/۴۴
Ni/Ni ²⁺	+۰/۲۵
Pb/Pb ²⁺	+۰/۱۲۶
Fe/Fe ³⁺	+۰/۰۳۶
Cu/Cu ²⁺	-۰/۳۳۷
Cu/Cu ⁺	-۰/۵۲

استحصال مس از محلول سولفات مس با استفاده از روش سمنتاسیون، یک روش قدیمی بازیابی مس از محلول‌های رقیق است. این روش تا دهه ۷۰ میلادی بی‌رقیب‌ترین روش بازیابی مس از محلول‌های رقیق بود و حدود ۴۰ درصد از کل مس تولیدی به روش هیدرومتالورژی با استفاده از این روش تولید می‌شد. افزایش قیمت آهن و ابداع روش استخراج حلالی این روش اهمیت خود را در کارخانه‌های بزرگ از دست داد. اما این روش در واحدهای کوچک کاربرد خود را حفظ کرده است.

بر طبق قانون الکتروشیمی فلز با پتانسیل احیاء کمتر می‌تواند فلز با پتانسیل احیاء بیشتر (پتانسیل الکتریکی مثبت‌تر) را از نمک محلول آن آزاد و راسب گرداند. این واکنش به صورت الکتروشیمیایی بوده و در کاتد فلزات احیاء شده و در آند فلز دیگر اکسید می‌شود. اختلاف پتانسیل سلول آن از رابطه (۱-۲) زیر محاسبه می‌شود.

$$E^{\circ}_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{C}} - E^{\circ}_{\text{A}} \quad (۲-۱)$$

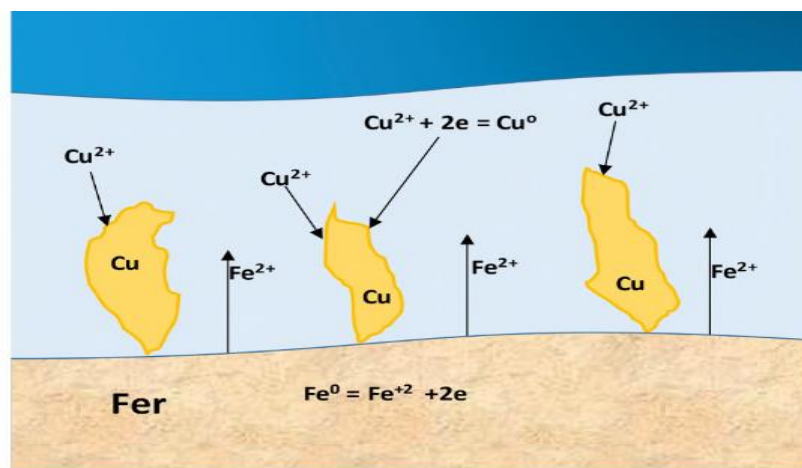
E°_{A} پتانسیل الکتریکی استاندارد آند (فلز با پتانسیل الکتریکی پایین) و E°_{C} پتانسیل الکتریکی کاتد (فلز با پتانسیل الکتریکی بالا) است. تجربه نشان می‌دهد برای اینکه رسوب فلز احیاء شونده کامل باشد، باید اختلاف پتانسیل سلول بیشتر از ۰/۳ ولت باشد و اگر کمتر از این مقدار باشد رسوب فلز کامل نخواهد شد. با توجه به این مطلب می‌توان پیش‌بینی کرد که برای سمنتاسیون مس می‌توان از آهن (اختلاف پتانسیل سلول ۰/۷۷۷ ولت) آلومینیم (اختلاف پتانسیل سلول ۲ ولت) و روی (اختلاف

پتانسیل سلول ۱/۱ ولت) استفاده کرد. در بین این فلزات آهن از همه ارزان تر بوده؛ بنابراین استفاده از آهن مقرون به صرفه می باشد و در صنعت نیز از این فلز استفاده می شود. واکنش جانشینی سمنتاسیون مس با آهن به صورت شکل (۲-۵) زیر است [۱۴].

واکنش آندی (۳-۱) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

واکنش کاتدی (۴-۱) $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

واکنش کلی (۵-۱) $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$



شکل ۱-۴: شمایی از واکنش سمنتاسیون مس توسط آهن [۱۴].

۸-۱- عوامل مؤثر بر فرآیند لیچینگ

در واقع در ارتباط با صنعت، اقتصاد و محیط زیست یکی از شاخص های مهم، دستیابی به بالاترین بازایی با حداقل هزینه و کمترین آلودگی زیست محیطی است. مهم ترین عوامل مؤثر بر لیچینگ به صورت زیر می باشد.

۸-۱-۱- خواص کانی های با ارزش و گانگ

یکی از موارد مهم در فرآیند انحلال خواص کانی های با ارزش و گانگ در برابر عامل انحلال است. به عنوان مثال اگر عامل انحلال اسیدسولفوریک مورد استفاده قرار گیرد، کانی های اکسیده مس به طور

کامل حل می‌شوند درحالی‌که کانی‌های سولفیدی مس نمی‌توانند به راحتی حل شوند. مثال دیگر در مورد کانی‌های گانگ وجود کانی‌های رسی طی عملیات انحلال می‌باشد. کانی‌های رسی علاوه بر اینکه مصرف اسید را بالا می‌برند با جذب مس حل‌شده باعث کاهش بازیابی می‌شوند. کانی‌های کربناته موجود در کانسنگ باعث افزایش میزان مصرف اسید می‌شود [۱۵].

۱-۸-۲- تأثیر زمان

در یک مطالعه تأثیر زمان بر بازیابی مس بررسی شده است. با توجه به نتایج با افزایش زمان لیچینگ میزان بازیابی مس در همان دقایق ابتدایی افزایش می‌یابد و سپس متوقف می‌شود. زمان لیچینگ حدود ۳۰ دقیقه به نظر مناسب می‌آید. میزان لیچینگ مس در ۳۰ دقیقه برابر با ۸۴/۱۶ درصد است. افزایش بیشتر زمان لیچینگ تأثیر ناچیزی بر میزان لیچینگ مس داشته است. همچنین مدت زمان طولانی، بهره‌وری را کاهش و هزینه‌های تولید را افزایش می‌دهد [۱۶].

۱-۸-۳- تأثیر غلظت عامل انحلال

میزان انحلال مس با افزایش غلظت اسید سولفوریک به مقدار مشخصی افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. این رفتار به دلیل تغییرات خاصی در مکانیزم لیچینگ و تغییر غلظت اسید (به‌عنوان مثال، مکانیزم متفاوت از واکنش شیمیایی سطحی تا نفوذ) رخ می‌دهد. علاوه بر این، می‌تواند به این دلیل باشد که ذرات مس در معرض اسید سولفوریک پس از یک زمان معین و در یک غلظت خاص کاهش یافته و در نتیجه بازیابی مس کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، در این کار مقادیر بالای CaO و SiO_2 در سنگ معدن اکسید مس وجود دارد؛ در نتیجه، سیلیکا ژل می‌تواند در یک سیستم لیچینگ اسید سولفوریک تولید شود که ممکن است مصرف اسید را افزایش دهد [۱۶].

۱-۸-۴- تأثیر اندازه ذرات

اگر اندازه ذرات کاهش یابد، انحلال سریع‌تر می‌شود. با این وجود، تأثیر اندازه ذرات با افزایش زمان انحلال کاهش پیدا می‌کند [۱۷].

۱-۸-۵- تأثیر سرعت همزنی

با افزایش سرعت همزنی میزان انحلال افزایش پیدا می‌کند، به‌علت آنکه سرعت انتشار یون‌ها در محلول لیچینگ را افزایش می‌دهد. سرعت همزنی باید طوری انتخاب شود که از تشکیل گرداب جلوگیری کند زیرا باعث کاهش تماس حلال با ماده معدنی می‌شود که بازایی را کاهش می‌دهد [۱۸].

۱-۸-۶- تأثیر دانسیته پالپ

در واقع نسبت مایع به جامد بر میزان استفاده واکنش‌دهنده‌ها، زمان لیچینگ و حجم تجهیزات مؤثر است. اگر نسبت مایع و جامد زیاد شود، مصرف واکنش‌دهنده‌ها در لیچینگ بیشتر می‌شود، زمان لیچینگ و حجم تجهیزات نیز بزرگ‌تر می‌شود. اگر نسبت مایع به جامد به میزان قابل‌توجهی بر روی میزان لیچینگ تأثیر نداشته باشد، نسبت مایع به جامد کم، بهینه است. همچنین باید به این نکته توجه داشت که با افزایش دانسیته پالپ، خوردگی تجهیزات افزایش پیدا می‌کند و کاهش دانسیته پالپ سبب رقیق شدن محلول و به دنبال آن افزایش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی می‌شود. دانسیته پالپ با توجه به نوع حلال، میزان فلز در خوراک، نوع سنگ معدن و اندازه خوراک در لیچینگ همزنی تعیین و انتخاب می‌شوند [۱۸].

۱-۹-۹- عوامل مؤثر بر فرآیند سمنتاسیون

۱-۹-۱- تأثیر سرعت همزنی و تلاطم محیط

در سرعت‌های پایین، افزایش سرعت همزدن سبب افزایش سینتیک انتقال یون‌های مس به سطح آهن شده در نتیجه سینتیک واکنش سمنتاسیون افزایش پیدا می‌کند. اما پس از اینکه سرعت همزنی از یک مقدار معین بیشتر شود افزایش بیشتر آن تأثیری بر سینتیک واکنش نخواهد داشت. علاوه بر این، افزایش همزنی از یک طرف دیگر نیز تأثیر مثبت دارد که سبب جدا شدن مس سمنت‌شده از سطح آهن شده و در نتیجه سطح آهن تازه بیشتری در معرض محلول مس قرار گرفته و سینتیک واکنش را افزایش می‌دهد [۱۹].

۱-۹-۲- تأثیر غلظت یون مس

غلظت یون مس دارای چندین اثر متفاوت است که در مواردی بر خلاف یکدیگر عمل می کنند. در برخی موارد سبب افزایش سینتیک و در برخی موارد سبب کاهش سینتیک می شود.

الف: افزایش غلظت مس باعث کاهش سرعت واکنش الکتروشیمیایی می شود.

ب: افزایش غلظت مس باعث ریز دانه و چگال شدن رسوب مس حاصل شده در نتیجه باعث کاهش نفوذپذیری و کاهش سینتیک سمنتاسیون می شود.

ج: افزایش غلظت مس باعث رسوب بیشتر مس در واحد زمان شده، به همین خاطر سطح کاتدی بیشتری برای رسوبات بعدی حاصل خواهد شد در نتیجه باعث افزایش سینتیک سمنتاسیون خواهد شد. در عمل تأثیر هر کدام از این ها بیشتر باشد تأثیر غلظت مس نیز در آن جهت خواهد بود. وقتی که سرعت واکنش توسط واکنش شیمیایی کنترل می شود افزایش غلظت باعث کاهش سرعت سمنتاسیون می شود. اما هنگامی که سینتیک واکنش توسط دیفیوژن کنترل می شود افزایش غلظت مس باعث افزایش سرعت سمنتاسیون می شود [۲۰].

۱-۹-۳- تأثیر غلظت اسید

غلظت اسید نیز بر سرعت و سینتیک سمنتاسیون تأثیر دارد. به عنوان مثال با افزایش pH معمولاً سینتیک واکنش کاهش می یابد [۲۰].

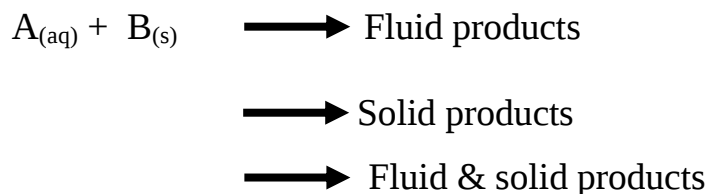
۱-۹-۴- تأثیر دما

در مطالعه های انجام شده مشخص شده است که سینتیک سمنتاسیون با افزایش دما افزایش یافته است. از طرف دیگر، افزایش دما باعث افزایش مصرف آهن توسط اسید و در نتیجه باعث افزایش مصرف آهن کلی خواهد شد [۲۱].

۱-۱۰-۱- واکنش های سیال - جامد

فرآیند انحلال که بین واکنش دهنده های جامد و سیال رخ می دهد یک واکنش ناهمگن است. در اینگونه از واکنش های سیال (گاز یا مایع) پس از تماس با یک جسم جامد با آن ترکیب می شود و آن را

به محصولات تبدیل می‌کند، که نشان دهنده یک واکنش ناهمگن می‌باشد [۲۲]. که به‌طور کلی به صورت زیر می‌باشد:



اما در این سه نوع واکنش در حالت اول ابعاد و اندازه محصولات تغییر می‌کند، ولی اگر جامد محتوی مقدار زیادی ناخالصی باشد که به‌صورت خاکستر نرم باقی‌ماند و یا محصولات سختی مطابق معادلات جدول ایجاد کند، مقدار آن در ضمن واکنش ثابت می‌ماند ولی اندازه قطعات جامد در صورت بوجود آمدن تکه‌های خاکستر یا محصول ترکیب شود، کوچک خواهد شد. البته موارد واکنش‌های سیال - جامد متعدد می‌باشند. واکنش‌هایی که در آن‌ها ابعاد و اندازه قطعات جامد تغییر قابل توجهی نمی‌کند به‌صورت زیر هستند:

- ۱- اکسیداسیون سنگ‌های معدنی به‌منظور تهیه اکسید فلز، مثال: در تهیه اکسید روی
- ۲- واکنش احیاء برای تهیه فلزات از اکسیدهای آن‌ها مانند: تهیه آهن از سنگ معدن اکسیدی
- ۳- از ته کردن کاربید کلسیم به‌منظور تهیه سیانامید
- ۴- تهیه سطح محافظ برای فلزات مانند آب دادن آن‌ها

در اینجا معادلات سرعت واکنش‌های سیال - جامد را به‌دست می‌آوریم که این روابط در طراحی راکتورها مورد استفاده می‌باشند. هدف از مدل کردن سیستم نیز به‌دست آوردن یک رابطه ریاضی است که معرف معادله سرعت باشد، در نتیجه در صورت انتخاب یک مدل خاص بایستی معادله سرعت مربوط به آن را پذیرفت و برعکس. شرایط اصلی یک مدل مناسب این است که به حقیقت بسیار نزدیک باشد و استفاده از آن روابط مشکل ریاضی را ایجاد نکند. با توجه به اینکه از میان مدل‌های ارائه شده برای

واکنش‌های سیال-جامد، مدل هسته انقباضی (SCM^1) در بیشتر موارد نشان‌دهنده وضعیت حقیقی فرآیند لیچینگ است. در مطالعات مربوط به تجزیه و تحلیل سینتیک فرآیند لیچینگ، برای توصیف واکنش ناهمگن غیر کاتالیزوری به‌طور کلی از مدل هسته انقباضی استفاده می‌شود [۲۳].

در مدل SCM، میزان واکنش بین ماده جامد و حلال را می‌توان با یکی از مراحل زیر کنترل کرد:

(۱) انتشار از طریق فیلم سیال. (۲) انتشار از طریق لایه محصول؛ یا (۳) واکنش شیمیایی.

کسر تبدیل مس (X) مطابق رابطه زیر محاسبه شده است:

$$x = \frac{C_f}{C_i}$$

C_i : وزن مس در نمونه (g)، C_f : وزن مس در محلول (g)

ضرایب رگرسیون برای مدل‌های سینتیکی واکنش همگن و ناهمگن در جدول (۴-۱) آورده شده است.

جدول ۴-۱: معادلات مدل‌های سینتیکی واکنش همگن و ناهمگن [۲۳]

معادلات	مدل سینتیک واکنش همگن یا ناهمگن
$1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x)$	نفوذ از میان لایه محصول (sp^2)
X^2	نفوذ از میان لایه محصول (pp^2)
$X + (1-x)\ln(1-x)$	نفوذ از میان لایه محصول (cp^2)
x	نفوذ از میان فیلم مایع (sp)
$1 - (1-x)^{(1/2)}$	واکنش شیمیایی سطح (cp)
$1 - (1-x)^{(1/3)}$	واکنش شیمیایی سطح (sp)
$1 - (1-x)^{(2/3)}$	نفوذ فیلم (لایه نازک) سیال
$-\ln(1-x)$	واکنش مرتبه اول
$X(1-x)^{-1}$	واکنش مرتبه دوم
$[1 - (1-x)^{(1/3)}]^2$	مدل سینتیکی ترکیبی Jander

از اسید سولفوریک به عنوان ماده فروشویی برای بازیابی فلز مس از ماده معدنی استفاده شده است.

برای فروشویی حداکثر درصد لیچینگ، شرایط لیچینگ بهینه در نظر گرفته شده است. نقطه بهینه

لیچینگ در این مطالعه بر اساس پنج پارامتر انجام شد: غلظت اسید، سرعت همزنی، درصد جامد، ابعاد

³ Plate-like particle

¹ Shrinking-core model

⁴ Cylinder particle

² Spherical particle

ذرات و زمان. سینتیک لیچینگ با استفاده از تغییرات زمان همزنی داده‌ها در این مطالعه بررسی شده است. سینتیک لیچینگ، برای شناخت مدل نرخ فرآیند لیچینگ و تعیین مکانیسم لیچینگ انجام می‌شود.

اگر واکنش توسط یک واکنش شیمیایی سطح کنترل شود، معادله سرعت یکپارچه این مرحله به صورت زیر نوشته شده است رابطه (۶-۱):

$$K = 1 - (1-x)^{(1/3)} \quad (6-1)$$

اگر سرعت واکنش با انتشار از طریق یک لایه محصول کنترل شود، معادله نرخ یکپارچه به صورت زیر است رابطه (۷-۱):

$$K = 1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x) \quad (7-1)$$

اگر نفوذ فیلم (لایه نازک) سیال کنترل کننده نرخ لیچینگ (مورد استفاده برای ذرات کوچک در حال حرکت) به صورت زیر می‌باشد رابطه (۸-۱):

$$K = 1 - (1-x)^{(2/3)} \quad (8-1)$$

به‌طور کلی، سینتیک هر نوع واکنش لیچینگ با یکی از مدل‌های فوق متناسب است. علاوه بر این مدل‌ها، معادله جاندر^۱ یک مدل سینتیکی ترکیبی است که می‌تواند برای تعیین میزان سرعت واکنش‌های لیچینگ استفاده شود. معادلات نرخ برای مدل‌های سینتیکی مختلط (ترکیبی) در مطالعات آورده شده است که بر اساس مکانیسم‌های کنترل نفوذ بنا شده است. این تئوری مبتنی بر فرآیندی است که توسط هسته‌زایی آنی (فوری) سطح و فرآیند کنترل نفوذ انجام می‌شود. رابطه (۹-۱) نشان‌دهنده مدل سینتیکی ترکیبی جاندر می‌باشد [۲۴]:

$$K = [1 - (1-x)^{(1/3)}]^2 \quad (9-1)$$

¹ Jander

۱-۱۱- طراحی آزمایش‌ها

با توجه به اینکه در این مطالعه از روش طراحی آماری استفاده شد، در ادامه توضیحاتی در مورد این روش ارائه می‌شود. طراحی آزمایش‌ها روش آماری است که مطالعه همزمان چند عامل به طور اقتصادی ممکن می‌کند. بنابراین با استفاده از روش طراحی آزمایش، روند انجام آزمایش به یک طرح منظم تبدیل شده و در جهت تسریع و تنظیم اطلاعات به دست آمده، کاهش تعداد آزمایش‌های لازم و همچنین بهینه‌سازی مجموعه پیش می‌رود. طراحی آزمایش‌ها شامل یک مجموعه از آزمایش‌هایی است که در آن‌ها به طور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرآیند تغییراتی ایجاد می‌شود تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی شود. بعضی از متغیرهای فرآیند x_1 و x_2 و x_p قابل کنترل و بقیه z_1 و z_2 و z_g غیر قابل کنترل هستند. معمولاً هدف از آزمایش تعیین متغیرهای x است بطوری که تأثیراتی روی پاسخ داشته باشند. (خواه تأثیر زیاد خواه تأثیر کم).

طراحی آزمایش‌ها یکی از ابزارهای مهم مهندسی در راستای بهبود فرآیندهای تولیدی محسوب می‌شود که کاربرد فراوانی در توسعه یک فرآیند تولید دارد. همچنین این روش‌ها می‌توانند نقش مهمی در فعالیت‌های طراحی مهندسی که شامل طراحی و توسعه محصولات جدید و بهبود محصولات موجود می‌باشد، ایفا نماید [۲۵].

اهداف کلی از انجام یک طراحی آزمایش موارد زیر است:

- ۱- تعیین متغیرهایی با بیشترین تأثیر بر روی پاسخ فرآیند.
 - ۲- تعیین محدوده پارامترهای مؤثر به منظور بهینه‌سازی پاسخ فرآیند
 - ۳- تعیین مقدار متغیرهای ورودی به صورتی که میزان نوسان در پاسخ فرآیند کم باشد.
 - ۴- تعیین محدوده پارامترهای ورودی بصورتی که تأثیر متغیرهای غیرقابل کنترل حداقل باشد.
 - ۵- کاهش زمان و هزینه لازم برای انجام آزمایش‌ها.
- هر طراحی آزمایش سه مرحله دارد که به شرح زیر است:

➤ مرحله غربال کردن که در دو سطح انجام شده و تعدادی از پارامترها حذف می‌شوند.

- مرحله بهینه‌سازی که عوامل بررسی شده در مرحله قبل در دو یا چند سطح بررسی می‌شوند و شرایط بهینه از این قسمت به‌دست می‌آید.
- مرحله تأیید که شامل یک آزمایش با شرایط بهینه به‌دست آمده در مرحله بهینه‌سازی بوده و بیشینه پاسخ از این مرحله به‌دست می‌آید.

۱-۱۱-۱- طراحی فاکتوریل

در طراحی آزمایش از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که یکی از آن‌ها طراحی فاکتوریل است. معمولاً طراحی فاکتوریل برای غربال‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش طراحی فاکتوریل برای هر متغیر دو سطح بالا و پایین در نظر گرفته می‌شود. همچنین در این طراحی نقطه مرکزی نیز در نظر گرفته می‌شود. در این مطالعه برای آزمایش‌های لیچینگ ۵ پارامتر مؤثر در نظر گرفته شد و با استفاده از طراحی فاکتوریل این آزمایش‌ها طراحی شده و اجرا شدند. همچنین پارامترهای مؤثر و میزان تأثیر آن‌ها بر پاسخ نیز با استفاده از این روش تعیین شد [۲۵].

۱-۱۱-۲- روش طراحی آزمایش مرکزی

در روش طراحی آزمایش مرکزی معادله‌ای که معمولاً برای بیان رابطه بین متغیرها و پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش طراحی ترکیب مرکزی یا CCD برای انطباق معادله فوق با نتایج حاصل از آزمایش‌ها مورد استفاده قرار خواهد گرفت. این روش مخلوطی از یک طراحی فاکتوریل کامل در دو سطح $+1$ و -1 به همراه طراحی خاصی از همان فاکتورها در سه سطح $+\alpha$ و 0 و $-\alpha$ می‌باشد که مجموعاً هر متغیر در پنج سطح مختلف مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۱-۱۱-۳- روش‌های تجزیه و تحلیل آماری

برای بررسی، تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌ها، از روش‌های مختلف آماری استفاده می‌شود. این روش‌های برای شناسایی عامل‌هایی که بر متوسط پاسخ اثر می‌گذارند به‌کار برده می‌شوند. سه هدف عمده از تجزیه و تحلیل نتایج عبارتند از:

- تعیین اثرات فرعی یا اصلی هر یک از عوامل.

- تعیین شرایط بهینه.

- تخمین نتایج در شرایط بهینه.

با رسم متوسط پاسخ نسبت به سطوح هر عامل نمودارهای میانگین حاشیه‌ای به دست می‌آید. از این نمودارها می‌توان عامل‌هایی که دارای بیشترین تأثیر هستند و همچنین سطوح بهینه آن‌ها را تشخیص داد. برای تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از روش‌های طراحی آزمایش و تبدیل این اعداد به اطلاعات قابل استفاده، روش‌های مختلف آماری وجود دارد، در ادامه به چند روش مهم و کاربردی اشاره می‌شود.

برای تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از روش‌های طراحی آزمایش و تبدیل این اعداد به اطلاعات قابل استفاده، روش‌های مختلف آماری وجود دارد، در ادامه به چند روش مهم و کاربردی اشاره می‌شود [۲۵].

- اثر F (F-Test)

برای اینکه نشان داده شود، دو نمونه از یک جامعه آماری هستند، نه تنها این موضوع که آن‌ها با هم تفاوت معنا داری ندارند باید مورد بررسی قرار گیرد، بلکه باید نشان داد که انحراف معیار استاندارد آن‌ها نیز تفاوت معنا داری با هم ندارند. فرآیندی که برای شناخت تفاوت میان انحراف معیار استاندارد مورد استفاده قرار می‌گیرد به F-Test مشهور است که در آن F میزان نسبت واریانس دو نمونه است. میزان F بصورت رابطه (۱-۱۰) محاسبه می‌شود:

$$F = \frac{S_R^2}{S_E^2} \quad (1-10)$$

در رابطه بالا همواره باید S_R^2 از S_E^2 بزرگتر باشد. بعد از محاسبه میزان F برای دو دسته از مشاهدات از روی جداولی که برای همین منظور موجود است می‌توان به میزان معنی دار بودن اختلاف واریانس دو دسته پی برد.

- آنالیز واریانس (ANOVA)

اگر در یک دسته آزمایش‌ها، تعداد m آزمایش انجام گرفته باشد و هرکدام از این آزمایشات n بار تکرار شده باشند، می‌توان دو واریانس متفاوت تعریف نمود.

الف- واریانسی که بر اساس تفاوت میانگین n بار تکرار هر آزمایش با میانگین کلی هر دسته آزمایش‌ها طبق رابطه (۱۱-۱) محاسبه می‌شود.

$$S_b^2 = \{(\bar{x}_1 - \bar{x})^2 + (\bar{x}_2 - \bar{x})^2 + \dots + (\bar{x}_m - \bar{x})^2\} / (m-1) \quad (11-1)$$

ب- واریانسی که از تفاوت هر آزمایش با میانگین n بار تکرار همان آزمایش به دست می‌آید از رابطه (۱۲-۱) محاسبه می‌شود.

$$S_w^2 = \{(\bar{x}_{11} - \bar{x}_1)^2 + (\bar{x}_{12} - \bar{x}_1)^2 + \dots + (\bar{x}_{nm} - \bar{x}_m)^2\} / ((n-1) * m) \quad (12-1)$$

در این صورت میزان F به صورت رابطه (۱۳-۱) محاسبه خواهد شد.

$$F = \frac{nS_b^2}{S_w^2} \quad (13-1)$$

nS_b^2 نشان دهنده تفاوت بین نتایج حاصل از تفاوت آزمایش‌ها است و S_w^2 نشان دهنده خطای ناشی از آزمایش می‌باشد. اکنون می‌توان تفاوت هر دسته آزمایش را با دسته اصلی آزمایش‌ها و یا هر دسته آزمایش دیگری بیان نمود، با انجام F -Test می‌توان به وجود تفاوت معنادار بین آزمایش‌ها پی برد. مراحل عمده تحلیل واریانس بشرح ذیل می‌باشد است [۲۵]:

۱- محاسبه مجموع نتایج

اگر هدف از آزمایش رسیدن به پاسخ معینی باشد (هدف یک مقدار خاص است) و y_0 این مقدار معین، y_i مقدار پاسخ در آزمایش i ام و n کل آزمایش‌های انجام شده باشد، مجموع تمام نتایج (T) برابر است با رابطه (۱۴-۱):

$$T = \sum_{i=1}^n (y_i - y_0) \quad (14-1)$$

در صورتی که هدف مقدار معینی نباشد بلکه ماکزیمم یا مینیمم کردن پاسخ باشد، y_0 برابر صفر خواهد بود.

۲- محاسبه ضریب تصحیح

ضریب تصحیح (c.f.) از رابطه (۱۵-۱) محاسبه می‌گردد.

$$C.F. = \frac{T^2}{n} \quad (15-1)$$

که در آن T مجموع تمام نتایج و n تعداد کل آزمایش‌ها است.

۳- محاسبه مجموع مربعات کل

S_T ، مجموع مربعات کل برابر است با رابطه (۱۶-۱):

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2 - C.F. \quad (16-1)$$

۴- محاسبه مجموع مربعات هر عامل

اگر L تعداد سطوح عامل A و i تعداد آزمایش‌هایی باشد که در هر یک از سطوح انجام گرفته است مجموع مربعات A برابر است با رابطه (۱۷-۱):

$$S_A = \sum_{K=1}^L \frac{1}{n_k} \left[\sum_{i=1}^n (A_{ik} - y_0) \right]^2 - C.F. \quad (17-1)$$

برای محاسبه مجموع مربعات اثر متقابل بین دو عامل A و B ($A \times B$) از رابطه زیر استفاده می‌شود.

$$S_{AB} \cdot S_{A \times B} = S_{AB} - S_A - S_B \quad (18-1)$$

$$S_{AB} = \sum_{i=1}^{L_A} \sum_{j=1}^{L_B} \frac{(A_i B_j)^2}{r_{ij}} - C.F. \quad (18-1)$$

که در آن L_A و L_B تعداد سطوح عامل A و B است، $A_i B_j$ مقدار پاسخ در زمانی است که عامل A در سطح i و عامل B در سطح j و r_{ij} تعداد آزمایش‌هایی است که در آن‌ها عامل A در سطح i و عامل B در سطح j است. پس از محاسبه مجموع مربعات تمامی عوامل باید مجموع مربعات خطا را نیز محاسبه نمود. مجموع مربعات خطا از رابطه (۱۹-۱) محاسبه می‌گردد.

$$S_e = S_T - (S_A + S_B + \dots) \quad (19-1)$$

۵- محاسبه درجه آزادی خطا

درجه آزادی از رابطه‌های فوق محاسبه می‌شود پس از محاسبه درجه آزادی تمام عوامل باید درجه

$$f_e = f_T - (f_A + f_B + \dots) \quad \text{درجه آزادی خطا برابر است با:}$$

که f_A و f_B درجه آزادی عامل‌های مختلف است.

