

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

بررسی امکان سنجی بازیابی مس از بخش اکسیدی معدن مس

نسیم با استفاده از فروشویی اسیدی و استخراج با حلال

نگارنده: عیسی نوذری میرارکلایی

استاد راهنما: دکتر اصغر عزیزی

شهریور ۱۳۹۹

شماره: ۶۹۹/۴۱۸۹-
تاریخ: ۹۹/۷/۱

باسمه تعالی



صور تجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای عیسی نوذری میرارکلایی با شماره دانشجویی ۹۷۱۶۷۳۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان بررسی امکان سنجی بازیابی مس از بخش اکسیدی معدن مس نسیم با استفاده از فروشویی اسیدی و استخراج با حلال که در تاریخ ۱۳۹۹/۶/۳۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☒ (ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۹ ☐
 ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷ ☐ - (د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵ ☐
 ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
 نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر اصغر عزیزی	دانشیار	
۲- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر رامین رفیعی	استادیار	
۳- استاد ممتحن اول	دکتر محمد کارآموزیان	دانشیار	
۴- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد جهانی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر محمد عطائی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تقدیم به

اسطوره های زندگیم، پناه خستگیم و امید بودنم

پدر و مادر عزیزم؛

و

تمام کسانی که در مراحل تحصیل حامی و پشتیبانم بوده اند.

تشکر و قدردانی

پروردگار را سپاسگزارم که بار دیگر به من فرصت آموختن داد تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در اعتلای علم بردارم.

از استاد راهنمای گرانقدرم، جناب آقای دکتر اصغر عزیزی که وجودشان همیشه قوتی برای انجام کارهایم بوده است و بدون شک انجام این پایان نامه بدون راهنمایی های ارزنده ایشان امکان پذیر نبوده است، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

اساتید گرامی جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان و جناب آقای دکتر محمد جهانی که زحمت داوری این پایان نامه را داشتند و همچنین جناب آقای دکتر رامین رفیعی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه قبول زحمت نموده اند سپاسگزاری می نمایم.

همچنین از ریاست محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، جناب آقای دکتر محمد عطائی، کارشناسان محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی، جناب آقای مهندس محمد جعفری و آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی، جناب آقای مهندس محمد عباسیان که با صبوری و متانت در دوران پژوهش یاریم نمودند کمال تشکر را دارم.

همچنین از پدر و مادر عزیز و مهربانم به خاطر زحماتی که همواره در طول دوران تحصیل اینجانب کشیده اند، سپاسگزارم و این اندک پیشکش را به تمامی عزیزانم که مشوق و مایه دلگرمی اینجانب در انجام این پژوهش بوده اند و مرا مورد لطف و توجه خود قرار داده اند تقدیم می دارم.

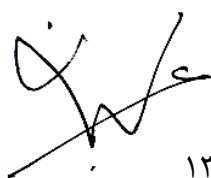
در پایان از تمام اشخاصی که به هر طریقی در انجام این پژوهش مرا یاری نموده و از هیچ کمکی دریغ ننموده اند، اما در اینجا نامی از آنها برده نشده است، ضمن پوزش خالصانه صمیمانه تقدیر و تشکر می نمایم.

تعهدنامه

اینجانب عیسی نوذری میرارکلایی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی امکان سنجی بازیابی مس از بخش اکسیدی معدن مس نسیم با استفاده از روشی اسیدی و استخراج با حلال

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 آوردن 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: ۱۳۹۹/۶/۳۱

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

این پژوهش، بر امکان فرآیند لیچینگ مس از بخش اکسیدی معدن مس نسیم (بردسکن) و بازیابی آن از محلول لیچینگ با استفاده از فرآیند استخراج با حلال متمرکز شده است. در مرحله لیچینگ، ابتدا تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی شامل غلظت اسیدسولفوریک، نسبت مایع به جامد، میزان اختلاط پالپ، دما و زمان تماس بر بازیابی مس بررسی و سپس شرایط بهینه پارامترها و اثرات متقابل آنها با استفاده روش سطح پاسخ تعیین شد. افزون بر آن، برای بررسی بیشتر رفتار فرآیند لیچینگ، سینتیک انحلال مس بر اساس مدل‌های هسته انقباضی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که زمان و دمای انحلال بیشترین تأثیر و اثر خطی سرعت هم‌زدن پالپ کمترین درجه اهمیت را بر بازیابی مس داشتند. همچنین بازیابی مس بشدت تحت تأثیر اثرات متقابل نسبت مایع به جامد با دما و نرخ هم‌زنی با زمان لیچینگ قرار گرفت. بهینه‌سازی فرآیند با استفاده از روش تابع مطلوبیت انجام شد و مشخص شد که بیش از ۸۸/۱۷ درصد مس تحت شرایط غلظت اسید ۱۷٪، نسبت مایع به جامد ۱۱/۳ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زنی ۳۹۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه بازیابی شد. تحت این شرایط، محلول سولفات با محتوی مس ۲۰۸۳ میلی‌گرم بر لیتر بدست آمد. مطالعه سینتیک لیچینگ هم نشان داد که مدل نفوذ از طریق تولیدی با انرژی فعال‌سازی ۲۸/۹۲ کیلوژول بر مول کنترل‌کننده نرخ انحلال است. در مرحله استخراج با حلال، رفتار استخراجی مس از محلول لیچینگ سولفات با استخراج‌کننده تجاری Acorga M5640 رقیق شده در کروژین بررسی گردید. تأثیر پارامترهای مهم از قبیل غلظت استخراج‌کننده، زمان استخراج، pH محلول و دما بر کارایی استخراج و فاکتور جداسازی Cu/Fe ارزیابی شد. یافته‌ها نشان داد که حدود ۹۲/۳۲ درصد مس از محلول لیچینگ در غلظت ۱۰ درصد حجمی Acorga M5640، نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱، زمان تماس ۲۰ دقیقه، pH ۲/۵ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد استخراج شد. همچنین افزایش بیشتر در مقادیر تعیین شده اثر مثبتی بر استخراج مس نداشت. در این شرایط، فاکتور جداسازی Cu/Fe برابر ۲۹/۶۴ بدست آمد. مکانیسم استخراج با استفاده از نمودار $\log(D) - 2 \text{ pH}$ در مقابل لگاریتم غلظت استخراج‌کننده مطالعه شد که همراهی دو مول استخراج‌کننده را برای استخراج یک مول مس تایید کرد. بر طبق دیاگرام مک کیب تیل ساخته شده دستیابی به مقدار بیشینه استخراج تنها طی یک مرحله استخراج ممکن شد. افزون بر این، داده‌های ترمودینامیکی بررسی شدند و مشخص شد که فرآیند استخراج در دمای ۲۹۸ کلوین گرماگیر و غیرخودبه‌خودی بود. فاز آلی باردار شده استریپ و ۸۰/۹۴ درصد مس پس از ۲۰ دقیقه با استفاده از ۱۰ درصد غلظت اسیدسولفوریک بازیابی شد.

کلمات کلیدی: بازیابی مس، سینتیک لیچینگ، روش سطح پاسخ، کارایی استخراج، فاکتور جدایش، استخراج‌کننده Acorga M5640، مطالعه‌های ترمودینامیکی

(مقالات مستخرج از پایان نامه)

1. Nozari I., Azizi A. (2020) "An investigation into the extraction behavior of copper from sulfate leach liquor using Acorga M5640 extractant: Mechanism, equilibrium, and thermodynamics", Mining, Metallurgy & Exploration, <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00280-z>

2. Nozari I., Azizi A. (2020) "Experimental and kinetic modeling investigation of copper dissolution process from an Iranian mixed oxide/sulfide copper ore", Journal of Sustainable Metallurgy, <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00291-6>

۳. نوذری ع.، عزیزی ا.، (۱۳۹۸) "بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند لیچینگ بخش اکسیدی معدن مس نسیم بردسکن با استفاده از روش سطح پاسخ"، هشتمین کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه بیرجند.

فهرست مطالب

۱- فصل اول (کلیات)	۱
۱-۱- مقدمه و تعریف مسئله	۲
۱-۲- روش‌های تولید مس	۳
۱-۳- رفتار کانی‌های مس و باطله آن‌ها تحت فرآیند لیچینگ	۴
۱-۴- پارامترهای مؤثر بر لیچینگ	۶
۱-۴-۱- اندازه ذرات	۶
۱-۴-۲- زمان	۶
۱-۴-۳- ترکیب کانی‌شناسی کانسنگ	۶
۱-۴-۴- نرخ هم‌زنی	۷
۱-۴-۵- دما	۷
۱-۴-۶- نسبت مایع به جامد	۷
۱-۴-۷- غلظت حلال	۷
۱-۵- روش‌های مختلف لیچینگ	۸
۱-۵-۱- لیچینگ برجا	۸
۱-۵-۲- لیچینگ حوضچه‌ای	۱۰
۱-۵-۳- لیچینگ هم‌زنی	۱۰
۱-۵-۴- لیچینگ توده‌ای	۱۱

۱-۶-۱- روش استخراج با حلال	۱۲
۱-۶-۱- تجهیزات	۱۳
۱-۶-۲- ضرایب توزیع و استریپینگ	۱۶
۱-۶-۳- نسبت فاز	۱۶
۱-۶-۴- مواد شیمیایی مورد استفاده در روش استخراج با حلال	۱۷
۱-۶-۵- پارامترهای مؤثر بر فرآیند استخراج حلالی	۱۸
۱-۷- ضرورت انجام تحقیق	۱۹
۱-۸- ساختار پایان نامه	۲۰
۲- فصل دوم (مروری بر پژوهش‌های پیشین)	۲۱
۲-۱- پژوهش‌های پیشین	۲۲
۲-۲- جمع‌بندی	۲۹
۳- فصل سوم (مواد و روش‌ها)	۳۱
۳-۱- مقدمه	۳۲
۳-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و تهیه نمونه همگن	۳۲
۳-۳- شناسایی کمی نمونه	۳۲
۳-۴- شناسایی کیفی نمونه	۳۳
۳-۵- مواد و تجهیزات موردنیاز	۳۵

۳-۶- روش انجام آزمایش.....	۳۶
۳-۶-۱- آزمایش‌های لیچینگ.....	۳۶
۳-۶-۲- آزمایش‌های استخراج با حلال.....	۳۷
۳-۶-۳- آزمایش‌های استریپینگ.....	۳۸
۴- فصل چهارم (نتایج و بحث).....	۳۹
۴-۱- مقدمه.....	۴۰
۴-۲- تجزیه و تحلیل نتایج بخش لیچینگ.....	۴۱
۴-۲-۱- رفتار پارامترهای مهم بر لیچینگ مس بر اساس روش یک فاکتور در یک زمان.....	۴۱
۴-۲-۲- مدل‌سازی سطح پاسخ و بهینه‌سازی فرآیند.....	۴۵
۴-۳- نتایج و بحث استخراج با حلال مس.....	۶۶
۴-۳-۱- تأثیر زمان تماس.....	۶۶
۴-۳-۲- تأثیر pH اولیه محلول.....	۶۸
۴-۳-۳- تأثیر غلظت استخراج‌کننده Acorga M5640.....	۷۰
۴-۳-۴- مطالعه معادلات تعادلی.....	۷۲
۴-۳-۵- ایزوترم استخراج.....	۷۴
۴-۳-۶- اثر دما و مطالعه ترمودینامیکی فرآیند.....	۷۶
۴-۴- مطالعه استریپینگ.....	۷۹

۵- فصل پنجم (نتیجه‌گیری و پیشنهادها).....	۸۱
۵-۱- نمای کلی پژوهش	۸۲
۵-۲- جمع‌بندی نتایج حاصل از بخش آنالیز کمی و کیفی نمونه	۸۲
۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از بخش لیچینگ	۸۲
۵-۴- جمع‌بندی نتایج حاصل از بخش استخراج با حلال و استریپینگ	۸۵
۵-۵- پیشنهادها	۸۶
مراجع	۸۷

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: فرآیند کلی استخراج مس به روش هیدرومتالورژی ۴
- شکل ۲-۱: نمای کلی روش لیچینگ برجا برای توده‌های نزدیک به سطح ۹
- شکل ۳-۱: نمای کلی روش لیچینگ برجا برای توده‌های قرارگرفته در عمق ۹
- شکل ۴-۱: نمای کلی لیچینگ توده‌ای ۱۱
- شکل ۵-۱: نمای کلی روش استخراج با حلال ۱۲
- شکل ۶-۱: نمای کلی دستگاه مخلوط‌کننده - جداکننده در فرآیند استخراج با حلال همراه با یک مرحله شست‌وشو ۱۳
- شکل ۷-۱: نمای استخراج با حلال در ستون‌ها - الف: ستون پرشده، ب: ستون با سرند ۱۴
- شکل ۸-۱: نمای استخراج با حلال در ستون‌ها - ستون با دیسک‌گردان ۱۵
- شکل ۱-۳: الگو پراش اشعه ایکس نمونه معرف مس ۳۴
- شکل ۱-۴: تأثیر دما بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید ۱۵ درصد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم ۴۱
- شکل ۲-۴: تأثیر سرعت هم‌زنی بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسیدسولفوریک ۱۵ درصد و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم ۴۲
- شکل ۳-۴: تأثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم ۴۳
- شکل ۴-۴: تأثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید ۱۵ درصد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد ۴۴
- شکل ۵-۴: طرح مرکب مرکزی و سطوح پارامترهای عملیاتی انتخاب شده ۴۶

- شکل ۴-۶: نمودارهای آماری برای تعیین صحت مدل پیشنهادی. ۵۲
- شکل ۴-۷: تأثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسیدسولفوریک (A)، نسبت مایع به جامد (B)، سرعت هم‌زنی (C)، دما (D) و زمان هم‌زنی (E)) بر بازیابی مس در فرآیند لیچینگ با اسیدسولفوریک. ۵۳
- شکل ۴-۸: نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی و منحنی‌های تراز نشان‌دهنده تأثیر دما و نسبت مایع به جامد ۵۵
- شکل ۴-۹: نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی و منحنی‌های تراز نشان‌دهنده تأثیر سرعت هم‌زنی و زمان لیچینگ ۵۶
- شکل ۴-۱۰: نمودار اثر متقابل نسبت مایع به جامد - دمای لیچینگ بر روی فرآیند بازیابی مس، در حالتی که سایر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت‌اند. ۵۷
- شکل ۴-۱۱: نمودار اثر متقابل دور هم‌زنی - زمان لیچینگ بر روی فرآیند بازیابی مس، در حالتی که سایر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت‌اند. ۵۸
- شکل ۴-۱۲: نمودار رمپ (شرایط بهینه عملیاتی پیشنهادی برای پارامترهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ مس) ۵۹
- شکل ۴-۱۳: نمودار حاصل از برازش مدل واکنش شیمیایی سطحی بر روی داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف ۶۱
- شکل ۴-۱۴: نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال بر روی داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف ۶۱
- شکل ۴-۱۵: نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی بر روی داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف ۶۲
- شکل ۴-۱۶: نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی بر اساس مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی ۶۴

شکل ۴-۱۷: نمودار Ln ثابت سرعت واکنش در برابر Ln پارامترهای غلظت اسید، نسبت مایع به جامد و سرعت همزدن پالپ بر اساس مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی ۶۵

شکل ۴-۱۸: تأثیر زمان تماس بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و pH برابر با ۲. ۶۶

شکل ۴-۱۹: تأثیر زمان تماس بر روی فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و pH برابر با ۲. ۶۷

شکل ۴-۲۰: تأثیر pH اولیه محلول لیچینگ بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۲۰ دقیقه. ۶۹

شکل ۴-۲۱: تأثیر pH اولیه محلول لیچینگ بر روی فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۲۰ دقیقه. ۶۹

شکل ۴-۲۲: تأثیر غلظت استخراج کننده بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵. ۷۰

شکل ۴-۲۳: تأثیر غلظت استخراج کننده بر روی فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن تحت شرایط عملیاتی: دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵. ۷۱

شکل ۴-۲۴: نمودار اختلاف لگاریتم ضریب توزیع از دو برابر pH $(\log(D) - 2 \text{ pH})$ در برابر لگاریتم

غلظت استخراج کننده $(\log [HR])$ برای استخراج مس ۷۳

شکل ۴-۲۵: نمودار مک کیب - تیل مربوط به استخراج مس با غلظت ۱۰٪ حجمی استخراج کننده

Acorga M5640 ۷۵

شکل ۴-۲۶: تأثیر دما بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده

۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، زمان

تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵ ۷۸

شکل ۴-۲۷: نمودار لگاریتم نسبت توزیع در برابر $1000/T$ برای استخراج مس توسط استخراج کننده

Acorga M5640 ۷۸

شکل ۴-۲۸: تأثیر زمان تماس بر روی راندمان استریپینگ مس تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید ۵

درصد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه ۸۰

شکل ۴-۲۹: تأثیر غلظت اسیدسولفوریک بر روی راندمان استریپینگ مس تحت شرایط عملیاتی: زمان

تماس ۲۰ دقیقه، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه.