۶- محاسبه واریانس

واریانس هر عامل برابر با نسبت مجموع مربعات آن عامل به درجه آزادی آن است بعنوان مثال

واریانس عامل A و خطا برابر است با رابطه (۲۰-۱) و (۲۱-۱):

$$V_A = \frac{S_A}{f_A} \quad (20-1)$$

$$V_e = \frac{S_e}{f_e} \quad (21-1)$$

در صورتی که درجه آزادی خطا و مجموع مربعات آن صفر باشد، V_e برابر $\frac{S_e}{0}$ خواهد شد که در

مجموعه اعداد حقیقی تعریف نشده است. برای حل این مشکل عاملی که دارای کمترین مربعات است

را حذف کرده، مجموع مربعات و درجه آزادی آن به مجموع مربعات و درجه آزادی خطا افزوده می‌شود،

به این عمل اصطلاحاً “Pooling” گفته می‌شود. “Pooling” می‌تواند برای چند عامل انجام شود. اگر

M عاملی باشد که کوچک‌ترین مجموعه مربعات را دارد V_e برابر است با رابطه (۲۲-۱):

$$V_e = \frac{S_e + S_M}{f_e + f_M} \quad (22-1)$$

۷- محاسبه نسبت واریانس هر عامل (نسبت F)

نسبت واریانس هر عامل به واریانس خطا، نسبت واریانس آن عامل تعریف می‌گردد و با F نشان داده

می‌شود، رابطه (۲۳-۱).

$$F_A = \frac{V_A}{V_e} \quad (23-1)$$

جهت تعیین عوامل مؤثر از آزمون فیشر استفاده می‌گردد. به این منظور نسبت F به دست آمده، برای هر عامل با نسبت فیشر در سطح اعتماد معین (معمولاً سطح اعتماد ۰.۹۵) مقایسه می‌شود. اگر نسبت F محاسبه شده از نسبت F حاصل از جدول کوچک‌تر باشد، آن عامل نامؤثر تشخیص داده می‌شود.

- مجموع مربعات خالص از رابطه (۲۴-۱) به دست می‌آید:

$$S'_A = S_A - (V_e \times f_A) \quad (24-1)$$

- درصد تأثیر هر عامل نسبت مجموع مربعات خالص به مجموع مربعات کل درصد تأثیر هر عامل تعریف به صورت رابطه (۲۵-۱) می‌باشد.

$$P_A = \frac{S'_A}{S_T} \times 100 \quad (25-1)$$

- اگر A_i , B_j , C_k و ... شرایط بهینه باشد، مقدار پاسخ از رابطه (۲۶-۱) به دست می‌آید:

$$y_{opt} = \frac{T}{n} + \left(\bar{A}_i - \frac{T}{n} \right) + \left(\bar{B}_j - \frac{T}{n} \right) + \dots \quad (26-1)$$

که در آن n ، تعداد کل آزمایش‌ها، T مجموع کل نتایج و $\bar{A}_i$ متوسط نتایج آزمایش‌هایی است که در آن‌ها عامل A در سطح i قرار دارد.

- روش حداقل مربعات

برای آنکه بتوان ضرایب یک معادله را از روی تعدادی داده به دست آورد، باید این ضرایب طوری انتخاب شوند که معادله مورد نظر از میان آن نقاط عبور کند و در عین حال کم‌ترین خطای ممکن را داشته باشد، به عبارت دیگر باید بهترین انطباق منحنی بر روی نقاط را تعیین نمود. برای یک مقدار از x مانند x_1 بین مقدار واقعی آن یعنی y_1 و مقدار معادل آن از طریق مدل اختلاف وجود دارد، این

اختلاف با e_1 نشان داده می‌شود. به این مقدار انحراف یا خطا و یا مقدار باقی‌مانده گفته می‌شود. این مقدار می‌تواند مثبت، منفی و یا صفر باشد. به همین ترتیب برای بقیه مقادیر x انحراف‌های موجود محاسبه می‌شود. معیاری که برای انطباق خوب منحنی بر روی نقاط می‌باشد به صورت زیر تعریف می‌گردد.

$$SSE = e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_n^2$$

اگر این مقدار به‌دست آمده کوچک باشد انطباق منحنی بر نقاط خوب صورت گرفته است، در صورت بزرگ بودن این مقدار انطباق منحنی بر روی نقاط مناسب نیست، به همین منظور منحنی مورد نظر باید بگونه‌ای بر روی نقاط منطبق گردد که میزان SSE در حداقل مقدار ممکن باشد، این کار به کمک روش حداقل مربعات صورت می‌گیرد. برای این منظور از SSE نسبت به کلیه ضرایب ثابت مشتق گرفته شده و مساوی صفر قرار می‌گیرد و سپس به کمک معادلات به‌دست آمده از این روش ضرایب معادله به‌دست می‌آید [۲۵].

برای مثال اگر معادله درجه دوم زیر را در نظر گرفته شود:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ii} x_i^2 + \sum \sum a_{ij} x_i x_j$$

مقادیر ضرایب a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij} بصورتی تعیین می‌شوند که مجموع مربعات خطا حداقل شود.

- روش مورد استفاده

روش‌های آماری دارای نتایج مناسب بوده و امکان تعیین شرایط بهینه با استفاده از آن‌ها به راحتی فراهم است. از طرف دیگر استفاده از این روش‌ها، هزینه‌های مورد نیاز برای دستیابی به نتایج موردنظر را کاهش می‌دهد. در مطالعات برای طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. در این روش تأثیر عوامل موثر بر لیچینگ مورد بررسی قرار گرفته و اثرات متقابل بین آن‌ها شناسایی شد که نتایج حاصل به شرح زیر می‌باشد [۲۵].

۱-۱۲- ساختار پایان نامه

این پایان نامه در پنج فصل تهیه و تدوین شده است.

در فصل اول این تحقیق مقدمه‌ای در مورد مس، تعریف مسئله، ضرورت انجام تحقیق، اهداف و روش انجام تحقیق ذکر شده است. در فصل دوم با عنوان مروری بر مطالعه‌های گذشته آغاز می‌شود که شامل: مقدمه‌ای در مورد هیدرومتالورژی مس، معرفی انواع کانی‌های مس، روش‌های مختلف استحصال مس برای انواع کانسنگ‌های مس، مراحل هیدرومتالورژی، شیمی لیچینگ مس اکسیدی، معرفی انواع روش‌های استحصال مس از کانسنگ اکسیدی، مقدمه‌ای در خصوص سمنتاسیون مس، مبانی روش سمنتاسیون، مروری بر مطالعه‌های گذشته و عوامل مؤثر بر فرآیند لیچینگ و سمنتاسیون می‌شود. فصل سوم مواد و روش‌ها می‌باشد. در این فصل به شرح نمونه‌برداری پرداخته خواهد شد. سپس طرح آزمایش (روش طراحی آزمایش مورد استفاده، انتخاب عوامل، سطوح و متغیر پاسخ) شرح داده خواهد شد. فصل چهارم با عنوان ارائه یافته‌ها و نتایج می‌باشد. در این فصل آنالیزهای XRD، XRF و مطالعه‌های کانی‌شناسی (کانی‌شناسی، سنگ‌شناسی و درجه آزادی)، تحلیل آماری آزمایش‌های لیچینگ، بهینه‌سازی بازیابی، تست سینتیکی لیچینگ، آزمایش‌های سمنتاسیون و بهینه‌سازی آزمایش‌های سمنتاسیون و همچنین میزان مصرف اسید کانسنگ توسط بطری غلتان مورد آزمایش قرار گرفت و در پایان، فصل پنجم نتایج به‌دست آمده و پیشنهادها ارائه شده است.

فصل دوم

مطالعه‌های گذشته

فرآیند هیدرومتالورژی مس شامل دو مرحله انحلال و بازیابی مس از محلول لیچینگ است؛ بنابراین باید از یک حلال که مقرون به صرفه است برای انحلال فلز استفاده کرد و همچنین فلز نیز باید به صورت اقتصادی از محلول جدایش شود و در نهایت عناصر بی ارزش که همراه فرآیند لیچینگ وارد محلول می شوند، باید از محلول قابل جدایش یا بازیافت باشند [۱۱].

برای انتخاب عامل لیچینگ باید به پارامترهای زیر توجه کرد:

- ماده معدنی باید به بیشترین میزان و در کمترین زمان در عامل لیچینگ حل شود.
- عامل لیچینگ از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد.
- عامل لیچینگ خورنده نباشد یا خوردگی در حدی نباشد که فرآیند غیراقتصادی شود.
- عامل لیچینگ قدرت انتخابی داشته باشد و موجب انحلال کمتر ناخالصی ها شود.
- عامل لیچینگ قابلیت بازیافت و توانایی امکان به کارگیری مجدد را داشته باشد [۱۱].

در این فصل ابتدا کانی های مس معرفی می شوند سپس فلوشیت استحصال مس، مراحل هیدرومتالورژی، در ادامه شیمی لیچینگ کانسنگ مس اکسیدی، انواع روش های لیچینگ و لیچینگ همزنی بیان می شود. در ادامه روش سمنتاسیون، واکنش های الکتروشیمیایی و سینتیک سمنتاسیون ارائه گردیده است. سپس به مروری بر تحقیقات گذشته در زمینه استحصال مس از ذخایر اکسیدی و روش سمنتاسیون پرداخته شده است. در ادامه پارامترهای تأثیر گذار بر فرآیندهای لیچینگ و سمنتاسیون بررسی شده است و در نهایت به معرفی نمونه موردی پرداخته شده است.

۲-۲- استحصال مس از کانه های اکسیدی

کانسنگ های مس به صورت اکسیدی یعنی با ترکیبات کربناته، اکسیده، سیلیکاته و غیره در اغلب نقاط دنیا وجود دارد. این کانی ها، زمانی که به مقدار کافی در سنگ میزبان معدن وجود داشته باشند،

می‌توانند به روش‌های پیرومتالورژیکی در کوره‌های دمشی احیا و به مس ناخالص تبدیل شوند. اما کانه‌های اکسیدی که در حال حاضر از معادن استخراج می‌شوند برای احیا مستقیم پیرومتالورژیکی کم‌عیار بوده و قابل استفاده نیستند.

در استخراج هیدرومتالورژیکی، عنصر مس از محلول اسیدی یا قلیایی مس طی مراحل مختلف لیچینگ، خالص‌سازی، تغلیظ و الکترووینینگ، استحصال می‌شود. به‌رغم مطالعه‌ها و پژوهش‌های متعدد به عمل آمده برای استفاده از محلول‌های اسیدی و قلیائی، حلال غالب در فرآیندهای صنعتی اسید سولفوریک می‌باشد که به روش همزنی و هیپ لیچینگ مس محتوای کانسنگ از توده جامد جدا شده و به صورت محلول سولفات جمع‌آوری می‌گردد. این محلول سولفات، محلول باردار ^۱ PLS نامیده می‌شود و برای ادامه فرآیند تولید مس مورد استفاده قرار می‌گیرد. مس از محلول‌های باردار، به روش سم‌تاسیون یا رسوب بر روی قراضه آهن (نوعی روش جانشینی است) یا استخراج حلالی و الکترووینینگ جدا می‌شود. مس به‌دست آمده از روش جانشینی به آهن آلوده بوده و معمولاً در یک کوره ذوب مات یا کنورتر^۲ یک کارخانه ذوب سولفید مجدداً مورد عمل قرار می‌گیرد. مس به‌دست آمده با استخراج الکترولیتی ذوب^۳ و ریخته‌گری^۴ شده و عرضه می‌شود [۲۶].

۲-۳- فلوشیت استحصال مس به روش هیدرومتالورژی

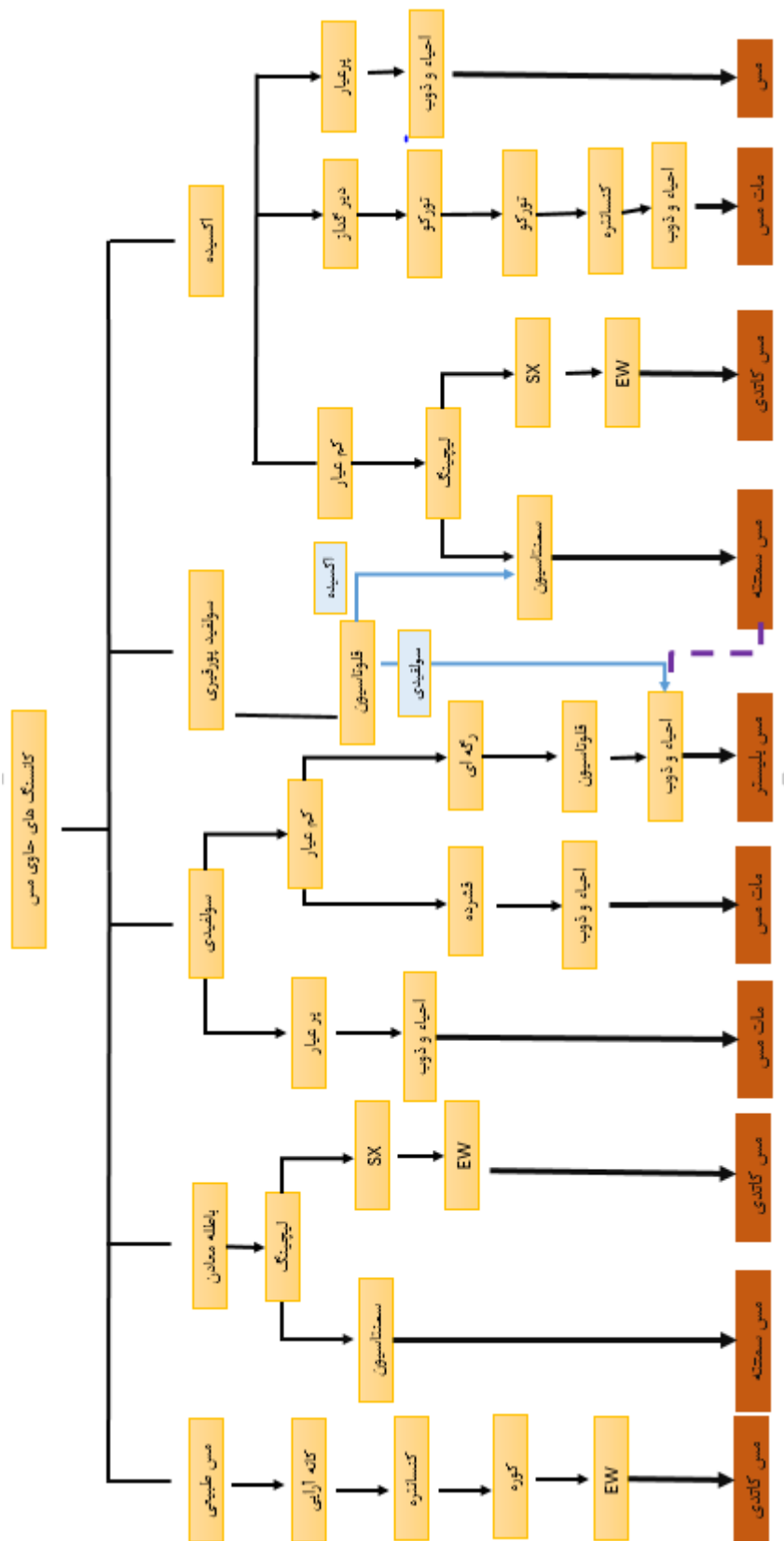
در شکل (۲-۳) فلوشیت استحصال کانسنگ‌های مس آورده شده است. فلوشیت‌های هیدرومتالورژی مدرن برای انواع کانسنگ‌های پرعیار و کم‌عیار مس، شامل سه مرحله ضروری برای بازیابی مس، شامل لیچینگ، استخراج حلالی و الکترووینینگ می‌باشد [۲۷].

^۳ Electrolytic melt extraction

^۱ Pregnant Leaching Solution

^۴ Casting

^۲ Converter



شکل ۲-۱: فلوشیت فرآوری کانسنگ های مس [۲۷].

۲-۴- مراحل هیدرومتالورژی

عملیات هیدرومتالورژی را می‌توان به سه دسته اصلی تقسیم کرد که در جدول (۲-۱) آورده شده است [۲۷].

جدول ۲-۱: مراحل هیدرومتالورژی مس

- خردایش و دانه‌بندی - عملیات‌های متالورژیکی: تشویه، تغییر فرمول شیمیایی، شکستن پیوندهای سیلیکاتی، تشویه سولفات‌کننده، حذف ناخالصی‌ها از طریق واکنش‌های اکسایش و احیاء، تغییر خواص فیزیکی به منظور آسان‌تر حل شدن، نامحلول کردن ناخالصی‌ها عوامل مؤثر بر حل کردن - مشخصات بلوری - مشخصات سنگ: ترکیب شیمیایی کانی و ترکیب شیمیایی سنگ - مشخصات حلال: غلظت حلال، نرخ حلال - سایر عوامل: زمان، درجه حرارت و سرعت همزنی - انواع حلال‌ها: آب، اسیدها، بازها، املاح و سایر حلال‌ها - روش‌های حل کردن: درجا، توده‌ای، حوضچه‌ای، مکانیکی و اتوکلاو - جدایش فاز مایع از جامد: فیلترها، تیکنرها	۱- حل کردن	مراحل هیدرومتالورژی
- ترسیب‌دهنده‌ها - تبادل یونی - حلال انتخابی و غیره	۲- تصفیه و پرعیار کردن محلول	
رسوب تحت فشار، رسوب توسط فلز دیگر، الکترولیز و تبلور	۳- بازیابی فلز از محلول	

۲-۵- شیمی لیچینگ کانسنگ اکسیدی

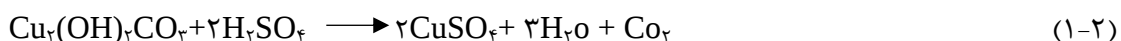
مواد معدنی اکسیده مس مانند مالاکیت ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)، آزوریت $(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$ ، تنوریت

(CuO) و کریسوکولا ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، در محلول اسیدی یا قلیایی به راحتی حل می‌شوند [۲۸].

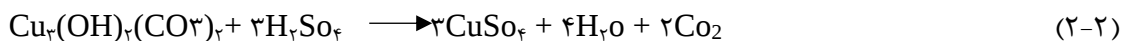
در استخراج هیدرومتالورژی، بسیاری از عامل‌های لیچینگ از جمله اسید سولفوریک، هیدروکلریک، اسید، اسید نیتریک، اسید سیتریک، آمونیم استات و نیترات آمونیوم مورد استفاده قرار گرفته است. اسید سیتریک (اسید ارگانیک)، استات آمونیوم (نمک خنثی) و نیترات آمونیوم (نمک ضعیف اسیدی) عامل‌های لیچینگ مناسب در شرایط متوسط اسیدی هستند. با این حال، با توجه به دمای جوش پایین و تجزیه نمی‌توانند به عنوان عامل لیچینگ برای انحلال ترکیب‌های سخت استفاده شوند. به همین دلیل اسیدسولفوریک به عنوان عامل لیچینگ برای سنگ معدن اکسید شده مس در مطالعه‌های پژوهشی و علمی ترجیح داده می‌شود [۲۹].

واکنش اکسیداسیون و لیچینگ مس اکسیدی در معادله‌های (۱-۲) تا (۴-۲) نشان داده شده است [۳۰]:

Malachite:



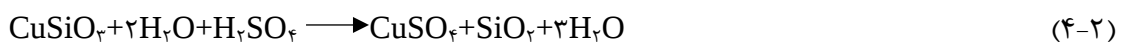
Azurite:



Cuprite:



Chrysocolla:



۲-۶- مروری بر تحقیقات گذشته

در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه هیدرومتالورژی مس اکسیدی در ایران و جهان صورت گرفته است. در ادامه این تحقیق‌ها پرداخته می‌شود:

تحقیقات صورت گرفته در ایران در زمینه لیچینگ همزنی به شرح زیر است:

ایران‌نژاد و همکاران در سال (۱۳۸۳) لیچینگ کانسنگ اکسیده مس چیده را مورد بررسی قرار دادند. بدین منظور بازیابی مس به روش لیچینگ همزنی و مخزنی انجام شد. در این مطالعه از نرم‌افزار

طراحی آزمایش‌ها و از روش تاگوچی به منظور انجام آزمایش‌های لیچینگ استفاده شد. پارامترهای مؤثر در نظر گرفته شده: غلظت اسید، زمان، ابعاد ذرات و رقت بر روی بازیابی مطالعه گردید. در شرایط بهینه آزمایش‌های لیچینگ همزنی (ذرات با ابعاد ۳۵۰ میکرون در زمان ۳ ساعت و ۴۵ دقیقه و در محلولی با غلظت اسید ۱۸۵ گرم بر لیتر) بازیابی مس برابر ۹۵ درصد بود [۳۱].

محمدی و همکاران در سال (۱۳۸۶) به بررسی عوامل تأثیرگذار بر لیچینگ کانسنگ مس اکسیده خاش و بهینه‌سازی آن پرداختند. در این تحقیق از روش طراحی آزمایش برای لیچینگ همزنی استفاده شد و تأثیر پارامترهای ابعاد ذرات، غلظت اسید و زمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه (دانه‌بندی زیر ۳۵۵ میکرون، غلظت اسید ۱۶۰ گرم بر لیتر و زمان ۲ ساعت) بازیابی مس ۸۴/۲۷ درصد است. همچنین مصرف اسیدسولفوریک به ازای یک تن نمونه ۹۸ کیلوگرم بود [۳۲].

قرباغی و همکاران در سال ۱۳۹۰ به بررسی بهینه‌سازی استحصال مس با استفاده از لیچینگ در منطقه طارم پرداختند. آن‌ها غلظت اسید، نسبت جامد به مایع، ابعاد ذرات و زمان را به عنوان پارامترهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با استفاده از ۲۰ درصد وزنی اسیدسولفوریک، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر میلی‌لیتر و زمان لیچینگ ۱۲۰ دقیقه بازیابی مس حدود ۹۵ درصد است [۳۳].

نظری و همکاران در سال (۱۳۹۳) به بررسی ارزیابی اجرای عملیات لیچینگ همزنی بر روی خاک نرمه معدن چاه‌موسی پرداختند. نتایج نشان داد که شرایط بهینه، برای ابعاد دانه‌بندی ۸۸ میکرون، غلظت اسید ۱۲۰ گرم بر لیتر، زمان ۴ ساعت، درصد جامد ۳۰ و سرعت همزنی ۴۸۰ دور بر دقیقه و میزان بازیابی برابر با ۹۵/۶۲ درصد برای مس به‌دست آمد. به‌منظور اعتبار سنجی نتایج، آزمایش‌های تأییدی تحت شرایط بهینه انجام شد. نتیجه آزمایش نشان داد که بازیابی مس برای این آزمایش ۹۳/۹۴ درصد است [۳۴].

متولی و همکاران در سال (۱۳۹۵) به بررسی فرآیند لیچینگ کانسنگ اکسیدی معدن مس قلعه‌زری پرداختند. ابتدا مطالعه‌های شناسایی، کانی‌شناسی، XRD و XRF انجام و بررسی شد. مشخص شد که عیار مس در کانسنگ اکسیدی قلعه‌زری برابر با ۱/۳۲ درصد است. سپس آزمایش‌های مربوط به میزان اسید مصرفی انجام شد. مشخص شد که مقدار اسید غلیظ مصرفی برای ابعاد کمتر از ۱۵۰ میکرون، ۱۰۰ کیلوگرم به ازای ۱ تن کانسنگ است. بازیابی مس تحت شرایط بهینه لیچینگ همزنی در مقیاس آزمایشگاهی برابر با ۸۸/۷۱ درصد بود، همچنین مشخص شد که عیار مس در محلول باردار برابر با ۱۰/۴۸ گرم بر لیتر است [۳۵].

در (جدول ۲-۲) تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرومتالورژی مس اکسیدی در ایران آورده شده است.

جدول ۲-۲: تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرومتالورژی مس اکسیدی در ایران

سال	محقق	عنوان	توضیحات
۱۳۸۱	رفیعی‌زاده و همکاران [۳۶]	بررسی سینتیکی واکنش استخراج مس از سنگ معدن‌های اکسیدی منطقه سرچشمه کرمان	• ارائه یک مدل ریاضی برای واکنش بین ذرات اکسیدی مس و اسید سولفوریک و محاسبه ضریب نفوذ مؤثر یون‌های H^+ در منافذ دانه‌های سنگ معدن. • بررسی تأثیر دانه‌های جامد، دما، غلظت محلول اسیدی و زمان بر نرخ استخراج مس. • نتایج نشان داد که افزایش دما و غلظت محلول اسیدی دارای تأثیر مستقیم بر نرخ استخراج است و نرخ استخراج برای دانه‌های کوچکتر جامد از دانه‌های بزرگتر بیشتر است.
۱۳۸۱	آقازاده و همکاران [۳۷]	بررسی لیچینگ کانسنگ مس سونگون اهر	• انجام تست‌های بطری غلتان، لیچینگ ستونی و آزمایش‌های استخراج با حلال. • بازیابی ۷۰٪ مس کانسنگ اکسیدی با روش هیپ لیچینگ. • بازیابی ۹۰٪ مس از محلول لیچینگ با حلال آلی.
۱۳۸۵	دیهمی و همکاران [۳۸]	بررسی تأثیر پارامترهای مهم بر فروشویی کانسنگ اکسیده مس ندوشن	• غلظت اسید و اثر متقابل غلظت اسید-ابعاد ذرات و ابعاد ذرات-رس‌شویی دارای تأثیر بیشتری بر روی بازیابی مس بودند.
۱۳۸۸	ایران‌نژاد و همکاران [۳۹]	مطالعه و بررسی سینتیک سمنتاسیون مس	• تأثیر عواملی از قبیل شدت همزنی، غلظت مس، pH، سطح آهن و زمان واکنش بر روی سینتیک سمنتاسیون مس از محلول حاصل از لیچینگ کانسنگ کانسار چیده بررسی شد. • استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها (فاکتوریل کامل). • نتایج نشان داد که از بین عوامل اصلی، شدت همزنی، pH، و غلظت مس و از بین اندرکنش‌ها، اندرکنش بین غلظت مس و pH دارای بیشترین تأثیر بر روی سینتیک سمنتاسیون مس هستند. • شرایط بهینه شامل pH برابر با ۱، شدت همزنی ۳۰۰ دور در دقیقه، غلظت مس ۷ گرم بر لیتر و سطح آهن ۳۱/۲ سانتی‌متر مربع بود.

ادامه جدول ۲-۲: تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرومیتالورژی مس اکسیدی در ایران

۱۳۹۰	کرباسی و همکاران [۴۰]	استفاده از آهن اسفنجی برای سمنتاسیون محلول‌های رقیق سولفات مس	• با توجه به کمبود آهن قراضه و گرانی آن از آهن اسفنجی به جای قراضه آهن استفاده شد. • اثر پارامترهای pH، زمان و تداوم استفاده از آهن اسفنجی بر روی فرآیند سمنتاسیون بررسی گردید. • نتایج نشان داد که مس حاصل از این روش به صورت نانو ذره و نانو ساختار سمنت شده است. همچنین مشخص شد که می‌توان به صورت مکرر گندله‌های آهن اسفنجی استفاده کرد. نتایج نشان داد که با افزایش pH، وزن مس رسوب کرده، ابتدا زیاد و سپس کم می‌شود بنابراین برای افزایش بازده سمنتاسیون pH بهینه، ۲/۶ محاسبه شد. همچنین نتایج نشان داد که سرعت سمنتاسیون توسط آهن اسفنجی نسبت به آهن به صورت دیسک، استوانه و پودر بیشتر است و با توجه به اینکه آهن اسفنجی ساختار فوق متخلخل دارد، قابلیت رسوب‌دهی گندله‌های آهن اسفنجی کاهش نمی‌یابد و می‌توان به صورت مکرر از این گندله‌ها در فرآیند استفاده کرد.
۱۳۹۱	شجاعی و همکاران [۴۱]	بررسی مطالعه‌های لیچینگ ستونی کانسنگ اکسیده مس معدن دره زرشک	• حدود ۶۵٪ مس و حدود ۹٪ آهن موجود در نمونه اولیه پس از ۲۸ روز بازیابی شد.
۱۳۹۱	مرادخانی و همکاران [۴۲]	بررسی شرایط عملیاتی لیچینگ ستونی کانسنگ مس اکسیدی معدن چودرچای با استفاده از روش طراحی آزمایش	• استفاده از روش تاگوچی به منظور بهینه‌سازی و بررسی شرایط عملیاتی. • بررسی پارامترهای غلظت اسید، زمان، ابعاد ذرات و دبی جریان بر فرآیند لیچینگ. • تحت شرایط بهینه، محلول مس حاوی غلظت ۵/۹۲ گرم بر لیتر و بازیابی ۹۷/۰۳ درصد بود. • با استفاده از تحلیل واریانس مشخص شد که غلظت اسید مؤثرترین پارامتر در فرآیند لیچینگ است.

ادامه جدول ۲-۲: تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرومتالورژی مس اکسیدی در ایران			
۱۳۹۱	صبوری و همکاران [۴۳]	بهینه‌سازی فرآیند سمنتاسیون مس در واحد لیچینگ معدن مس تکنار	پارامترهای تاثیرگذار و قابل کنترل در فرآیند سمنتاسیون شامل pH، سطح آهن، غلظت مس محلول و زمان ماند بررسی شدند. • شرایط بهینه شامل زمان ماند ۶۵ دقیقه، غلظت محلول ۹/۵ گرم بر لیتر • نتایج نشان داد که پارامترهای تأثیر گذار به ترتیب اهمیت شامل زمان ماند، سطح آهن، غلظت مس محلول و pH است.
۱۳۹۱	رستاخیز و همکاران [۴۴]	بررسی تأثیر یون فریک بر مصرف آهن و مورفولوژی پودر مس در سمنتاسیون مس به وسیله آهن	• در این مطالعه از PLS معدن مس سرچشمه استفاده شد. • بالا بودن غلظت یون فریک در محلول، تأثیر آن بر سینتیک فرآیند، مصرف آهن، پایداری و مورفولوژی پودر مس مورد بررسی قرار گرفت. • روش طراحی آزمایش‌ها (تمام فاکتوریل) برای بررسی تأثیر درجه حرارت، یون فریک و سطح مخصوص آهن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که درجه حرارت در حضور یون فریک بازیابی و سینتیک سمنتاسیون را افزایش می‌دهد. درجه حرارت موجب تسریع احیای یون فریک توسط آهن گردید و با افزایش سینتیک حذف یون فریک، بازیابی را افزایش داد. نتایج نشان داد که حضور ۸ گرم یون فریک مصرف آهن را تا ۴ برابر افزایش می‌دهد، همچنین پودر مس در حضور یون فریک ساختار ریزتری دارد و ناپایداری آن افزایش می‌یابد.
۱۳۹۲	کلینی و همکاران [۴۵]	بررسی قابلیت فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی	• مطالعه و بهینه‌سازی روش‌های فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی معدن مسکنی با واکنشگرهای هیدروکسید آمونیوم و کربنات آمونیوم در مقیاس آزمایشگاهی. • بررسی پارامترهای غلظت هیدروکسید آمونیوم، نسبت مایع به جامد و زمان در فروشویی مخزنی با روش پاسخ سطح. • بازیابی مس تحت شرایط بهینه غلظت ۸۸ گرم بر لیتر هیدروکسید آمونیوم، نسبت مایع به جامد ۷ و زمان فروشویی ۱۲۰ دقیقه برابر با ۹۶/۲۲ درصد به دست آمد.