..... ۸۰

فهرست جداول

جدول ۱-۳: نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانسنگ اکسیدی معدن مس نسیم.....	۳۳
جدول ۲-۳: نتایج آنالیز XRD.....	۳۳
جدول ۱-۴: ماتریس طرح انجام آزمایش‌ها بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD) و مقادیر اندازه‌گیری شده بازیابی.....	۴۷
جدول ۲-۴ (ادامه): ماتریس طرح انجام آزمایش‌ها بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD) و مقادیر اندازه‌گیری شده بازیابی.....	۴۸
جدول ۳-۴: تجزیه تحلیل آماری مدل‌های مختلف برای پیش‌بینی میزان بازیابی در فرآیند لیچینگ مس.....	۴۹
جدول ۴-۴: آنالیز واریانس مدل برازش شده درجه دوم بعد از حذف پارامترهای بی‌اهمیت برای لیچینگ مس.....	۵۱
جدول ۵-۴: نتایج محاسبه شده ثابت سرعت‌های ظاهری (k_{pd} و k_{lf} , k_{sc}) و ضریب همبستگی (R^2) برای مدل‌های سینتیکی مختلف.....	۶۳

فصل اول:

کلیات

۱-۱- مقدمه و تعریف مسئله

بدون شک، فلزات را باید پایه و اساس توسعه پایدار و اقتصاد صنعتی تمامی جوامع بشری دانست. حتی انسان نخستین به اهمیت فلزات پی برده بود و از آن‌ها برای دفاع از خود و پیشرفت در زندگی استفاده می‌کرد. نقش و اهمیت فلز مس قدمتی به وسعت تاریخ دارد و این فلز یکی از بهترین و کاربردی‌ترین نوع از فلزاتی محسوب می‌شود که به واسطه برخورداری از ویژگی‌هایش در زندگی بشر دارای اهمیت بالایی است. عنصر مس به سبب توانایی ترکیب با سایر عناصر جدول تناوبی و فراهم بودن سایر شرایط قابلیت تشکیل کانی‌هایی به شکل کربنات‌ها، سیلیکات‌ها، هیدروکسیدها، اکسیدها، کلریدها، سولفات‌ها، فسفات‌ها و سولفیدها را دارد. کشور ایران با قرار داشتن بر روی بخشی از کمربند فلززایی جهان، یکی از مناطق مستعد برای تشکیل کانسار مس است. از طرفی کاهش منابع پر عیار مس و روند رو به رشد تقاضای جهانی برای این فلز موجب شده که در دهه‌های اخیر فرآوری کانه‌های کم‌عیار و به‌موازات آن روش‌های هیدرومتالورژی مورد توجه قرار گیرد. در روش هیدرومتالورژی، پس از آنکه مس از معدن استخراج شد و تحت عملیات خردایش و آگلومراسیون قرار گرفت با انجام عملیات لیچینگ (اسیدشویی)، محلول مس باردار حاصل می‌شود. در ادامه، از این محلول، به کمک فرآیندهای پالایش (استخراج با حلال یا تبادل یونی و الکترووینینگ) فلز مس استحصال می‌شود. یکی از روش‌های پالایش روش استخراج با حلال است که در آن محلول مس باردار در حلال آلی در اثر تماس به‌صورت انتخابی جذب می‌گردد. وجود کانی‌های مصرف‌کننده اسید در کانسنگ و پیچیدگی‌های موجود در ترکیب کانی‌شناسی در ذخایر کم‌عیار مس سبب شده است تا انتخاب عامل لیچینگ و روش مناسب برای کانی‌های اکسیدی و سولفیدی از اهمیت بالایی برخوردار باشد. از طرفی روش لیچینگ زمانی که کانسنگ محتوی مس، اکسیدی باشد به سبب قابلیت انحلال بالا این دسته از کانی‌ها اهمیت مضاعفی پیدا می‌کند. علاوه بر این انتخاب حلال آلی مناسب و فراهم کردن شرایط بهینه برای جذب انتخابی مس موجود در محلول مس باردار از اهمیت

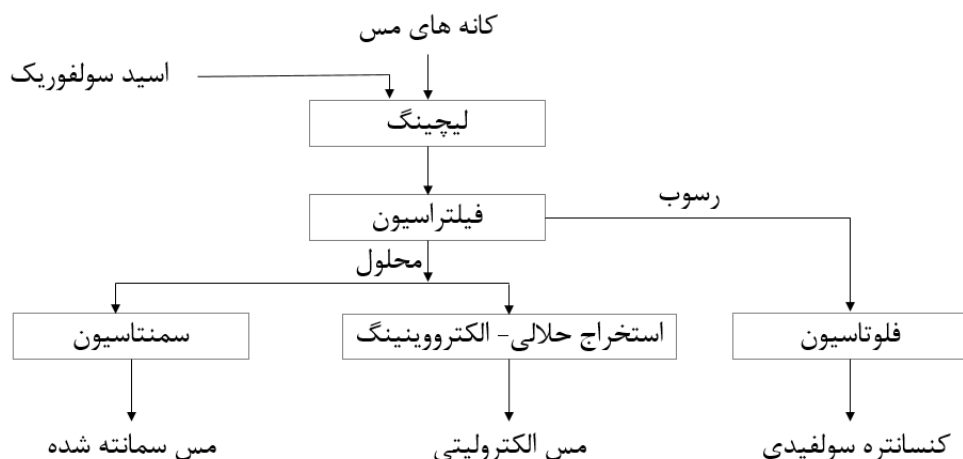
ویژه‌ای برخوردار است. از این رو، تحقیق بر لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس و شناخت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آن‌ها و متعاقباً بازیابی مس از محلول لیچ باردار شده با استفاده از فرآیند استخراج با حلال متمرکز می‌شود.

۱-۲- روش‌های تولید مس

برای استحصال مس از سنگ معدن دو روش، پیرومتالورژی (روش خشک) و هیدرومتالورژی (روش تر) وجود دارد. در فرآیند پیرومتالورژی ذوب مستقیم کانه‌های کم‌عیار مس به دلیل صرف انرژی گرمایی فراوان برای گرم کردن و ذوب مقادیر باطله همراه کانه منجر به هدر رفت انرژی حرارتی فراوان و مقرون به صرفه نبودن فرآیند خواهد شد. این روش در کنار روش فلوتاسیون بیشتر برای پرعیارسازی کانه‌های سولفوری مس رایج است و در مورد کانه‌های اکسیدی مس فرآیند پرعیارسازی توسط روش هیدرومتالورژی صورت می‌پذیرد [۱].

هیدرومتالورژی شاخه‌ای از متالورژی استخراجی محسوب می‌شود که از آن برای استخراج فلزات از کانه در محیط‌های آبی استفاده می‌شود. این روش دو مرحله کلی را دنبال می‌کند، نخست انحلال انتخابی فلز از کانه و انتقال آن به فاز محلول (فرآیند لیچینگ) و سپس بازیابی انتخابی فلز از محلول مورد نظر.

برای استخراج مس در این روش نمونه مورد نظر ابتدا در اسید (اسیدسولفوریک) حل می‌شود و پس از انتقال مس به فاز محلول فرآیند تغلیظ توسط حلال‌های آلی و الکترولیز و یا ترسیب مس از محلول جداسازی می‌شود. شکل ۱-۱ فرآیند استخراج مس را نشان می‌دهد [۱].



شکل ۱-۱: فرآیند کلی استخراج مس به روش هیدرومتالورژی [۱]

عمل آوری محلول های لیچینگ با روش های تغلیظ - تخلیص صورت می پذیرد. این روش ها شامل: جذب سطحی بر روی کربن فعال، تبادل یونی و استخراج با حلال است. برای عمل آوری مس، روش استخراج با حلال به عنوان رایج ترین روش شناخته می شود.

۱-۳- رفتار کانی های مس و باطله آن ها تحت فرآیند لیچینگ

مس عمدتاً در طبیعت به دو صورت اکسیدی و سولفیدی و تا حدودی به حالت آزاد (مس طبیعی) یافت می شود. کانی های اکسیدی مس مانند آزوریت، ملاکیت، کریزوکلا و کوپریت و غیره به راحتی در اسید سولفوریک حل می شوند. کالکوپریت و بورنیت به کانی های سولفیدی اولیه، کالکوسیت و کوولیت نیز کانی های سولفیدی ثانویه مس به شمار می روند. کانی های دسته دوم در حضور یک اکسنده و در محیط اسیدی حل می شوند اما کانی های سولفیدی اولیه تحت شرایط مذکور نیز به سختی انحلال می یابند.

وجود کانی های باطله مانند کربنات ها از جمله دولومیت، کلسیت و منیزیت به واسطه سهولت واکنش با اسید، مصرف کننده اسیدها در فرآیند لیچینگ می باشند. همچنین در بعضی مواقع میزان مصرف اسید به حدی بالاست که عملیات لیچینگ اسیدی را غیراقتصادی می کند. وجود

کانی‌های باطله در لیچینگ علاوه بر مصرف اسید در مواجهه با حلال شکسته شده و به ذرات کوچک‌تری تبدیل می‌شوند این ذرات به همراه باطله سیلیکاته و رس‌ها از میزان نفوذپذیری و پایداری هیپ‌ها می‌کاهند. در کنار موارد یادشده انحلال عناصری مانند کلسیم، آهن، منیزیم، آلومینیوم و غیره در فرآیند استحصال مس اخلاص ایجاد می‌کنند [۲].

انتخاب حلال مناسب برای عملیات لیچینگ تابع ترکیب کانی‌شناسی ماده معدنی باارزش و باطله موجود در آن است. در فرآیند لیچینگ کانی‌های مس اسیدسولفوریک به واسطه فراوانی و ارزانی نسبت به سایر اسیدها بیشتر به کار گرفته می‌شود. کانی‌های اکسیدی مس مانند مالاکیت و آزوریت عمدتاً تحت شرایط دمای اتاق و با اسیدسولفوریک به راحتی لیچ می‌شوند. همچنین دسته دیگری از کانی‌های اکسیدی مانند کوپریت برای انحلال کامل نیازمند اکسنده در خلال واکنش می‌باشند. کانی‌های سولفیدی مس مانند کوولیت و کالکوسیت به همراه مس طبیعی در جریان انحلالشان با اسیدسولفوریک نیازمند اکسنده‌هایی مانند اکسیژن یا یون فریک می‌باشند. بعلاوه این فرآیند برای کانی‌های سولفیدی کالکوپریت و بورنیت در حضور اکسنده و حتی در دماهای بالا به‌کندی صورت می‌گیرد.

در صورتی که کانی‌های کربناته به‌عنوان باطله شاخص کانسنگ محسوب شوند به کارگیری اسیدسولفوریک به‌عنوان عامل لیچ به علت مصرف بیش از حد اسید به لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه نخواهد بود. علاوه بر اسیدسولفوریک، از اسیدکلریدریک نیز می‌توان به‌عنوان حلال بهره برد. البته این اسید با وجود اثرگذاری حتی بر روی سولفورهای مس به علت خوردگی بیشتر، گران‌تر بودن و توانایی نسبتاً بیشتر انحلال ناخالصی‌ها از کاربردی کمتری برخوردار است [۱].

۴-۱- پارامترهای مؤثر بر لیچینگ

به‌طور کلی در عملیات لیچینگ با بهینه‌سازی پارامترها سعی در دستیابی به بیشترین میزان بازیابی در حداقل زمان و صرف حداقل هزینه مدنظر است. از مهم‌ترین این عوامل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱-۴-۱- اندازه ذرات

ماهیت فرآیند لیچینگ بر مبنای نفوذ حلال به درون منافذ بسیار ریز موجود در کانسنگ است. اندازه بهینه و مطلوب ذرات تأثیر فراوانی بر روی سرعت فرآیند انحلال و استخراج یون‌های فلزی دارد. کاهش بیش از اندازه ذرات در فرآیند لیچینگ سبب کاهش عیار ماده معدنی پس از عملیات خواهد شد. بنابر این در صنعت به دلیل ملاحظات اقتصادی و جلوگیری از کاهش قابل‌توجه عیار ماده باارزش معدنی سعی در حفظ اندازه ذرات در محدوده ابعادی بهینه دارند [۳].

۱-۴-۲- زمان

سرعت فرآیند لیچینگ در ابتدا نسبتاً بالاست اما با گذشت زمان تغییر محسوسی در روند بازیابی لیچینگ مشاهده نمی‌شود و به‌طور کلی برای هر عملیات لیچینگ بسته به پارامترهای روش لیچینگ، اندازه ذرات و غلظت حلال یک‌زمان بهینه مطرح می‌شود که پروژه در خارج از زمان موردنظر به سمت غیراقتصادی شدن میل می‌کند [۳].

۱-۴-۳- ترکیب کانی‌شناسی کانسنگ

در فرآیند لیچینگ رفتار کانی‌ها که تابع ترکیب کانی‌شناسی کانسنگ است بسیار حائز اهمیت است. به‌عنوان مثال کانی‌های اکسیدی مس به‌طور کامل در اسیدسولفوریک حل می‌شوند اما برای انحلال کانی‌های سولفیدی نیاز به اکسنده است. از طرفی حضور باطله‌های کربناته و کانی‌های رسی علاوه بر افزایش مصرف اسید به‌واسطه جذب مس حل‌شده عملاً بازیابی کلی فرآیند را کاهش می‌دهند [۳].

۱-۴-۴- نرخ هم‌زنی

کانسنگ‌هایی که کنترل عملیات لیچینگ آن‌ها تحت تأثیر مدل نفوذ بوده به هنگام افزایش سرعت هم‌زنی، سرعت لیچینگ به دلیل کاهش ضخامت لایه مرزی افزایش می‌یابد. البته افزایش بیش از اندازه این سرعت افزایش هزینه‌های جاری را در پی خواهد داشت و در فرآیند لیچینگ برای این پارامتر حد بهینه‌ای مشخص می‌شود [۳].

۱-۴-۵- دما

روند افزایشی دما موجب افزایش قابلیت انحلال و افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شود. در فرآیندهای لیچینگ که به‌طور خاص از مدل نفوذ تبعیت می‌کنند با افزایش دما میزان سرعت واکنش به‌صورت خطی افزایش می‌یابد. همچنین برای فرآیندهایی که به‌طور عمده توسط واکنش‌های شیمیایی کنترل می‌شوند رابطه فوق به‌صورت خطی نیست [۳].

۱-۴-۶- نسبت مایع به جامد

نسبت مایع به جامد یا چگالی پالپ در فرآیند لیچینگ هم‌زنی حائز اهمیت بوده و توسط ترکیب کانسنگ، اندازه خوراک ورودی، نوع حلال و مقدار فلز حل‌شده در محلول کنترل می‌شود. افزایش چگالی پالپ خوردگی تجهیزات را در پی دارد. در حالیکه کاهش این مقدار موجب رقیق شدن محلول و افزایش هزینه‌ها و کاهش بازیابی فرآیند می‌شود [۳].

۱-۴-۷- غلظت حلال

به لحاظ تئوری روند افزایشی غلظت حلال، افزایش سرعت واکنش را در پی خواهد داشت؛ اما در عملیات لیچینگ و به‌طور خاص در لیچینگ اسیدی با افزایش غلظت عامل لیچ علاوه بر مصرف غیر بهینه اسید،

انحلال کانی‌های باطله به درون محلول رخ می‌دهد بنابراین انتخاب حد بهینه غلظت حلال به‌نوعی تابع ترکیب کانی‌شناسی کانسنگ، نوع حلال، اندازه ذرات خوراک و زمان انحلال است [۳].

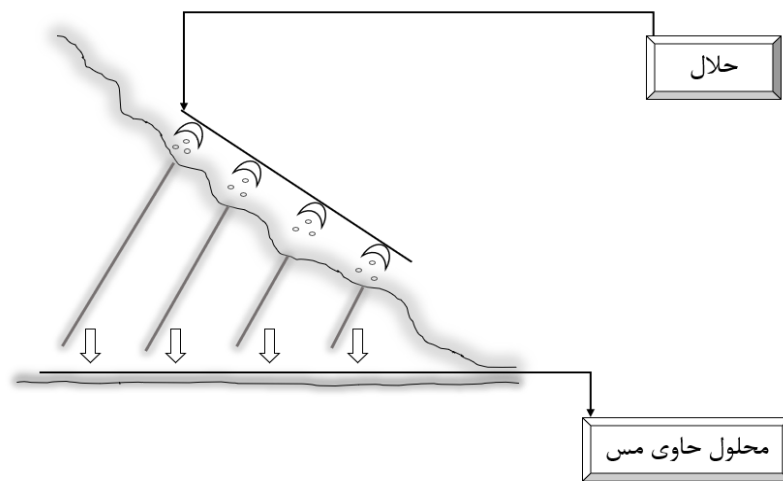
۱-۵- روش‌های مختلف لیچینگ

انتخاب روش بهینه لیچینگ تابع ترکیب کانی‌شناسی و عیار کانسنگ، شرایط زمین‌شناسی منطقه و فاکتور توجیه‌پذیری اقتصادی طرح است. روش‌های مختلف لیچینگ بر روی کانی‌های اکسیدی مس قابل اجرا است اما در کانی‌های سولفیدی مس به دلیل کند بودن فرآیند انحلال محدود به روش‌های لیچینگ برجا، هیپ و دامپ می‌شوند. برای کانسنگ‌هایی با عیار کم روش‌های لیچینگ برجا، دامپ و هیپ به دلیل هزینه‌های حداقلی عملیاتی از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است و از طرفی روش‌های لیچینگ هم‌زنی و حوضچه‌ای که به نسبت هزینه‌های عملیاتی و اجرایی بیشتری دارند برای سنگ‌هایی با عیار بالا توصیه می‌شوند. به‌طور کلی روش‌های مرسوم لیچینگ به‌صورت زیر تقسیم می‌شوند:

۱-۵-۱- لیچینگ برجا^۱

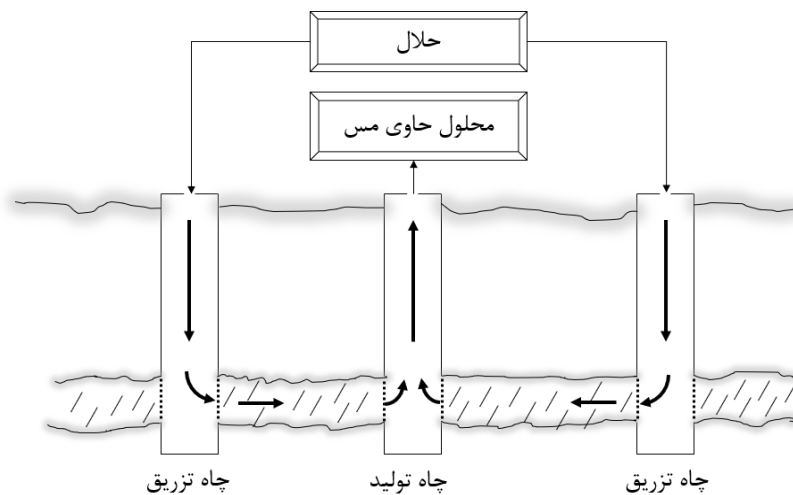
این روش خاص کانسنگ‌هایی با عیار پایین و معادن متروکه بوده که در اثر برداشت تنها قسمت کم‌عیار آن باقی‌مانده است. همچنین کانسنگ مربوطه خود متخلخل و بین دو لایه نفوذناپذیر قرار گرفته باشد. برای نفوذ به توده معدنی از آتشباری و حفاری و برای رساندن عامل لیچینگ به ماده معدنی از دو تکنیک پاشش و تزریق بهره گرفته می‌شود. عملیات پاشش خاص توده‌های معدنی نزدیک به سطح و نوع تزریقی مربوط به کانسنگ‌هایی است که در اعماق قرار دارند. در لیچینگ برجا سولفات مس و آهن، سولفات‌های قلیایی و اکسیدهای آهن و گوگرد تشکیل می‌گردند. شکل ۱-۲ نمای کلی از روش لیچینگ برجا به روش پاشش را نشان می‌دهد [۳].