ادامه جدول ۲-۲: تحقیقات صورت گرفته در زمینه هیدرومتالورژی مس اکسیدی در ایران			
۱۳۹۴	آقازاده و نبی‌زاده [۴۶]	مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره تپه	• برای مطالعه از عوامل انحلال اسیدی و قلیایی. • انجام آزمایش‌های لیچینگ با استفاده از عامل انحلال اسید سولفوریک در pH های ثابت ۰/۸، ۱/۳ و ۱/۵ در مدت زمان ۲ ساعت و دستیابی به بازیابی بالای ۹۵ درصد بود. یکی از مشکلات لیچینگ در شرایط اسیدی میزان مصرف بالای عامل انحلال می‌باشد. • با توجه به این معایب انحلال اسیدی انجام آزمایش‌هایی در راکتور لیچینگ با عوامل انحلال قلیایی صورت گرفت. نتایج نشان داد که غلظت عامل انحلال، نسبت جامد به مایع و اندازه ابعادی مهمترین عوامل مؤثر بر لیچینگ قلیایی کانسنگ است. تحت شرایط بهینه بازیابی بیش از ۹۴ درصد به دست آمد. در لیچینگ قلیایی مشکلات فیلتراسیون رفع شد. • مقایسه لیچینگ اسیدی و قلیایی نشان داد که لیچینگ قلیایی مناسب‌ترین روش برای انحلال مس از کانسنگ مورد مطالعه بود.
۱۳۹۶	بیاتی و همکاران [۴۷]	بهینه سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن مس فریمان	• استحصال مس اکسیدی با استفاده از عوامل مختلف فروشویی شامل کلرید آمونیوم، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک و بویژه اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. • پارامترهای عملیاتی مهم از قبیل غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن زمان و دما بر بازیابی مس بررسی شد. • با توجه به بررسی‌های انجام گرفته دما، سرعت همزنی و نسبت مایع به جامد دارای بیشترین تأثیر بر بازیابی مس با اسید سولفوریک هستند. • نتایج نشان داد که اسید سولفوریک مناسبترین عامل انحلال است. • تحت شرایط بهینه بازیابی مس ۶۳/۹۰ درصد بود.

در جدول (۲-۳) تحقیقات صورت گرفته در هیدرومتالورژی مس اکسیدی در نقاط مختلف دنیا در (جدول ۲-۳) آورده شده است.

جدول ۳-۲: تحقیقات انجام شده در هیدرومتالورژی مس اکسیدی

سال	محقق	عنوان	توضیحات
۱۹۹۲	یانگ کو و همکاران [۴۸]	مطالعه سینتیکی رسوب مس در آهن با واکنش سمنتاسیون	• سمنتاسیون نشان داده شده به عنوان یک فرآیند عملی برای دستیابی به درجه بالایی از حذف مس در یک محدوده عملیاتی گسترده. • سینتیک از مرتبه اول پیروی کرد. • نرخ رسوب مس نسبتاً مستقل پیدا شد از pH محلول برای محلول‌های اسیدی، اما تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیل مس ممکن است. • برای رسوب مس در pH های خنثی و قلیایی تداخل ایجاد کند. • مصرف بیش از حد آهن به طور عمده باعث کاهش یون‌های هیدروژن واکنش می‌شود که بسیار وابسته است به شرایط pH واکنش محلول. • از معادلات تجربی برای پیش بینی مصرف آهن با کاهش هیدروژن استفاده می‌شود.
۲۰۰۱	عطا و همکاران [۴۹]	تعیین شرایط بهینه برای لیچینگ مالاکیت در محلول اسید سولفوریک	• استفاده از روش تاگوچی به منظور تعیین شرایط بهینه برای انحلال مالاکیت در اسید سولفوریک استفاده شد. • پارامترهای دما، زمان واکنش، غلظت اسید سولفوریک، سرعت همزنی، نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات بررسی شد. • تحت شرایط بهینه، انحلال مس و آهن به ترتیب ۱۰۰ درصد و ۵۸ درصد بود.
۲۰۰۴	بینگول و کن بازوگلو [۵۰]	بررسی سینتیک انحلال مالاکیت در اسید سولفوریک	• اثر زمان، سرعت همزنی، غلظت اسید، نسبت جامد به مایع، دما و اندازه ذرات بر فرآیند لیچینگ بررسی شد. • تحت بهترین شرایط، بازیابی مس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۱۸۰ دقیقه لیچینگ حدود ۹۴٪ بود.
۲۰۰۵	کاراواستوا [۵۱]	سینتیک و مورفولوژی رسوب سمنتاسیون مس بر آهن، روی و آلومینیوم	• سینتیک سمنتاسیون مس بر روی پودرها آهن، روی و آلومینیوم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و pH=1 همراه با مورفولوژی رسوب مس بررسی شد. • سمنتاسیون مس به ترتیب با آلومینیوم، آهن و روی افزایش پیدا می‌کند.

ادامه جدول ۲-۳: تحقیقات انجام شده در هیدرومتالورژی مس اکسیدی			
• سیر تکاملی شدید هیدروژن در مس رسوب شده منجر به مصرف زیاد روی می‌شود. • آهن بهترین بستر برای سمنتاسیون بود. • در نتیجه مشخص شد که سمنتاسیون مس توسط روی نسبت به سمنتاسیون آهن و آلومینیوم موثرتر است.			
• آزمایش‌های همزنی به منظور طراحی فرآیند روی سنگ معدن مالاکیت غالب و میکا با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی انجام شد. • نتایج نشان داد که لیچینگ مس اکسیدی در سیستم‌های همزنی، به وسیله نفوذ کنترل شده است و سرعت همزنی بیشتر منجر به سرعت نفوذ بالاتر می‌شود.	تجزیه و تحلیل لیچینگ همزنی – روش‌ها و تفسیر	میلر [۵۲]	۲۰۰۵
• اثر غلظت مس، روی و آمونیوم کلرید، سرعت همزنی، pH و درجه حرارت بر سمنتاسیون مس تعیین شد. • نرخ سمنتاسیون با غلظت Zn^{2+} افزایش یافت. • واکنش سمنتاسیون از مرتبه اول پیروی کرد. • مشاهده شد که واکنش با مراحل واکنش سطح متوالی و مراحل کنترل نفوذ پیش می‌رود.	مطالعه سینتیکی سمنتاسیون مس با فلز روی در محلول‌های آبی	دمیریگان و همکاران [۵۳]	۲۰۰۷
• انحلال مس در محلول‌های هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، نیتریک اسید و اسید سیتریک مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای سرعت همزنی، دما و غلظت اسید بررسی شد. مشخص شد که ۹۹/۹۵ درصد مس پس از ۱۴ دقیقه با اسیدهای غیر آلی در غلظت اسید ۰/۵ مولار، دمای ۵۲ درجه سانتیگراد و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم حل شد، در حالی که برای دستیابی به بازیابی لیچینگ یکسان با محلول اسید سیتریک، نیاز به شرایط عملیاتی شدیدتری بود.	لیچینگ مس اکسیدی با اسیدهای مختلف	حبشی و همکاران [۵۴]	۲۰۰۹
• غلظت آمونیاک – آمونیوم کلرید، اندازه ذرات کانسنگ، نسبت جامد به مایع و دما بررسی شدند. • نتایج نشان داد که دما، غلظت آمونیاک – آمونیوم کلرید تأثیر مطلوبی بر بازیابی لیچینگ	سینتیک انحلال کانسنگ مس عیار پایین در محلول آمونیاک – آمونیوم کلرید	وی و همکاران [۵۵]	۲۰۱۰

ادامه جدول ۲-۳: تحقیقات انجام شده در هیدرومتالورژی مس اکسیدی			
• کانسنگ اکسیدی مس دارد. اما، با افزایش اندازه ذرات و نسبت جامد به مایع، بازیابی لیچینگ کاهش می‌یابد. فرآیند لیچینگ به وسیله نفوذ کنترل می‌شود و انرژی فعال سازی ۲۳/۲۷۹ کیلوژول بر مول به‌دست آمد. یک معادله نیز به منظور توصیف سینتیک لیچینگ ارائه شد.			
• آهن و روی به عنوان فلزات قربانی مورد مطالعه قرار گرفته است. • تغییرات بالقوه الکتروود نشان می‌دهد که سطح کاندی با پیشرفت سمنتاسیون افزایش می‌یابد، جایی که مس سمنت شده تقریباً دارای سطح مخصوص $10 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد را نشان می‌دهد. • این امر منجر به شتاب سینتیک، مورد تأیید سیستم مس / آهن می‌شود. • نتایج همچنان تأیید می‌کند که فلز روی محل اصلی تکامل هیدروژن است و بنابراین باعث کاهش خوردگی آهن در هنگام کاهش یون هیدرونیوم می‌شود. • آزمایشات حفاظت از آهن توسط روی از طریق اتصال گالوانیک به طور کامل موفقیت آمیز نبود زیرا هنوز آهن در محلول آزاد می‌شود. • در نتیجه استفاده از این روش برای سمنتاسیون موفقیت آمیز نبود.	سمنتاسیون مس در مخلوط آهن و روی با استفاده از الکتروود دیسک چرخشی	گراس و همکاران [۵۶]	۲۰۱۱
• اثر دما، زمان واکنش، غلظت اسیدسولفوریک، نسبت مایع به جامد و سرعت همزنی بر فرآیند لیچینگ بررسی شد. • امکان انحلال مالاکیت تا ۹۹ درصد. • استفاده از اتانول، متانول و اسیدسولفوریک برای ترسیب سولفات مس پنج آبه که با استفاده از اتانول یک پودر ریز نمک سولفات مس با خلوص ۹۸/۵ درصد تولید شد.	بررسی لیچینگ مس و آهن از ماده معدنی مالاکیت و ترسیب سولفات مس پنج آبه به وسیله یک فرآیند شیمیایی	کوکس و همکاران [۵۷]	۲۰۱۴

ادامه جدول ۲-۳: تحقیقات انجام شده در هیدرومتالورژی مس اکسیدی			
- تأثیر پارامترهای اندازه ذرات، زمان لیچینگ، نسبت وزن مایع به جامد و مصرف اسیدسولفوریک بر فرآیند لیچینگ در نظر گرفته شد. - بازیابی مس تحت شرایط بهینه اندازه ذرات کوچک‌تر از ۱ میلی‌متر، زمان لیچینگ ۳ ساعت، نسبت وزن مایع به جامد ۱:۴ و نسبت وزن سنگ معدن به اسیدسولفوریک ۱:۰/۴ در دمای و فشار معمولی، بیش از ۹۰ درصد بود.	بررسی تست‌های لیچینگ اسیدی کانسنگ مس اکسیده در یونان	یانگ ژائو و همکاران [۵۸]	۲۰۱۵
طراحی فول فاکتوریل با سه نقطه مرکزی برای تعیین شرایط مطلوب برای سه پاسخ تحقیقاتی شامل بازیابی مس، بازیابی آهن و بازیابی اسیدسولفوریک مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط بهینه لیچینگ برای این تحقیق شامل اندازه ذرات ۶۰۰ میکرون، نسبت استوکیومتری اسیدسولفوریک ۴، درصد جامد ۴۵ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود. در این شرایط مطلوب، بازیابی مس، بازیابی آهن و بازیابی اسیدسولفوریک به ترتیب ۸۳/۸۴ درصد، ۹۹/۶۴ درصد و ۲/۹۶ درصد بود.	لیچینگ همزنی مالاکیت با استفاده از اسیدسولفوریک	آقازاده و همکاران [۵۹]	۲۰۱۵
- سینتیک انحلال با تعیین میزان واکنش شیمیایی سطح کنترل می‌شود. - نرخ انحلال مالاکیت در اسیدهای رقیق ۰/۰۳۳ – ۰/۱۵ مولار سریع است. - با افزایش دما نرخ لیچینگ افزایش پیدا می‌کند و انرژی فعال سازی ۵۳/۶ kJ/mol می‌باشد.	سینتیک انحلال مالاکیت در محلول‌های اسیدی	میخایل نیکول [۲]	۲۰۱۸
- رفتار لیچینگ کانه مس اکسیدی در اسیدسولفوریک به‌منظور بررسی فاکتورهای مختلف، برای بهینه‌سازی شرایط انحلال و تعیین سینتیک لیچینگ مورد بررسی قرار گرفت. - نتایج نشان داد که افزایش زمان و دمای لیچینگ باعث افزایش نرخ لیچینگ مس می‌شود. نرخ لیچینگ با افزایش نرخ همزنی، غلظت اسید و نسبت مایع به جامد به میزان معینی افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر	مطالعه جامع در مورد رفتار لیچینگ و سینتیک انحلال کانه مس اکسیدی در محیط اسیدسولفوریک	بیاتی و همکاران [۶۰]	۲۰۱۸

ادامه جدول ۲-۳: تحقیقات انجام شده در هیدرومتالورژی مس اکسیدی			
فاکتورها کاهش یافت. نرخ همزنی در انحلال مس دارای بالاترین تأثیر بود. حدود ۹۱ درصد محتوای مس در ۱۳ درصد غلظت اسیدسولفوریک، نرخ همزنی ۶۰۰ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و ۵۰ درجه سانتی‌گراد بعد از ۸۰ دقیقه لیچ شد.			
در آزمایش‌های انجام شده یون‌های Cu^{2+} و Cd^{+2} موجود در محلول، سمیت مس خالص‌تر به هنگامی که آزمایش‌ها در حضور مقدار پودر روی کمتر از استوکیومتری و زمان واکنش طولانی‌تر به‌دست آمد.	بررسی سینتیک سمنتاسیون مس و کادمیم با پودر روی	ویتور و همکاران [۶۱]	۲۰۱۹
استفاده از آهن قراضه منجر به بازیابی مس ۹۹٪ شد. اثر پارامترهای فرآیند متفاوت برای دستیابی به حداکثر بازیابی مس مورد بررسی قرار گرفت. بررسی سینتیکی سمنتاسیون مس نشان داد مرحله کنترل سرعت دیفیوژن و انرژی فعال سازی ۳۸/۸۳ کیلوژول بر مول بود. مطالعه در مقیاس ایجاد شده با آهن قراضه برای ۸ لیتر محلول شستشو بيو باردار انجام شد. بازیابی کامل مس در ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش در مطالعه مقیاس انجام شد. خلوص مس بازیافت شده ۹۳٪ پس از فرآیند بازیابی بود.	بررسی بهینه سازی و سینتیک سمنتاسیون مس از زباله های (ضایعات) حاصله از شیرابه بیولوژیکی در طول پردازش مدار چاپی	آشا و همکاران [۶۲]	۲۰۱۹
تأثیرات پارامترهای مهم لیچینگ با استفاده از روش طراحی آزمایش بررسی و بهینه سازی شد. حداکثر بازیابی لیچینگ ۹۶/۷۴ درصد با اسیدیته اولیه ۵۳/۲۲ کیلوگرم بر تن، زمان ۲/۵۴ ساعت و نسبت مایع به جامد ۵/۹۵ به‌دست آمد.	بهینه‌سازی و توصیف استفاده از بازیافت رافینت در فرآیند لیچینگ مس	لانگ ونگ و همکاران [۶۳]	۲۰۲۰

فصل سوم

روش تحقیق

در این پژوهش به بررسی سینتیکی انحلال لیچینگ و سمنتاسیون معدن مس دوگان شاهرود با عیار مس حدود ۱/۱ درصد به روش لیچینگ همزنی و پس از آن سمنتاسیون پرداخته شده است. به همین منظور با توجه به اهمیت مشخصات کانی‌شناسی، از قبیل ساخت و بافت کانسنگ، نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده، نحوه درگیری، ابعاد و شکل کانسنگ، عیار مس و مشخصه‌یابی در مرحله اول مورد توجه قرار گرفت. بدین منظور ابتدا آنالیز XRF در آزمایشگاه دانشگاه تهران بر روی نمونه معرف انجام شد، سپس به منظور تعیین مشخصات کانی‌شناسی نمونه معرف مطالعه‌های XRD در آزمایشگاه دانشگاه تهران صورت گرفت، برای این منظور از دستگاه XRD مدل D8-Advance ساخت شرکت Bruker axs استفاده شد. پس از آن مطالعه‌های کانی‌شناسی بر روی مقاطع صیقلی و نازک در دانشگاه تهران برای تعیین مطالعه‌های کانی‌شناسی، سنگ‌شناسی و درجه آزادی انجام شد. (نتایج مربوط به شناسایی ترکیب نمونه‌ها در فصل یافته‌ها و نتایج آورده شده است). همچنین با توجه به اینکه در فرآیند لیچینگ و سمنتاسیون تعیین شرایط بهینه پارامترها بسیار مهم است، در تحقیق حاضر با استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها شرایط بهینه لیچینگ و سمنتاسیون و همچنین سینتیک این فرآیندها بررسی شده است. در فرآیند لیچینگ پارامترهایی از قبیل دما، ابعاد ذرات، pH، درصد جامد و سرعت همزنی دارای تأثیر زیادی بر فرآیند هستند که باید مقادیر بهینه آن‌ها مشخص شود. با توجه به نوع کانی و ناخالصی‌های همراه مقادیر این پارامترها برای هر کانسنگ متفاوت است و باید از طریق آزمایش تعیین شود. در فرآیند سمنتاسیون نیز پارامترهایی از قبیل دما، زمان، pH، غلظت یون‌های مس موجود در محلول، سرعت همزنی و ناخالصی‌ها دارای تأثیر زیادی بر فرآیند هستند که باید مقادیر بهینه آن‌ها مشخص شود. همچنین مطالعه سینتیک فرآیند لیچینگ همزنی و سمنتاسیون نیز در بهبود فرآیندها دارای اهمیت هستند که باید مورد بررسی قرار گیرد.

در این فصل ابتدا به شرح نمونه برداری، سپس طرح آزمایش (روش طراحی آزمایش مورد استفاده، انتخاب عوامل، سطوح و متغیر پاسخ) و در نهایت به شرح مواد، تجهیزات مورد استفاده و نحوه انجام آزمایش‌های لیچینگ، سمنتاسیون و بطری غلتان پرداخته خواهد شد.

۳-۲- روش انجام تحقیق

نمونه معرف کانسنگ اکسیدی برای انجام آزمایش‌های لیچینگ و سمنتاسیون در مقیاس آزمایشگاهی^۱ از معدن مس دوگان^۲ تهیه گردید. پس از تهیه نمونه معرف^۳، شناسایی فازهای مختلف مس و میزان مس در کانسنگ با استفاده از آنالیزهای XRD و XRF انجام شد. سپس تأثیر پارامترهای مؤثر و سینتیک انحلال و سمنتاسیون به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گردید.

(۱) تهیه نمونه معرف

(۲) انجام آماده‌سازی و تعیین دانه‌بندی

(۳) انجام مطالعه‌های میکروسکوپی برای شناسایی فازهای مس

(۴) شناسایی و آنالیز نمونه‌ها با استفاده روش‌های مختلف XRD و XRF

(۵) انجام آزمایش‌ها با توجه به طرح آزمایش و بررسی پارامترهای مؤثر انحلال و سمنتاسیون

(۶) بررسی سینتیک انحلال و سمنتاسیون

(۷) انجام آزمایش‌های اعتبارسنجی^۴

ارائه گزارش نهایی شامل مطالعه‌های انجام شده و نتایج حاصله می‌باشد.

۳-۳- نمونه برداری

نمونه معرف جهت انجام آزمایش‌های لیچینگ هم‌زنی، سمنتاسیون و بطری غلتان^۵ از معدن مس دوگان تهیه گردید. منطقه مورد مطالعه در ۱۰۰ کیلومتری جنوب شهرستان شاهرود و ۱۷۰ کیلومتری

⁴ Validation

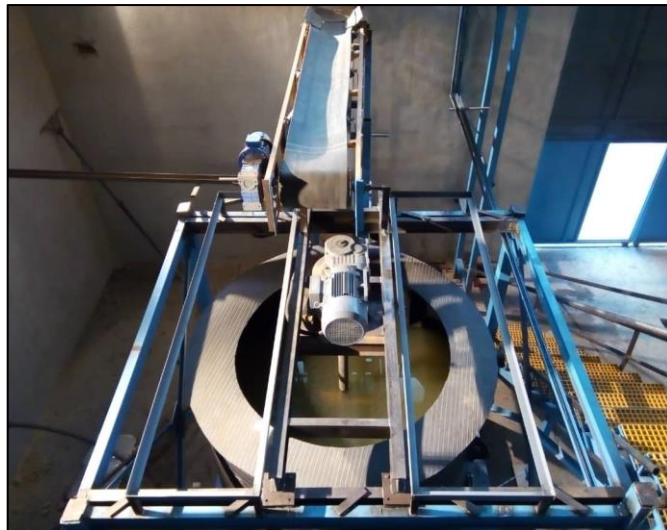
⁵ Roll Bottle

¹ Laboratory scale

² Dugan Copper Mine

³ Reagent sample

جنوب شرق شهرستان دامغان و ۱۰ کیلومتر شمال غرب روستای طرود قرار دارد. با توجه به اینکه تنها نقطه دسترسی برای برداشت نمونه پس از آسیاکنی از ورودی نوارنقاله^۱ به داخل تانک آماده‌سازی می‌باشد، بنابراین از این نقطه نمونه معرف برداشته شد. در این معدن از آسیای ارتعاشی برای آسیا کنی استفاده می‌شود و نمونه آسیا شده توسط لیفت‌ها بر روی نوارنقاله انتقال یافته و از نوارنقاله به تانک آماده‌سازی منتقل می‌گردد، نمونه مورد نظر از نوار نقاله منتهی به تانک آماده‌سازی توسط ظرف نمونه‌گیر به صورت تصادفی نمونه‌گیری شده و حجم نمونه به میزان ۲۰۰ کیلوگرم نمونه‌گیری شده و به آزمایشگاه منتقل شد. در شکل (۱-۳) و (۲-۳) محل برداشته نمونه معرف نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: محل نمونه‌برداری از آسیا.

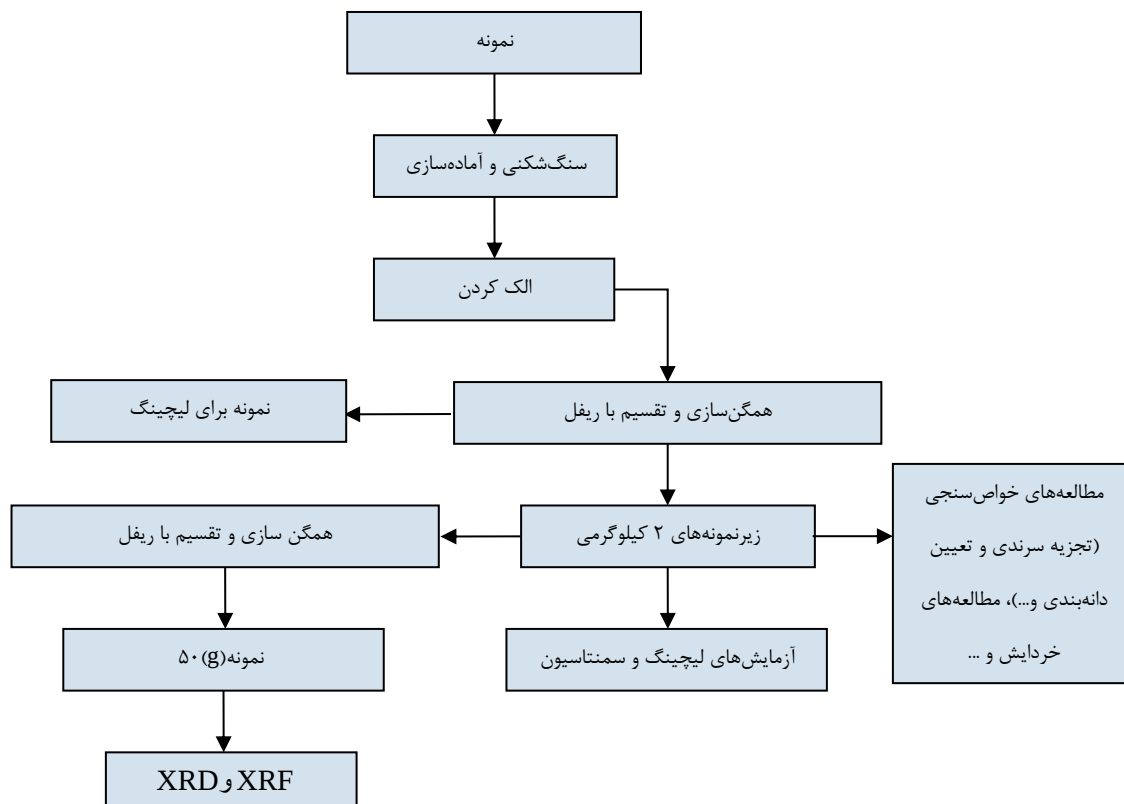
^۱ Conveyor



شکل ۳-۲: آسیای ارتعاشی مورد استفاده در معدن.

۳-۴- آماده‌سازی نمونه

تهیه نمونه معرف و آماده‌سازی مناسب آن، یکی از مهم‌ترین بخش‌ها برای دستیابی به نتایج معتبر در مطالعه‌های فرآوری است. برای آماده‌سازی نمونه لازم برای انجام آزمایش‌های مورد نظر، در ابتدا نمونه‌های برداشته‌شده از معدن تحت عملیات آماده‌سازی قرار گرفتند و در ادامه نمونه طی تقسیمات متوالی، به دو بخش همگن تقسیم، و یک بخش از آن بایگانی گردید. نمونه باقیمانده، نیز طی تقسیمات متوالی به نمونه‌های ۲ کیلوگرمی تقسیم گردید شکل (۳-۳) فلوشیت آماده‌سازی نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳: فلوشیت آماده‌سازی نمونه.

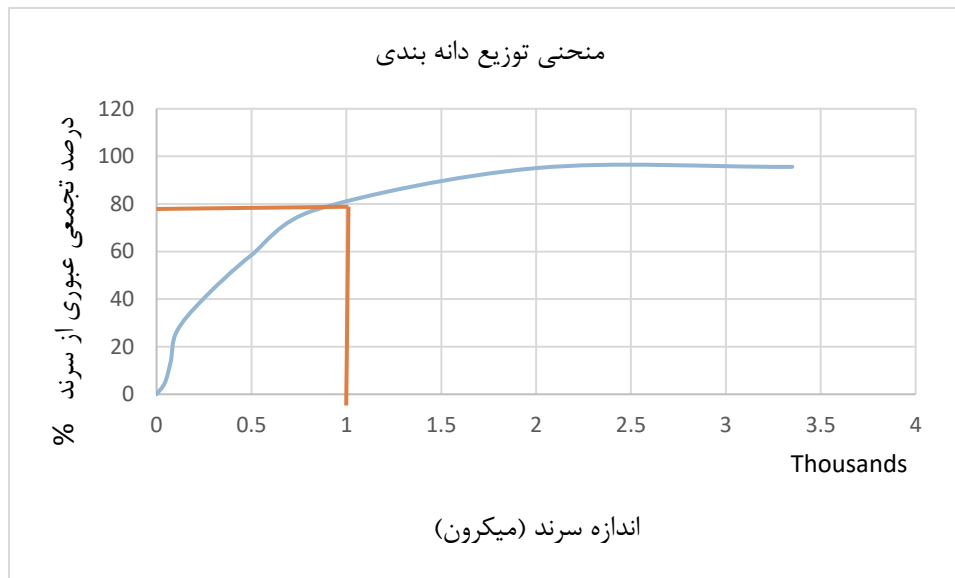
۳-۴-۱- آنالیز سرنندی و تعیین دانه‌بندی

نمونه‌های برداشته‌شده در بازه ابعادی ۰-۳ میلی‌متر قرار داشتند. پس از مخلوط کردن نمونه‌ها، با استفاده از ریفل^۱ نمونه‌های معرف به منظور انجام آزمایش‌های بعدی آماده شد. نمونه اولیه در تمامی آزمایش‌ها ابعاد حداکثر ۳ میلی‌متر را دارا است. تجزیه سرنندی به منظور دانه‌بندی و تعیین d_{80} نمونه‌ها در فراکسیون ۳۳۵۰، ۲۰۰۰، ۸۴۰، ۵۰۰، ۲۵۰، ۱۰۶، ۷۵، ۴۴ و کوچک‌تر از ۴۴ میکرون انجام شد (جدول ۳-۱).

همان‌طور که در منحنی توزیع دانه‌بندی شکل (۳-۴) دیده می‌شود، نمونه کانسنگ معدن مس دوگان دارای d_{80} معادل ۱۰۰۰ میکرون می‌باشد. با توجه به اینکه درصد بازیابی لیچینگ برای ۱۰۰۰ میکرون مناسب بود، نمونه آسیا شده بدون آسیا کنی مجدد برای بررسی لیچینگ در نظر گرفته شد. با

^۱ Rifle

توجه به اینکه با یک مرحله آسیاکنی می‌توان تا ابعاد ۳۰۰ میکرون را نیز آسیا کرد دیگر اندازه مورد بررسی در این مطالعه ابعاد ۳۰۰ میکرون بود که با استفاده از آسیاکنی مجدد برای دستیابی به d_{80} ۳۰۰ میکرون آسیا شد.



شکل ۳-۴: نمودار توزیع دانه‌بندی

جدول ۳-۱: نتایج آنالیز سرنده

درصد تجمعی عبوری %	درصد تجمعی باقی مانده %	درصد وزن باقی مانده %	وزن باقی مانده روی سرنده (g)	دهانه سرنده (میکرون)
۹۵/۵۷۵	۰	۰	۰	۳۳۵۰
۹۵/۰۶۵	۰/۵۱	۰/۵۱	۶/۲	۲۰۰۰
۷۷/۵۶۵	۱۸/۰۱	۱۷/۵	۲۱۵/۱۵	۸۴۰
۵۸/۴۹۵	۳۷/۰۸	۱۹/۰۷	۱۹۰/۷	۵۰۰
۴۰/۳۶۵	۵۵/۲۱	۱۸/۱۳	۱۸۱/۳	۲۵۰
۲۶/۳۶۵	۶۹/۲۱	۱۴	۱۵۲/۶	۱۰۶
۱۳/۸۶۵	۸۱/۷۱	۱۲/۵	۱۱۵/۴	۷۵
۴/۸۶۵	۹۰/۷۱	۹	۹۰	۴۴
۰	۹۵/۵۷۵	۴/۸۶۵	۴۸/۶۵	۴۴-

۳-۵- انتخاب عوامل مؤثر و محدوده آن‌ها

در تحقیق حاضر برای آزمایش‌های لیچینگ پنج پارامتر غلظت اسید، زمان، ابعاد ذرات، درصد جامد و دور همزنی مورد بررسی قرار گرفت؛ لازم به ذکر است که با توجه به ملاحظات اقتصادی از پارامتر دما صرف نظر شد. در آزمایش‌های سمنتاسیون نیز چهار پارامتر دور همزنی، pH، زمان و غلظت یون مس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سینتیک فرآیندهای لیچینگ همزنی و سمنتاسیون بررسی شد.

برای تعیین حدود (سطح‌های) پارامترها ابتدا سابقه تحقیق و کارهای مشابه بررسی شد، سپس یکسری آزمایش‌های مقدماتی (اولیه) انجام گرفت و بدین ترتیب حدود (سطح‌های) پارامترها تعیین گردید. سطوح پارامترها برای آزمایش‌های لیچینگ و سمنتاسیون به ترتیب در (جدول ۳-۲) و (جدول ۳-۳) آورده شده است.