^۱ In Situ Leaching



شکل ۱-۲: نمای کلی روش لیچینگ برجا برای توده‌های نزدیک به سطح [۳]

برای توده‌هایی که در عمق قرار دارند از فن تزریق استفاده می‌شود. در این تکنیک با حفر چند حلقه چاه تزریقی^۱ حلال به نزدیکی توده تزریق می‌شود. سپس محلول به‌دست‌آمده از طریق چاه تولید^۲ به بیرون پمپ می‌شود. شکل ۱-۳ روش استخراج برجا با تکنیک تزریق را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: نمای کلی روش لیچینگ برجا برای توده‌های قرارگرفته در عمق [۳]

^۱ Injection Well

^۲ Production Well

۱-۵-۲- لیچینگ حوضچه‌ای^۱

این روش برای لیچینگ اسیدی کانسنگ اکسیدی، لیچینگ آمونیاکی کنسانتره‌های اکسیدی به دست آمده از روش ثقلی و لیچینگ آمونیاکی مس آزاد به کار برده می‌شود. عیار سنگ معدن مس در این روش بالا بوده و حاوی ۱-۲ درصد مس است. در این روش از مخزن‌هایی با کف کاذب و سوراخ‌دار و با عمق ۴-۶ متر استفاده می‌شود. مواد به درون این مخازن ریخته شده و حلال لیچینگ نیز از بالا به آن‌ها افزوده می‌شود. ظرفیت این مخازن ۱۲۰۰۰ تن جامد و زمان یک سیکل کامل فرآیند لیچینگ ۱۰۰ تا ۲۰۰ ساعت به طول می‌انجامد. میزان بازیابی در این روش تا ۹۶٪ می‌رسد. در این روش علاوه بر میزان بازیابی بالای فرآیند و تولید محلول لیچ باردار (PLS)، تجهیزاتی مانند تیکنر و فیلتر حذف می‌شوند [۲].

۱-۵-۳- لیچینگ هم‌زنی^۲

در بین روش‌های مختلف لیچینگ این روش بیشترین میزان بازیابی را در کمترین زمان ارائه می‌دهد. همچنین در مقایسه با سایر روش‌ها هزینه راه‌اندازی و عملیاتی بیشتری را می‌طلبد. این روش برای لیچینگ کنسانتره‌ها، کانسنگ‌های اکسیدی و سولفیدی تشویه شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابعاد خوراک در این روش ریز بوده و فرآیند هم‌زنی پالپ به دو صورت هوایی و مکانیکی انجام می‌گیرد. این تکنیک در دمای معمولی یا بالا، فشار پایین، اتمسفری یا بالای اتمسفر و چگالی پالپ تا ۷۵٪ می‌رسد. در این روش به واسطه ابعاد نسبتاً ریز خوراک بر میزان اسید مصرفی افزوده می‌شود و به‌طور هم‌زمان به علت وجود اسید زیاد نسبت

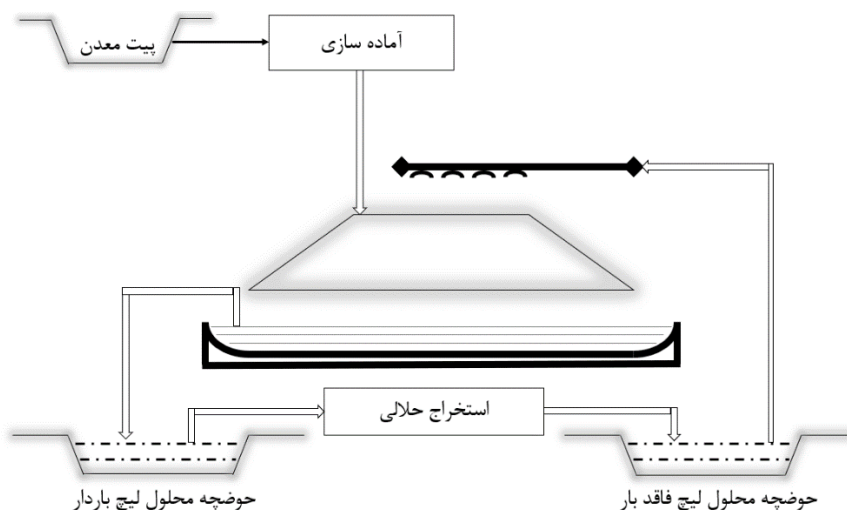
^۱ Vat Leaching

^۲ Agitation Leaching

به سایر روش‌ها مقدار ناخالصی‌های بیشتری به فاز محلول انتقال می‌یابد. همچنین میزان بازیابی در این روش برای کانسنگ اکسیدی تا ۹۸٪ نیز گزارش شده است [۲].

۱-۵-۴- لیچینگ توده‌ای^۱

در این روش ماده معدنی استخراج شده اندکی خرد و پس از نرمه گیری بر روی کفی ضد اسید و نفوذناپذیر قرار داده می‌شود. حلال بر روی توده سنگ‌ها پاشیده شده و محلول باردار جمع‌آوری و به درون حوضچه محلول آبی باردار (PLS) هدایت می‌شود. در صورتی که غلظت محلول به دست آمده پایین‌تر از حد مورد انتظار باشد دوباره بر روی توده‌ها ریخته می‌شود تا غلظت موردنظر حاصل شود. این محلول در مرحله بعد برای استخراج به واحد استخراج حلالی می‌شود. پس از استحصال فلز از محلول باردار، محلول بی‌بار به حوضچه رافینت^۲ برگشت داده می‌شود. شکل ۴-۱ نمای کلی لیچینگ توده‌ای را نشان می‌دهد [۳].



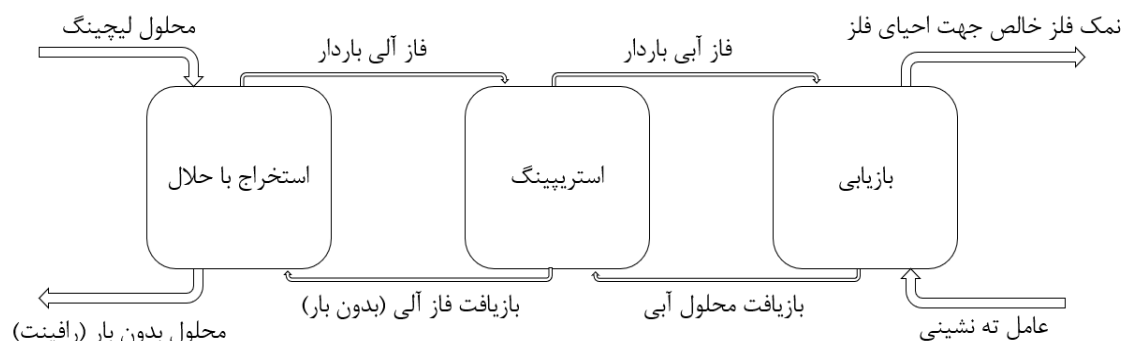
شکل ۴-۱: نمای کلی لیچینگ توده‌ای [۳].

^۱ Heap Leaching

^۲ Barren Solution Pond (Rafinate)

۱-۶- روش استخراج با حلال

روش استخراج با حلال فرآیندی شیمیایی است که در آن فلزات موجود در فاز آبی در حضور یک حلال آلی تشکیل کمپلکس‌های آلی فلزی می‌دهند؛ بنابراین یون‌های فلزی با ترک فاز آبی به درون فاز آلی می‌روند. فلز در فاز آلی با اتم‌های کربن به صورت ترکیبات آلی فلزی پیوندی برقرار نمی‌کند اما با اکسیژن، گوگرد، ازت یا هیدروژن توسط یک پیوند داتیو اتصال می‌یابد. واکنش شیمیایی عکس روش استخراج را استریپینگ گویند [۱]. به طور کلی استخراج با حلال روشی است که مبتنی بر اجزای یون‌های فلزی و مولکول‌های آلی و محدود به محلول‌های صاف و نسبتاً غلیظ است و برای طیف وسیعی از فلزات کاربرد دارد. شکل ۱-۵ نمای کلی روش استخراج با حلال را نشان می‌دهد [۱].



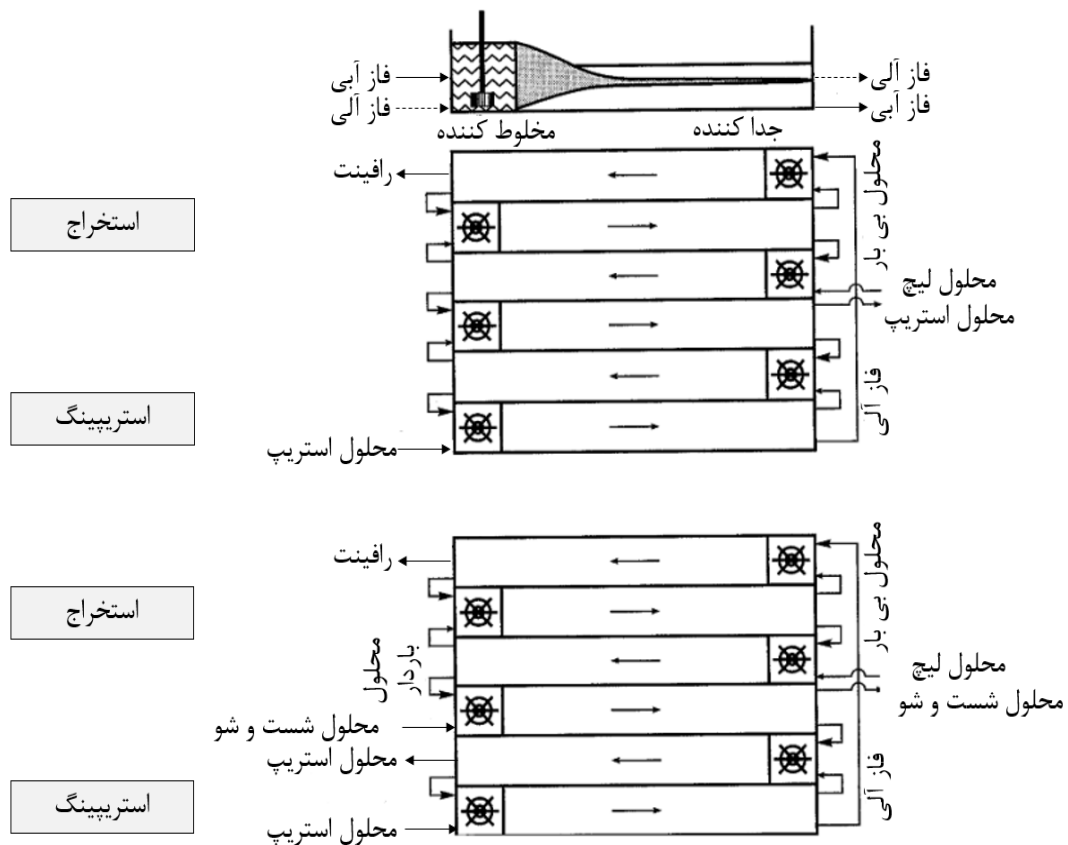
شکل ۱-۵: نمای کلی روش استخراج با حلال [۱]

علاوه بر موارد بالا، باید دانست که در این فرآیند دستیابی به استخراج تک مرحله‌ای ماده حل شده نیازمند صرف حجم زیادی از حلال خواهد بود به همین دلیل از استخراج چند مرحله‌ای استفاده می‌شود تا ضمن کاهش در مصرف حلال، حداکثر میزان بازیابی حاصل شود. در فرآیند چند مرحله‌ای که جریان از روبه‌رو نیز نامیده می‌شود، جهت جریان دو فاز آبی و آلی به صورت مخالف یکدیگر است. در این حالت حلال تازه

با محلول عاری از فلز و حلال اشباع شده نیز با فاز آبی تازه که حاوی فلز است و به تازگی وارد فرآیند شده تماس می یابد [۱].

۱-۶-۱- تجهیزات

در روش استخراج با حلال از دستگاه هایی به نام مخلوط کننده - جدا کننده^۱ استفاده می شود. شکل ۶-۱ نمای کلی دستگاه مخلوط کننده - جدا کننده در فرآیند استخراج با حلال را نشان می دهد [۱].

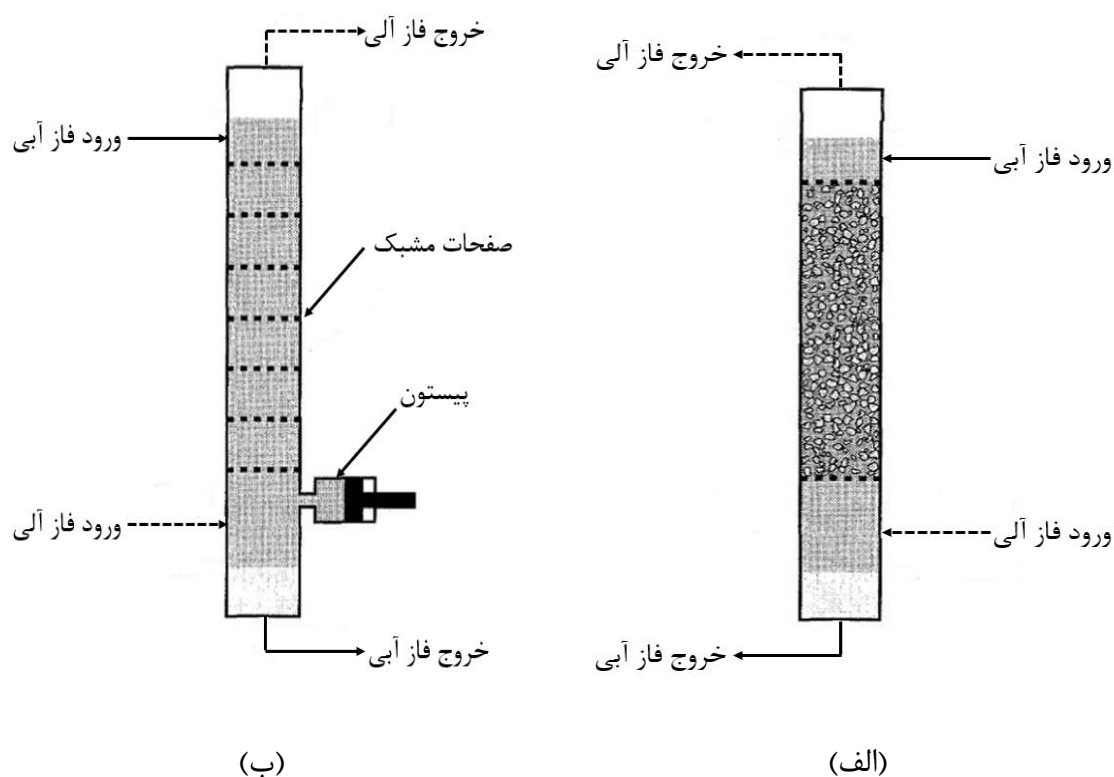


شکل ۶-۱: نمای کلی دستگاه مخلوط کننده - جدا کننده در فرآیند استخراج با حلال همراه با یک مرحله شست و شو [۱]

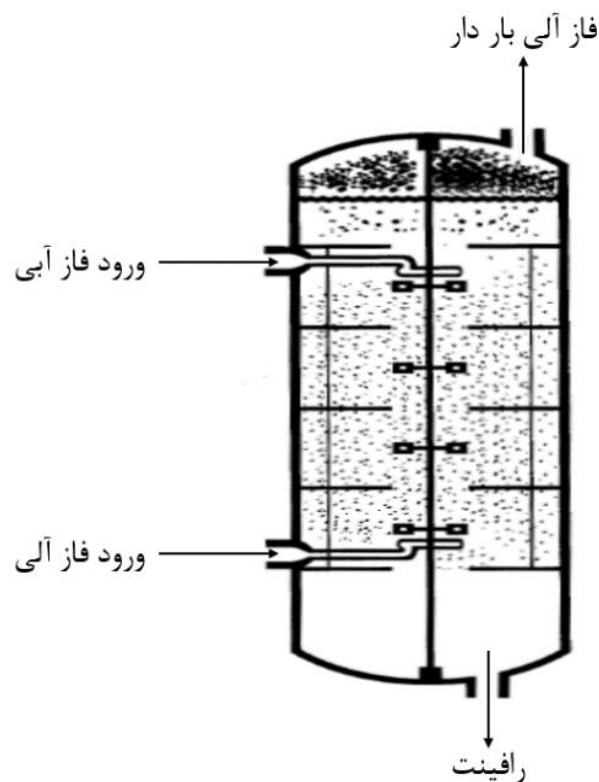
^۱ Mixer - Settler

این دستگاه‌ها از دو بخش، یک مخلوط‌کننده که فاز آلی و آبی را توسط سیستم هم‌زنی دوار با یکدیگر مخلوط می‌کنند و دیگری یک ناحیه ته‌نشینی که در این ناحیه زمان کافی برای جدا شدن دو فاز آبی و آلی از هم داده می‌شود. بخش‌های استخراج با حلال و استریپینگ معمولاً در چندین مرحله (۳ تا ۵) به صورت جریان از روبه‌رو و یا در جهت مخالف به همراه یک مرحله شست‌وشو بین این دو مرحله برای حذف یون‌های فلزی که پیوند ضعیفی دارند به کار گرفته می‌شوند. در کنار کارایی بالای این سیستم، اشغال فضای زیاد در هر مرحله از معایب آن محسوب می‌شود [۱].

در روش استخراج با حلال علاوه بر دستگاه‌های مخلوط‌کننده - جداکننده از ستون‌ها نیز استفاده می‌شود که به انواع: ستون پرشده، ستون ضربه‌ای و ستون با میله گردان تقسیم می‌شوند. شکل‌های ۷-۱ و ۸-۱ نمای استخراج با حلال در ستون‌ها را نشان می‌دهد [۱].



شکل ۷-۱: نمای استخراج با حلال در ستون‌ها - الف: ستون پرشده، ب: ستون با سرنده [۱]



شکل ۸-۱: نمای استخراج با حلال در ستون‌ها - ستون با دیسک گردان [۱]

ستون پر شده (شکل ۷-۱ الف) از یک ساختمان عمودی تشکیل شده که از حلقه‌های سرامیکی یا پلاستیکی به منظور افزایش تماس بین دو فاز آبی و آلی بهره گرفته شده است. ستون با میله گردان (شکل ۸-۱) از صفحات حلقوی (دیسک) متصل به دیواره و یک میله محوری سراسری که به آن پره‌های دورانی متصل شده تشکیل شده است. در ستون ضربه‌ای (شکل ۷-۱ ب) از صفحات مشبک (سرند) همراه با سیستم ایجاد ضربه به منظور افزایش مدت زمان تماس دو فاز استفاده شده است.

۱-۶-۲- ضرایب توزیع و استریپینگ

در فرآیند استخراج با حلال مفاهیم ضرایب توزیع^۱ و استریپینگ مطرح می‌شوند. ضریب توزیع (D) بیانگر میزان یون‌های فلزی منتقل شده از فاز آبی به فاز آلی است که در رابطه (۱-۱) نشان داده شده است. بدیهی است هرچه مقادیر ضریب توزیع بیشتر باشد، بیانگر قابلیت بالای استخراج یون‌های فلزی توسط یک استخراج کننده خاص است.

$$D = \frac{\text{غلظت فلز در فاز آبی}}{\text{غلظت فلز در فاز آلی}} \quad ۱-۱$$

ضریب استریپینگ (D') عکس ضریب توزیع است و مقادیر بالا این ضریب بیانگر تمایل یون‌های فلزی برای حضور در فاز آبی است. به طور کلی در فرآیند استریپینگ بازیابی فلزات با ارزش از فاز آلی باردار و بازیابی استخراج کننده مدنظر است. این ضریب طبق رابطه ۱-۲ نشان داده می‌شود [۱].

$$D' = \frac{\text{غلظت فلز در فاز آلی}}{\text{غلظت فلز در فاز آبی}} \quad ۲-۱$$

۱-۶-۳- نسبت فاز^۲

این نسبت نقش مهمی در فرآیند استخراج بر عهده دارد و به صورت نسبت حجمی دو فاز آلی به آبی تعریف می‌شود. از منظر تئوریک مقادیر پایین این نسبت به عنوان امتیاز برشمرده می‌شود اما پایین بودن این نسبت به لحاظ عملیاتی منجر به هدر رفت فراوان حلال و افزایش هزینه های فرآیند خواهد شد. در فرآیند استخراج ممکن است تغییرات در حجم فازها به سبب حلالیت یک فاز در فاز دیگر یا به موقع انتقال اجزای فلز از یک فاز به فاز دیگر رخ دهد که برای کمینه کردن این تغییرات می‌توان از تغییر حجم فازها

^۱ Distribution Ratio

^۲ Phase Ratio

به هنگام محاسبه ضریب توزیع بهره برد. همچنین تغییرات به وجود آمده ناشی از انحلال یک فاز در فاز دیگر را قبل از استخراج و توسط افزودن آب به فاز آلی متعادل و کاهش داد [۱].

۱-۶-۴- مواد شیمیایی مورد استفاده در روش استخراج با حلال

۱-۶-۴-۱- استخراج کننده

استخراج کننده‌ها دسته‌ای از مواد آلی می‌باشند که در آزمایشگاه تولید و اغلب به منظور بهبود مشخصه‌های فیزیکی با یک حلال آلی ارزان تر رقیق سازی می‌شوند. این مواد ضمن پایداری در تماس با اسید و باز از قابلیت عملکرد انتخابی و همچنین از ظرفیت استخراج بالایی برخوردار هستند. از طرفی در کنار فاکتور تعیین کننده اقتصادی و مقرون به صرفه بودن، باید به سهولت استریپ شده و از آب به سادگی تفکیک شوند. استخراج کننده‌ها به انواع اکسیم‌ها، فنول‌ها، اترها، کتون‌ها، آمین‌ها، آلدئیدها، اسیدهای آلی و استرها تقسیم بندی می‌شوند [۱].

۱-۶-۴-۲- رقیق کننده

موادی آلی و پایه هیدروکربنی هستند که به همراه استخراج کننده فاز آلی فرآیند استخراج با حلال را تشکیل می‌دهند. رقیق کننده خود به تنهایی قابلیت و توان استخراج ندارد اما ترکیب آن با استخراج کننده بر روی میزان استخراج تأثیرگذار است. یک رقیق کننده مناسب باید در آب نامحلول بوده و ضمن بهبود شرایط جداسازی فازهای آبی و آلی از یکدیگر به حفظ پیوستگی فاز آلی کمک کند، همچنین مانع از شکل گیری امولسیون، دنباله روی فازها شده و انتقال حداقل ناخالصی‌ها را در پی داشته باشد [۱].

۱-۶-۳- تنظیم کننده

مواد شیمیایی با هدف جلوگیری از تشکیل فاز سوم که به ترکیب استخراج کننده و رقیق کننده افزوده می شوند. این مواد وظیفه برقراری تعادل بین میزان استخراج کنندگی و آزادسازی یون های فلزی را بر عهده دارند [۱].

۱-۶-۵- پارامترهای مؤثر بر فرآیند استخراج حلالی

عوامل متعددی وجود دارند که بر روی فرآیند استخراج با حلال مؤثرند. هدف از آشنایی و مطالعه این پارامترها، کمک به بهبود روند بهینه سازی فرآیند در جهت دستیابی به راندمان حداکثری در کنار مصرف حداقلی ماده استخراج کننده و نگاه ویژه به هرچه مقرون به صرفه تر بودن عملیات است. به طور کلی می توان از مهم ترین این عوامل به موارد زیر اشاره کرد:

۱-۶-۵-۱- غلظت استخراج کننده

حد بهینه این فاکتور به مقدار یون های فلزی محلول در خوراک ورودی (فاز آبی) بستگی دارد. در مواردی که غلظت فلز در خوراک پایین باشد در صورت استفاده از غلظت های بالای استخراج کننده نیاز به افزایش نسبتاً زیاد فاز آبی نسبت به آلی است که این امر اخلاص در روند تماس و سپس تفریق دو فاز را در پی خواهد داشت [۱].

۱-۶-۵-۲- اثر هیدراسیون یون

هیدراسیون قوی یک یون سبب کاهش میزان استخراج پذیری آن از فاز آلی می شود. این پارامتر با ضریب توزیع نسبت معکوس دارد. البته تأثیر این پارامتر در عملیات به دلیل وجود عوامل متعدد تعیین کننده در فرآیند انتخابی عمل کردن استخراج باعث پیچیدگی و ارائه نتایج متفاوتی خواهد شد [۱].

۱-۶-۵-۳- دما

فرآیند استخراج یون‌های فلزی از محلول‌های آبی در دمای محیط نسبتاً سریع بوده و به‌صورت گرم‌آزا است. با افزایش دما نسبت توزیع روند کاهشی طی کرده اما بر سرعت استخراج فرآیند افزوده می‌شود [۱].

۱-۶-۵-۴- pH

میزان اثرگذاری این پارامتر به هنگام استفاده از حلال‌های کاتیونی در فرآیند استخراج به علت آزادسازی یون H^+ در فرآیند افزایش می‌یابد. بر طبق رابطه ۱-۳، فرآیند استخراج با کاهش غلظت یون هیدروژن و جابه‌جایی تعادل واکنش به سمت راست صورت می‌پذیرد [۱].



۱-۷- ضرورت انجام تحقیق

با افزایش تقاضای جهانی برای بیشتر فلزات از جمله مس و همچنین بالا رفتن قیمت‌ها، اهمیت فرآوری مس از منابع به‌ویژه ذخایر کم‌عیار و باطله‌ها طی سالیان اخیر افزایش پیدا کرده است. فرآیند هیدرومتالورژی استخراج مس که به‌عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های فرآوری مس از کانه‌های معدنی شناخته می‌شود، با توجه به ویژگی‌های مثبتی که در رعایت جوانب زیست‌محیطی و جنبه‌های اقتصادی دارد، به‌تدریج نقش بیشتری در تولید این فلز نمود پیدا کرده است. از دیگر ویژگی‌های مثبت فرآیند هیدرومتالورژی، استحصال مس از کانه کم‌عیار است. این مسئله موجب شده کاربرد این روش در جهان طی چند سال اخیر به‌صورت قابل‌توجهی رشد کند. آمارها و اطلاعات نشان می‌دهند با پیشرفت و توسعه فرآیندهای هیدرومتالورژی در سال‌های اخیر، روند تولید مس و سایر فلزات با این روش، افزایش چشم‌گیری داشته است. فرآیند لیچینگ اولین گام روش هیدرومتالورژی است که در طی آن،

کانسنگ حاوی کانی‌های فلزات (مانند مس)، با قرار گرفتن در مجاورت یک عامل شیمیایی (مانند اسیدسولفوریک) در شرایط شیمیایی و فیزیکی مناسب، دچار انحلال شده و عناصر موردنظر در اثر این انحلال به صورت یون درآمده و از آن جدا می‌شوند. سپس فرآیند استخراج با حلال برای بازیابی فلز موردنظر با خلوص بالا از محلول لیچینگ استفاده می‌شود. در استخراج با حلال معمولاً از یک حلال آلی غیرقابل اختلاط استفاده می‌شود که یون فلز موردنظر موجود در فاز آبی به فاز آلی منتقل می‌شود. متداول‌ترین استخراج‌کننده‌ها برای استخراج مس از محلول لیچینگ خانواده‌ی گروه اکسیم‌ها مانند Acorga M5640، LIX984N و چمورکس (CP-150) هستند که به طور گسترده به کار گرفته می‌شوند. بخش اکسیدی معدن مس نسیم حدود ۰/۷٪ مس دارد که روش فلوتاسیون به دلیل اکسیدی بودن کانه کارایی لازم را ندارد. از این رو، این تحقیق بر امکان‌سنجی فرآیند هیدرومتالورژی (لیچینگ و متعاقباً استخراج با حلال) بخش اکسیدی معدن مس نسیم و بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر آن متمرکز گردید.

۸-۱- ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه در ۵ فصل ارائه شده است که در فصل اول، ابتدا مقدمه‌ای از پژوهش، ضرورت انجام آن، هدف از پایان‌نامه و معرفی مختصری از روش‌های استحصال مس بیان شد. به منظور نیل به اهداف تحقیق در فصل دوم مروری بر تحقیقات قبلی در زمینه لیچینگ و استخراج با حلال کانسنگ اکسیدی مس و بررسی پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیند استحصال آن انجام شد. مواد و تجهیزات به کار رفته همراه با روش اجرای آزمایش در فصل سوم و تحلیل و تفسیر نتایج آزمایش‌ها در فصل چهارم ارائه شدند. در انتها در فصل پنجم جمع‌بندی و نتیجه‌گیری با ارائه پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آتی بیان گردید.

فصل دوم:

مروری بر پژوهش‌های

پیشین

۲-۱- پژوهش‌های پیشین

ایران‌نژاد و همکاران (۱۳۸۳)، لیچینگ کانسنگ اکسیده مس چیده را با استفاده از اسیدسولفوریک به‌عنوان عامل لیچینگ موردبررسی قرار دادند و گزارش کردند بالاترین میزان بازیابی مس برای ذراتی با ابعاد کوچک‌تر از ۳۵۰ میکرون در مدت‌زمان لیچینگ ۳ ساعت و ۴۵ دقیقه با غلظت اسید ۱۸۵ گرم بر لیتر بدست می‌آید. همچنین استفاده از فرآیند استخراج با حلال برای بازیابی مس از محلول لیچ، بالاترین صرفه اقتصادی را دارد [۴].

بینگول و همکاران (۲۰۰۵)، سینتیک انحلال کانه ملاکیت را در محلول آمونیاکی مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که بیشترین بازیابی لیچینگ مس (۹۸٪) از کانه ملاکیت تحت شرایط بهینه‌ی غلظت ۵ مولار هیدروکسید آمونیوم و ۰/۳ مولار کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱:۱۰، زمان ۱۲۰ دقیقه، سرعت هم‌زنی ۳۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و اندازه ذرات کوچک‌تر از ۴۵۰ میکرون بدست می‌آید [۵].

دیهیمی و همکاران (۱۳۸۵)، تأثیر پارامترهای غلظت، درصد جامد، ابعاد و زمان لیچینگ را بر لیچینگ کانسنگ اکسیده مس ندوشن یزد مطالعه نمودند و دریافتند که با غلظت ۱۵ درصد وزنی، درصد جامد ۲۰٪، ابعاد ذرات ۲۱۲ تا ۴۲۵ میلی‌متر و زمان مناسب ۸ ساعت می‌توان ۹۰/۸٪ مس را از کانه اکسیده موردنظر بازیابی نمود [۶].

میرزا آقا محمدی و همکاران (۱۳۸۶)، در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر لیچینگ مس اکسیده خاش نشان دادند که ۸۴/۲۷٪ مس در لیچینگ هم‌زنی برای ذرات کوچک‌تر از ۳۵۵ میکرون با استفاده از ۱۶۰ گرم بر لیتر اسیدسولفوریک در مدت زمان دو ساعت می‌تواند استخراج گردد، در حالیکه در لیچینگ

مخزنی برای ذرات کوچک‌تر از ۹/۴ میلی‌متر با غلظت اسید ۱۹۰ گرم بر لیتر و زمان لیچینگ ۷ روز بازیابی مس ۷۶/۷۳٪ بود [۷].

آنتونیویچ و همکاران (۲۰۰۸)، بررسی‌های خود را بر روی باطله‌های فلوتاسیون معدن مس بور انجام دادند و بر اساس نتایج به‌دست آمده دریافتند که واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح نرخ واکنش را کنترل و همچنین به هنگام استفاده از اسیدسولفوریک و سولفات آهن به ترتیب به‌عنوان عامل لیچینگ و اکسندۀ متوسط میزان بازیابی مس از ۶۰٪ به ۷۰٪ و برای آهن از ۲٪ به ۳٪ افزایش یافت [۸].

قرباغی و همکاران (۱۳۹۰)، بهینه‌سازی استحصال مس از کانسنگ طارم را با استفاده از اسیدسولفوریک به‌عنوان عامل لیچ مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند ۹۵٪ مس در مدت‌زمان لیچینگ ۲ ساعت، ۲۰٪ وزنی اسیدسولفوریک و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بازیابی می‌شود [۹].

لو و دریزینگر (۲۰۱۳)، به بررسی استخراج با حلال مس از محلول کلریدی با استفاده از چهار نوع مختلف استخراج‌کننده‌ی خانواده‌ی LIX شامل LIX84-I، LIX612N-LV، XI-04003 و LIX984N پرداختند که نتایج این بررسی تغییرات سریع استخراج مس را در pH های کمتر از ۰/۵ و تغییرات کند آن را در pH های بالای ۰/۵ نشان داد. بعلاوه ظرفیت بارگذاری مس برای چهار استخراج‌کننده‌ی خانواده LIX به‌صورت $LIX984N > LIX612N-LV, XI-04003 > LIX84-I$ تعیین گردید [۱۰].