جدول ۳-۱: سطوح پارامترهای مؤثر برای آزمایش لیچینگ همزنی

پارامترهای مؤثر	واحد	سطوح
غلظت اسید	کیلوگرم بر تن	۶۰ - ۱۴۰
زمان	دقیقه	۵۰ - ۱۵۰
درصد جامد	درصد	۲۵ - ۴۵
ابعاد ذرات	میکرون	۳۰۰ - ۱۰۰۰
سرعت همزنی	دور بر دقیقه	۷۰۰ - ۱۰۰۰

جدول ۳-۲: سطوح پارامترهای مؤثر برای آزمایش سمنتاسیون.

فاکتور کنترل	واحد	سطوح
pH	-	۱ - ۲
زمان	دقیقه	۱۰ - ۲۰
سرعت همزنی	دور بر دقیقه	۲۰۰ - ۵۰۰
غلظت مس	g/L	۳ - ۷

۳-۶- انتخاب متغیر پاسخ

در هنگام انتخاب متغیر پاسخ، متغیرهایی باید به عنوان متغیر پاسخ انتخاب شوند که اطلاعات مفیدی را در رابطه با فرآیند مورد مطالعه تولید کند؛ بنابراین مناسب‌ترین و مهم‌ترین پارامتری که می‌توان فرآیند لیچینگ را با توجه به آن مورد ارزیابی قرار داد، محاسبه بازیابی در هر آزمایش لیچینگ است. با توجه به اینکه آهن یک عنصر مزاحم در محلول باردار است و چنانچه از غلظت مناسب خود بیشتر شود می‌تواند منجر به مشکلاتی در میزان راندمان کارخانه الکترووینینگ شود، میزان آهن محلول نیز به عنوان یک متغیر پاسخ دیگر مهم است؛ که باید به عنوان متغیر پاسخ در فرآیند لیچینگ همزنی در نظر گرفته شود.

معیار سنجش کارایی سمنتاسیون، معمولاً بازیابی مس، مصرف آهن و سینتیک واکنش است. سینتیک سمنتاسیون بر حجم راکتور تأثیر داشته و لذا بر هزینه سرمایه‌گذاری مؤثر است. سینتیک بالا باعث کاهش حجم راکتور و در نتیجه باعث کاهش حجم سرمایه‌گذاری اولیه می‌گردد. باید توجه داشت که یکی از علل مصرف آهن اضافی (بیشتر از مقدار استکیومتری) انحلال آهن توسط اسید می‌باشد که رابطه مستقیم با زمان ماند در راکتور دارد، بنابراین افزایش سینتیک باعث کاهش زمان ماند، در نتیجه کاهش مصرف آهن و در نتیجه باعث کاهش هزینه عملیاتی خواهد شد. به همین ترتیب مناسب‌ترین پارامتری که می‌توان به کمک آن فرآیند سمنتاسیون را مورد ارزیابی قرار داد، محاسبه بازیابی (میزان مس سمنته شده) در هر آزمایش و سینتیک سمنتاسیون است.

۳-۷- روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌های لیچینگ همزنی و سمنتاسیون از وسایل و تجهیزات زیر در آزمایشگاه استفاده شد:

۱- سرندهای سری ASTM

۲- همزن مکانیکی

۳- فیلتر خلأ

۴- خشک کن نمونه‌ها (OVEN)

۵- pH متر

۶- اسیدسولفوریک صنعتی با ۹۸-۹۶٪ خلوص

۷- قطعات آهن

۸- آمونیاک به منظور افزایش pH در آزمایش‌های سمنتاسیون

۹- دستگاه غلتان

۱۰- سایر تجهیزات آزمایشگاهی

۳-۷-۱- آزمایش لیچینگ همزنی، سمنتاسیون و بطری غلتان

به منظور انجام آزمایش‌های لیچینگ همزنی از یکسری ظروف مناسب لیچینگ همزنی و از یک همزن مکانیکی نیمه صنعتی دارای سیستم تنظیم دور دقیق به منظور همزنی پالپ استفاده گردید. برای انجام آزمایش‌های همزنی ابتدا با استفاده از ریفل، نمونه معرف برداشته شده، سپس به منظور رسیدن به فراکسیون‌های مورد نظر جهت آزمایش‌های لیچینگ همزنی نمونه‌ها آسیا شد. لازم به ذکر است که از ۸۰ d برای فراکسیون‌های انتخابی استفاده گردید و نمونه‌ها به ۸۰ درصد زیر هر فراکسیون مورد نظر آسیا شدند. سپس با توجه به درصد جامد مربوط به هر آزمایش میزان نمونه با درصد جامد مورد نظر به محلول اضافه شد؛ و اسید سولفوریک با غلظت از پیش تعیین شده به محلول اضافه شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها در حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد و به منظور رسیدن به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر از آب مقطر استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌ها از فیلتر خلأ به منظور جدایش فاز جامد از مایع استفاده شد و محلول فیلترشده به منظور تعیین میزان مس و آهن توسط روش جذب اتمی آنالیز شد. سپس با استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها تأثیر پارامترها بررسی شد و در ادامه نیز مطالعه‌های سینتیکی انجام گرفت. در شکل (۳-۵) نحوه انجام آزمایش لیچینگ نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: نحوه انجام آزمایش لیچینگ.

به منظور انجام آزمایش‌های سمنتاسیون از PLS آزمایش لیچینگ استفاده شد؛ بنابراین ابتدا محلول PLS آماده شد. به منظور سمنتاسیون از قطعات آهنی استفاده شد، تمامی آزمایش‌های سمنتاسیون در حجم ۳۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. از همزن مکانیکی به منظور هم زدن استفاده شد. ابتدا ۳۰۰ میلی‌لیتر PLS در درون بشر ریخته شد و قطعه آهنی درون محلول PLS قرار گرفت و با دور همزنی مربوط به هر تست آزمایش سمنتاسیون انجام شد.

پس از گذشتن زمان مورد نظر و اتمام آزمایش، از فیلتر خلأ به منظور جدا کردن فاز مایع از جامد استفاده گردید، پس از فیلتر شدن کامل، محلول توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شد. لازم به ذکر است که از آمونیاک به منظور افزایش pH استفاده گردید. در ادامه تأثیر پارامترها با روش طراحی آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و سینتیک سمنتاسیون نیز بررسی شد. آزمایش بطری غلتان به منظور تعیین بیشترین میزان مصرف اسید کانسنگ انجام شد. این آزمایش در دانه‌بندی ۵۰۰ و ۷۵ میکرون انجام گرفت. ابتدا pH محلول اندازه‌گیری شد و سپس اسید سولفوریک با غلظت ۹۸ درصد به محلول اضافه شد تا pH آن به ۱/۵ برسد. در ادامه بطری بر روی دستگاه غلتان قرار گرفت. میزان اسید مصرفی برای تنظیم اولیه pH و ثابت نگه داشتن آن در مراحل بعدی ثبت شده است. این عمل تا تثبیت pH ادامه پیدا کرد. پس از تثبیت pH محلول در مقدار برابر با ۱/۵، میزان مس حل شده با استفاده از آنالیز جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

فصل چهارم

ارائه یافته‌ها و نتایج

نمونه معرف لازم برای انجام مطالعه‌های فرآوری از معدن مس دوگان تهیه گردید. بزرگ‌ترین ابعاد نمونه آن حدود ۳ میلیمتر بود. همگن‌سازی نمونه بدین صورت انجام شد که نمونه به صورت معرف و همگن به دو بخش تبدیل شده و یک بخش آن بایگانی شده، و سپس در ادامه بخش باقی‌مانده نمونه به روش مخروط ناقص تقسیم شد و نیمی از آن دوباره به روش مخروط ناقص تقسیم‌بندی گردید و در نهایت ۱/۴ باقی‌مانده نمونه توسط ریفل به بخش‌های ۲ کیلوگرمی تقسیم گردید. این نمونه‌های ۲ کیلوگرمی تهیه شده برای مطالعه‌های شناسایی و کانی‌شناسی، مطالعه‌های خردایش و آزمایش‌های فرآوری مورد استفاده قرار گرفتند. بعد از آزمایش‌های شناسایی و کانی‌شناسی، آزمایش‌های مصرف اسید، آزمایش‌های لیچینگ و سم‌تاسیون انجام شد. در بخش مطالعه‌های لیچینگ انواع مختلف آزمایش‌های لیچینگ با تغییر شرایط بر روی نمونه انجام شد تا امکان افزایش میزان بازیابی مس بررسی شود.

بعد از تهیه نمونه، این خوراک اولیه به شرح زیر مورد آزمون قرار گرفت:

✎ آماده‌سازی نمونه شامل: مخلوط و همگن‌سازی آن‌ها و تقسیم نمودن متوالی آن‌ها در هر

مرحله تا تهیه نمونه‌های معرف با وزن مشخص

✎ تجزیه سرنندی نمونه‌های معرف برای تعیین دانه‌بندی خوراک اولیه و خرد شده و تهیه

نمونه‌های معرف از هر فراکسیون برای آنالیز شیمیایی

✎ مطالعه‌های کانی‌شناسی شامل تهیه مقطع صیقلی و تیغه نازک از بخش‌های ابعادی مختلف و

انجام مطالعه‌های میکروسکوپی، XRD و XRF بر روی آن‌ها

✎ انجام مطالعه‌های بررسی میزان مصرف اسید با روش بطری غلتان و محاسبه میزان مصرف

اسید

مطالعه‌های فرآوری شامل آزمایش‌های لیچینگ در شرایط مختلف عملیاتی با هدف رسیدن

به بازیابی مناسب مس

انجام مطالعه‌های سم‌تاسیون مس و جدایش آن از اسید با استفاده از آهن

بهینه‌سازی شرایط آزمایش

در نهایت با بررسی موارد فوق، فلو شیت بهینه برای مطالعه‌ها حاصل شد. در ادامه نتایج مطالعه‌های انجام شده ارائه می‌شود.

در این فصل ابتدا نتایج مربوط به شناسایی ترکیب نمونه‌ها ارائه خواهد شد، سپس نتایج حاصل از تحلیل آماری داده‌ها توسط نرم‌افزار Design Expert جهت بررسی عوامل مؤثر بر بازیابی مس و ارتباط آن‌ها و به‌دست آوردن شرایط بهینه با توجه به عوامل مؤثر برای آزمایش‌های لیچینگ، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در ادامه نیز به بررسی سینتیک لیچینگ هم‌زنی پرداخته خواهد شد. سپس به بررسی عوامل مؤثر بر سم‌تاسیون مس و شرایط بهینه با توجه به عوامل مؤثر و همچنین به سینتیک سم‌تاسیون پرداخته خواهد شد.

۲-۴- مطالعات XRF

برای تعیین ترکیبات موجود در ساختار، آنالیز XRF در آزمایشگاه XRF دانشگاه تهران بر روی نمونه انجام گرفت. به این منظور یک نمونه معرف انتخاب شده و آنالیز مربوط انجام گرفت. نتایج حاصل در (جدول ۱-۴) ارائه شده است.

جدول ۱-۴: آنالیز XRF از نمونه اولیه

اکسید	CuO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	LOI
مقدار (درصد)	۱/۱	۶۲/۸	۱۵/۱	۴/۱	۲/۱۴	۱/۰۹	۱/۴	۰/۴	۰/۰۱۴	۰/۱۳	۲/۴۷	۹/۲۵۶

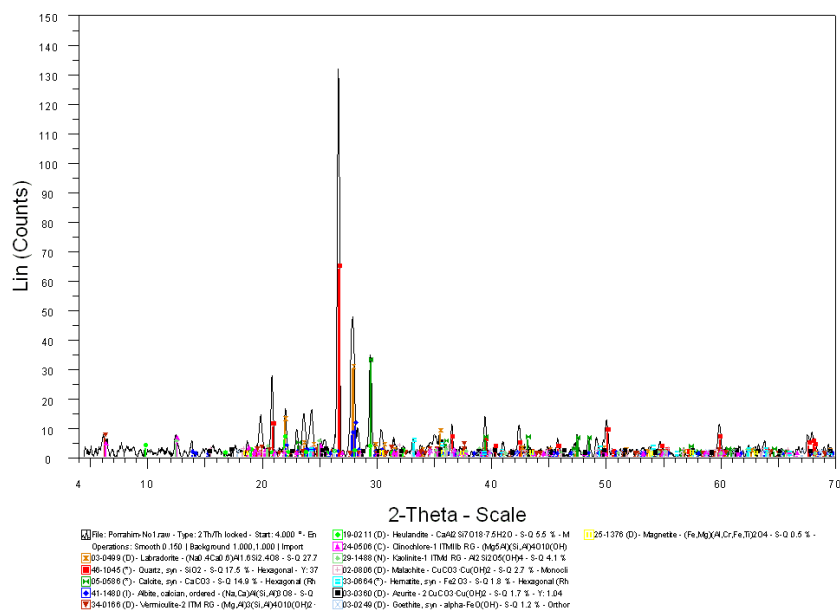
آنالیز XRF مقدار CuO را حدود ۱/۱ درصد و مقدار سیلیس (SiO_2) را حدود ۶۲/۸ درصد و مقدار (Al_2O_3) را حدود ۱۵/۱ درصد نشان داد. نتایج بیانگر این هستند که مقدار مناسبی از مس در داخل نمونه موجود است که می‌توان برای آزمایش‌های لیچینگ مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۴- مطالعه‌های XRD

برای شناسایی نوع کانی‌های موجود در نمونه، آزمایش طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس در آزمایشگاه XRD دانشگاه تهران بر روی نمونه معرف توسط دستگاه طیف‌سنج پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance ساخت شرکت Bruker AXS انجام شد. در این روش، نوع کانی‌های موجود در نمونه بر اساس نظم داخلی بلورین آن‌ها تشخیص داده می‌شود. نتایج این آزمایش به همراه نام کانی‌شناسی، فرمول شیمیایی و نوع سیستم بلورین کانی‌های موجود در (جدول ۴-۲) ارائه شده است. طیف کانی‌شناسی به‌دست آمده از آزمایش‌های XRD در (شکل ۴-۱) ارائه شده است که بیانگر وجود کانی حاوی مس در نمونه است.

جدول ۴-۲: آنالیز XRD و کانی‌های موجود در ترکیب نمونه

Compound Name	Formula	System
Labradorite	$(\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$	Triclinic
Quartz, syn	SiO_2	Hexagonal
Calcite, syn	CaCO_3	Hexagonal (Rh)
Albite, calcian,	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	Triclinic
Vermiculite	$(\text{Mg,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic
Heulandite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic
Clinochlore	$(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Triclinic
Kaolinite-1 ITMd RG	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Monoclinic
Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Monoclinic
Hematite, syn	Fe_2O_3	Hexagonal (Rh)
Azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
Goethite, syn	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	Orthorhombic
Magnetite	$(\text{Fe,Mg})(\text{Al,Cr,Fe,Ti})_2\text{O}_4$	Cubic



شکل ۴-۱: طیف پراش پرتو ایکس نمونه معرف.

۴-۴- مطالعات کانی شناسی

۴-۴-۱- مطالعات میکروسکوپی

در بخش بعدی مطالعات کانی شناسی، انجام مطالعات کانی شناسی میکروسکوپی مدنظر قرار گرفت. به منظور جامعیت مطالعات انجام شده، مطالعات کانی شناسی در سه بخش مطالعات کانی شناسی، مطالعات پتروگرافی و مطالعات درجه آزادی انجام گرفت که در ادامه به آن پرداخته می شود.

۴-۴-۲- مطالعات کانی شناسی

برای انجام این مطالعه ها، چند مقطع در بخش های ابعادی مختلف از نمونه معرف تهیه شده و این نمونه مقاطع تحت مطالعه قرار گرفتند که نتایج آن ها به شرح زیر است:

مقطع نمونه با ابعاد ۱۶۸۰+ میکرون

کانه های فلزی اولیه: مگنتیت به صورت بلورهای آنهدرال^۱

¹ anhedral

کانه‌های فلزی ثانویه: هماتیت (نوع مارتیت) به صورت یوهدرال^۱

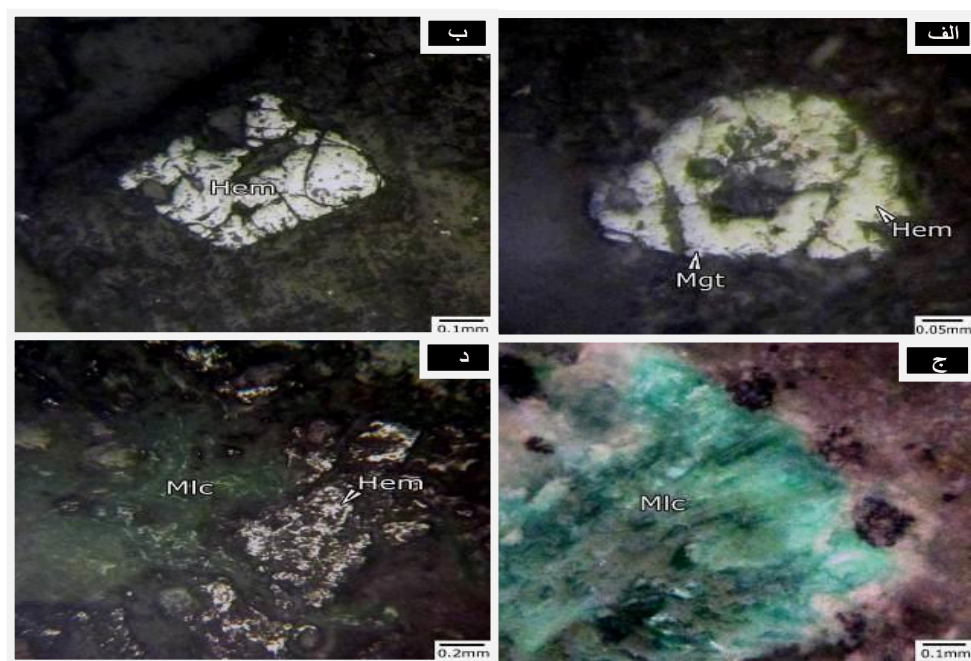
بافت ثانویه: جانشینی سوپرژن/مارتیتی شدن

شکل رخداد: بلورهای ریز تا متوسط

سایر کانه‌ها: مالاکیت

فراوانی بلورهای مگنتیت در کل سطح مقطع ۱/۵-۱٪، هماتیت ۲/۵-۳٪ و مالاکیت ۰/۷-۱/۲٪ است.

(شکل ۴-۲) تصاویری از این مقطع را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲: الف) جانشینی هماتیت در بلور مگنتیت؛ ب) بلور درشت هماتیت ثانویه؛ ج) نمایی از کانی مالاکیت در نور

^۲XPL به صورت تجمع بلورهای کشیده و رشته‌ای؛ د) نمایی از بلورهای آنهدرال هماتیت در زمینه مالاکیت.

– مقطع نمونه با ابعاد ۵۰۰+ میکرون

کانه‌های فلزی اولیه: مگنتیت

کانه‌های فلزی ثانویه: هماتیت (نوع مارتیت)

^۲ Crossed Polarized Light

^۱ Euhedral

بافت ثانویه: جانشینی سوپرژن/مارتیتی شدن

شکل رخداد: بلورهای ساب‌هدرال^۱ هماتیت و مگنتیت

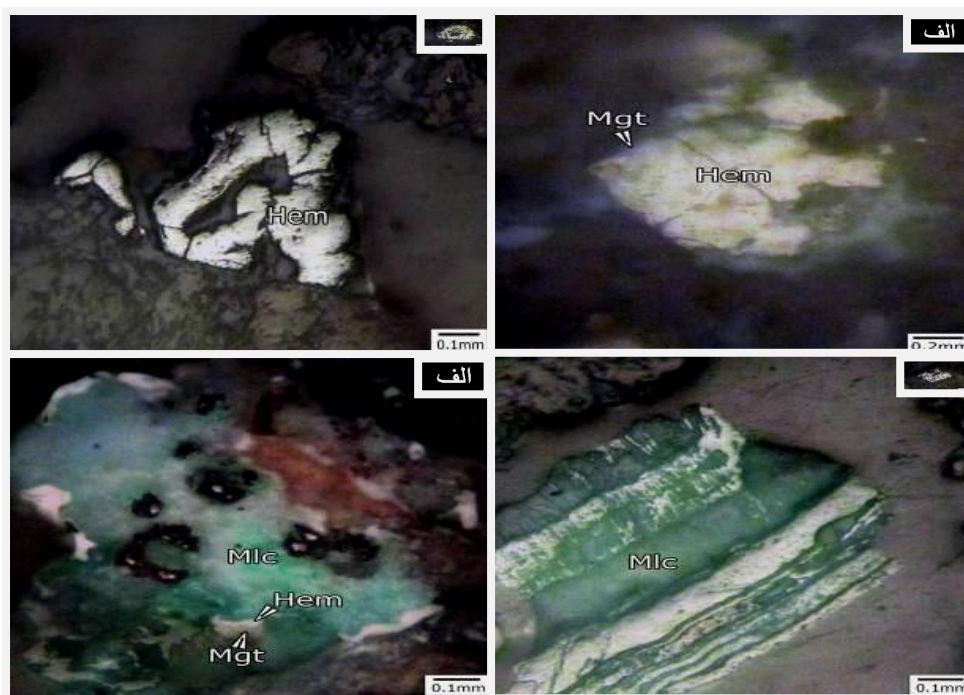
کانه‌های با ارزش: مالاکیت

بررسی مقطع مورد نظر نشان داد که مقطع مورد مطالعه حاوی کان‌های فلزی آهن‌دار و غیرفلزی

مس‌دار است. کان‌های فلزی را بلورهای مگنتیت و هماتیت و کان‌های غیرفلزی را کانی کربنات مس نوع

مالاکیت تشکیل می‌دهند.

(شکل ۳-۴) تصاویری از این مقطع را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴: الف) بلور هماتیت ثانویه و بقایای کانی مگنتیت؛ ب) نمای از بلور ساب‌هدرال هماتیت؛ ج) نمای از کانی

غیرفلزی مالاکیت به صورت بافت پوسته‌گذاری^۲ (crustiform) با آغشتگی به اکسیدهای آن؛ د) جانشینی دانه

مگنتیت توسط هماتیت همراه با کانی مالاکیت در زمینه.

– مقطع نمونه با ابعاد ۵۳+ میکرون

کان‌های فلزی اولیه: مگنتیت، پیریت

² Crustiform

¹ Subhedral

کانه‌های فلزی ثانویه: هماتیت، گوتیت

بافت اولیه: پراکنده‌دانه

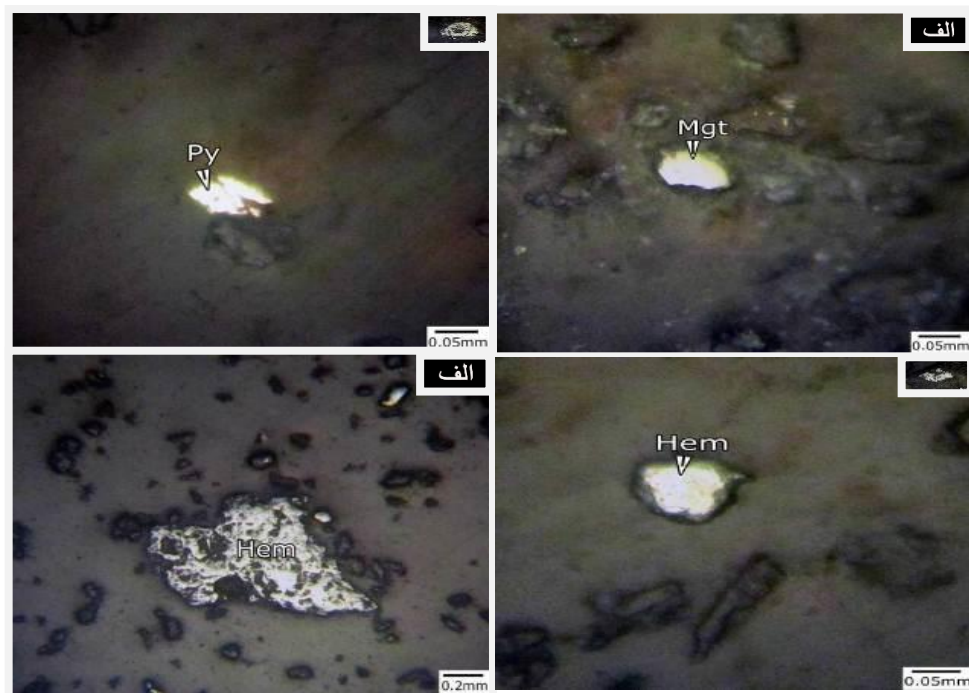
بافت ثانویه: جانشینی سوپرژن/اکسیدشدگی؛ مارتیتی شدن

شکل رخداد: بلورهای ریز پیریت؛ بلورهای ساب‌هدرال مگنتیت و هماتیت

مقطع مورد مطالعه حاوی کانه‌های فلزی آهن‌دار شامل مگنتیت، پیریت، هماتیت و گوتیت است.

بلورهای مگنتیت به صورت جزئی تا کامل توسط هماتیت یا مارتیت جایگزین شده‌اند.

تصویر این مقطع در (شکل ۴-۴) ارائه شده است.



شکل ۴-۴: الف) بلور ساب‌هدرال مگنتیت؛ ب) بلور ریز پیریت؛ ج) جانشینی هماتیت در بلور مگنتیت؛ د) نمایی از بلور

ساب‌هدرال هماتیت ثانویه.

– مقطع نمونه با ابعاد ۳۷+ میکرون

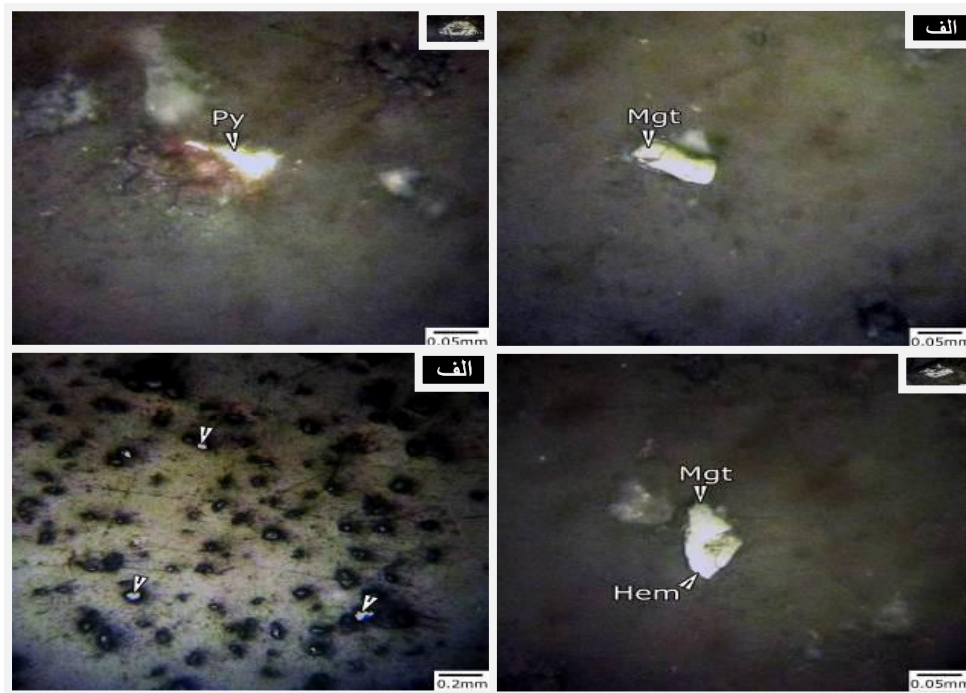
کانه‌های فلزی اولیه: مگنتیت، پیریت

کانه‌های فلزی ثانویه: هماتیت

بافت اولیه: پراکنده‌دانه، بافت ثانویه: جانشینی سوپرژن

شکل رخداد: بلورهای ریز و ساب‌هدرال پیریت و مگنتیت

مقطع مورد مطالعه حاوی کانه‌های فلزی آهن‌دار شامل مگنتیت و پیریت است (شکل ۴-۵).



شکل ۴-۵: الف) تصویری از بلور ریز و ساب‌هدرال مگنتیت؛ ب) نمایی از بلور ریز پیریت؛ ج) جانشینی هماتیت در بلور

مگنتیت؛ د) بلورهای ریز مگنتیت که اغلب کم و بیش توسط هماتیت جانشین شده‌اند.

۴-۳- مطالعات سنگ‌شناسی

در بخش دیگر مطالعات کانی‌شناسی و تعیین مشخصات کانی‌های موجود در داخل مقطع و

کانی، مطالعات سنگ‌شناسی انجام گرفت. خلاصه نتایج به‌دست آمده به صورت زیر است.

سنگ میزبان: سنگ‌های ولکانیک (آندزیتی)

اجزای اولیه: خرده‌های سنگی

کانی‌های دگرسانی: کربنات، کوارتز، کانی رسی، سریسیت، اکسیدهای آهن

کانه غیرفلزی: مالاکیت

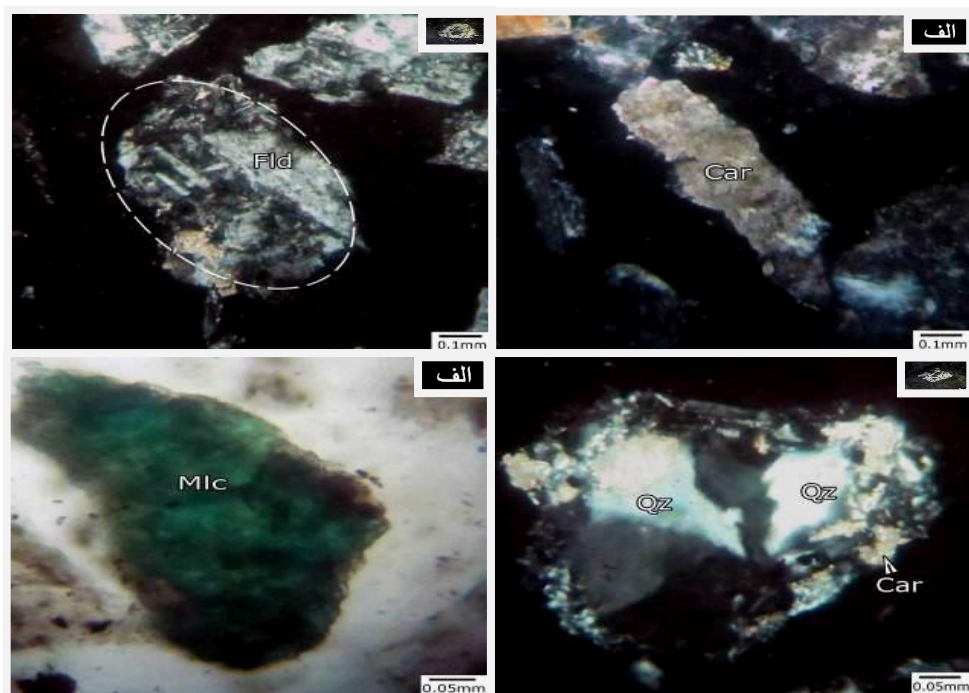
مقطع مورد مطالعه شامل سنگ‌های ولکانیکی خردایش یافته در حد سنگ‌های آندزیتی است.