اکمیکیاپار و همکاران (۲۰۱۵)، لیچینگ با استفاده از سولفات آلومینیوم را مطالعه نمودند و گزارش دادند که در میزان ۴ مول اسید، ۲/۵ گرم بر میلی‌لیتر نسبت جامد به مایع، ۴۰۰ دور در دقیقه سرعت هم زدن، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان لیچینگ ۱۵۰ دقیقه برای ذرات با ابعاد ۶۲/۴ میکرون، بازیابی مس ۹۸ درصد می‌رسد [۱۱].

آقازاده و همکاران (۱۳۹۴)، لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس قره‌تپه را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که روش لیچینگ آمونیاکی مناسب‌ترین روش برای انحلال مس از کانسنگ مذکور است. پارامترهای غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع، دما و ابعاد ذرات در لیچینگ آمونیاکی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط مناسب ۳ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱:۱۰، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰ دقیقه زمان لیچینگ، بازیابی بیش از ۹۴ درصد بدست آمد [۱۲].

سعادت و همکاران (۲۰۱۶)، به مطالعه جدایش مس از محلول بیولیچینگ^۱ مس-نیکل-کبالت با استفاده از فرآیند استخراج با حلال به‌وسیله‌ی چمورکس (CP-150) در کروژین پرداختند و گزارش دادند که بعد از فرآیند حذف آهن، مس می‌تواند به‌طور کامل طی دو مرحله استخراج با استفاده از چمورکس ۱۰ درصد تحت شرایط نسبت فاز آبی به آلی ۲:۱، pH برابر با ۲/۳ و مدت‌زمان دو دقیقه جدا شود [۱۳].

محقق و عسکری (۲۰۱۶)، در مطالعه خود از اسیدسولفوریک و ازون برای بازیابی مس از خاکستر کوره‌های بازتابشی^۲ استفاده کردند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد تحت شرایط بهینه به ترتیب ۲۷/۱۱ و ۰/۹ گرم بر لیتر مس و آهن به درون محلول لیچ منتقل می‌شود [۱۴].

یانگ و همکاران (۲۰۱۶)، برای جداسازی مس و نیکل از محلول آمونیاکی از نسبت ترکیبی TRPO (تری آلکیل فسفید اکسید) و Acorga M5640 استفاده و گزارش کردند به هنگام استفاده ترکیبی شامل ۱۰٪ حجمی Acorga M5640 و ۲٪ حجمی TRPO در کروژین، محلول حاصل توانایی استخراج ۹۹/۹۶ درصد از مس را دارا است [۱۵].

^۱ Bioleaching

^۲ Reverberatory Furnance Flue Dust

بیاتی (۱۳۹۶)، رفتار پارامترهای مؤثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن فریمان را مورد مطالعه قرار دارد. نتایج بررسی نشان داد که حدود ۹۰/۶۳ درصد مس می‌تواند تحت شرایط غلظت اسیدسولفوریک برابر حدود ۱۳ درصد، سرعت هم‌زنی ۶۰۰ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم، دمای محلول ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۸۰ دقیقه بدست آید [۱۶].

لی و همکاران (۲۰۱۷)، تأثیر ساختار ۴ نوع آلکیل سالیسیلادوکسیم^۱ (AS) را بر استخراج مس (II) مورد بررسی قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد که ساختار گروه هیدروکربنی (R) که به حلقه بنزنی متصل می‌شود تا حد زیادی بر روی توانایی استخراج مس (II) به وسیله آلکیل سالیسیلادوکسیم‌ها تأثیرگذار است. همچنین استخراج‌کننده‌هایی که در گروه هیدروکربنی (R) خود ۸ یا بیش از آن اتم کربن دارند برای استخراج مس بسیار مناسب می‌باشند [۱۷].

قنبری و همکاران (۲۰۱۸)، استخراج با حلال مس از محلول لیچ به‌دست آمده از لیچینگ آمونیاکی کنسانتره مس سرچشمه را با استفاده از چمورکس (CP-150)، لیکس (LIX984N) و کیلکس (Kelex100) مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که سینتیک استخراج مس توسط تمام استخراج‌کننده‌های نام‌برده سریع بود. از طرفی برای استخراج کامل مس، غلظت بالای ۷/۵ درصد حجمی - حجمی از استخراج‌کننده‌های چمورکس و کیلکس مورد نیاز بود، در صورتیکه این مقدار برای لیکس ۱٪ بوده است. به‌علاوه اضافه کردن هگزان به‌عنوان رقیق‌کننده سبب کاهش قدرت استخراجی چمورکس شد، در حالیکه تأثیر آن بر قدرت استخراجی لیکس و کیلکس ناچیز بود [۱۸].

هان و همکاران (۲۰۱۸)، بازیابی مس از باطله فلوتاسیون با استفاده از لیچینگ تحت فشار را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که (۱): لیچینگ تحت فشار با H_2SO_4 منجر به انحلال ۹۴/۴

^۱ Alkyl Salicylaldoxime

درصد مس می‌شود، (۲): با استفاده از استخراج کننده LIX-84I در کروژین به‌عنوان رقیق کننده، حدود ۹۳/۷ درصد مس از محلول لیچ باردار شده بازیابی می‌شود. (۳): با استفاده از اسیدسولفوریک ۱/۵ مولار بیش از ۹۷ درصد مس استریپ می‌شود و نهایتاً محلول استریپ تغلیظ شده‌ای با ۴۴/۸ گرم بر لیتر مس بدست می‌آید [۱۹].

بای و همکاران (۲۰۱۸)، در بررسی بهبود فرآیند و مطالعه سینتیک لیچینگ مس از کانه کم‌عیار کوپریت به‌وسیله اسیدسولفوریک گزارش دادند که نرخ واکنش در این کانه با افزایش دما، زمان واکنش و غلظت اسیدسولفوریک رابطه مستقیم دارد. همچنین در صورتیکه اندازه ذرات در بازه ۰/۰۷۴ – ۰/۱۲۵ میلی‌متر، دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۸۰ دقیقه، غلظت اسیدسولفوریک ۱۵۰ گرم بر لیتر و نسبت جامد به مایع ۱:۵ در نظر گرفته شود، میزان بازیابی مس در حدود ۹۲/۵ درصد بدست می‌آید. علاوه بر این، سرعت هم‌زنی در لیچینگ بی‌تأثیر بود و نرخ انحلال توسط واکنش‌های سطحی کنترل گردید [۲۰].

نیکول (۲۰۱۸)، انحلال نمونه‌های کانه مالاکیت خالص را در محلول اسیدسولفوریک رقیق مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که انحلال با محلول‌های اسیدسولفوریک رقیق ۰/۰۳۳ – ۰/۱۵ مولار سریع و سینتیک انحلال با سرعت واکنش‌های انجام شده در سطح مرتبط است. نرخ واکنش با افزایش دما و افزایش اسیدیته رابطه مستقیم و با اندازه ذرات رابطه معکوس دارد [۲۱].

فیض الهی و همکاران (۲۰۱۸)، استخراج با حلال آلی مس از محلول لیچ به‌دست‌آمده از کانسنگ اکسیدی معدن مس چاه موسی را به‌وسیله Chemorex CP-150 در نفت سفید^۱ مورد بررسی قرار دادند و همچنین بررسی‌هایی مقایسه‌ای برای قابلیت استخراج مس (II) با استفاده از حلال‌های دیگر از جمله D2EHPA و Cyanex 272 انجام دادند. آن‌ها گزارش دادند که Chemorex CP-150 عملکرد استخراجی

^۱ Kerosene

مؤثر و انتخابی را برای مس با میزان آهن استخراج شده کمتر از ۱۵ درصد نشان می دهد و بیش ۶۶/۴ و ۹۶/۹۹ درصد مس در استخراج تک مرحله ای با استفاده از Chemorex CP-150 با غلظت ۱۵ درصد تحت شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH برابر ۲/۵ و زمان تماس ۲۰ دقیقه به ترتیب در نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ و ۱:۴ بدست می آید [۲۲].

ویشرستکا و همکاران (۲۰۱۹)، استخراج مس (I و II) را با استفاده از خانواده آمیدوکسیم های آمفیفیلیک^۱ (ترکیبات دوخصلتی که یک سر آب دوست و یک سر آبران دارند) که در تولوئن و هپتان حل شده اند، مورد مطالعه قرار دادند. نتایج تحقیقات آن ها نشان داد که برای دستیابی به محلول آلی همگن، افزودن دکانول^۲ به عنوان رقیق کننده ضروری است و قطبیت سطح رقیق کننده تأثیر مهمی بر روی فرآیند استخراج ندارد. همچنین بررسی ها نشان داد که میزان درصد استخراج با افزایش غلظت استخراج کننده رابطه مستقیم دارد و مقدار حداکثری آن در غلظت ۰/۱ مولار است. ضمناً آن ها گزارش دادند که با استفاده از محلول اسیدسولفوریک ۱۰ درصد و نسبت فاز آلی به آبی برابر با ۳، حدود ۸۷ درصد مس استریپ می شود و به طور کلی طی سه مرحله استخراج و استریپینگ بیش از ۹۰٪ مس از محلول بازیابی می گردد [۲۳].

بر طبق پژوهش های خلید و همکاران (۲۰۱۹)، تقریباً ۱۰۰٪ مس موجود در سرباره های پیرومتالورژی مس پس از گذشت ۶۰ دقیقه با استفاده از محلول اسیدسولفوریک ۲ مولار و نرخ هوادهی ۲۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه در توان هم زنی ۰/۲۶ کیلو وات بر متر مکعب و دمای ۴۰ درجه سانتی گراد استخراج می شود [۲۴].

^۱ Amphiphilic amidoxime

^۲ Decanol

سان و همکاران (۲۰۱۹)، در مطالعه‌های خود نشان دادند که بیش از ۹۰٪ از مس موجود در محلول لیچ حاصل از باطله‌های مدارهای چاپی الکترونیکی^۱ توسط استخراج‌کننده Acorga M5640 با غلظت ۱۶٪، pH محلول برابر با ۱/۱، نسبت فاز ۱:۱ و طی مدت ۳ دقیقه قابل‌استخراج است. همچنین با استفاده از اسیدسولفوریک ۲/۵ مولار ۹۰٪ از مس موجود در فاز آلی قابل‌استریپینگ است [۲۵].

رویز و همکاران (۲۰۲۰)، در بررسی‌های خود از دو حلال تجاری LIX 984 و Acorga M5910 برای استخراج مس از محلول سولفات - کلریدی استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد وجود یون‌های کلرید محلول در فاز آبی به‌عنوان یون‌های مزاحم محسوب شده و بر روی فرآیند استخراج تأثیر منفی می‌گذارد. آن‌ها همچنین دریافتند که در محلولی حاوی ۱۱۰ گرم بر لیتر کلرید حل‌شده، حلال Acorga M5910 نسبت LIX 984 از توانایی بیشتری برای استخراج مس برخوردار است [۲۶].

لی و همکاران (۲۰۲۰)، از محلول قلیایی گلیسین^۲ برای استخراج مس موجود در باطله‌های مدارهای چاپی الکترونیکی استفاده کردند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد در دمای اتاق با استفاده از این حلال قلیایی ۹۶/۵ درصد مس استخراج می‌شود [۲۷].

تورو و همکاران (۲۰۲۰)، فرآیند استخراج مس از کانه ترکیبی (سولفیدی-اکسیدی) را با استفاده از روشی ابداعی و با ترکیبی از روش لیچینگ آمونیاکی به همراه سمنتاسیون و فلوتاسیون را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که راندمان استخراج مس برای هر یک از مراحل لیچینگ، سمنتاسیون و فلوتاسیون به ترتیب بیش از ۷۰، ۹۰ و ۷۵ درصد است [۲۸].

^۱ Printed circuit boards (PCB)

^۲ Alkaline Glycine

اولوکان و اوتونینی (۲۰۲۰)، فرآیند لیچینگ آمونیاکی روی و مس را بر روی مدارهای چاپی الکترونیکی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که تحت شرایط: دامنه اندازه ذرات ۷۵-۱۰۶ میکرون و با به کارگیری حلال ۲ مولار NH_4OH و ۱۷/۵ مولار H_2O_2 ، فشار ۱ اتمسفر و دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه به ترتیب ۹۲ و ۵۰ درصد از مس و روی موجود در محلول استخراج می‌شود [۲۹].

لی آو و همکاران (۲۰۲۰)، سینتیک انحلال سرباره‌های حاصل از فرآیند پیرومتالورژی مس را به کمک لیچینگ اسیدی تحت فشار اکسیژن توسط اسیدسولفوریک به منظور استخراج مس مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی‌ها نشان داد ۹۷/۲ درصد از مس و ۰/۵۸ درصد از آهن تحت دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد لیچ می‌شود، همچنین در مراحل ابتدایی فرآیند لیچینگ توسط واکنش‌های شیمیایی سطحی و در مراحل انتهایی توسط مدل نفوذ کنترل می‌شود [۳۰].

۲-۲- جمع‌بندی

با وجود اینکه تحقیقات بی‌شماری بر روی بازیابی هیدرومتالورژیکی مس و سینتیک فرآیند آن صورت گرفته اما پژوهش‌های اندکی به‌طور ویژه بر لیچینگ کانه‌های کم‌عیار و مدل‌سازی سینتیکی آن‌ها انجام شده است. از طرفی شرایط بهینه استخراج فلز از یک نوع کانه با کانه دیگر متفاوت بوده و همچنین اطلاعات اندکی درباره نقش اثر متقابل بین فاکتورهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ وجود دارد، بنابراین لزوم انجام تحقیقی که در آن به‌صورت عمیق‌تر به بررسی و شناخت بیشتر فرآیند لیچینگ منجر شود احساس شد. افزون بر این، هرچند تحقیقات وسیعی بر روی استخراج مس از محلول‌های لیچینگ توسط استخراج‌کننده‌های مختلف صورت گرفته اما هنوز اطلاعات ناچیزی از استخراج‌کننده Acorga M5640 محلول‌های لیچ وجود دارد؛ بنابراین هدف پژوهش پیش رو بر دو بخش استوار شده است. در گام اول رفتار فرآیند لیچینگ

کانه مس کم‌عیار به عبارتی تأثیر پارامترهای مهم، بهینه‌سازی پارامترها و مدل‌سازی سینتیکی فرآیند لیچینگ مس مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس در گام بعدی به مشخصه‌ها و رفتار استخراجی مس با استفاده از استخراج‌کننده Acorga M5640 پرداخته می‌شود و در نهایت مکانیسم فرآیند استخراج با حلال با استفاده از آزمایش‌های تعادلی و داده‌های ترمودینامیکی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

فصل سوم:

مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

در این پژوهش به بررسی امکان‌سنجی بازیابی مس از بخش اکسیدی معدن مس نسیم با استفاده از لیچینگ اسیدی و استخراج با حلال پرداخته شده است. به همین منظور ابتدا نمونه‌های برداشت شده تحت آماده‌سازی قرار گرفت و نمونه معرف برای مراحل بعدی تهیه شد. پس از این مرحله با هدف شناسایی و اطلاع از کانی‌های تشکیل‌دهنده کانسنگ اکسیدی شناسایی کمی و کیفی نمونه انجام شد. به همین جهت شناسایی کمی و کیفی نمونه معرف به ترتیب توسط روش‌های XRF و XRD در محل آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود صورت پذیرفت. در ادامه مواد و تجهیزات به کار گرفته‌شده در اجرای آزمایش‌ها معرفی و سپس روش اجرای آزمایش‌های لیچینگ، استخراج با حلال و استریپینگ به اختصار شرح داده می‌شود.

۳-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و تهیه نمونه همگن

نمونه‌های لازم برای انجام آزمایش‌ها (حدود ۱۵۰ کیلوگرم) از معدن مس نسیم که در شهرستان بردسکن در استان خراسان رضوی قرار دارد، تهیه شده است. برای بدست آوردن نمونه‌ی معرف، ابتدا نمونه‌ها بوسیله سنگ‌شکن فکی خرد شدند و سپس با استفاده از آسیای گلوله‌ای چند مرحله آسیا شدند تا بیش از ۸۰ درصد ذرات کوچک‌تر از ۱۵۰ میکرون گردند. پس از آن نمونه‌ها مخلوط و مورد همگن‌سازی قرار گرفتند. پس از همگن‌سازی نمونه معرف تهیه شده برای آنالیز شیمیایی ارسال گردید.

۳-۳- شناسایی کمی نمونه

تجزیه کمی ترکیب شیمیایی نمونه‌های معرف توسط دستگاه XRF 1800 ساخت شرکت شیمادزو کشور ژاپن و در محل آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد که نتایج در جدول ۳-۱ لیست شدند.