اجزای اصلی سازنده سنگ را خرده‌های سنگی آندزیتی تشکیل می‌دهند.

خرده‌های سنگی (از نوع ولکانیک) با درجه ضعیف توسط کربنات و کوارتز و با درجه ضعیف تا متوسط توسط سریسیت و کانی رسی جانشین شده‌اند.

برخی از اجزای ولکانیکی آغشتگی به اکسیدهای آهن نشان می‌دهند.

(شکل ۴-۶) تصاویری از این مقطع میکروسکوپی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶: الف) کربناتی شدن خرده سنگ ولکانیکی؛ ب) بلورهای فنوکریست و میکروولیتی فلدسپار سازنده خرده

سنگ ولکانیکی؛ ج) جانشینی شدید کربنات و کوارتز در خرده سنگ ولکانیکی؛ د) نور ^۱PPL نشانگر بلور مالاکیت با رنگ سبز شاخص.

۴-۴-۴ مطالعه‌های درجه آزادی

مطالعه درجه آزادی نمونه در چندین مقطع مورد مطالعه قرار گرفت. خلاصه مطالعه انجام شده برای مقاطع در (جدول ۴-۳) ارائه شده است.

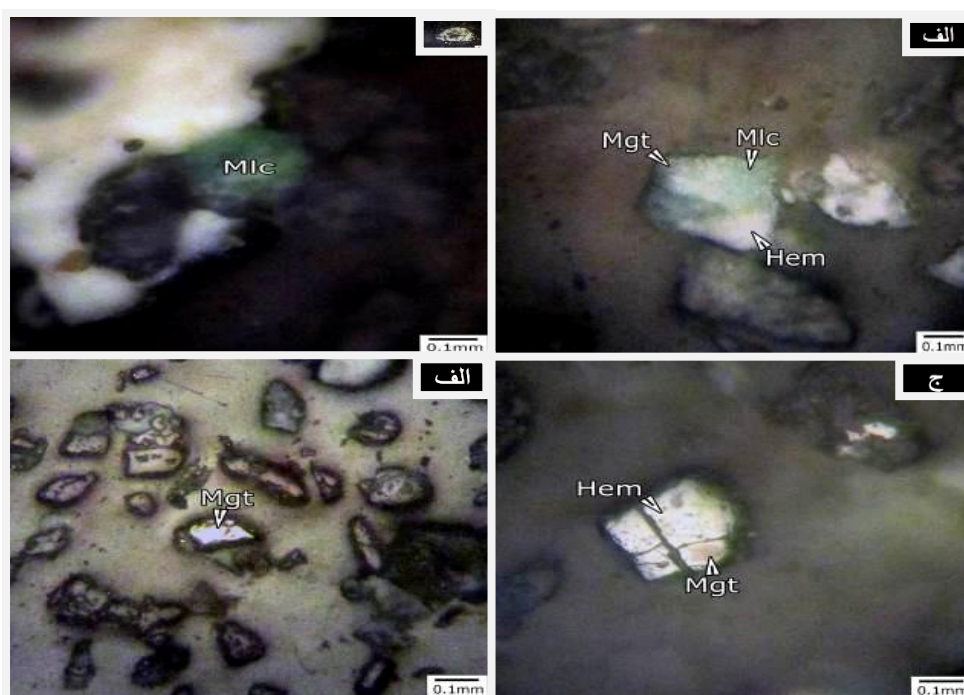
^۱ Plain Polarized Light

جدول ۳-۴: درجه آزادی مقاطع مختلف

اندازه (میکرون)	نوع کانی	درجه آزادی (درصد)
+۲۹۷	مالاکیت	۴۵/۵
+۱۲۵	مالاکیت	۴۶/۱۵
+۷۴	مالاکیت	۶۶/۷

مقطع +۲۹۷ میکرون

نمایی از قطعات آزاد و درگیر کانی‌ها در مقطع +۲۹۷ میکرون در شکل (۴-۷) ارائه شده است.



شکل ۴-۷: (الف) بلور مالاکیت درگیر با مگنتیت و هماتیت؛ (ب) بلور مالاکیت آزاد؛ (ج) نمایی از مگنتیت جانشین شده توسط هماتیت؛ (د) نمایی از بلور مگنتیت نیمه‌درگیر و دانه‌های غیرفلزی در پیرامون آن.

مقطع +۱۲۵ میکرون

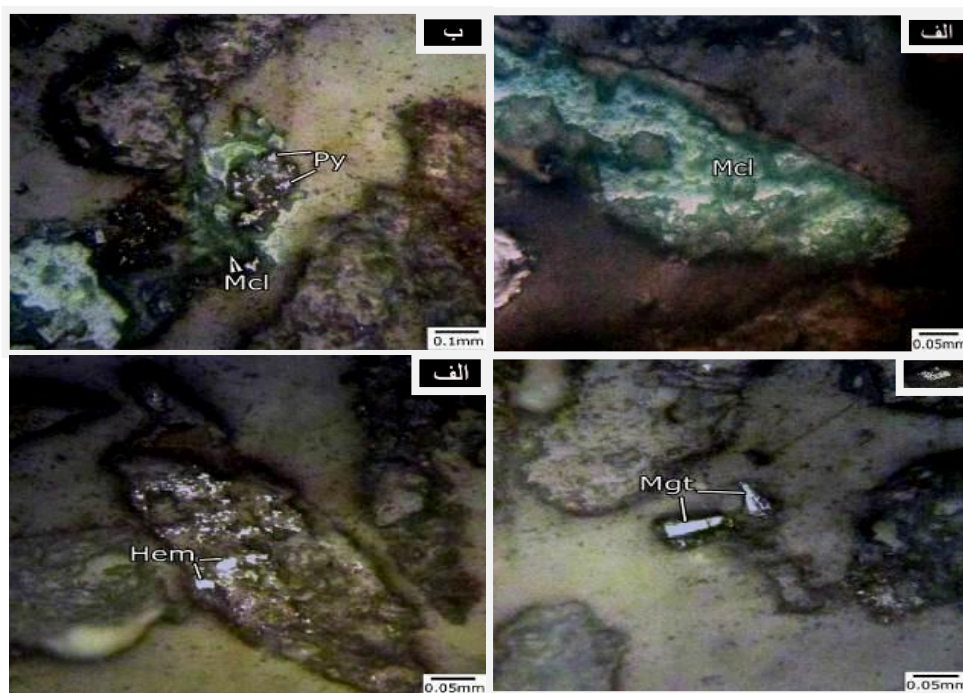
نمایی از قطعات آزاد و درگیر کانی‌ها در مقطع +۱۲۵ میکرون در شکل (۴-۸) ارائه شده است.



شکل ۴-۸: الف) نمایی از بلور مالاکیت آزاد؛ ب) بلور مالاکیت درگیر با کانی غیرفلزی؛ ج) نمایی از کانی‌های مگنتیت و کالکوپیریت به صورت درگیری ساده با یکدیگر؛ د) نمایی از بلور مگنتیت آزاد.

-مقطع ۷۴+ میکرون

نمایی از قطعات آزاد و درگیر کانی‌ها در مقطع ۷۴+ میکرون در شکل (۴-۹) ارائه شده است. (شکل ۴-۹) نیز تصاویر میکروسکوپی کانی مالاکیت در زمینه غیرفلزی و بلورهای هماتیت، مگنتیت و پیریت را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۹: الف) نمایی از کانی مالاکیت در زمینه غیرفلزی؛ ب) نمایی از بلورهای ریز پیریت در زمینه غنی از مالاکیت؛ ج) نمایی از بلورهای مگنتیت در مجاورت یکدیگر؛ د) نمایی از بلورهای هماتیت ثانویه به صورت جانشینی به جای مگنتیت و آغستگی در سطح قطعه غیرفلزی.

۴-۵- آزمایش‌های بطری غلتان

آزمایش بطری غلتان با هدف تعیین بیشترین میزان مصرف اسید کانسنگ انجام گرفت. این آزمایش در دانه‌بندی‌های ۷۵ میکرون و ۵۰۰ انجام شد. دانه‌بندی ۷۵ میکرون به منظور تعیین حداکثر مصرف اسید کانسنگ انجام گرفت. آزمایش‌های بطری غلتان برای تعیین میزان مصرف اسید، با ذکر جزئیات دقیق هر آزمایش در ادامه ارائه شده است.

۴-۵-۱- دانه‌بندی ۷۵ میکرون

شرایط آزمایش برای این دانه‌بندی به شرح زیر بود:

وزن نمونه: ۳۱۲/۵ گرم

ابعاد نمونه: ۷۵ میکرون

وزن آب مصرفی در ابتدای آزمایش: ۱۲۵۰ گرم (۱۲۵۰ میلی‌لیتر)

عیار خوراک (CuO برابر ۱/۱ درصد)

بعد از آماده سازی نمونه، آزمایش انجام گرفت و به مدت ۸۶ ساعت ادامه پیدا کرد که نتایج آن در جدول (۴-۴) ارائه شده است. ارائه شده است.

جدول ۴-۴: شرایط آزمایش بطری غلتان برای تعیین میزان مصرف اسید در دانه بندی ۷۵ میکرون

زمان تجمعی (ساعت)	pH اولیه	اسید سولفوریک غلظت ۹۸٪ (میلی لیتر)	ثانویه pH	درصد جامد
۰	۱/۵	۳/۵	۱/۵	۲۰
۱	۵/۳	۳/۱	۱/۵	۲۰
۲	۴/۷	۳/۰	۱/۵	۲۰
۴	۴/۵	۲/۹	۱/۵	۲۰
۸	۳/۵	۲/۸	۱/۵	۲۰
۱۶	۳	۲/۶	۱/۵	۲۰
۳۲	۳/۱	۲/۵	۱/۵	۲۰
۶۴	۲	۱/۸۳	۱/۵	۲۰
۸۶	۱/۵	مجموع: ۲۲/۲۳	۱/۰	۲۰
توقف آزمایش پس از مدت ۸۶ ساعت				

با انجام آزمایش، بعد از ۸۶ ساعت pH ثابت ماند که بیانگر این است که دیگر نیازی به افزودن اسید نیست. لذا میزان مصرف اسید به صورت زیر محاسبه شد.

۲۲/۲۳ میلی لیتر اسید غلیظ = ۴۰/۹۱ گرم اسید غلیظ ۹۸ درصد،

با توجه به در نظر داشتن وزن اولیه نمونه، مقدار ۱۳۰/۹۱ گرم اسید غلیظ به ازای هر کیلوگرم جامد مصرف شده است که معادل مقدار اسید غلیظ مصرفی ۱۳۰/۹۱ کیلوگرم به ازای تن نمونه است. همچنین pH محلول باردار فیلتر شده در انتهای آزمایش برابر یک بود.

در (جدول ۴-۵) نیز نتایج حاصل از میزان استخراج مس در زمان های مختلف در فراکسیون ابعادی ۷۵ میکرون در شرایط آزمایش بطری غلتان آورده شده است. با توجه به نتایج ملاحظه می شود که بعد از گذشت ۸۶ ساعت، بیش از ۹۵ درصد از مس محتوی استخراج شده است.

جدول ۴-۵: درصد استخراج مس در فراکسیون ابعادی ۷۵ میکرون

زمان (ساعت)	pH اولیه	pH ثانویه	استخراج مس (درصد)
۰	۱/۵	۱/۵	۰
۱	۵/۳	۱/۵	۳۲/۷
۲	۴/۷	۱/۵	۳۳/۱
۴	۴/۵	۱/۵	۵۳/۹
۸	۳/۵	۱/۵	۶۲/۴
۱۶	۳	۱/۵	۷۷/۲
۳۲	۳/۱	۱/۵	۸۷/۱
۶۴	۲	۱/۶	۹۴/۰
۸۶	۱/۶	۱/۰	۹۵/۹

۴-۵-۲- دانه‌بندی ۵۰۰ میکرون

در ادامه آزمایش بطری غلتان در دانه‌بندی ۵۰۰ میکرون نیز مورد بررسی قرار گرفت که شرایط آزمایش و نتایج حاصل از آن ارائه شده است.

وزن نمونه: ۳۱۲/۵ گرم، ابعاد نمونه: ۵۰۰ میکرون

وزن آب مصرفی در ابتدای آزمایش: ۱۲۵۰ گرم (۱۲۵۰ میلی‌لیتر)

عیار خوراک (CuO برابر ۱/۱ درصد)

نتایج به‌دست آمده از این آزمایش در (جدول ۴-۶) ملاحظه می‌شود.

جدول ۴-۶: شرایط آزمایش بطری غلتان در دانه‌بندی ۵۰۰ میکرون

زمان تجمعی (ساعت)	pH اولیه	اسید سولفوریک غلظت ۹۸٪ (میلی لیتر)	pH ثانویه	درصد جامد
۰	۱/۵	۳/۲	۱/۵	۲۰
۱	۴/۷	۲/۸	۱/۵	۲۰
۲	۴/۵	۲/۵	۱/۵	۲۰
۴	۴/۷	۲/۶	۱/۵	۲۰
۸	۴	۲/۴	۱/۵	۲۰
۱۶	۴	۲/۱	۱/۵	۲۰
۳۲	۳/۵	۱/۱	۱/۵	۲۰
۶۴	۲/۵	۱/۰	۱/۵	۲۰
۷۹	۱/۵	مجموع: ۱۷/۸	۱/۱	۲۰
توقف آزمایش پس از مدت ۷۹ ساعت				

با انجام آزمایش، بعد از ۷۹ ساعت pH ثابت ماند که بیانگر این است که دیگر نیازی به افزودن

اسید نیست. لذا میزان مصرف اسید به صورت زیر محاسبه شد.

۱۷/۸ میلی لیتر اسید غلیظ = ۳۲/۷۵ گرم اسید غلیظ ۹۸ درصد،

با توجه به اینکه وزن اولیه نمونه ۳۱۲/۵ گرم بود، لذا مقدار اسید مصرفی ۱۰۴/۸ کیلوگرم به ازای تن

نمونه کانسنگ مس محاسبه شد.

در آزمایش بطری غلتان، در زمان‌های مختلف درصد استخراج مس در بخش ابعادی ۵۰۰ میکرون

نیز اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول (۴-۷) ارائه شده است. با توجه به اینکه برخی از ذرات حاوی

مس دارای سطوح آزاد نبوده‌اند، میزان درصد استخراج مس کمتر بوده و به حدود ۸۶ درصد رسیده

است. این امر ناشی از بزرگ‌تر بودن ذرات مورد آزمایش و آزاد نبودن آن‌ها است.

جدول ۴-۷: میزان درصد استخراج مس برای فراکسیون ابعادی ۵۰۰ میکرون

زمان (ساعت)	pH اولیه	pH ثانویه	استخراج مس (%)
۰	۱/۵	۱/۵	۰
۱	۴/۷	۱/۵	۱۴/۳
۲	۴/۵	۱/۵	۱۵/۵
۴	۴/۷	۱/۵	۲۲/۵
۸	۴	۱/۵	۳۷/۸
۱۶	۴	۱/۵	۵۷/۲
۳۲	۳/۵	۱/۵	۶۹/۱
۶۴	۲/۵	۱/۵	۸۴/۶
۷۹	۱/۵	۱/۱	۸۶/۱

۴-۶- آزمایش‌های لیچینگ

۴-۶-۱- آزمایش‌های مقدماتی

با توجه به اینکه هدف از مطالعه‌های انجام شده، بررسی شرایط لیچینگ همزنی در مقیاس صنعتی بود، آزمایش‌های انجام شده به روش لیچینگ همزنی انجام گرفتند. برای انجام آزمایش‌های لیچینگ، در ابتدا چندین آزمایش مقدماتی انجام گرفت. هدف از این آزمایش‌ها، برآورد تأثیر اولیه دانه‌بندی بر میزان استحصال بود. بنابراین آزمایش‌های مقدماتی با استفاده از دو فراکسیون ۳۰۰ و ۱۰۰۰ میکرون انجام شد.

شرایط آزمایش به شرح زیر بود:

- زمان: ۱۸۰ دقیقه
- غلظت اسید: ۱۵۰ کیلوگرم بر تن
- درصد جامد: ۲۰ درصد
- دما: شرایط آزمایشگاه
- سرعت همزنی: ۶۰۰ دور بر دقیقه

با توجه به اینکه برای رسیدن به ابعاد ریزتر از ۳۰۰ میکرون در مقیاس صنعتی، نیاز به استفاده از دو آسیا است، لذا ریزترین دانه‌بندی که در نظر گرفته شد، استفاده از دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون بود. با استفاده از یک آسیا در مقیاس صنعتی، امکان تولید ذرات با ابعاد ۳۰۰ میکرون فراهم است. همچنین آزمایش‌های مقدماتی انجام شده بر روی نمونه معرف اولیه از معدن صورت گرفت. نتایج نشان داد که بازیابی به‌دست آمده به طور میانگین ۸۰ درصد است که با توجه به ۸۰ d نمونه میزان بازیابی مناسبی است. بنابراین دو دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون و ۱۰۰۰ میکرون برای ادامه مطالعه‌های انتخاب شده و در مطالعه‌های طراحی آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول ۴-۸ ارائه شده است.

جدول ۴-۸: شرایط آزمایش اولیه لیچینگ با تغییر دانه‌بندی

ردیف	ابعاد ذرات (میکرون)	زمان انحلال (دقیقه)	درصد جامد	غلظت اسید (kg/t)	استخراج مس (درصد)	استخراج آهن (%)
۱	۳۰۰	۱۸۰	۲۰	۱۵۰	۹۲/۱۵	۱/۹۶
۲	۱۰۰۰	۱۸۰	۲۰	۱۵۰	۸۰/۲۵	۱/۲۸

با توجه به نتایج به‌دست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش ابعاد ذرات، میزان استخراج مس کاهش یافته است. شایان ذکر است که میزان استخراج آهن در نمونه ناچیز بوده و این پدیده نتایج مثبتی در فرآیند صنعتی دارد. با استفاده از دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون، در زمان ۳ ساعت، بیش از ۹۲ درصد از مس محتوی استخراج شده است که نتایج مناسبی است. در ادامه نتایج حاصل ارائه شده است.

۴-۶-۲- طراحی آزمایش‌ها

با توجه به اهمیت پارامترهای مؤثر بر لیچینگ، بهینه‌سازی فرآیند برای دستیابی به استخراج مناسب نیازمند انجام آزمایش‌های دقیق و تحلیل صحیح نتایج می‌باشد. همچنین سیر صعودی هزینه آزمایش‌ها، آنالیز نمونه‌ها و کنترل کیفی محصولات ایجاب می‌کند که اطلاعات و پارامترهای مورد نیاز برای تصمیم‌گیری باید با کم‌ترین هزینه و در کوتاه‌ترین زمان فراهم شود. به همین علت امروزه استفاده از روش‌های آماری در طراحی و تحلیل نتایج آزمایش‌ها، با لحاظ کردن عوامل مستقل و همچنین اندرکنش‌های احتمالی مؤثر از ابزارهای مهم و کارا در تحقیقات مهندسی است. در این بررسی برای

طراحی و آنالیز نتایج حاصل از آزمایش‌ها از نرم‌افزار طراحی آماری 7 Design Expert (DX7) برای تعیین پارامترهای مؤثر و بهینه کردن پارامترها استفاده شد.

پس از طراحی آزمایش‌ها به وسیله نرم افزار، برای انجام هر آزمایش نمونه با دانه‌بندی مشخص آماده شده و پارامترهای زمان، غلظت اسید، درصد جامد، و سایر پارامترهای مؤثر برای هر آزمایش تعیین شد. بعد از انجام هر تست، محلول حاصل جهت عیارسنجی به آزمایشگاه فرستاده شد و با توجه به نتایج، میزان استخراج هر آزمایش محاسبه شد. همچنین چندین آنالیز تکراری نیز انجام شد که از صحت و دقت آنالیزها اطمینان حاصل شود. در ادامه، نتایج آزمایش‌های طراحی شده به روش فاکتوریل جزئی آورده شده است که با استفاده از آن و با آنالیز و تحلیل پاسخ‌ها، پارامترهای مؤثر و مقدار مناسب آن‌ها شناسایی شد. در ادامه نیز نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام گرفته ارائه شده است که به کمک این نتایج میزان بهینه پارامترها تعیین شد.

برای انجام طراحی آزمایش‌ها، با توجه به ترکیب کانی‌شناسی نمونه مورد مطالعه و تجارب کارهای مشابه انجام شده، تعداد ۵ پارامتر مؤثر در استخراج مس از نمونه مورد بررسی قرار گرفت. این پارامترها شامل زمان، غلظت اسید، دانه‌بندی، سرعت همزدن و درصد جامد به عنوان پارامترهای مؤثر در نظر گرفته شدند. پارامترها و سطوح بالا و پایین آن‌ها در جدول (۴-۹) آورده شده است.

جدول ۴-۹: پارامترها و سطوح آن‌ها برای طراحی آزمایش‌ها

شماره	پارامتر مؤثر	واحد	مقدار
۱	زمان	دقیقه	۵۰-۱۵۰
۲	غلظت اسید	کیلوگرم بر تن	۶۰-۱۴۰
۳	ابعاد ذرات	میکرون	۳۰۰-۱۰۰۰
۴	درصد جامد	درصد	۲۵-۴۰
۵	سرعت همزدن	دور بر دقیقه	۷۰۰-۱۰۰۰

برای انجام آزمایش‌های لیچینگ و بررسی تأثیر عوامل مؤثر، طرح آزمایشی ^(۵-۱) ۲ مورد استفاده قرار گرفته شد. در این طراحی بازیابی (درصد استخراج مس) به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. شرح آزمایش‌ها در جدول (۴-۱۰) ارائه شده است.

جدول ۴-۱۰: آزمایش لیچینگ طراحی شده توسط DX7

Run	A:Time	B:Acid Conc	C:Solid	D: Stirring Speed	E:Particle Size
	min	kg/t	%	RPM	micron
۱	۵۰	۶۰	۲۵	۱۰۰۰	۳۰۰
۲	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰
۳	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰
۴	۱۵۰	۱۴۰	۲۵	۱۰۰۰	۳۰۰
۵	۵۰	۶۰	۲۵	۷۰۰	۱۰۰۰
۶	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰
۷	۱۵۰	۱۴۰	۴۰	۷۰۰	۳۰۰
۸	۱۵۰	۶۰	۲۵	۷۰۰	۳۰۰
۹	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰
۱۰	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰
۱۱	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰
۱۲	۵۰	۶۰	۴۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
۱۳	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰
۱۴	۱۵۰	۶۰	۴۰	۷۰۰	۱۰۰۰
۱۵	۵۰	۱۴۰	۲۵	۱۰۰۰	۱۰۰۰
۱۶	۱۵۰	۱۴۰	۲۵	۷۰۰	۱۰۰۰
۱۷	۱۵۰	۶۰	۲۵	۱۰۰۰	۱۰۰۰
۱۸	۱۵۰	۱۴۰	۴۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
۱۹	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰
۲۰	۵۰	۶۰	۴۰	۷۰۰	۳۰۰
۲۱	۵۰	۱۴۰	۴۰	۷۰۰	۱۰۰۰
۲۲	۵۰	۱۴۰	۴۰	۱۰۰۰	۳۰۰
۲۳	۱۵۰	۶۰	۴۰	۱۰۰۰	۳۰۰
۲۴	۵۰	۱۴۰	۲۵	۷۰۰	۳۰۰

آزمایش‌های لیچینگ در شرایط ذکر شده در جدول فوق انجام شد که نتایج در ادامه ارائه شده است.

۴-۶-۳- روش مورد استفاده

روش‌های آماری دارای نتایج مناسب بوده و امکان تعیین شرایط بهینه با استفاده از آن‌ها به راحتی فراهم است. از طرف دیگر استفاده از این روش‌ها، هزینه‌های مورد نیاز برای دستیابی به نتایج مورد نظر را کاهش می‌دهد. در مطالعه‌ها برای طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. در این روش تأثیر عوامل مؤثر بر لیچینگ مورد بررسی قرار گرفته و اثرات متقابل بین آن‌ها شناسایی شد که نتایج حاصل به شرح زیر می‌باشد.

۴-۶-۴- تحلیل آماری آزمایش‌های لیچینگ

همانطور که ذکر شد برای انجام آزمایش‌های لیچینگ، یک طراحی فاکتوریل 2^{5-1} به منظور مطالعه اثر فاکتورهای مختلف شامل زمان (A)، غلظت اسید (B)، درصد جامد (C)، سرعت همزنی (D) و ابعاد ذرات نوع (E) استفاده شد. در این آزمایش‌ها میزان استخراج مس به عنوان پاسخ فرآیند در نظر گرفته شد. با استفاده از طراحی فاکتوریل در نرم‌افزار و با استفاده از نقاط مرکزی، ۲۴ آزمایش پیشنهاد شد که این آزمایش‌ها انجام شده و میزان استخراج مس و آهن وارد نرم افزار شد که در جدول (۴-۱۱) ارائه شده است.

جدول ۱۱-۴: نتایج حاصل از آزمایش لیچینگ

Run	A:Time min	B:Acid Conc kg/t	C:Solid Perecent	D:Stirring Speed Rpm	E:Particle Size micron	Cu Recovery %	Fe Recovery %
۱	۵۰	۶۰	۲۵	۷۰۰	۱۰۰۰	۳۰/۴۸	۰/۰۹
۲	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰	۷۹/۲۹	۲/۴۳
۳	۱۵۰	۶۰	۴۰	۷۰۰	۱۰۰۰	۳۶/۷۴	۰/۱۴
۴	۱۵۰	۱۴۰	۲۵	۷۰۰	۱۰۰۰	۸۵/۰۸	۲/۳۱
۵	۵۰	۱۴۰	۴۰	۱۰۰۰	۳۰۰	۹۳/۴۲	۲/۵۲
۶	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰	۹۰/۷۱	۱/۵۶
۷	۵۰	۱۴۰	۲۵	۷۰۰	۳۰۰	۹۱/۷۵	۲/۴۶
۸	۱۵۰	۱۴۰	۴۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۸۹/۴۸	۲/۵
۹	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰	۸۰/۸۶	۱/۴۱
۱۰	۵۰	۱۴۰	۲۵	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۸۵/۰۸	۱/۹۳
۱۱	۱۵۰	۱۴۰	۴۰	۷۰۰	۳۰۰	۹۳/۸۵	۲/۷۳
۱۲	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰	۸۹/۵۲	۱/۳۹
۱۳	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰	۷۸/۸۱	۱/۱۳
۱۴	۵۰	۶۰	۴۰	۷۰۰	۳۰۰	۴۷/۰۳	۰/۸۸
۱۵	۵۰	۱۴۰	۴۰	۷۰۰	۱۰۰۰	۸۷/۸۶	۱/۵۱
۱۶	۱۵۰	۱۴۰	۲۵	۱۰۰۰	۳۰۰	۹۵/۲۴	۲/۲۶
۱۷	۵۰	۶۰	۴۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۳۳/۳۳	۰/۰۱
۱۸	۱۵۰	۶۰	۴۰	۱۰۰۰	۳۰۰	۵۱/۷۹	۰/۲۲
۱۹	۱۵۰	۶۰	۲۵	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲۸/۳۲	۰/۱۶
۲۰	۱۵۰	۶۰	۲۵	۷۰۰	۳۰۰	۴۸/۲۵	۰/۰۱
۲۱	۵۰	۶۰	۲۵	۱۰۰۰	۳۰۰	۴۸/۸۹	۰/۳۲
۲۲	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰	۹۰/۶۷	۲/۰۴
۲۳	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۳۰۰	۸۹/۰۵	۱/۵
۲۴	۱۰۰	۱۰۰	۳۲/۵	۸۵۰	۱۰۰۰	۷۷/۶۲	۱/۰۸

برای بررسی میزان انحلال آهن در فرآیند لیچینگ، میزان استخراج آهن نیز مورد آنالیز قرار گرفت که در جدول زیر ارائه شده است. در جدول فوق مشاهده می‌شود که میزان انحلال آهن بسیار کم بوده و در بیشترین حالت به ۲/۷ درصد رسیده است. لذا به نتایج به دست آمده، پیش‌بینی می‌شود که مشکلی از لحاظ آهن در فرآیند صنعتی ایجاد نشود.

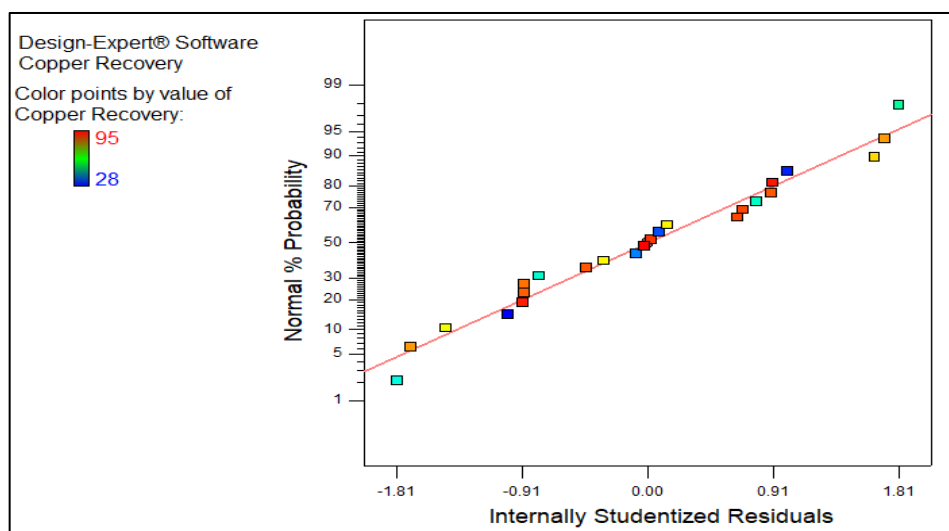
آنالیز واریانس برای تحلیل میزان بازیابی مس در فرآیند در جدول (۴-۱۲) نشان داده شده است که بیانگر این است که مدل پیشنهاد شده معنادار است. تأثیر پارامترهای دیگر هم در فرآیند لیچینگ مس نشان داده شده است که در ادامه مورد تحلیل قرار خواهد گرفت.