جدول ۳-۱: نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانسنگ اکسیدی معدن مس نسیم

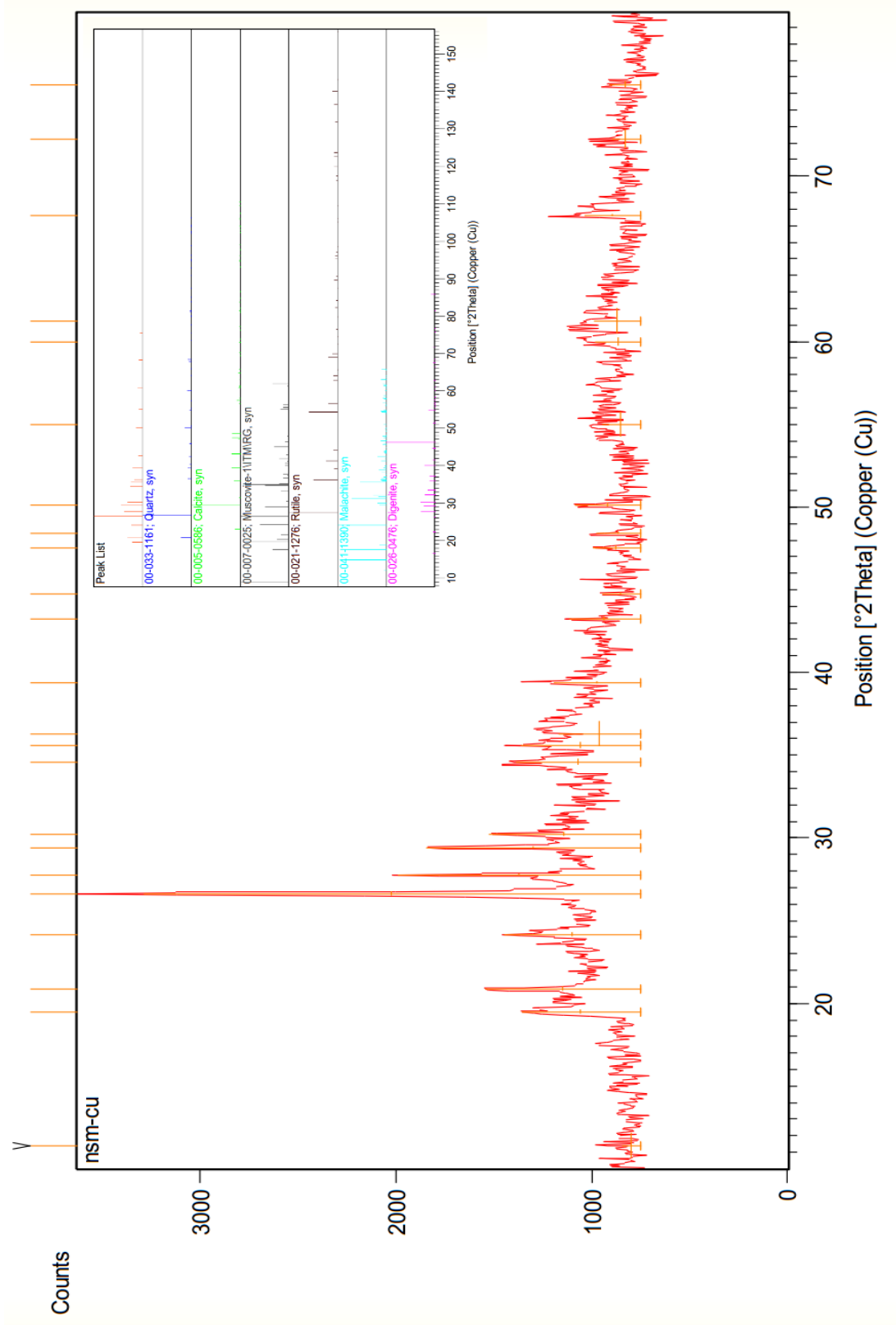
ترکیب	SrO	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O
درصد (%)	۰/۱۴	۲/۸۰	۴/۷۴	۰/۶۷	۱/۱۲	۱۹/۴۰	۸/۶۸
ترکیب	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	LOI
درصد (%)	۰/۲۶	۰/۳۶	۳۲/۲۶	۱۱/۷۸	۳/۶۳	۰/۷۱	۱۳/۴۵

۳-۴- شناسایی کیفی نمونه

در عملیات فرآوری علاوه بر عیار و ترکیب شیمیایی فلز مورد نظر، باید کانی‌های باطله همراه نیز مشخص شوند. به همین دلیل برای شناسایی کانی‌ها و تخمینی از مقدار آن‌ها در نمونه معرف از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نمونه معرف توسط دستگاه XMD 300 ساخت شرکت یونیسانتیس کشور آلمان و در محل آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. جدول ۳-۲ کانی‌های موجود در نمونه و شکل ۳-۱ الگو پراش نمونه را نشان می‌دهند. همانطور که ملاحظه می‌گردد، نمونه مورد مطالعه به صورت اکسیدی-سولفیدی (مالاکیت-دیژنیت) است.

جدول ۳-۲: نتایج آنالیز XRD

نام ترکیب	فرمول شیمیایی
کوارتز	SiO ₂
کلسیت	CaCO ₃
مسکوویت	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
روتیل	TiO ₂
مالاکیت	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
دیژنیت	Cu ₉ S ₅



شکل ۳-۱: الگو پراش اشعه ایکس نمونه معرف مس

۳-۵- مواد و تجهیزات موردنیاز

مواد و وسایل مورد استفاده برای آزمایش‌های لیچینگ و استخراج حلالی در زیر آورده شده است.

- ✓ بشر، ارلن، پیپت و بالن حجمی با ظرفیت‌های مختلف.
- ✓ ترازو
- ✓ قیف شیشه‌ای
- ✓ پوآر دستی و خودکار
- ✓ پی‌ست آزمایشگاهی
- ✓ ظروف پلاستیکی برای نگهداری نمونه
- ✓ pH متر
- ✓ کاغذ صافی (۰/۴۷ میکرون)
- ✓ سرنگ برای نمونه‌برداری و تفکیک فاز آبی و فاز آلی از هم
- ✓ هات‌پلیت با همزن مغناطیسی

مواد شیمیایی به‌کار رفته نیز به‌صورت زیر است:

- ✓ اسیدسولفوریک به‌عنوان حلال لیچینگ
- ✓ آب
- ✓ Acorga M5640 به‌عنوان استخراج‌کننده
- ✓ سود سوزآور به‌عنوان تنظیم‌کننده pH
- ✓ کروزین به‌عنوان رقیق‌کننده

۳-۶- روش انجام آزمایش

در این پژوهش آزمایش‌ها در سه مرحله مجزا انجام شدند. نخست آزمایش‌های مربوط به لیچینگ و سپس آزمایش‌های استخراج با حلالی و در انتها مرحله استریپینگ انجام گرفت. روش انجام آزمایش‌ها به شرح زیر است:

۳-۶-۱- آزمایش‌های لیچینگ

آزمایش‌های لیچینگ بر روی نمونه‌های معرف در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری روی یک هات‌پلیت (صفحه داغ) مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتالی کنترل‌شده و یک دماسنج برای کنترل دما، تحت شرایط مختلف انجام شد. آزمایش کلی هر تست لیچینگ بدین ترتیب بود که ابتدا محلول اسیدسولفوریک بر اساس یک غلظت از پیش تعیین‌شده ساخته شد. سپس ۳ گرم نمونه معرف با یک حجم مورد نظر از محلول اسیدسولفوریک بر اساس نسبت مایع به جامد مورد نظر، به داخل بشر منتقل گردید. بعد از تنظیم دمای محتویات بشر و سرعت هم‌زنی در میزان مورد دلخواه، محلول در مدت‌زمان مشخصی هم زده شد. بعد از پایان زمان لیچینگ، پالپ به‌وسیله کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرون فیلتر شد و فاز محلول به آزمایشگاه جذب اتمی برای تعیین محتوی فلز مس ارسال گردید و در نهایت درصد بازیابی‌های مس با استفاده از رابطه ۳-۱ اندازه‌گیری شدند.

$$R = \frac{C_f \times V}{C_i \times m} \times 100 \quad ۳-۱$$

در این رابطه C_f ، V ، m ، C_i ، R به ترتیب اشاره به درصد بازیابی فلز مس، مس محتوی در نمونه کانسنگ (درصد)، وزن نمونه (گرم)، حجم محلول لیچ (لیتر)، غلظت مس موجود در محلول لیچ (گرم بر لیتر) دارد.

۳-۶-۲- آزمایش‌های استخراج با حلال

آزمایش‌های استخراج با حلال از طریق تماس حجم مشخصی از محلول‌های آبی و آلی در درون بشر آزمایشگاهی ۱۰۰ میلی‌لیتری که بر روی هات‌پلیت قرار گرفته است. در ابتدا، برای آماده‌سازی فاز آبی (محلول لیچینگ)، pH محلول برای آزمایش‌های مختلف در بازه ۰/۵ - ۳/۵ تنظیم شد. از طرفی فاز آلی نیز با رقیق کردن استخراج‌کننده Acorga M5640 در کروزین با مقادیر غلظتی ۵٪ - ۲۰٪ حجمی استخراج‌کننده آماده شد. سپس حجمی برابر (۱۰ میلی‌لیتر) از هر کدام از محلول‌های آبی و آلی به درون یک بشر منتقل و توسط همزن مغناطیسی با ۴۰۰ دور بر دقیقه و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف برای دستیابی به شرایط بهینه استخراج هم زده شد. در تمامی آزمایش‌ها نسبت فاز ثابت در نظر گرفته شد، به جز آزمایش‌های مربوط به مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی و ایزوترم‌های استخراج که در آن‌ها نسبت فاز آبی به آلی در بازه ۱:۳ تا ۳:۱ تغییر پیدا کرد. پس از استخراج، دو فاز آبی و آلی توسط سرنگ از یکدیگر تفکیک شدند و فاز آبی برای آنالیز میزان مس و آهن موجود در آن به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد و میزان یون‌های فلزی (مس و آهن) انتقال یافته به فاز آلی از طریق موازنه جرمی اندازه‌گیری شد. در نهایت مقدارهای راندمان استخراج (۲-۳)، ضریب توزیع (۳-۳) و فاکتور جداسازی آهن نسبت به مس (۳-۴) بر طبق روابط زیر محاسبه شدند.

$$\%E = \frac{[C]_o}{[C]_t} = \frac{[C]_t - [C]_A}{[C]_t} \times 100 \quad ۲-۳$$

$$D = \frac{[C]_o}{[C]_A} \quad ۳-۳$$

$$\beta_{\frac{Cu}{Fe}} = \frac{D_{Cu}}{D_{Fe}} \quad ۴-۳$$

در این روابط $[C]_t$ و $[C]_A$ به ترتیب نشان‌دهنده غلظت‌های یون‌های فلزی (مس یا آهن) قبل و بعد از استخراج در فاز آبی، $[C]_O$ ، غلظت یون‌های فلزی انتقال‌یافته به فاز آلی بعد از استخراج، D_{Cu} ، ضریب توزیع فلز مس و D_{Fe} ضریب توزیع فلز آهن است.

۳-۶-۳- آزمایش‌های استریپینگ

همه آزمایش‌های مربوط به مرحله استریپینگ بر روی فاز آلی بارگیری شده به‌دست‌آمده از مرحله استخراج توسط اسیدسولفوریک در غلظتی مطلوب (۷/۵٪ - ۲۰٪)، نسبت فاز ۱:۱، دمای اتاق و زمان‌های تماس مشخص (۱ - ۶۰ دقیقه) انجام شد. آزمایش‌های استریپینگ در درون بشر و بر روی هات‌پلیت و همانند شرایط توصیف‌شده در مرحله آزمایش‌های استخراج با حلال انجام شد.

فصل چهارم:

نتایج و بحث

در این فصل نتایج و یافته‌ها در سه گام ارائه شدند. در گام اول، نتایج مربوط به آزمایش‌های لیچینگ ارائه و رفتار پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر لیچینگ اسیدی مانند سرعت هم‌زدن، غلظت اسید، دمای فرآیند و نسبت مایع به جامد با روش یک فاکتور در یک زمان^۱ و روش طراحی آماری آزمایش‌ها بررسی شد. سپس در مرحله بعد، مدل‌سازی آماری و بهینه‌سازی فرآیند با استفاده از مدل سطح پاسخ با برآزش مدل‌های مختلف بر روی داده‌ها انجام و تجزیه و تحلیل نتایج و میزان تأثیر هر یک از پارامترهای اصلی و اندرکنش بین آن‌ها مورد بحث قرار گرفت. در انتهای این مراحل نیز با هدف شناسایی مکانیسم فرآیند و درک عمیق‌تر از رفتار لیچینگ مس، سینتیک لیچینگ با به‌کارگیری مدل‌های هسته انقباضی ارزیابی شد. در گام دوم، نتایج مربوط به آزمایش‌های استخراج با حلال بر روی تأثیر پارامترهای مهمی مانند زمان تماس، pH اولیه محلول و غلظت استخراج‌کننده بر روی فاکتور جداسازی و راندمان استخراج بررسی شد. سپس به منظور درک بهتر از روابط حاکم بر فرآیند استخراج، معادلات تعادلی و مکانیسم استخراج مورد بحث قرار گرفت. در ادامه ایزوترم استخراج با هدف تخمین تعداد مراحل لازم برای دستیابی به حداکثر میزان بازیابی و همچنین مطالعات ترمودینامیکی به منظور آگاهی از امکان فرآیند و خودبه‌خودی بودن فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. در گام سوم، نتایج آزمایش‌های استریپینگ با محوریت بررسی تأثیر غلظت اسید و زمان تماس بر روی بازیابی مس از فاز آلی با رگیری شده ارائه گردید.

^۱ One factor at a time

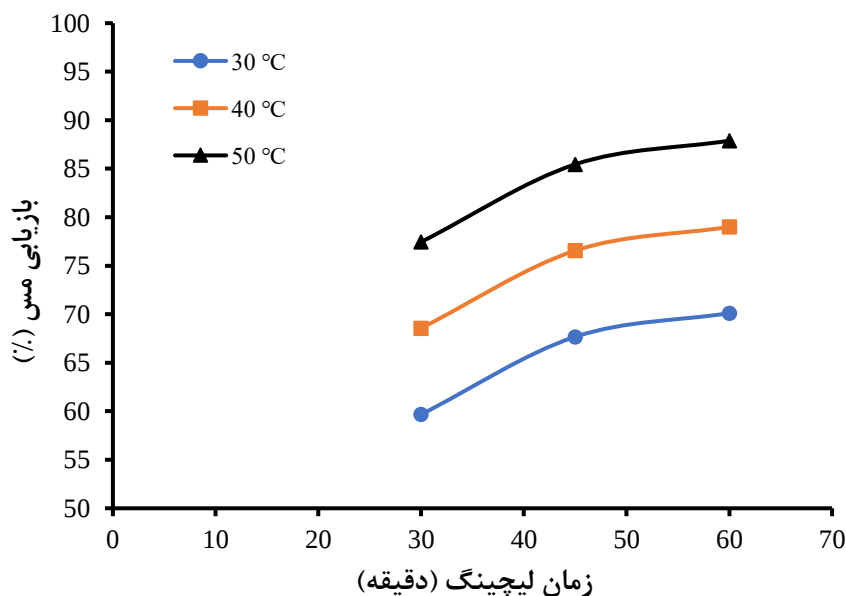
۴-۲- تجزیه و تحلیل نتایج بخش لیچینگ

۴-۲-۱- رفتار پارامترهای مهم بر لیچینگ مس بر اساس روش یک فاکتور در یک زمان

کیفیت فرآیند لیچینگ به عوامل متعددی بستگی دارد و اطلاع دقیق از چگونگی تأثیر این پارامترها موجب بهینه‌تر شدن فرآیند می‌شود. به همین منظور، تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی شامل غلظت عامل لیچینگ، نسبت مایع به جامد (L/S)، سرعت هم زدن و دمای فرآیند مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۲-۱-۱- تأثیر دما

برای ارزیابی میزان تأثیرگذاری دما در فرآیند انحلال مس آزمایش‌های لیچینگ در دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت اسید ۱۵ درصد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم انجام شد. شکل ۴-۱ تأثیر دما را بر بازیابی لیچینگ مس نشان می‌دهد.

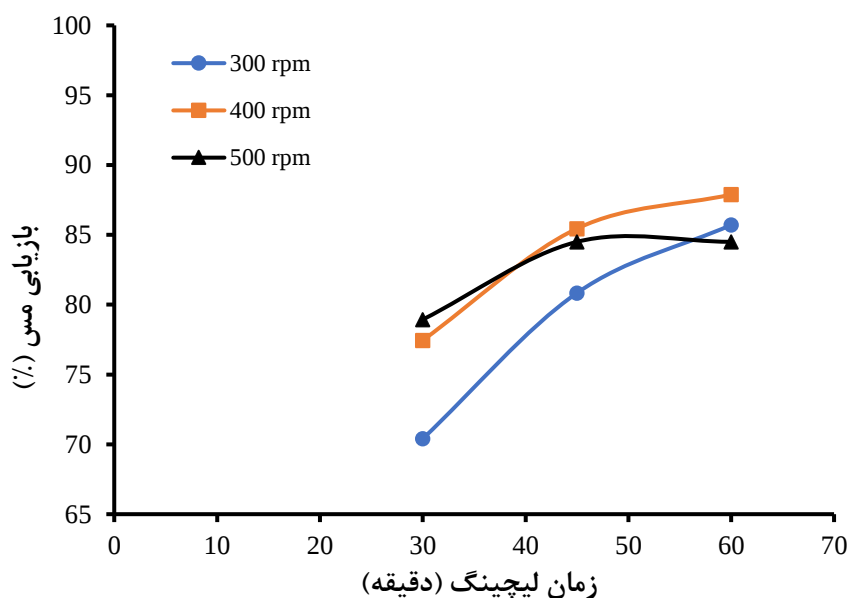


شکل ۴-۱: تأثیر دما بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید ۱۵ درصد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم.