جدول ۴-۱۲: جدول آنالیز واریانس میزان بازیابی مس

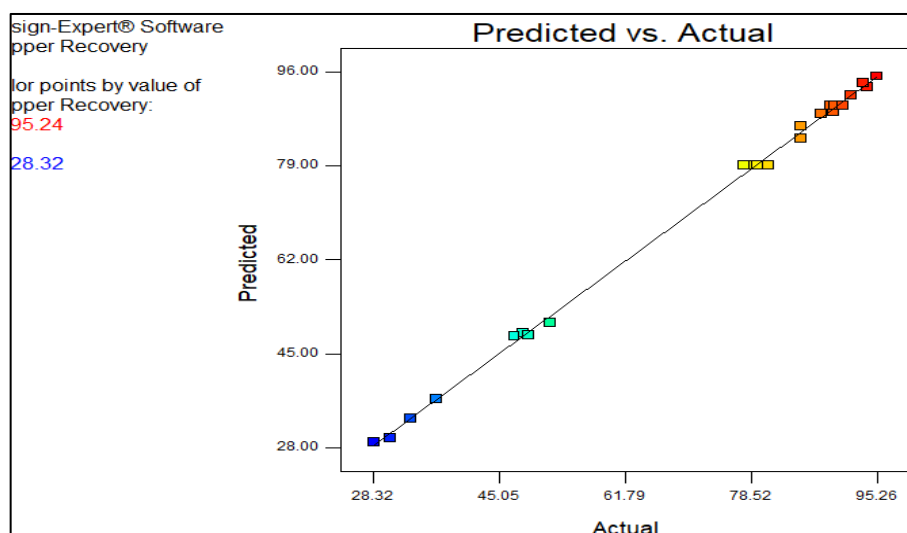
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	۱۰۷۹۷/۲۰	۱۰	۱۰۷۹/۷۲	۷۳۶/۵۳	<۰/۰۰۰۱
A-Time	۷/۴۴	۱	۷/۴۴	۵/۰۷	۰/۰۴۵۷
B-Acid Conc	۹۸۴۷/۰۹	۱	۹۸۴۷/۰۹	۶۷۱۷/۱۴	<۰/۰۰۰۱
C-S/L	۲۶/۰۴	۱	۲۶/۰۴	۱۷/۷۶	۰/۰۰۱۵
E-Particle Size	۵۵۰/۴۹	۱	۵۵۰/۴۹	۳۷۵/۵۱	<۰/۰۰۰۱
AD	۰/۴۵	۱	۰/۴۵	۰/۳۱	۰/۵۸۹۷
BC	۱/۸۸	۱	۱/۸۸	۱/۲۸	۰/۲۸۱۱
BD	۱/۴۷	۱	۱/۴۷	۱/۰۰	۰/۳۳۸۱
BE	۱۰۱/۶۶	۱	۱۰۱/۶۶	۶۹/۳۴	<۰/۰۰۰۱
CE	۱۷/۰۰	۱	۱۷/۰۰	۱۱/۵۹	۰/۰۰۵۹
DE	۹/۶۳	۱	۹/۶۳	۶/۵۷	۰/۰۲۶۴
Curvature	۱۹۵۷/۸۰	۲	۹۷۸/۹۰	۶۶۷/۷۵	<۰/۰۰۰۱
Residual	۱۶/۱۳	۱۱	۱/۴۷		
Lack of Fit	۸/۶۴	۵	۱/۷۳	۱/۳۹	۰/۳۴۷۹
Pure Error	۷/۴۹	۶	۱/۲۵		
Cor Total	۱۲۷۷۱/۱۳	۲۳			

برای بررسی نرمال بودن نتایج، از نمودار نرمال استفاده شد. نمودار نرمال در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است که بیانگر توزیع نرمال نتایج است، زیرا نقاط از خط مستقیم پیروی می‌کنند. نمودار

مقادیر پیش‌بینی شده برای میزان استحصال مس در آزمایش‌های لیچینگ در مقابل مقادیر به‌دست آمده از آزمایش در نیز در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. همچنین مقدار پیش‌بینی شده و مقادیر حاصل از آزمایش انطباق نسبتاً مناسبی با یکدیگر دارند. در این نمودارها، رنگ‌های مختلف بیانگر مقادیر بازیابی مس در آزمایش‌های مختلف است که در مطالعه‌ها انجام شدند.

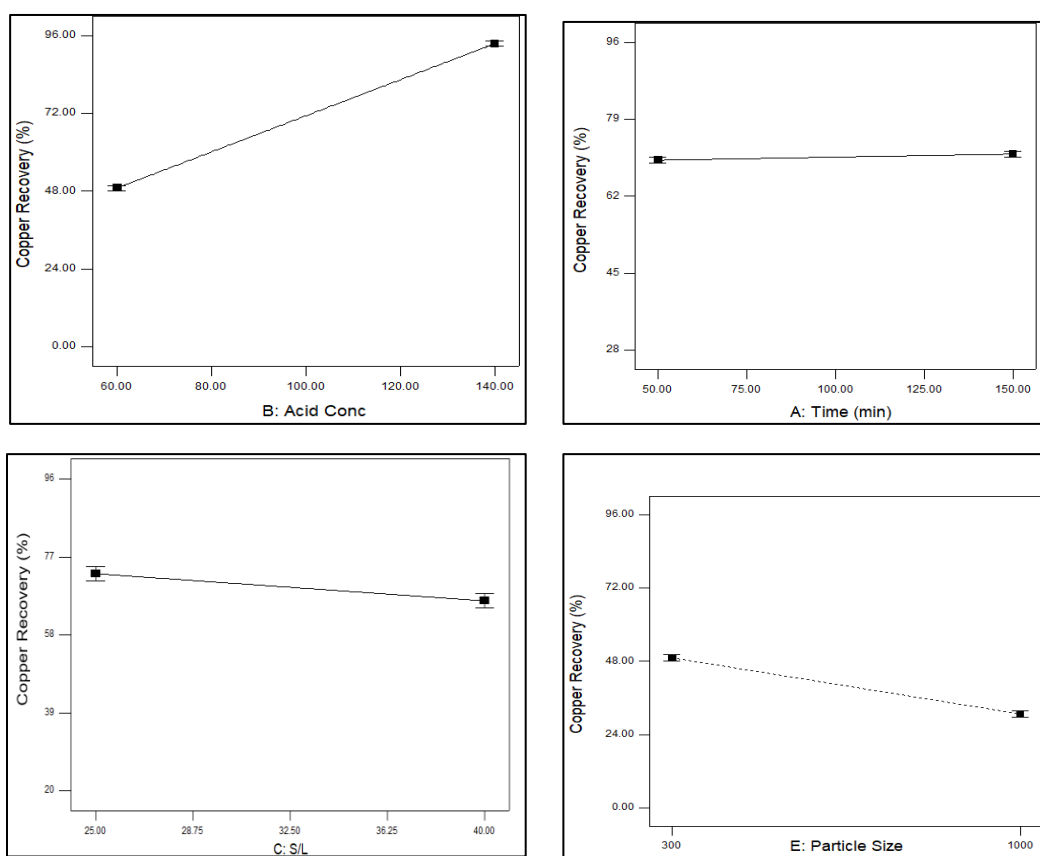


شکل ۴-۱۰: نمودار نرمال برای آزمایش‌های لیچینگ.



شکل ۴-۱۱: نمودار نتایج پیش‌بینی شده و نتایج حاصل از آزمایش.

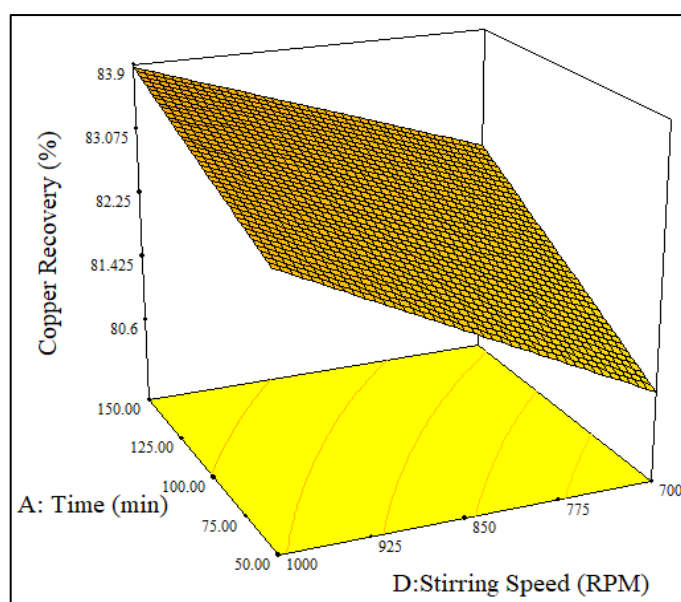
تأثیر متغیرهای مختلف بر میزان بازیابی مس در شرایط مطالعه شده در شکل (۴-۱۲) ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، غلظت اسید، زمان، دانه‌بندی و درصد جامد در مقایسه با سایر پارامترها، تأثیر بیشتری بر بازیابی مس دارند. همچنین به دلیل وجود اندرکنش بین پارامترهای مختلف، تأثیر پارامترها، متفاوت است که باید تحلیل، با در نظر داشتن اندرکنش‌ها انجام گیرد.



شکل ۴-۱۲: تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان بازیابی مس.

با مقایسه با نتایج به‌دست آمده مشخص شد که سایر متغیرهای لیچینگ تأثیر کم‌تری بر بازیابی مس داشتند. برای بررسی دقیق‌تر تأثیر پارامترها، برهم‌کنش آن‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی اندرکنش‌ها، امکان تحلیل بهتر نتایج و کنترل شرایط صنعتی لیچینگ فراهم خواهد شد. تأثیر اندرکنش زمان لیچینگ و سرعت همزنی بر میزان استحصال در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود که افزایش سرعت همزنی تأثیر مثبتی بر میزان استحصال مس داشته است. با افزایش سرعت،

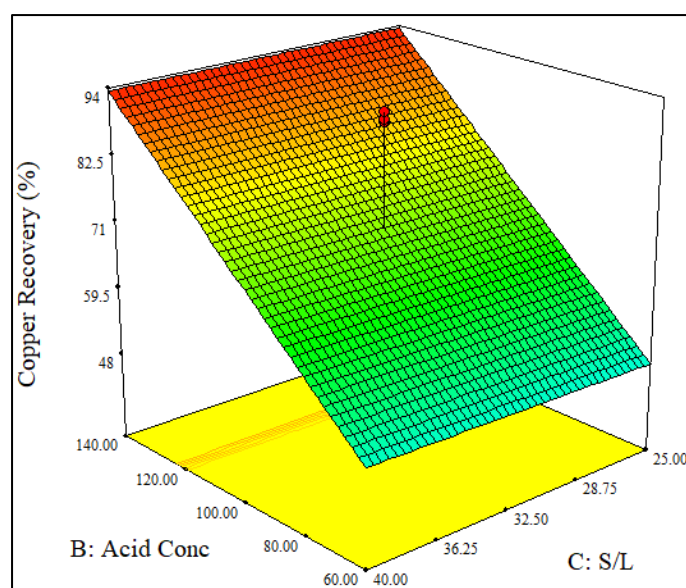
در زمان مشابه، میزان بازیابی مس افزایش یافته است. این امر بیانگر تأثیر پدیده‌های نفوذ در افزایش بازیابی مس در فرآیند لیچینگ است. در رابطه با زمان نیز، افزایش زمان سبب افزایش بازیابی مس شده، و بعد از افزایش زمان بهینه، افزایش زمان تأثیری بر میزان بازیابی مس ندارد. افزایش زمان باعث افزایش میزان برخورد و تماس کانسنگ با عامل انحلال است. در واقع همواره در شروع واکنش به دلیل اینکه میزان بالایی از اسید در معرض جامد قرار می‌گیرد در نتیجه در زمان‌های اولیه سرعت بازیابی بالا بوده و پس از آن سرعت واکنش کاهش می‌یابد. دلیل کاهش بازیابی در درصد جامدهای بالا را می‌توان اینگونه توضیح داد که در درصد جامدهای بالاتر دانسیته پالپ افزایش می‌یابد و اثرگذاری اسید نیز کمتر می‌شود، همچنین در درصد جامدهای بالا انحلال گانگ افزایش یافته و منجر به کاهش بازیابی می‌شود.



شکل ۴-۱۳: تأثیر زمان و سرعت همزنی بر میزان بازیابی مس.

شکل (۴-۱۴) تأثیر غلظت اسید و درصد جامد بر میزان بازیابی مس در فرآیند لیچینگ را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشخص است که افزایش غلظت اسید تأثیر مثبتی بر افزایش بازیابی و راندمان لیچینگ داشته است. از طرف دیگر، تأثیر درصد جامد در مقایسه با غلظت اسید بسیار کمتر است. با

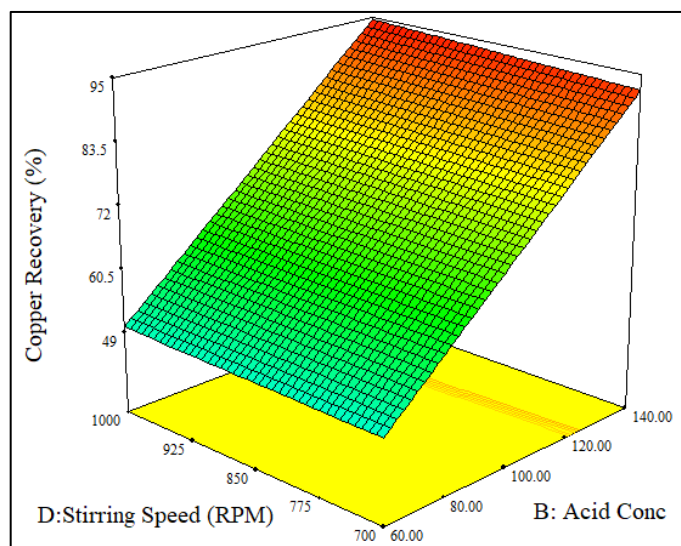
افزایش غلظت اسید، میزان بازیابی به بیش از ۹۴ درصد رسیده است. باید دقت نمود که افزایش غلظت اسید و کاهش درصد جامد، سبب افزایش هزینه فرآیند خواهند شد، لذا ضروری است که مقدار بهینه این پارامترها تعیین شود. با افزایش غلظت اسید در یک مقدار معینی از ماده مورد آزمایش، مقدار اسید بیشتری در مجاورت با یون‌های فلزی قرار می‌گیرند که خود این امر باعث افزایش بازیابی می‌شود. بایستی توجه شود که از نقطه بهینه برای عملیات لیچینگ استفاده شود، زیرا در غلظت‌های اسید کم تمام نمونه (ماده اولیه) نمی‌تواند با اسید واکنش دهد در نتیجه بازیابی کاهش یافته و مس موجود وارد فاز محلول نمی‌شود. از طرفی غلظت اسید بیشتر از حالت بهینه باشد باعث افزایش ویسکوزیته محیط شده و در نتیجه بازیابی کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۴-۱۴: برهم‌کنش غلظت اسید و نسبت جامد به مایع بر میزان بازیابی مس.

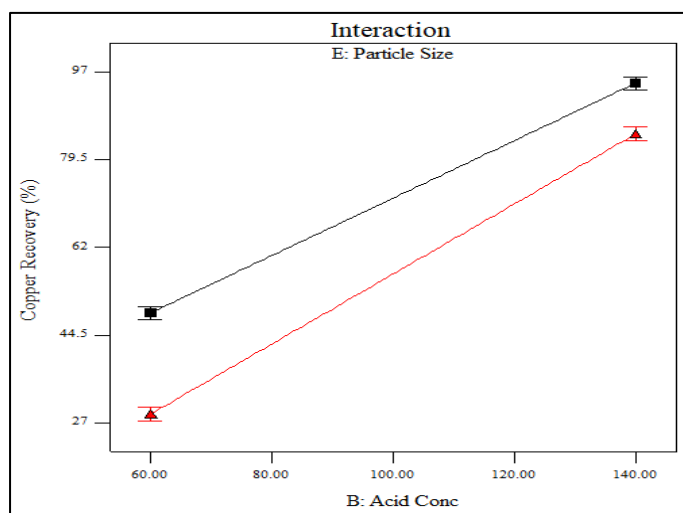
تأثیر هم‌زمان سرعت هم‌زنی و غلظت اسید به صورت سه بعدی شکل (۴-۱۵) ارائه شده است. با توجه به نتایج مشخص است که افزایش غلظت اسید بیشترین تأثیر را بر بازیابی مس داشته و با افزایش غلظت اسید، میزان استحصال مس افزایش یافته است و به عبارت دیگر بیش‌ترین مقدار بازیابی مس در بالاترین غلظت اسید حاصل شده است. با توجه به نتایج می‌توان اظهار داشت که غلظت اسید، موثرترین

پارامتر بر افزایش بازیابی مس است. تأثیر سرعت همزنی بر میزان بازیابی مس کمتر بوده و تأثیر این پارامتر تحت تأثیر غلظت اسید است.



شکل ۴-۱۵: نمودار سه بعدی تأثیر غلظت اسید و سرعت همزنی بر میزان بازیابی مس.

اندرکنش غلظت اسید و ابعاد ذرات و تأثیر آن‌ها بر بازیابی مس در شکل (۴-۱۶) ارائه شده است. همانطور که مشخص است، با افزایش غلظت اسید، برای هر دو دانه‌بندی (خط قرمز دانه‌بندی ۱۰۰۰ میکرون، و خط مشکی دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون)، میزان بازیابی افزایش یافته است. با توجه به اهمیت دانه‌بندی، باید میزان بهینه این پارامتر تعیین شود که در آزمایش‌های بهینه‌سازی مدنظر قرار گرفت. با توجه به شکل هرچه دانه‌بندی بزرگ‌تر می‌شود بازیابی کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند به دلیل نفوذ کمتر عامل انحلال در ذرات درشت‌تر، کاهش درجه آزادی و همچنین افزایش ابعاد ذرات موجب افزایش مقاومت در برابر انتقال جرم می‌گردد که باعث کاهش بازیابی می‌شود.



شکل ۴-۱۶: نمودار تأثیر متقابل غلظت اسید و دانه‌بندی بر میزان بازیابی (خط قرمز دانه‌بندی ۱۰۰۰ میکرون و خط مشکی، دانه‌بندی ۳۰۰ میکرون).

با توجه به نتایج به‌دست آمده، یک مدل پیش‌بینی‌کننده برای پیش‌بینی بازیابی مس در عملیات لیچینگ توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد که به‌صورت زیر است. این معادله بر مبنای مقادیر کد شده است. با استفاده از معادله زیر می‌توان مقادیر بازیابی مس را پیش‌بینی نمود.

$$\text{Copper Recovery} = +65.41 + 0.68 \times A + 24.81 \times B + 1.28 \times C - 5.87 \times E - 0.17 \times A \times D - 0.34 \times B \times C + 0.30 \times B \times D + 2.52 \times B \times E + 1.03 \times C \times E - 0.78 \times D \times E$$

در ادامه با توجه به اینکه میزان انحلال آهن ناچیز بود، نیازی به تحلیل آن وجود ندارد، با این حال آنالیز واریانس برای تحلیل بازیابی آهن در جدول (۴-۱۳) نشان داده شده است. که بیانگر این است که مدل پیشنهاد شده معنادار است. همچنین این جدول نشان می‌دهد که مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر پاسخ بازیابی، مقدار اسید است. البته دانه‌بندی نیز به مقدار ناچیز بر بازیابی آهن تأثیر دارد.

جدول ۴-۱۳: آنالیز واریانس بازیابی آهن

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	۵/۳۸	۷	۰/۷۷	۳۹/۴۴	<۰/۰۰۰۱
B-Acid Conc	۴/۸۲	۱	۴/۸۲	۲۴۷/۳۴	<۰/۰۰۰۱
E-Particle Size	۰/۱۴	۱	۰/۱۴	۷/۱۳	۰/۰۱۸۳
AB	۰/۰۷	۱	۰/۰۷	۳/۴۹	۰/۰۸۲۹
AD	۰/۰۳	۱	۰/۰۳	۱/۵۷	۰/۲۳۰۵
AE	۰/۲۰	۱	۰/۲۰	۱۰/۳۰	۰/۰۰۶۳
CD	۰/۰۴	۱	۰/۰۴	۲/۱۹	۰/۱۶۱۵
CE	۰/۱۰	۱	۰/۱۰	۴/۸۸	۰/۰۴۴۲
Curvature	۰/۴۶	۲	۰/۲۳	۱۱/۷۸	۰/۰۰۱۰
Residual	۰/۲۷	۱۴	۰/۰۲		
Lack of Fit	۰/۰۶	۸	۰/۰۱	۰/۲۳	۰/۹۶۹۷
Pure Error	۰/۲۱	۶	۰/۰۳		
Cor Total	۶/۱۲	۲۳			

۴-۶-۵- بهینه‌سازی بازیابی لیچینگ مس

در آزمایش‌های لیچینگ انجام شده، هدف افزایش بازیابی مس در شرایط اقتصادی و مینیمم کردن بازیابی آهن بود. در ادامه مطالعه‌ها، با بررسی و تحلیل نتایج به‌دست آمده و با در نظر گرفتن مقادیر پارامترهای مؤثر با استفاده از نرم‌افزار بهینه‌سازی انجام گرفت. شرایط آزمایش بهینه توسط نرم‌افزار پیشنهاد داده شد. این شرایط در جدول (۴-۱۴) ارائه شده است. برای تشخیص اعتبار و بررسی دقت نتایج بهینه پیشنهاد شده توسط مدل، دو آزمایش دیگر انجام شد و شرایط این آزمایش‌ها مشابه شرایط پیشنهاد شده توسط مدل در نظر گرفته شد. یک آزمایش دیگر نیز با توجه به شرایط مطالعه‌ها انجام گرفت. با توجه به این نتایج که در جدول مشاهده می‌شود، بین داده‌های پیش‌بینی شده و داده‌های حاصل از آزمایش انطباق مناسبی برقرار است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که بازیابی مس با استفاده از معادله پیشنهاد شده به‌خوبی قابل پیش‌بینی است و شرایط بهینه به‌دست آمده برای لیچینگ قابل انطباق است.

در مجموع با جمع‌بندی نتایج و با در نظر داشتن شرایط اقتصادی، استفاده از ۱۰۵ تا ۱۲۰ کیلوگرم اسید برای حصول اطمینان از دستیابی به بازیابی همواره بالای ۸۵ درصد، پیشنهاد می‌شود. البته امکان دستیابی به بازیابی بیش از ۹۰ درصد نیز فراهم خواهد بود، اما این امر نیاز به استفاده از مقدار اسید حدود ۱۴۰ کیلوگرم بر تن دارد که به نظر نمی‌رسد که اقتصادی باشد.

جدول ۴-۱۴: مقادیر بهینه پارامترها برای آزمایش نهایی

Test No.	Test Type	A:Time min	B:Acid Conc kg/t	C:Solid percent	D:Stirring Speed RPM	E:Particale Size Micron	Cu Recovery %
۱	Software	۱۴۷/۳۸	۱۲۰	۳۰/۱۶	۱۰۰۰	۳۰۰	۸۶/۷
۲	Run	۱۵۰/۰۰	۱۲۰	۳۰	۱۰۰۰	۳۰۰	۸۶/۹۴
۳	Software	۱۴۹/۲	۱۳۰	۳۹/۳۱	۱۰۰۰	۳۰۰	۹۰/۵
۴	Run	۱۵۰	۱۳۰	۴۰	۱۰۰۰	۳۰۰	۸۹/۷۳
۵	Run	۱۵۰	۱۱۰	۴۰	۱۰۰۰	۳۰۰	۸۳/۶۳

۴-۶-۶- تجزیه و تحلیل نتایج لیچینگ

در بخش لیچینگ آزمایش‌های مختلفی برای شناسایی شرایط بهینه لیچینگ انجام شد. نتایج نشان داد که در صورتی که بازیابی بیش از ۸۵ درصد مدنظر باشد، باید غلظت اسید ۱۲۰ کیلوگرم بر تن و زمان ۱۵۰ دقیقه را مورد استفاده قرار داد. برای بازیابی حدود ۸۳/۶ درصد نیز غلظت اسید ۱۱۰ کیلوگرم بر تن خوراک ورودی کفایت می‌کند. شایان ذکر است که بخشی از این اسید مصرفی مجدداً به داخل سیکل فرآیند بعد از عملیات سمنتاسیون باز خواهد گشت. در صورتی که بخواهیم درصد جامد پالپ را افزایش دهیم (که سبب کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری خواهد شد)، باید مصرف اسید را افزایش داد که این امر سبب افزایش هزینه‌های عملیاتی خواهد شد. سرعت همزنی بهینه برای افزایش بازیابی در فرآیند لیچینگ ۱۰۰۰ دور در دقیقه و ابعاد مناسب ذرات نیز ۳۰۰ میکرون تعیین شد.

۴-۶-۷- تست سینتیک لیچینگ

برای بیان سینتیک لیچینگ مس از معادلات واکنش‌های غیرهمگن سیال-جامد استفاده می‌شود. نظر به اینکه از میان مدل‌های ارائه شده برای واکنش‌های سیال-جامد، مدل هسته انقباضی (هسته کوچک شونده) در بیشتر موارد نشان‌دهنده وضعیت حقیقی فرآیند لیچینگ است. در مطالعات مربوط به تجزیه و تحلیل سینتیک فرآیند لیچینگ، برای توصیف واکنش ناهمگن غیرکاتالیزوری به‌طور کلی از مدل هسته انقباضی استفاده می‌شود [۶۲]. این واکنش در سطح بیرونی ذرات جامد رخ می‌دهد، زیرا متخلخل نیست. ماده جامد توسط یک فیلم مایع احاطه شده است که انتقال جرم بین فازها را فراهم می‌کند. با پیشرفت واکنش، هسته بی اثر مواد واکنش‌دهنده جامد به سمت مرکز ماده جامد کوچک می‌شود. یک فیلم لایه ای متخلخل در اطراف هسته بی اثر شکل می‌گیرد. فرض بر این است که شعاع بیرونی اولیه ماده جامد در طول واکنش تغییر نمی‌کند [۶۳]. این مدل بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شد. در این مدل لایه نازکی از سیال (محلول عامل لیچینگ)، واکنشگر جامد (ذرات کانه) را به شکل کره و غیرمتخلخل فرض می‌شود، احاطه می‌کند و انتقال جرم بین جامد و سطح عمده‌ای از فیلم سیال 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 در اطراف هسته غیرواکنشی، تشکیل می‌شود. بنابراین با پیشرفت واکنش، در هر لحظه یک هسته مرکزی تشکیل شده از مواد ترکیب نشده (غیرواکنشی) در ذره (جسم) جامد وجود خواهد داشت، که با افزایش ضخامت لایه تولیدی، کوچک می‌شود [۶۴]. بر اساس مدل هسته انقباضی، فرآیند انحلال مس مطابق یکی از رابطه‌های (۹-۱) تا (۱۱-۱) توصیف می‌شود.

در معادله‌های (۹-۱) تا (۱۱-۱)، k و t به ترتیب نمایانگر جزء واکنش داده با عامل لیچینگ در زمان معین، ثابت سرعت واکنش (min^{-1}) و زمان (min) هستند.

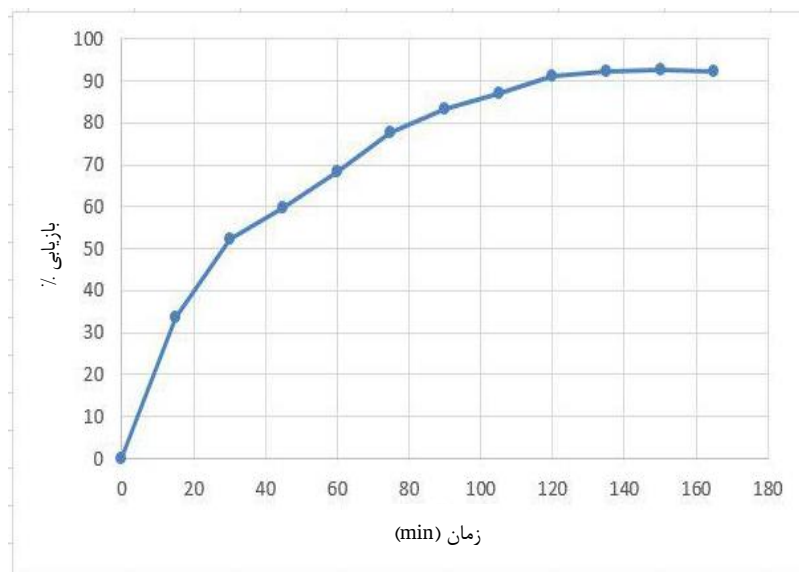
اگر نمودار بر حسب مقادیر محاسبه شده (یعنی معادلات (۶-۱) تا (۹-۱)) بر حسب زمان رسم شود و بر داده‌ها معادله خطی برازش شود، آن مدلی که بیشترین ضریب همبستگی را داشته باشد،

نشان‌دهنده این است که آن مدل کنترل‌کننده واکنش است. همچنین شیب خط بیانگر میزان سرعت واکنش است (ثابت سینتیک).

در شرایط بهینه لیچینگ تست سینتیک صورت گرفت. بدین منظور در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه‌ای نمونه برداشته شد و مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج تست سینتیکی در جدول (۴-۱۵) آورده شده است. شکل (۴-۱۷) منحنی تست سینتیک، شکل (۴-۱۸) نمایی از انجام تست سینتیک لیچینگ بر حسب زمان و شکل‌های (۴-۱۹) تا (۴-۲۱) نتایج حاصل از برازش مدل‌ها بر داده‌های آزمایشگاهی ارائه شده است.

جدول ۴-۱۵: نتایج مربوط به تست سینتیک لیچینگ

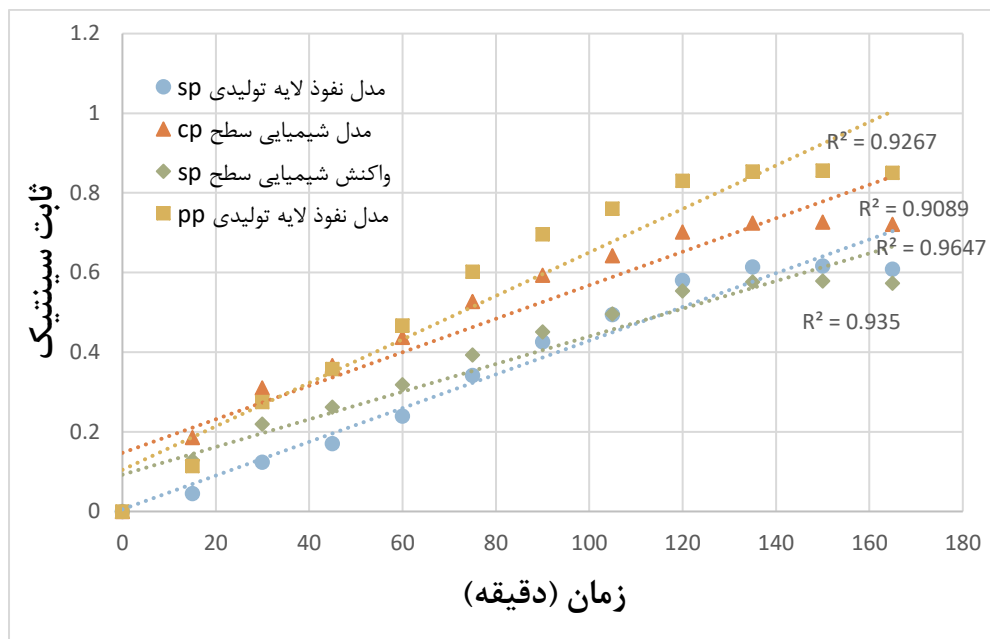
زمان (دقیقه)	بازیابی (درصد)
۰	۰
۱۵	۳۳/۷
۳۰	۵۲/۴
۴۵	۵۹/۸
۶۰	۶۸/۳
۷۵	۷۷/۶
۹۰	۸۳/۴
۱۰۵	۸۷/۲
۱۲۰	۹۱/۱
۱۳۵	۹۲/۴
۱۵۰	۹۲/۵
۱۶۵	۹۲/۲



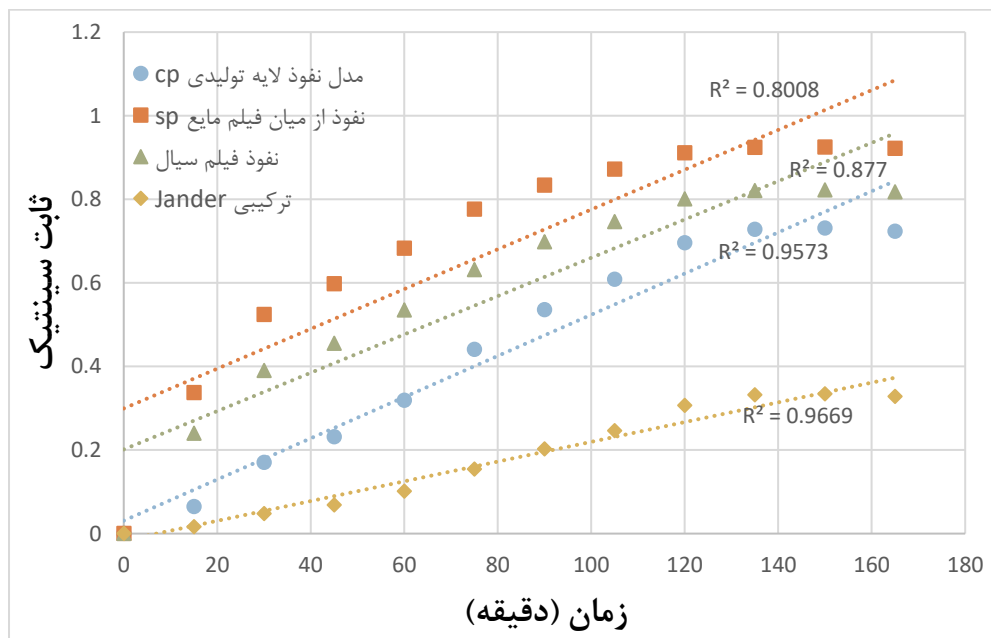
شکل ۴-۱۷: منحنی آزمایش سینتیکی لیچینگ.