انحلال مس با افزایش دما رابطه مستقیم دارد، به طوریکه در آزمایش‌ها بیشترین میزان بازیابی مس پس از گذشت ۶۰ دقیقه و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. به طور کلی افزایش دما موجب افزایش نرخ انحلال واکنش‌ها، کاهش ویسکوزیته محیط و نفوذ روان‌تر عامل لیچینگ به درون ذرات جامد می‌شود و در مجموع افزایش نرخ واکنش را در پی دارد.

۲-۱-۲-۴- تأثیر سرعت هم‌زدن

تأثیر سرعت هم‌زدن پالپ بر میزان کارایی لیچینگ مس از کانه اکسیدی در سه سرعت ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسیدسولفوریک ۱۰ درصد و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲-۴ نشان داده شده‌اند.



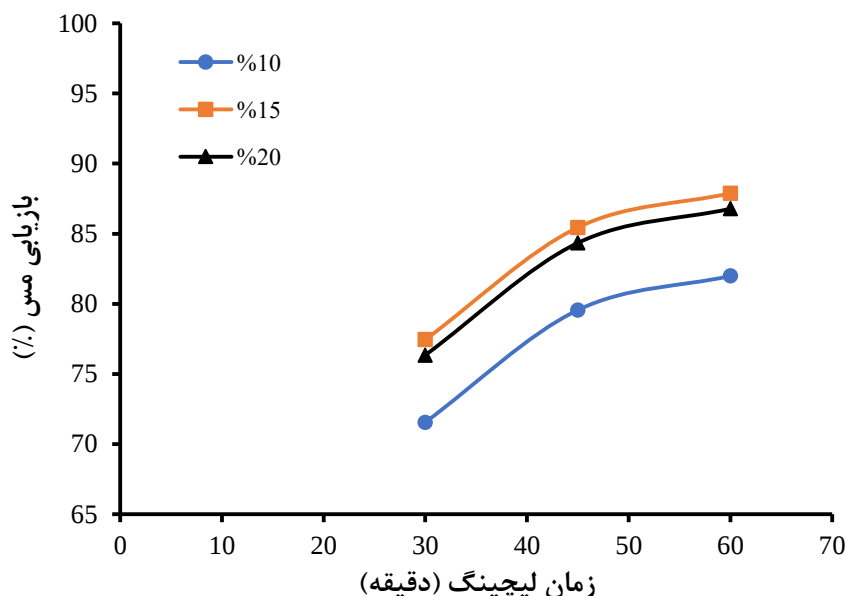
شکل ۲-۴: تأثیر سرعت هم‌زنی بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسیدسولفوریک ۱۵ درصد و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم.

به طور کلی دور هم‌زنی بر میزان استخراج تأثیر زیادی دارد و همانطور که در شکل ۲-۴ دیده می‌شود، مقدار بیشینه بازیابی مس در دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه حاصل می‌شود. تحت این شرایط بیشینه

مقدار انحلال مس حدود ۸۷/۸۸ درصد بدست آمد. در واقع به هنگام افزایش سرعت هم‌زنی مقاومت لایه‌مرزی برای انتقال جرم کاهش می‌یابد و هم‌زمان نفوذ اسید به درون ذرات جامد افزایش یافته و بر روند انحلال مس از کانه اکسیدی می‌افزاید [۳۱]. از طرفی اگرچه با افزایش بیش از مقدار بهینه جابه‌جایی ذرات بهتر صورت می‌گیرد، اما از احتمال تماس و مدت‌زمان بهینه تماس بین ذرات جامد و عامل لیچینگ کاسته و موجب کاهش بازیابی فرآیند می‌شود.

۴-۲-۱-۳- تأثیر غلظت عامل لیچینگ

تأثیر غلظت عامل لیچینگ (اسیدسولفوریک) بر روند انحلال مس در غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳-۴، بازیابی لیچینگ مس را به صورت تابعی از زمان در غلظت‌های مختلف اسیدسولفوریک نشان می‌دهد.

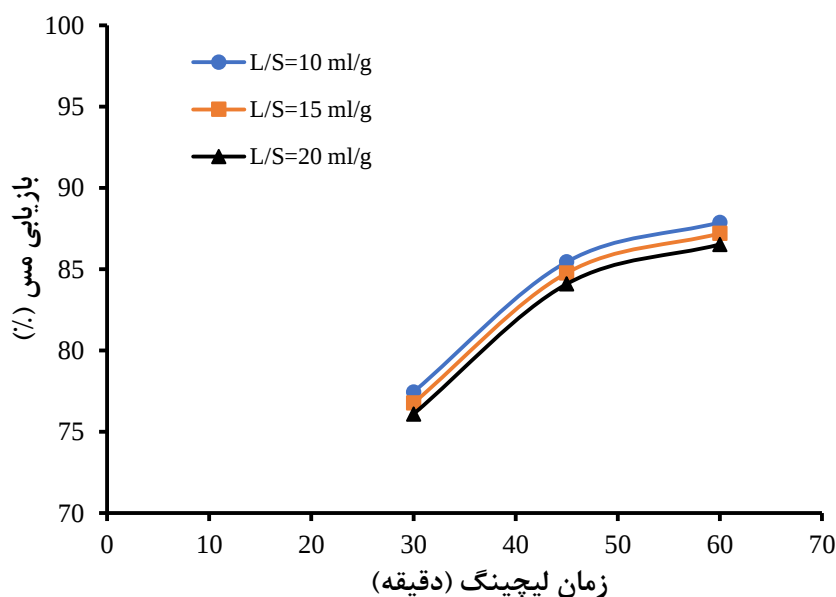


شکل ۳-۴: تأثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم.

انحلال مس با افزایش غلظت اسیدسولفوریک و گذشت زمان روندی افزایشی طی می‌کند، به‌طوری‌که در غلظت اسید ۱۵ درصد پس از گذشت مدت ۶۰ دقیقه مقدار بازیابی به بیش از ۸۷ درصد افزایش می‌یابد. همچنین نمودار نشان می‌دهد در غلظت‌های بالاتر اسید از شدت روند افزایشی انحلال مس کاسته می‌شود. علت این رفتار را می‌توان به تغییر مکانیسم لیچینگ در نتیجه‌ی تغییر در غلظت اسید نسبت داد.

۴-۱-۲-۴- تأثیر نسبت مایع به جامد

برای تشخیص میزان تأثیرگذاری نسبت مایع به جامد، آزمایش‌های لیچینگ در نسبت‌های فازی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و غلظت اسیدسولفوریک ۱۵ درصد انجام شد. نقش نسبت مایع به جامد در شکل ۴-۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۴: تأثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید ۱۵ درصد، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد.

در فرآیند انحلال مس به هنگام افزایش نسبت مایع به جامد با گذشت زمان بر میزان انحلال مس افزوده می‌شود. افزایش نسبت مایع به جامد به معنای افزایش حجم اسید در دسترس برای هر ذره جامد است اما از طرفی افزایش بیش از اندازه این نسبت موجب مصرف میزان زیادی اسید و ایجاد مشکلاتی در روند فرآیند اختلاط، پمپ و فیلتراسیون می‌شود به همین دلیل ارائه نسبت بهینه مایع به جامد ضروری است. مطابق شکل ۴-۴، بیشینه مقدار بازیابی مس در نسبت اختلاط ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم بدست آمد.

۴-۲-۲- مدل سازی سطح پاسخ و بهینه سازی فرآیند

۴-۲-۲-۱- روش سطح پاسخ

امروزه در فضای کسب و کار رقابتی، مجموعه فرآیندهای مدل سازی و بهینه سازی به عنوان یکی از مهم ترین فعالیت ها به ویژه برای توسعه، بهبود و طراحی فرآیندهای متالورژیکی به شمار می‌روند؛ بنابراین لازمه پیش بینی و توصیف رفتار فاکتورهای تأثیرگذار در فرآیند لیچینگ انتخاب مدل ریاضی مناسب است. طراحی آزمایش ها همراه با تلفیق روش مدل سازی آماری چند متغیره^۱ و بهینه سازی ابزاری کارآمد برای مطالعه و بررسی رفتار فرآیندهای مهندسی است [۳۲]. روش سطح پاسخ یکی از کاربردی ترین و مهم ترین تکنیک های آماری برای طراحی استراتژی های آزمایشی چند متغیره، مدل سازی آماری و فرآیند بهینه سازی است. این روش بسیار سودمند بوده و قابلیت نمایش اثر همه فاکتورها به ویژه آن هایی که تأثیر متقابل نسبت به یکدیگر در فرآیند لیچینگ دارند را دارد [۳۳-۳۵]. مدل هایی که عموماً در مدل سازی به کمک روش سطح پاسخ مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از مدل خطی مرتبه اول (رابطه ۴-۱) و در صورت وجود انحناء، مدل چند جمله ای با درجه ی بالاتر مانند مدل مرتبه ی دوم (رابطه ۴-۲).

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i X_i + \varepsilon \quad ۱-۴$$

^۱ Multivariate statistical modelling

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^n \alpha_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad ۲-۴$$

در این روابط $n, \alpha_0, \alpha_i, X_i, \alpha_{ii}, X_j$ و α_{ij} به ترتیب نشان‌دهنده تعداد متغیرها، یک حالت ثابت، ضرایب پارامترهای خطی، متغیر، ضرایب پارامتر درجه دوم، ضرایب پارامترهای اثر متقابل و باقیمانده در ارتباط با آزمایش‌ها است [۳۶].

۲-۲-۲-۴- طراحی آزمایش‌ها

به‌منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ مس در محلول اسیدسولفوریک، پس از شناسایی فاکتورهای مؤثر و دامنه تغییرات فاکتورها، ۵ فاکتور مؤثر و مهم شامل غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، سرعت هم‌زدن، دما و زمان لیچینگ که به‌طور کمی قابل تغییر بودند، انتخاب شدند. سپس طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام گرفت (شکل ۴-۵).

The screenshot shows the 'Central Composite Design' window of a statistical software. It includes a sidebar with design types (Factorial, Combined, Mixture, Response Surface, Central Composite, etc.) and a main area with a table of factors and levels. The table lists five factors: Acid concentration, Liquid/solid ratio, Stirring speed, Temperature, and Leaching time, each with four levels: -1 Level, +1 Level, -alpha, and +alpha. Below the table, there are options to enter factor ranges in terms of +/- 1 levels or alphas, and a section for points (Not center points, Center points) and runs (30 Runs).

Name	Units	-1 Level	+1 Level	-alpha	+alpha
A Acid concentration	%	10	20	5	25
B Liquid/solid ratio	mL/g	10	20	5	25
C Stirring speed	rpm	300	500	200	600
D Temperature	°C	30	50	20	60
E Leaching time	min	30	60	15	75

شکل ۴-۵: طرح مرکب مرکزی و سطوح پارامترهای عملیاتی انتخاب شده

شکل ۴-۵ مقادیر سطوح پارامترهای مؤثر بر اساس طرح CCD انتخاب شده را نشان می‌دهد. بر اساس این طرح، ۳۰ آزمایش ($N = 2^{(5-1)} + 2 \times 5 + 4 = 30$) شامل ۱۶ آزمایش بر اساس طرح فاکتوریل جزئی دوسطحی ($2^{(5-1)}$)، چهار آزمایش در نقطه مرکزی و ۱۰ آزمایش محوری طراحی و انجام شد. طرح آزمایش‌های انجام شده و مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی بازیابی لیچینگ مس در جدول ۴-۱ آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است.

جدول ۴-۱: ماتریس طرح انجام آزمایش‌ها بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD) و مقادیر اندازه‌گیری شده بازیابی

شماره آزمایش	غلظت اسید (درصد)	نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر بر گرم)	سرعت هم‌زدن (دور بر دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان لیچینگ (دقیقه)	بازیابی مس (%)
۱	۲۰	۱۰	۵۰۰	۳۰	۶۰	۶۰/۰۷
۲	۱۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۷۵	۸۶/۱
۳	۱۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۸۱/۰۳
۴	۱۰	۱۰	۵۰۰	۳۰	۳۰	۶۰/۰۸
۵	۱۰	۱۰	۳۰۰	۵۰	۳۰	۶۵/۹۴
۶	۱۰	۲۰	۵۰۰	۵۰	۳۰	۶۷/۴۲
۷	۱۰	۱۰	۵۰۰	۵۰	۶۰	۷۵/۱۱
۸	۱۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۸۴/۹۲
۹	۱۰	۲۰	۳۰۰	۵۰	۶۰	۸۲/۲۸
۱۰	۲۰	۱۰	۳۰۰	۵۰	۶۰	۸۱/۹۸
۱۱	۱۵	۱۵	۴۰۰	۲۰	۴۵	۶۶/۵۳
۱۲	۲۰	۱۰	۵۰۰	۵۰	۳۰	۷۶/۹۳
۱۳	۱۰	۱۰	۳۰۰	۳۰	۶۰	۵۷/۱۶

جدول ۴-۲ (ادامه): ماتریس طرح انجام آزمایش‌ها بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD) و مقادیر اندازه‌گیری شده بازیابی

شماره آزمایش	غلظت اسید (درصد)	نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر بر گرم)	سرعت هم‌زدن (دور در دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان لیچینگ (دقیقه)	بازیابی مس (%)
۱۵	۱۵	۱۵	۶۰۰	۴۰	۴۵	۷۵/۳۷
۱۴	۲۰	۲۰	۲۰۰	۵۰	۶۰	۷۸/۸۵
۱۶	۲۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۷۲/۲۹
۱۷	۱۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۱۵	۵۳/۵۲
۱۸	۱۵	۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۷۳/۰۷
۱۹	۱۰	۲۰	۵۰۰	۳۰	۶۰	۸۰/۳۸
۲۰	۲۰	۲۰	۵۰۰	۳۰	۳۰	۷۹/۴۶
۲۱	۱۰	۲۰	۳۰۰	۳۰	۳۰	۶۰/۶۶
۲۲	۱۵	۲۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۸۳/۰۶
۲۳	۱۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۸۲/۱۷
۲۴	۲۰	۲۰	۳۰۰	۳۰	۶۰	۸۱/۲۳
۲۵	۱۵	۱۵	۲۰۰	۴۰	۴۵	۶۴/۳
۲۶	۱۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۸۳/۵۷
۲۷	۲۰	۲۰	۳۰۰	۵۰	۳۰	۷۰/۶
۲۸	۲۰	۱۰	۳۰۰	۳۰	۳۰	۵۵/۹۴
۲۹	۱۵	۱۵	۴۰۰	۶۰	۴۵	۸۹/۱۵
۳۰	۵	۱۵	۴۰۰	۴۰	۴۵	۶۱/۶۱

۴-۲-۳- تحلیل آماری و مدل سازی

مدل های مختلفی شامل خطی، مدل اثر متقابل دو پارامتر (2F1)، درجه دوم و سوم بر روی داده های آزمایشگاهی برآزش شدند و از نظر آماری با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA) در سطح اعتماد ۹۵٪ (مقدار احتمال کمتر از ۰/۰۵) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. تجزیه تحلیل نتایج برای مدل های مختلف در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول ۳-۴: تجزیه تحلیل آماری مدل های مختلف برای پیش بینی میزان بازیابی در فرآیند لیچینگ مس

جدول آنالیز واریانس مدل ها					
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
میانگین در مقایسه با مجموع	۱۶۰۷۱۳/۵۳	۱	۱۶۰۷۱۳/۵۳		
مدل خطی در مقایسه با میانگین	۱۵۹۱/۵	۵	۳۱۸/۳	۵/۸۴۹	۰/۰۰۱۱
مدل 2F1 در مقایسه با خطی	۵۴۶/۷۴	۱۰	۵۴/۶۷	۱/۰۰۸	۰/۴۸۱۵
مدل درجه دوم در مقایسه با 2F1	۶۵۶/۲۸	۵	۱۳۱/۲۶	۱۱/۴۶۵	۰/۰۰۱۱
مدل درجه سوم در مقایسه با درجه دوم	۹۳/۹۱	۵	۱۸/۷۸	۸/۲۴	۰/۰۳۱۳
باقی مانده	۹/۱۲	۴	۲/۲۸		
مجموع	۱۶۳۶۱۱/۰۸	۳۰	۵۴۵۳/۷۰		
خلاصه تجزیه و تحلیل آماری مدل ها					
منبع	انحراف استاندارد	R ²	Adjusted R ²	PRESS	
خطی	۷/۳۸	۰/۵۴۹۳	۰/۴۵۵۴	۱۹۶۷/۱۰	
مدل 2F1	۷/۳۶	۰/۷۳۷۹	۰/۴۵۷۲	۷۳۸۳/۷۱	
مدل درجه دوم	۳/۳۸	۰/۹۶۴۴	۰/۸۸۵۴	۲۵۶۲/۵۴	
مدل درجه سوم	۱/۵۱	۰/۹۹۶۸	۰/۹۷۷۲	۶۳۶/۹۶	

ملاحظه می‌شود، مدل چندجمله‌ای درجه دوم دارای مقادیر ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل شده ($Adjusted R^2$) بالاتری نسبت به سایر مدل‌ها برای پیش‌بینی میزان لیچینگ مس است. همچنین میزان احتمال مدل درجه دوم برازش شده در سطح اعتماد ۹۵ درصد برابر ۰/۰۰۱۱ و بیانگر برازش مناسب مدل است. در نهایت بر اساس رابطه (۴-۲)، مدل چندجمله‌ای درجه دوم بر روی داده‌ها برازش شد که بعد از حذف پارامترهای غیر مهم مدل ریاضی توسعه‌یافته برای بازیابی مس (R) بر اساس مقادیر کد به صورت معادله (۴-۳) است. لازم به ذکر است که مقادیر کد مطابق رابطه (۴-۴) برای ساده‌سازی محاسبات و نیز امکان مقایسه آسان‌تر پارامترها استفاده گردید.

$$R = 80.15 + 2.39 \times A + 3.65 \times B + 1.86 \times C + 4.56 \times D + 4.8 \times E - 4.33 \times B \times D - 2.44 \times C \times E - 3.59A^2 - 2.86 \times C^2 - 2.25E^2 \quad 3-4$$

در رابطه فوق، A ، B ، C ، D و E به ترتیب بیانگر غلظت اسیدسولفوریک (٪)، نسبت مایع به جامد (میلی لیتر بر گرم)، سرعت هم‌زنی (دور بر دقیقه)، دما (درجه سانتی‌گراد) و زمان هم‌زنی (دقیقه) است.

$$X_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x}, i = 1, 2, 3, \dots, n \quad 4-4$$

در این رابطه X_i ، x_i و x_0 به ترتیب معرف مقدار کدبندی شده برای متغیر (پارامتر) موردنظر، مقدار واقعی متغیر، مقدار متغیر در سطح مرکزی (سطح صفر) و تغییر گام مقدار واقعی متغیر است.