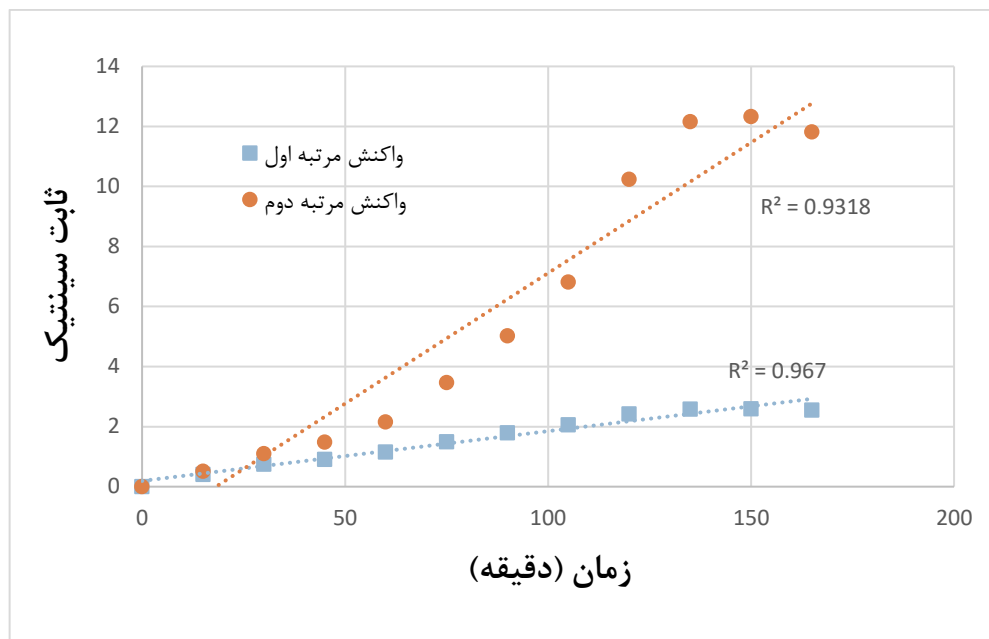
شکل ۴-۱۸: نمایی از انجام آزمایش سینتیکی لیچینگ.



شکل ۴-۱۹: نمودار حاصل از برازش مدل‌های نفوذ لایه تولیدی SP، واکنش شیمیایی سطح CP، واکنش شیمیایی سطح SP و نفوذ مایع (فیلم نازک) PP بر داده‌های آزمایشگاهی.



شکل ۴-۲۰: نمودار حاصل از برازش مدل‌های نفوذ لایه تولیدی CP، نفوذ از میان فیلم مایع SP، نفوذ فیلم سیال و ترکیبی Jander.



شکل ۴-۲۱: نمودار حاصل از برازش مدل‌های واکنش مرتبه اول و واکنش مرتبه دوم

همانطور که مشاهده می‌شود، بالاترین مقادیر ضریب همبستگی مربوط به مدل نفوذ لایه تولیدی sp است. از طرفی مشاهده می‌شود که مقادیر ضریب همبستگی بین این دو مدل به هم نزدیک بوده و تشخیص مدل تعیین‌کننده نرخ لیچینگ مشکل است که این به دلیل اختلاف کم بین این دو مدل است. همچنین با توجه به ضریب همبستگی بالای مدل نفوذ نشان دهنده تأثیر سرعت همزنی بر فرآیند می‌باشد. بررسی‌های انجام شده بر روی مدل‌های مرتبه اول، دوم و ترکیبی $jander$ با توجه به میزان ضریب همبستگی مدل‌ها نشان می‌دهد که واکنش از نوع مرتبه اول می‌باشد.

در جدول (۴-۱۶) ضرایب رگرسیون برای مدل‌های سینتیکی واکنش‌های همگن و ناهمگن محاسبه شده است.

جدول ۴-۱۶: معادلات و ضرایب رگرسیون برای مدل‌های سینتیکی واکنش همگن و ناهمگن

مدل سینتیکی واکنش همگن یا ناهمگن	معادلات	R^2
نفوذ از میان لایه محصول (sp^1)	$1 - 3(1-x)^{(2/3)} + 2(1-x)$	0/9647
نفوذ از میان لایه محصول (pp^2)	X^2	0/9267
نفوذ از میان لایه محصول (cp^3)	$X + (1-x)\ln(1-x)$	0/9573
نفوذ از میان فیلم مایع (sp)	x	0/8008
واکنش شیمیایی سطح (cp)	$1 - (1-x)^{(1/2)}$	0/9089
واکنش شیمیایی سطح (sp)	$1 - (1-x)^{(1/3)}$	0/935
نفوذ فیلم (لایه نازک) سیال	$1 - (1-x)^{(2/3)}$	0/877
واکنش مرتبه اول	$-\ln(1-x)$	0/967
واکنش مرتبه دوم	$X(1-x)^{-1}$	0/9318
مدل سینتیکی ترکیبی Jander	$[1 - (1-x)^{(1/3)}]^2$	0/9669

۴-۷-آزمایش‌های سمنتاسیون

۴-۷-۱- بررسی سمنتاسیون مس و عوامل مؤثر بر بازیابی

برای ارزیابی عملیاتی سمنتاسیون، معمولاً بازیابی سمنتاسیون، مصرف آهن و سینتیک فرآیند مورد بررسی قرار می‌گیرد. سینتیک سمنتاسیون بر زمان ماند و در نتیجه بر حجم راکتور و بر هزینه‌های سرمایه‌گذاری تأثیر می‌گذارد. از سوی دیگر افزایش زمان ماند باعث اکسایش آهن و تماس بیشتر آهن با اسید موجود در محلول شده، و باعث افزایش مصرف آهن و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. مطالعه‌های انجام شده نشان داده است که معمولاً مکانیسم اصلی سینتیک و کنترل سرعت سمنتاسیون

³ Cylinder particle

¹ Spherical particle

² Plate-like particle

مس، انتقال به سطح و نفوذ از فیلم مرزی تشکیل شده بر سطح آهن است تا بر سرعت سمنتاسیون تأثیرگذار است. در مراجع بیان شده است که سینتیک سمنتاسیون واکنش از مرتبه اول است.

۴-۷-۲- انجام آزمایش‌های سمنتاسیون

برای انجام آزمایش‌های سمنتاسیون، در ابتدا یک آزمایش لیچینگ در شرایط غلظت بالای اسید (۲۰۰ کیلوگرم بر تن) و زمان طولانی (۲۱۰ دقیقه) و درصد جامد ۵۵ درصد انجام شد که محلول مادر با غلظت مناسب برای آزمایش‌های سمنتاسیون تولید شود. ترکیب محلول به دست آمده از این آزمایش به شرح جدول (۴-۱۶) می‌باشد.

جدول ۴-۱۷: ترکیب شیمیایی محلول باردار برای آزمایش‌های سمنتاسیون

عنصر	Cu	Fe	pH
غلظت (g/L)	۷/۳	۰/۴۱	۰/۹

در صنعت برای سمنتاسیون مس به علت مسائل اقتصادی از آهن قراضه استفاده می‌شود، اما برای آزمایش‌های سمنتاسیون می‌بایست از قطعات آهنی با سطح مشخص استفاده کرد، زیرا سطح در دسترس آهن یکی از عواملی است که بر سینتیک سمنتاسیون تأثیر دارد. در مطالعه‌های انجام گرفته از صفحات آهنی به ابعاد ۳×۲ سانتی‌متر با مساحت تقریبی ۶ سانتی‌متر مربع استفاده شده است.

برای استحصال مس به روش سمنتاسیون در صنعت سه روش لاندري^۱، مخروط کنه‌کات^۲ و روش همزنی مرسوم است. در روش لاندري، محفظه و آهن ثابت بوده و سیال حرکت خیلی آرامی در پیرامون آن دارد. در روش دوم آهن ثابت بوده و سیال در حرکت است. در روش سوم توده آهنی و سیال هر دو در اثر گردش سیال در حرکت می‌باشد.

^۲ Kennecott Cone

^۱ Laundry method

۴-۷-۳- طراحی آزمایش‌های سمنتاسیون

همانطور که ذکر شد، معیار سنجش کارایی سمنتاسیون، معمولاً بازیابی مس، مصرف آهن و سینتیک واکنش است. سینتیک سمنتاسیون بر حجم راکتور تأثیر داشته و لذا بر هزینه سرمایه‌گذاری مؤثر است. سینتیک بالا باعث کاهش حجم راکتور در نتیجه باعث کاهش حجم سرمایه‌گذاری اولیه می‌گردد. باید توجه داشت که یکی از علل مصرف آهن اضافی (بیشتر از مقدار استکیومتری) انحلال آهن توسط اسید می‌باشد که رابطه مستقیم با زمان ماند در راکتور دارد، بنابراین افزایش سینتیک باعث کاهش زمان ماند، در نتیجه کاهش مصرف آهن و در نتیجه باعث کاهش هزینه عملیاتی خواهد شد. سینتیک در یک راکتور ناپیوسته از رابطه زیر محاسبه می‌شود. در این فرمول C_0 غلظت مس اولیه، C_t غلظت مس بعد از طی زمان معین و t زمان می‌باشد.

$$K = \frac{-\ln \frac{C_t}{C_0}}{t} \quad (4-4)$$

در آزمایش‌های سمنتاسیون، عوامل زمان واکنش، pH، سرعت همزنی و غلظت مس به عنوان پارامترهای مؤثر بر فرآیند سمنتاسیون انتخاب شدند. برای انجام آزمایش‌ها نیز از روش فاکتوریل در طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. در این آزمایش‌ها سینتیک و بازیابی عملیات سمنتاسیون به عنوان پاسخ فرآیند در نظر گرفته شد. سطوح انتخاب‌شده برای فاکتورها در جدول (۴-۱۷) ارائه شده است. مقادیر سطوح با توجه به مرور مطالعه‌های قبلی و تجارب موجود تعیین شدند.

جدول ۴-۱۸: سطوح در نظر گرفته شده برای آزمایش‌های سمنتاسیون

سطح		واحد	فاکتور کنترل
سطح بالا	سطح پایین		
۲۰	۱۰	دقیقه	زمان
۷	۳	g/L	غلظت مس
۲	۱	-	pH
۵۰۰	۲۰۰	RPM	سرعت همزنی

همچنین در آزمایش‌ها نیز ۴ نقطه مرکزی در نظر گرفته شد. با استفاده از طراحی فاکتوریل در نرم‌افزار، ۱۲ آزمایش پیشنهاد شد که این آزمایش‌ها انجام شده و میزان سینتیک و بازیابی وارد نرم‌افزار شد که در جدول (۴-۱۸) ارائه شده است.

جدول ۴-۱۹: طراحی آزمایش‌های سمنتاسیون

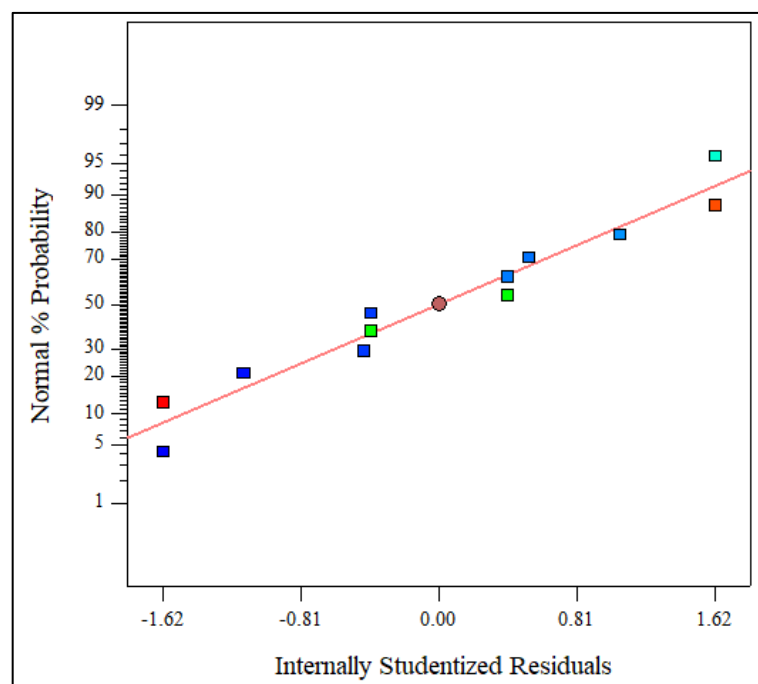
Run	A:Time min	B:Copper Conc g/L	C:pH	D:Aditating RPM	Cu Recovery %	Kinetics S ¹ -1
۱	۱۰	۳	۲	۵۰۰	۸۳/۰۱	۰/۱۸
۲	۲۰	۳	۱	۵۰۰	۴۷/۶۷	۰/۰۳
۳	۲۰	۷	۲	۵۰۰	۵۹/۰۰	۰/۰۴
۴	۱۵	۵	۱/۵	۳۵۰	۴۸/۲۰	۰/۰۴
۵	۱۵	۵	۱/۵	۳۵۰	۵۲/۰۰	۰/۰۵
۶	۱۰	۷	۲	۲۰۰	۴۹/۵۶	۰/۰۷
۷	۱۰	۷	۱	۵۰۰	۸۵/۸۶	۰/۲۰
۸	۱۵	۵	۱/۵	۳۵۰	۵۳/۲۰	۰/۰۵
۹	۲۰	۳	۲	۲۰۰	۶۷/۰۰	۰/۰۶
۱۰	۲۰	۷	۱	۲۰۰	۵۲/۲۹	۰/۰۴
۱۱	۱۰	۳	۱	۲۰۰	۶۶/۶۷	۰/۱۱
۱۲	۱۵	۵	۱/۵	۳۵۰	۴۹/۸۰	۰/۰۵

آنالیز واریانس برای بازیابی مس در آزمایش‌ها نیز در جدول (۴-۱۹) نشان داده شده است که بیانگر این است که مدل پیشنهاد شده معنادار است. همچنین این جدول نشان می‌دهد که هر سه پارامتر زمان، غلظت مس و سرعت همزنی بر بازیابی مس تأثیر دارند.

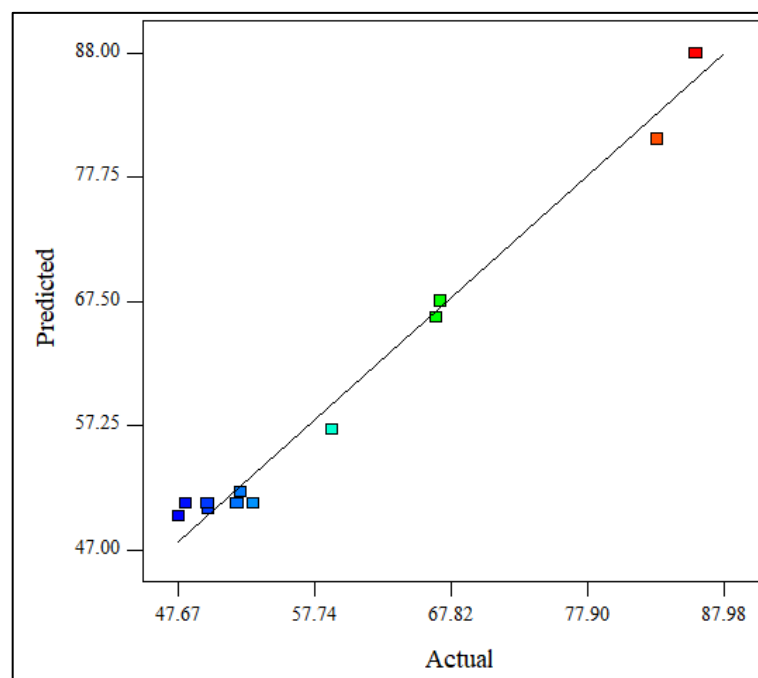
جدول ۴-۲۰: آنالیز واریانس بازیابی مس

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	۱۴۶۴/۷۵	۵	۲۹۲/۹۵	۴۳/۰۶	۰/۰۰۰۴
A-Time	۴۴۱/۴۷	۱	۴۴۱/۴۷	۶۴/۸۹	۰/۰۰۰۵
B-Copper Conc	۳۷/۵۶	۱	۳۷/۵۶	۵/۵۲	۰/۰۶۵۶
D-Agitating	۱۹۷/۱۵	۱	۱۹۷/۱۵	۲۸/۹۸	۰/۰۰۳۰
AC	۲۶۱/۲۲	۱	۲۶۱/۲۲	۳۸/۳۹	۰/۰۰۱۶
AD	۵۲۷/۳۵	۱	۵۲۷/۳۵	۷۷/۵۱	۰/۰۰۰۳
Curvature	۴۵۸/۷۹	۱	۴۵۸/۷۹	۶۷/۴۳	۰/۰۰۰۴
Residual	۳۴/۰۲	۵	۶/۸۰		
Lack of Fit	۱۹/۰۶	۲	۹/۵۳	۱/۹۱	۰/۲۹۱۶
Pure Error	۱۴/۹۶	۳	۴/۹۹		
Cor Total	۱۹۵۷/۵۶	۱۱			

در آزمایش‌های سم‌تاسیون، نمودار نرمال در شکل (۴-۲۰) و نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده و مقادیر حاصل از آزمایش مقادیر در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. شکل (۴-۲۰) بیانگر توزیع نرمال نتایج است، و مقادیر پیش‌بینی‌شده برای میزان استحصال مس در آزمایش‌های سم‌تاسیون در مقابل مقادیر به‌دست‌آمده از آزمایش نیز انطباق نسبتاً مناسبی با یکدیگر دارند.

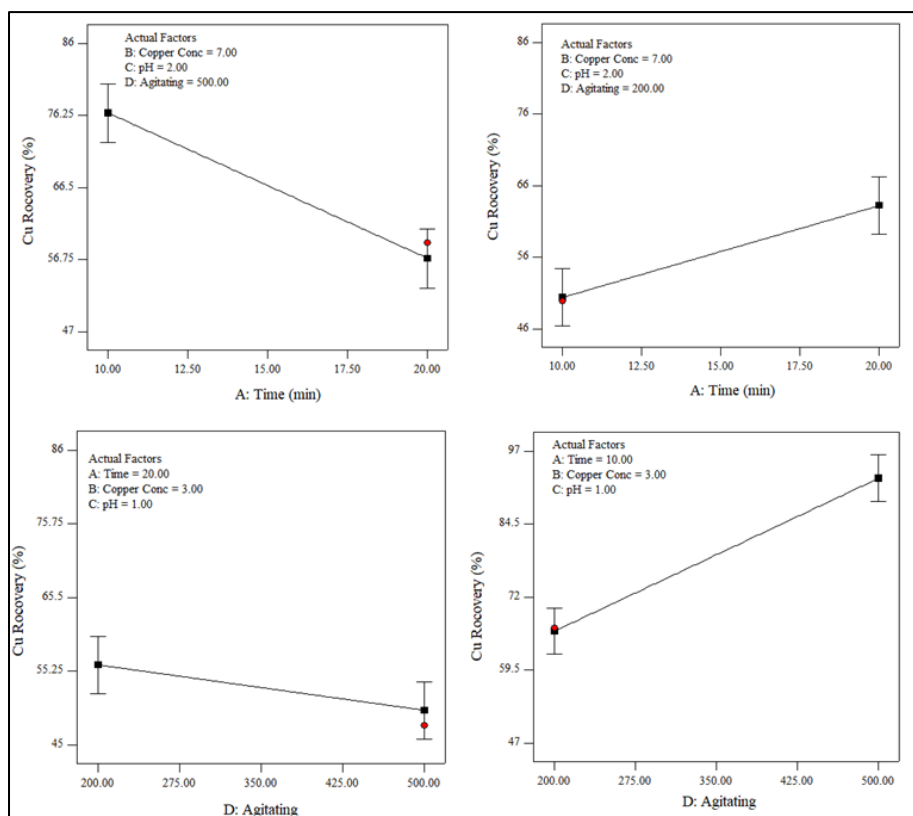


شکل ۴-۲۲: نمودار نرمال برای آزمایش‌های سم‌تاسیون.



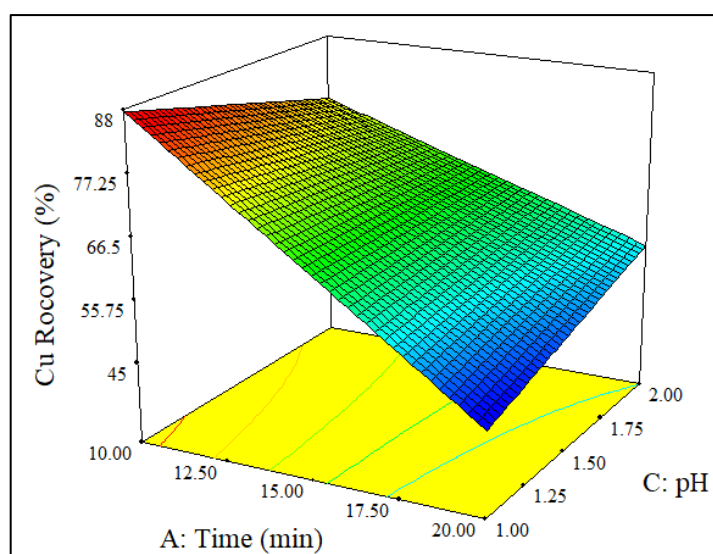
شکل ۴-۲۳: نمودار نتایج پیش‌بینی شده و نتایج حاصل از آزمایش برای آزمایش‌های سم‌تاسیون.

برای بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر سمنتاسیون و بازیابی مس، این عوامل مورد بررسی قرار گرفتند که اثرات آن‌ها در شکل زیر ارائه شده است. با توجه به نتایج که در شکل (۴-۲۲) مشاهده می‌شود، در سرعت‌های پایین همزنی، میزان بازیابی مس با افزایش زمان افزایش می‌یابد، در سرعت‌های بالای همزنی نیز با افزایش زمان، میزان بازیابی کاهش می‌یابد. در رابطه با سرعت همزنی، در زمان‌های کم، با افزایش سرعت همزنی، میزان بازیابی افزایش می‌یابد اما در زمان‌های طولانی، با افزایش سرعت، میزان بازیابی کاهش می‌یابد که ناشی از کم بودن سطح در دسترس آهن است و همچنین با افزایش زمان، ممکن است مجدداً بخشی از مس وارد فاز محلول شود. البته باید توجه داشت که پارامترهای سمنتاسیون با هم اندرکنش داشته و به علاوه سطح آهن در دسترس در این زمینه تعیین‌کننده است. لذا تحلیل‌ها باید با توجه به این پارامتر انجام گیرد. در ادامه اندرکنش پارامترها و تأثیر آن‌ها در سینتیک فرآیند بررسی شد.



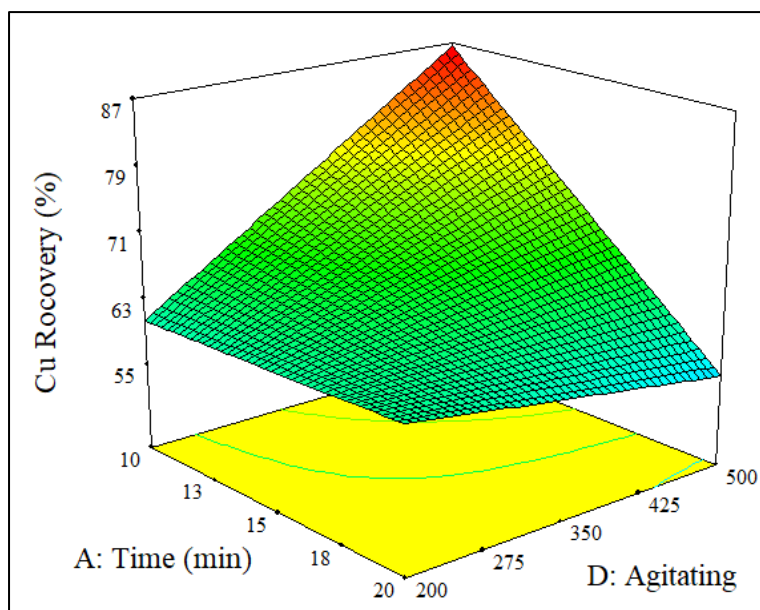
شکل ۴-۲۴: تأثیر پارامترهای مختلف بر بازیابی سمنتاسیون مس.

تأثیر اندرکنش زمان و pH در شکل (۴-۲۳) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان، میزان بازیابی سمنتاسیون افزایش یافته است. بیشترین مقدار بازیابی نیز در کمترین مقدار pH و بیشترین مقدار سرعت همزنی حاصل شده است که در شکل قابل مشاهده است. دلیل افزایش بازیابی در pH های پایین، غلظت یون H^+ بالا بوده و به عنوان رقیبی برای کاتیون مس محسوب می‌شود. با در نظر گرفتن این امر که همواره میزان کافی از آهن برای احیای هیدروژن و مس موجود است و مس تمایل بیشتری به احیا شدن دارد. همچنین افزایش pH از یک حد معین ممکن است منجر به کاهش عیار و بازیابی شود زیرا هنگامی که pH محلول از یک حد معینی افزایش یابد، رسوب هیدروکسید مس تولید می‌شود و منجر به کاهش بازیابی می‌شود. محلول‌های مس به شدت اسیدی از هیدرولیز آهن و هیدروکسید آهن جلوگیری می‌کنند. رسوب هیدروکسید آهن ممکن است عیار رسوب مس را کاهش دهد. با افزایش زمان میزان بازیابی مس افزایش پیدا می‌کند تا یک زمان معین این افزایش اتفاق می‌افتد و پس از واکنش رو به کاهش می‌باشد، می‌توان اینگونه توضیح داد که در یک بازه زمانی معین واکنش سمنتاسیون کامل شده است و پس از آن میزان ناخالصی‌های بیشتری حل شده و همچنین مس رسوب شده مجدداً وارد فاز محلول می‌شود.



شکل ۴-۲۵: تأثیر اندرکنش زمان و pH بر بازیابی سمنتاسیون.

شکل (۴-۲۴) نیز تأثیر اندرکنش زمان و سرعت همزنی بر میزان بازیابی سمنتاسیون را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که میزان بازیابی با تغییرات سرعت همزنی و زمان ارتباط داشته و با افزایش سرعت همزنی در مقادیر کم زمان، بیشترین مقدار بازیابی حاصل شده است. افزایش سرعت همزنی موجب افزایش بازیابی مس می‌شود. افزایش همزنی موجب کاهش ضریب جرمی می‌گردد، و همچنین باعث رسیدن بهتر کاتیون‌های مس به سطح و جلوگیری مس از احیای هیدروژن می‌شود.

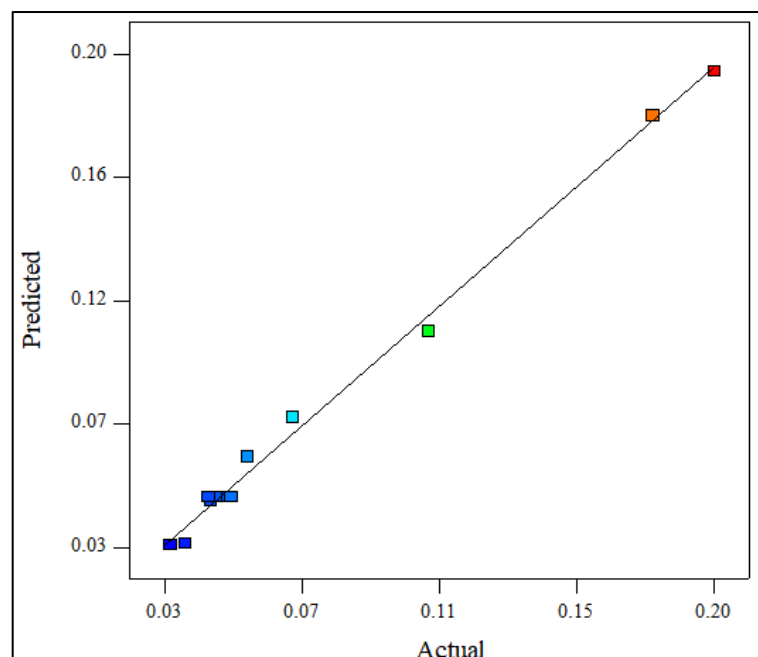


شکل ۴-۲۶: تأثیر اندرکنش سرعت همزنی و زمان واکنش بر بازیابی سمنتاسیون.

با توجه به اینکه سینتیک سمنتاسیون نیز در فرآیند تأثیرگذار است، پارامترهای سینتیک در ادامه مورد تحلیل قرار گرفت. در ابتدا جدول آنالیز واریانس برای پارامتر سینتیک سمنتاسیون تشکیل شد. آنالیز واریانس در جدول (۴-۲۰) ارائه شده است که نشان می‌دهد که مدل پیشنهادشده معنی‌دار است. در این جدول پارامترهای تأثیرگذار بر سینتیک سمنتاسیون ارائه شده‌اند. در ادامه، مدل پیشنهادی بررسی شد و نتایج بررسی نشان داد که نمودار نرمال نتایج نرمال است. همچنین بررسی‌ها نشان داد که مقادیر پیش‌بینی‌شده و مقادیر حاصل از آزمایش انطباق خوبی با هم دارند که این نتایج در شکل (۴-۲۵) ارائه شده است.

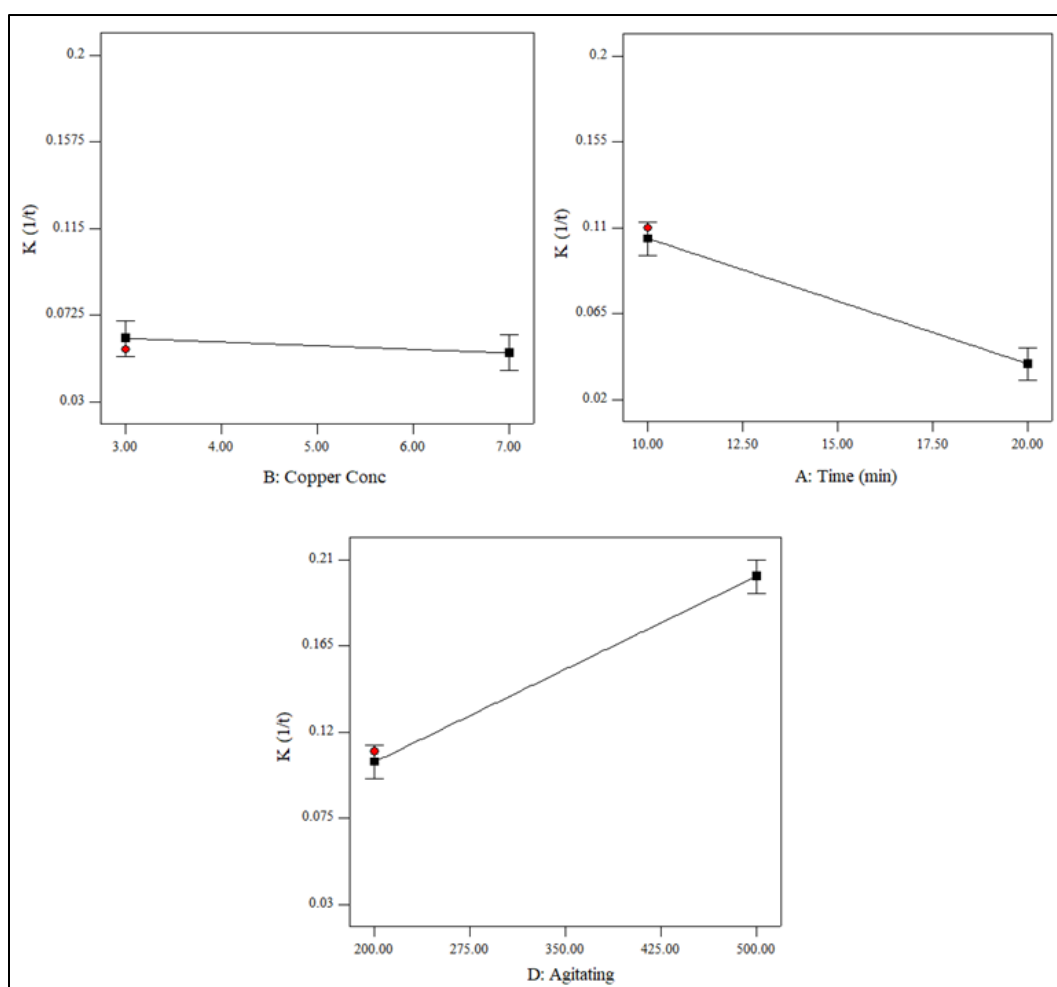
جدول ۴-۲۱: جدول آنالیز واریانس سینتیک سمنتاسیون

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	۰/۰۲۸۸۴	۵	۰/۰۰۵۷۶۸	۱۷۷/۶۰	<۰/۰۰۰۱
A-Time	۰/۰۱۸۲۶۹	۱	۰/۰۱۸۲۶۹	۵۶۲/۴۸	<۰/۰۰۰۱
B-Copper Conc	۰/۰۰۰۱۰۳	۱	۰/۰۰۰۱۰۳	۳/۱۶	۰/۱۳۵۵
D-Agitating	۰/۰۰۳۹۸	۱	۰/۰۰۳۹۸	۱۲۲/۵۳	۰/۰۰۰۱
AC	۰/۰۰۱۰۱	۱	۰/۰۰۱۰۱۰	۳۱/۰۹	۰/۰۰۲۶
AD	۰/۰۰۵۴۸	۱	۰/۰۰۵۴۸	۱۶۸/۷۲	<۰/۰۰۰۱
Curvature	۰/۰۰۴۸۸۴	۱	۰/۰۰۴۸۸۴	۱۵۰/۳۸	<۰/۰۰۰۱
Residual	۰/۰۰۰۱۶۲	۵	۳/۲۵E-۰۵		
Lack of Fit	۰/۰۰۰۱۳۵	۲	۶/۷۵E-۰۵	۷/۳۹	۰/۰۶۹۳
Pure Error	۲/۷۴E-۰۵	۳	۹/۱۳E-۰۶		
Cor Total	۰/۰۳۳۸۸۷	۱۱			



شکل ۴-۲۷: نمودار نتایج پیش‌بینی شده و نتایج حاصل از آزمایش برای سینتیک سمنتاسیون.

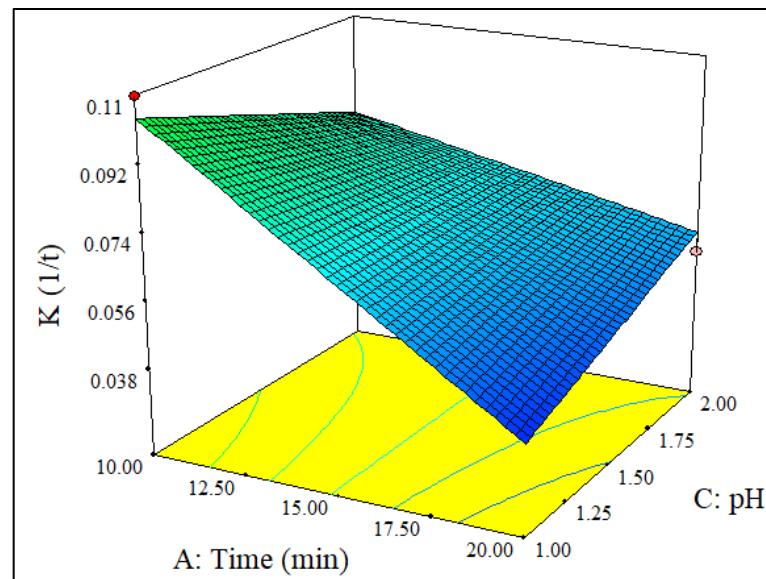
تأثیر پارامترهای مؤثر بر سینتیک سمنتاسیون در شکل (۴-۲۶) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که ثابت سینتیک با افزایش زمان، کاهش می‌یابد و این ثابت با افزایش غلظت مس، به مقدار جزئی کاهش دارد که ممکن است ناشی از سطح در دسترس آهن باشد. سرعت همزنی تأثیر بسیار زیادی بر ثابت سینتیک داشته و میزان تغییرات آن زیاد است. سینتیک سمنتاسیون با افزایش شدت همزنی افزایش می‌یابد. این مطلب حاکی از آن است که سینتیک سمنتاسیون به وسیله انتقال جرم و نفوذ کنترل می‌شود.



شکل ۴-۲۸: نمودار تأثیر پارامترهای مختلف بر ثابت سینتیک سمنتاسیون.

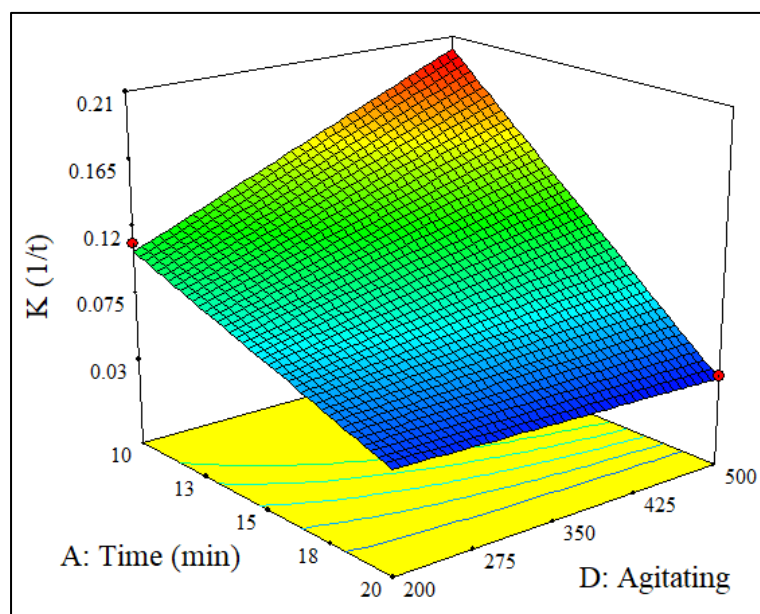
تأثیر اندرکنش پارامترها در شکل‌های (۴-۲۷) و (۴-۲۸) ارائه شده است. همانطور که در شکل (۴-۲۷) ملاحظه می‌شود که دو پارامتر زمان و pH بر ثابت سینتیک مؤثر می‌باشد. ثابت سینتیک با

افزایش زمان کاهش می‌یابد. همچنین بیشترین مقدار ثابت سینتیک، در کمترین زمان و مقدار کمتر pH حاصل شده است. به عبارت دیگر، کاهش pH و زمان کم سمنتاسیون، بر ثابت سینتیک سمنتاسیون تأثیر مثبت داشته و سبب افزایش آن می‌شوند.



شکل ۴-۲۹: تأثیر اندرکنش زمان واکنش و pH فرآیند بر ثابت سینتیک سمنتاسیون.

با توجه به اندرکنش زمان واکنش و سرعت همزنی که در شکل (۴-۲۸) ارائه شده است، می‌توان استنباط نمود که هر دو پارامتر بر ثابت سینتیک تأثیر داشته، اما تأثیر سرعت همزنی بیشتر است. به علاوه در زمان‌های کوتاه واکنش (زمان ۱۰ دقیقه)، میزان تأثیر سرعت همزنی بسیار بیشتر از تأثیر آن در زمان‌های طولانی است. افزایش زمان نیز باعث کاهش ثابت سینتیک واکنش سمنتاسیون شده است. به علاوه در زمان ۲۰ دقیقه، تأثیر سرعت همزنی بر ثابت سینتیک بسیار کم است.



شکل ۴-۳۰: تأثیر اندرکنش زمان واکنش و سرعت همزنی بر ثابت سینتیک سمنتاسیون.

در ادامه، با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعه‌های بازیابی سمنتاسیون و ثابت سینتیک آن، مدل پیش‌بینی کننده آن‌ها توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. برای پیش‌بینی بازیابی سمنتاسیون مس، رابطه به صورت زیر است. این معادله بر مبنای مقادیر کد شده است. با استفاده از معادله زیر می‌توان مقادیر بازیابی مس را پیش‌بینی نمود.

$$\text{Cu Recovery} = +63.92 - 7.43 \times A - 2.17 \times B + 4.96 \times D + 5.71 \times A \times C - 8.12 \times A \times D$$

رابطه زیر نیز می‌تواند برای محاسبه ثابت سینتیک مورد استفاده قرار گیرد.

$$\text{Kinetics} = +0.090 - 0.048 \times A - 3.583\text{E-}003 \times B + 0.022 \times D + 0.011 \times A \times C - 0.026 \times A \times D$$

۴-۷-۴ بهینه‌سازی آزمایش‌های سمنتاسیون

بعد از انجام آزمایش‌های سمنتاسیون، پارامترهای مؤثر بر فرآیند شناسایی شده و تأثیر آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مطالعه‌ها، با در نظر گرفتن مقادیر پارامترهای مؤثر با استفاده از نرم‌افزار بهینه‌سازی انجام شد. هدف بهینه‌سازی افزایش همزمان ثابت سینتیک و بازیابی مس بود که توسط

نرم افزار انجام شد. شرایط پیشنهادی توسط نرم افزار در جدول (۴-۲۱) ارائه شده است. شرایط پیشنهادی توسط نرم افزار در آزمایشگاه انجام شده و نتایج مورد مقایسه قرار گرفتند که در جدول (۴-۲۱) نتایج مشاهده می شود. شایان ذکر است که با بهینه سازی نتایج، امکان دستیابی به بازیابی حدود ۹۰ درصد در سمنتاسیون فراهم است. البته باید توجه داشت که ۱۰ درصد باقیمانده نیز، مجدداً بازیابی خواهند شد، زیرا که از فرآیند خارج نشده و به فرآیند بازگردانده می شود.

جدول ۴-۲۲: مشخصات شرایط بهینه سمنتاسیون

Test No.	Test Type	Time (min)	Copper Conc (g/L)	pH	Agitating (RPM)	Cu Recovery (%)	Kinetics (1/t)
۱	Software	۱۰	۳/۰۸	۱	۴۹۶/۹۱	۹۱/۹۵	۰/۲۰
۲	Run	۱۰	۳	۱	۵۰۰	۹۰/۳۳	۰/۲۳
۳	Run	۰۵	۵	۱	۵۰۰	۸۹/۸	۰/۱۸

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادها

۵-۱- نتیجه گیری

در این پژوهش، استحصال مس سمانته از نمونه معدن مس دوگان به روش لیچینگ و سمنتاسیون مدنظر قرار گرفت. با توجه به مطالعه انجام شده، می توان نتایج زیر را استنباط نمود:

- (۱) آنالیز شیمیایی نمونه معرف، نشان داد که مقدار عیار مس ۱/۱ درصد در خوراک بود.
- (۲) بررسی کانی شناسی نشان داد که نمونه دارای بافت آندزیتی بوده و کانی مالاکیت به عنوان کانی اصلی با ارزش است. همچنین کانی های کوارتز، فلدسپات ها، هماتیت و مگنتیت نیز در نمونه به مقدار کم وجود دارند.
- (۳) میزان مصرف اسید برای نمونه در دانه بندی ۵۰۰ میکرون، ۱۰۵ کیلوگرم به ازای تن تعیین شد.
- (۴) آزمایش های لیچینگ با استفاده از روش طراحی آماری صورت گرفت و مشخص شد که مصرف اسید مهم ترین پارامتر تأثیرگذار بر بازیابی مس است.
- (۵) پارامترهای سرعت همزنی، دانه بندی و درصد جامد نیز از عوامل تأثیرگذار بر میزان بازیابی مس در لیچینگ بودند.
- (۶) میزان بازیابی آهن در فرآیند لیچینگ ناچیز بود و با توجه به نتایج مشخص شد که آهن تأثیر منفی بر فرآیند لیچینگ ندارد.
- (۷) بررسی سینتیک فرآیند لیچینگ حاکی از آن است که سینتیک واکنش از مرتبه اول پیروی می کند. همچنین بررسی شد که فرآیند نفوذ کنترل کننده واکنش است.
- (۸) با بهینه سازی آزمایش ها و انجام آزمایش های اعتبارسنجی مشخص شد که امکان دستیابی به بازیابی حدود ۹۰ درصد در لیچینگ فراهم است.
- (۹) در مقیاس عملیاتی امکان بازیابی بیش از ۸۵ درصد مس با غلظت اسید کمتر فراهم خواهد بود.

۱۰) آزمایش‌های سمنتاسیون در شرایط مختلف انجام شده و بازیابی بهینه سمنتاسیون در

حدود ۹۰ درصد تعیین شد.

۱۱) سینتیک سمنتاسیون با افزایش شدت همزنی افزایش یافت. این مطلب حاکی از آن

است که سینتیک سمنتاسیون به وسیله انتقال جرم و نفوذ کنترل می‌شود.

خلاصه نتایج در جدول ۵-۱ ارائه شده است.

جدول ۵-۱: خلاصه نتایج به‌دست آمده از مطالعه انجام شده

نمونه	عیار مس (درصد)	میزان مصرف اسید (kg/t)	زمان بهینه لیچینگ (دقیقه)	بازیابی لیچینگ (درصد)	بازیابی سمنتاسیون (درصد)
مس دوگان	۱/۱	۱۳۰	۱۵۰	۸۹/۷۳	۹۰

۵-۲- پیشنهادها

✓ بررسی تأثیر آب برگشتی کارخانه بر میزان بازیابی در فرآیند لیچینگ

- [١] KIRAZ, E. (2014). Recovery of copper from oxide copper ore by flotation and leaching. Master of Science Thesis The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University.
- [٢] Nicol, M. J. (2018). The kinetics of the dissolution of malachite in acid solutions. *Hydrometallurgy*, 177, 214-217.
- [٣] Radmehr, V., Koleini, S. M. J., Khalesi, M. R., & Mohammadi, M. R. T. (2013). Ammonia Leaching: A new approach of copper industry in hydrometallurgical processes. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 94(2), 95-104.
- [٤] Schlesinger, M. E., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.
- [٥] Agrawal, R. D., & Kapoor, M. L. (1982). Theoretical considerations on the cementation of copper with iron. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 82(4), 106-111.
- [٦] Stefanowicz, T., Osińska, M., & Napieralska-Zagozda, S. (1997). Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy*, 47(1), 69-90. Stefanowicz, T., Osińska, M., & Napieralska-Zagozda, S. (1997). Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy*, 47(1), 69-90.
- [٧] de Lemos, L. R., Santos, I. J. B., Rodrigues, G. D., da Silva, L. H. M., & da Silva, M. C. H. (2012). Copper recovery from ore by liquid–liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of hazardous materials*, 237, 209-214. de Lemos, L. R., Santos, I. J. B., Rodrigues, G. D., da Silva, L. H. M., & da Silva, M. C. H. (2012). Copper recovery from ore by liquid–liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of hazardous materials*, 237, 209-214.
- [٨] Anderson, C. G., Giralico, M. A., Post, T. A., Robinson, T. G., Tinkler, O. S., & MacMoRan, F. (2009). AN UPDATE: SELECTION, EQUIPMENT SIZING AND FLOWSHEET APPLICATIONS IN COPPER SOLVENT EXTRACTION AND ELECTROWINNING. *Recent Advances in Mineral Processing Plant Design*, 287.
- [٩] Salinas, K., Herreros, O., & Torres, C. (2018). Leaching of primary copper sulfide ore in chloride-ferrous media. *Minerals*, 8(8), 312.

[۱۰] Rutley, F. (2012). Rutley's elements of mineralogy. Springer Science & Business Media.

[۱۱] حبشی ف. کتاب مرجع درسی هیدرومتالورژی. چاپ دوم ترجمه توسط سید ضیاءالدین شفائی و

محمود عبدالمهی جلد دوم شاهرود سمنان: دانشگاه صنعتی شاهرود. ۱۳۸۰.

[۱۲] Rumbu, R. A Review on Copper Hydrometallurgy. Lulu. com.

[۱۳] Marsen, J., Hinatsu, J. T., Smith, J. W., & Foulkes, F. R. (1993). LECTROCHEMICAL oxidation of oxalate in alkaline solutions. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 71(2), 218-225.

[۱۴] Guerra, E., & Dreisinger, D. B. (1999). A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution. Hydrometallurgy, 51(2), 155-172.

[۱۵] Hyvarinen, O., & Hamalainen, M. (1999). U.S. Patent No. 6,007,600. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[۱۶] Liu, D., Wen, S. M., Xian, Y. J., Shen, H. Y., Deng, J. S., & Wu, D. D. (2013). Recovery of copper from flotation tailings by leaching. In Applied Mechanics and Materials (Vol. 325, pp. 128-132). Trans Tech Publications.

[۱۷] Ahlberg, G., Gustafsson, O., & Wedel, P. (2006). Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size. Environmental pollution, 144(2), 545-553.

[۱۸] Apua C, Kime M-B, Mukuna Patrick M. A Study Of Leaching Of Copper Oxide Ore By Sulphuric Acid. ۲۰۱۳

[۱۹] Abdel-Aziz, M. H. (2011). Production of copper powder from wastewater containing CuSO₄ and alcoholic additives in a modified stirred tank reactor by cementation. Hydrometallurgy, 109(1-2), 161-167.

[۲۰] Dönmez, B., Sevim, F., & Saraç, H. (1999). A kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc. Hydrometallurgy, 53(2), 145-154.

- [۲۱] Djoudi, W., Aissani-Benissad, F., & Bourouina-Bacha, S. (2007). Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments. *Chemical Engineering Journal*, 133(1-3), 1-6.
- [۲۲] Bai, S., Fu, X., Li, C., & Wen, S. (2018). Process improvement and kinetic study on copper leaching from low-grade cuprite ores. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54.
- [۲۳] Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*, John Wiley & Sons. Inc, New York.
- [۲۴] Dickinson, C. F., & Heal, G. R. (1999). Solid-liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta*, 340, 89-103.
- [۲۵] Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments*. John wiley & sons.
- [۲۶] Blazy, P. (1970). *La valorisation des minerais: manuel de minéralurgie (Vol. 2)*. Presses universitaires de France.
- [۲۷] Shabani, M. A., Irannajad, M., & Azadmehr, A. R. (2012). Investigation on leaching of malachite by citric acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(9), 782-786.
- [۲۸] Velásquez-Yévenes, L., & Quezada-Reyes, V. (2018). Influence of seawater and discard brine on the dissolution of copper ore and copper concentrate. *Hydrometallurgy*, 180, 88-95.
- [۲۹] Jones, D. L. (1994). *U.S. Patent No. 5,316,567*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [۳۰] 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.
- [۳۱] ایران‌نژاد م، شاهرودی ا، سالاری‌راد م. لیچینگ کانسنگ اکسیده مس چیده. کنفرانس مهندسی معدن ایران. ۱۳۸۳.
- [۳۲] آقامحمدی م، فاضلی ع، مصوری ف، رئیسی ع، امینی ا. بررسی عوامل مؤثر بر لیچینگ کانسار مس اکسیده خاش و بهینه‌سازی آن‌ها. بیست و ششمین گردهمایی علوم زمین. بهمن ۱۳۸۶.

- [۳۳] قراباغی م، ایران‌نژاد ا، آزادمهر ا. بهینه سازی استحصال مس از کانسنگ طارم با استفاده از لیچینگ و استخراج حلالی. اولین همایش ملی مس. ۱۳۹۰.
- [۳۴] نظری‌روشن‌کودهی ب، کارآموزیان م، شفایی ض. ارزیابی اجرای عملیات تانک لیچینگ بر روی نرمه معدن چاه موسی: دانشگاه صنعتی شاهرود. پایان‌نامه کارشناسی ارشد؛ ۱۳۹۳.
- [۳۵] متولی ا، شفائی ض، نوع‌پرستم. بررسی فرآیند لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس قلعه‌زری. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه تهران. شهریور ۱۳۹۵.
- [۳۶] رفیعی‌زاده ت، فتحی‌کلجاهی ج. بررسی سینتیکی واکنش استخراج مس از سنگ معدن‌های اکسیدی منطقه سرچشمه کرمان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز. ۱۳۸۱.
- [۳۷] آقازاده و، اولیازاده م، نوپرست م، حیدری و، ترابیم. لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس سونگون. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. زمستان ۱۳۸۱.
- [۳۸] دیهیمی ن، عزیزی ا، دهقانی ع. بررسی تأثیر پارامترهای مهم بر روی لیچینگ کانسنگ مس ندوشن. بیست و پنجمین گرد همایی علوم زمین. ۱۳۸۵.
- [۳۹] ایران‌نژاد م، سالاری رادم، آقامحمدی م. مطالعه و بررسی سینتیک سمناسیون مس نشریه علمی پژوهشی امیرکبیر. ۱۳۸۸.
- [۴۰] کرباسی م، سعیدی ع. استفاده از آهن اسفنجی برای سمناسیون محلول‌های رقیق سولفات مس. اولین همایش ملی مس. اردیبهشت ۱۳۹۰.
- [۴۱] شجاعی ی، دهقان ر، حسینیم. مطالعه‌های لیچینگ ستونی کانسنگ اکسیده مس معدن دره زرشک. چهارمین کنفرانس مهندسی معدن ایران. مهر ۱۳۹۱.
- [۴۲] مرادخانی د، رجایی‌نجف‌آبادی م، صفری ر، صداقت ب. بررسی شرایط عملیاتی لیچینگ ستونی کانسنگ مس اکسیدی معدن چودرچای با استفاده از روش طراحی آزمایش. چهارمین کنفرانس مهندسی معدن ایران. مهر ۱۳۹۱.

- [۴۳] علیرضا ص, شهرامش, امید ع. بهینه‌سازی فرآیند سم‌نتاسیون مس در واحد لیچینگ معدن مس تکنونار. چهارمین کنفرانس مهندسی معدن ایران ۱۳۹۱.
- [۴۴] رستاخیز ش, رنجبرم, شفیعیم, دانش پژوهش. بررسی تأثیر یون فریک بر مصرف آهن و مورفولوژی پودر مس در سم‌نتاسیون مس بوسیله آهن. دومین همایش صنایع معدنی: پژوهش‌های صنایع معدنی دانشگاه شهید باهنر کرمان; ۱۳۹۱.
- [۴۵] کلینی م, رادمهر و, خالصیم, توکلی محمدیم. بررسی قابلیت فروشویی مخزنی وستونی کانسنگ مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی نشریه علوم و مهندسی جداسازی ۱۳۹۲.
- [۴۶] آقازاده و, نبی‌زاده م. مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره تپه (یادداشت فنی), ۱۳۹۴.
- [۴۷] بیاتی ب, کارآموزیان م, عزیزی ا. بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن مس فریمان: دانشگاه صنعتی شاهرود - پایان‌نامه کارشناسی ارشد ۱۳۹۶.
- [۴۸] Ku, Y., & Chen, C. H. (1992). Kinetic study of copper deposition on iron by cementation reaction. *Separation science and technology*, 27(10), 1259-1275.
- [۴۹] Ata, O. N., Çolak, S., Ekinici, Z., & Çopur, M. (2001). Determination of the optimum conditions for leaching of malachite ore in H₂SO₄ solutions. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 24(4), 409-413.
- [۵۰] Bingöl, D., & Canbazoglu, M. (2004). Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 72(1-2), 159-165.
- [۵۱] Karavasteva, M. (2005). Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. *Hydrometallurgy*, 76(1-2), 149-152.
- [۵۲] Miller, G. (2005). Analysis of agitation leaching data—methods and interpretation. In *First extractive metallurgy operators' conference* (pp. 1-6).

- [۵۳] Demirkıran, N., Ekmekyapar, A., Künkül, A., & Baysar, A. (2007). A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 82(2), 80-85.
- [۵۴] 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.
- [۵۵] Wei, L. I. U., Tang, M. T., Tang, C. B., Jing, H. E., Yang, S. H., & Yang, J. G. (2010). Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(5), 910-917.
- [۵۶] Gros, F., Baup, S., & Aurousseau, M. (2011). Copper cementation on zinc and iron mixtures: Part 2: Fluidized bed configuration. *Hydrometallurgy*, 106(1-2), 119-126.
- [۵۷] Kokes, H., Morcali, M. H., & Acma, E. (2014). Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 17(1), 39-44.
- [۵۸] Zhao, Y., Liu, S., Wang, D., Liu, H., & Li, T. (2015, April). Acid Leaching Tests on a Highly Oxidized Copper Ore in Yunnan. In *2015 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-15)*. Atlantis Press.
- [۵۹] Aghazadeh, S., Olyaei, Y., & Noaparast, M. (2015). Leaching optimisation of oxide copper ore from Meskani mine. *Int. J. Mining and Mineral Engineering*, 6(4), 295.
- [۶۰] Azizi, A., Bayati, B., & Karamoozian, M. (2018). A comprehensive study of the leaching behavior and dissolution kinetics of copper oxide ore in sulfuric acid lixiviant. *Scientia Iranica*, 25(3), 1412-1422.
- [۶۱] José, V. D. A. A. O., & Magalhães, M. S. P. L. S. (2019). KINETICS OF COPPER AND CADMIUM CEMENTATION BY ZINC POWDER. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 16(2), 255-262.
- [۶۲] Sodha, A. B., Tipre, D. R., & Dave, S. R. (2019). Optimization and kinetics of copper cementation from bio-leachate generated during the waste printed circuit board (E-waste) processing. *Environmental Sustainability*, 2(4), 391-399.

- [٦٣] Wang, L., Song, S., Gao, H., Wang, L., Yang, S., & Liu, C. (2020). The optimization and characterization of the recycling utilization of raffinate in the copper leaching process. *Journal of Materials Research and Technology*.
- [٦٤] Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., & Okibe, N. (2016). Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different Indonesian saprolitic ores. *Hydrometallurgy*, 161, 138-151.
- [٦٤] Qin, S., Yin, B., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2015). Leaching kinetics of szaibelyite ore in NaOH solution. *Hydrometallurgy*, 157, 333-339.
- [٦٤] Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(11), 4140-4143.

Abstract

In this research, the parameters affecting leaching and cementation processes, optimization and kinetic investigation of these processes were studied. Stirring leaching experiments using the experimental design methods, the effect of acid concentration factors, particle size, solid percent, time and stirring rate on copper and iron recovery has been investigated. The kinetics of the recovery rate of the leaching copper of the stirring time was also investigated. Also the influence of parameters such as pH, acid concentration, time, stirring time and kinetic investigation using the experiments design method for copper cementation process was investigated. The results of the roller bottle test showed that the amount of acid consumed by Dugan copper ore at size of 75 and 500 microns were 130 and 104 kg/ton, respectively, with a recovery rate of 95.9% and 86.1%, respectively. The results of the stir leaching experiments showed acid concentration, time, particle size, and solid content, compared to other parameters have more effect on copper recovery. Among the interactions, the acid concentration – particle size interaction had the greatest effect on copper recovery. The results showed that the dissolution rate of iron was very low and in most cases it was 2.7% which does not cause any problems in the industrial process. The recovery rate of the experiments with recovery rate the prediction model was in good agreement. Kinetics test results showed that leaching kinetics was initially fast over time, then the kinetics rate decreased. The results of cementation experiments showed that the three parameters of time, stirring rate and copper concentration had the most effect in the process of copper cementation respectively. The results of cementation kinetics analysis showed that time and stirring speed had the most effect on cementation kinetics, respectively. Among the interactions, time-stirring speed had the greatest effect on cementation kinetics. Finally, the optimum conditions for improving cementation recovery were, 10 minutes time, copper concentration 3 g/L, pH= 1 and stirring speed of 500 RPM. In the optimal conditions, the recovery rate of cementation was about 90%. The results showed a good agreement between obtained and predicted recovery. The interaction between, time and stirring speed had the greatest effect on cementation.

Keyword:

Stirring Leaching, cementation, kinetics, experimental design, Dugan copper mine



Shahrood University of Technology

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics

MSc Thesis in Mineral Processing Engineering

**Kinetics investigation of leaching and cementation of Dugan copper
mine**

By: Ebrahim shahrivar Ghozoulloo

Supervisor:

Dr. Mohammad Karamoozian

Advisor:

Eng. Mohammad Mobin

January 2020