نتایج آنالیز واریانس نیز در حالت جدید مطابق جدول ۴-۴ بدست آورده شد. همانطور که در جدول ۴-۴ ملاحظه می‌شود، مدل درجه دوم پیشنهادی با میزان احتمال P کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۱ و در سطح اعتماد ۹۵ درصد مقدار R^2 حدود ۰/۸۹۰۵ بدست آمد که یک مدل مناسب برای فرآیند لیچینگ مس ارزیابی می‌شود. از طرفی تفاوت مقدار ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده کمتر از ۰/۰۵۸ است که نشان از هم‌بستگی بسیار خوب بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل برازش شده است و نیازمند اصلاحات بر روی مدل نیست.

جدول ۴-۴: آنالیز واریانس مدل برازش شده درجه دوم بعد از حذف پارامترهای بی‌اهمیت برای لیچینگ مس

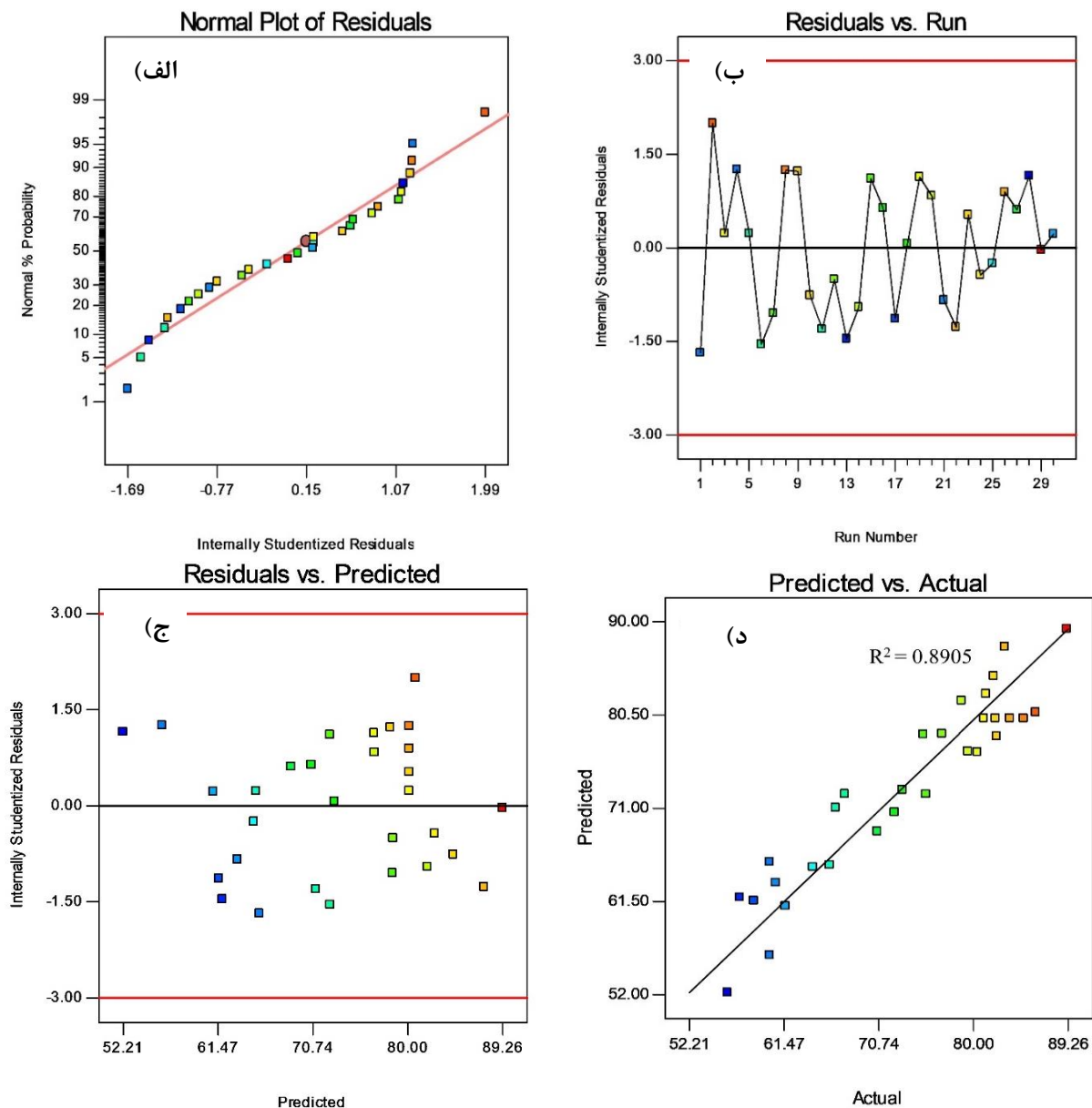
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	میزان احتمال P	
مدل	۲۵۸۰/۱۶	۱۰	۲۵۸/۰۲	۱۵/۴۵	<۰/۰۰۰۱	معنادار
غلظت اسید (A)	۱۳۷/۲۳	۱	۱۳۷/۲۳	۸/۲۲	۰/۰۰۹۹	
نسبت مایع به جامد (B)	۳۲۰/۱۱	۱	۳۲۰/۱۱	۱۹/۱۶	۰/۰۰۰۳	
سرعت هم زدن (C)	۸۳/۰۷	۱	۸۳/۰۷	۴/۹۷	۰/۰۳۸	
دما (D)	۴۹۸/۲۳	۱	۴۹۸/۲۳	۲۹/۸۳	<۰/۰۰۰۱	
زمان لیچینگ (E)	۵۵۲/۸۶	۱	۵۵۲/۸۶	۳۳/۱	<۰/۰۰۰۱	
BD	۳۰۰/۰۷	۱	۳۰۰/۰۷	۱۷/۹۶	۰/۰۰۰۴	
CE	۹۵/۰۱	۱	۹۵/۰۱	۵/۶۹	۰/۰۲۷۷	
A ²	۳۶۰/۱	۱	۳۶۰/۱	۲۱/۵۶	۰/۰۰۰۲	
C ²	۲۲۹/۸۲	۱	۲۲۹/۸۲	۱۳/۷۶	۰/۰۰۱۵	
E ²	۱۴۱/۲۷	۱	۱۴۱/۲۷	۸/۴۶	۰/۰۰۹	
باقیمانده	۳۱۷/۳۹	۱۹	۱۶/۷			
عدم برازش	۳۰۸/۸۳	۱۶	۱۹/۳	۶/۷۷	۰/۰۷۰۴	بی‌معنا
خطای خالص	۸/۵۶	۳	۲/۸۵			
Cor. Total	۲۸۹۷/۵۵	۲۹				
خلاصه آنالیز آماری						
انحراف استاندارد	۴/۰۹	R ²	۰/۸۹۰۵	دقت کافی	۱۴/۹۷۲	
میزان C.V. %	۵/۵۸	Adjusted R ²	۰/۸۳۲۸	PRESS	۸۷۸/۹۴	

افزون بر موارد فوق، نمودارهای احتمال نرمال باقیمانده (اختلاف میان مقادیر واقعی و پیش‌بینی مدل،

شکل ۴-۶ الف)، مقدار باقیمانده محاسبه شده با استفاده از توزیع t-student در مقابل شماره آزمایش‌ها

(شکل ۴-۶ ب) و پیش‌بینی (شکل ۴-۶ ج) و مقادیر پیش‌بینی شده بازیابی مس در مقابل مقادیر

اندازه‌گیری شده (شکل ۴-۶ د) به‌منظور بررسی دقیق‌تر صحت مدل ارائه‌شده و نتایج به‌دست آمده از مدل استفاده شدند. همان‌طور که در شکل ۴-۶ الف مشاهده می‌شود، تمام باقیمانده‌ها تقریباً در امتداد یک خط راست واقع شدند. در حقیقت کمتر بودن فاصله نقاط با خط بیانگر تصادفی بودن مقادیر باقیمانده‌ها، پیروی کردن آن‌ها از یک تابع نرمال و نهایتاً نشان از دقت مدل پیشنهادی است.

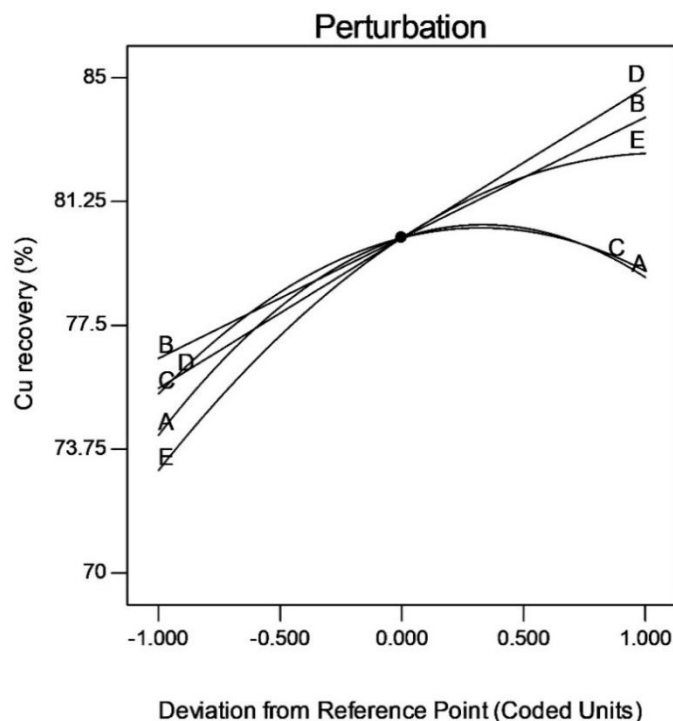


شکل ۴-۶: نمودارهای آماری برای تعیین صحت مدل پیشنهادی.

از طرفی در شکل ۴-۶ ب و ۴-۶ ج، اگر مقدار باقیمانده محاسبه شده از خطوط حدی مشخص شده در بالا و پایین که توسط آزمون t محاسبه می‌شود فراتر رود، پاسخ اندازه‌گیری شده از لحاظ آماری به عنوان خارج از رده شناخته می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود هیچ یک از داده‌ها خارج از رده نیستند. شکل ۴-۶ د نیز نشان می‌دهد که مدل می‌تواند حدود ۸۹ درصد تغییرپذیری در پاسخ (بازیابی لیچینگ مس) را بیان کند.

۴-۲-۲-۴- بررسی تأثیر پارامترها و اثرات متقابل آن‌ها با تکنیک سطح پاسخ

پس از انتخاب مدل، اثرات اصلی و هم‌افزایی پارامترها بر میزان لیچینگ مس با استفاده از نمودارهای حساسیت و پاسخ سه‌بعدی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل‌های ۴-۷ تا ۴-۱۱ نشان داده شده است.



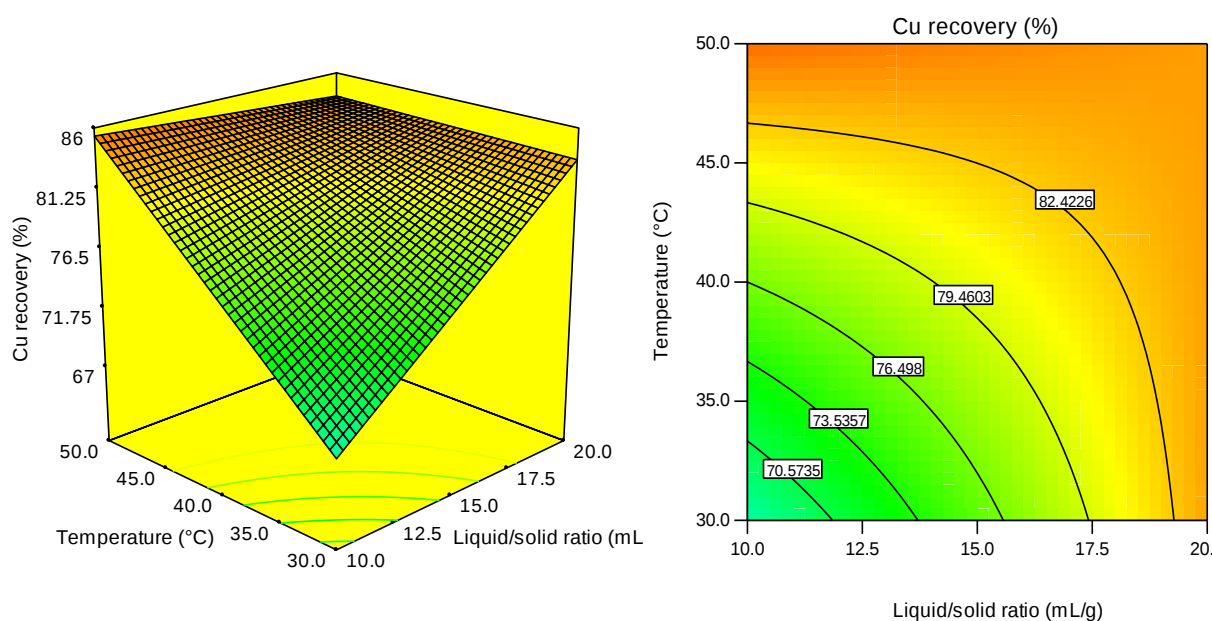
شکل ۴-۷: تأثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسیدسولفوریک (A)، نسبت مایع به جامد (B)، سرعت هم‌زنی (C)، دما (D) و زمان هم‌زنی (E)) بر بازیابی مس در فرآیند لیچینگ با اسیدسولفوریک.

نمودار حساسیت یا اغتشاش ارائه شده در شکل ۴-۷ مقایسه اثر همه پارامترها در یک نقطه خاص از فضای طراحی را امکان پذیر می کند. در این نمودار، شیب تند یا انحنای بیانگر حساسیت بازیابی لیچینگ مس نسبت به آن پارامتر است. خط نسبتاً صاف نیز کم اهمیت بودن آن پارامتر نسبت به پاسخ فرآیند (بازیابی مس) را نشان می دهد. همچنین لازم به ذکر است که در این نمودار اثر برهم کنشها قابل مشاهده نیست. همانطور که در شکل ۴-۷ مشاهده می شود، همه پارامترها به طور قابل ملاحظه ای بر روی بازیابی مس موثرند. همچنین دو پارامتر زمان و دمای لیچینگ بیشترین و سرعت هم زدن پالپ کمترین میزان تأثیر را بر راندمان فرآیند لیچینگ داشته اند.

شکل ۴-۸ و ۴-۹ بیانگر نمایش گرافیکی سطوح پاسخ و شبیه سازی از رابطه ۴-۳ و جدول آنالیز واریانس است. نمودارهای سطح پاسخ از تغییر دو فاکتور هنگامی که فاکتورهای دیگر در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت هستند، بدست می آید. این نمودارها همچنین ماهیت و میزان برهم کنشهای فاکتورهای مختلف را نشان می دهند. بر اساس شکل های ۴-۷، ۴-۸ و ۴-۹ و همچنین جدول آنالیز واریانس، میزان تأثیر پارامترها در فرآیند لیچینگ مس به ترتیب به صورت اثر خطی زمان لیچینگ < اثر خطی دما < اثر درجه دوم غلظت اسید < اثر خطی نسبت مایع به جامد < اثر متقابل بین نسبت مایع به جامد و دما < اثر درجه دوم سرعت هم زدن پالپ < اثر درجه دوم زمان لیچینگ < اثر خطی غلظت اسید < اثر متقابل بین سرعت هم زدن و زمان لیچینگ < اثر خطی سرعت هم زدن پالپ است.

نتایج بدست آمده از شکل ۴-۸ نشان می دهد که دو فاکتور دما و نسبت مایع به جامد (دانسیت پالپ) به واسطه اثرگذاری ویژه بر روی نرخ انحلال مس باعث افزایش قابل توجه میزان بازیابی مس در محدوده مورد مطالعه می شود. در حقیقت به هنگام افزایش دما، انرژی لازم برای برخورد های اتمی و مولکولی تقویت شده و حلال به آسانی درون نمونه نفوذ کرده و سرعت انحلال مس را افزایش می دهد. مطابق

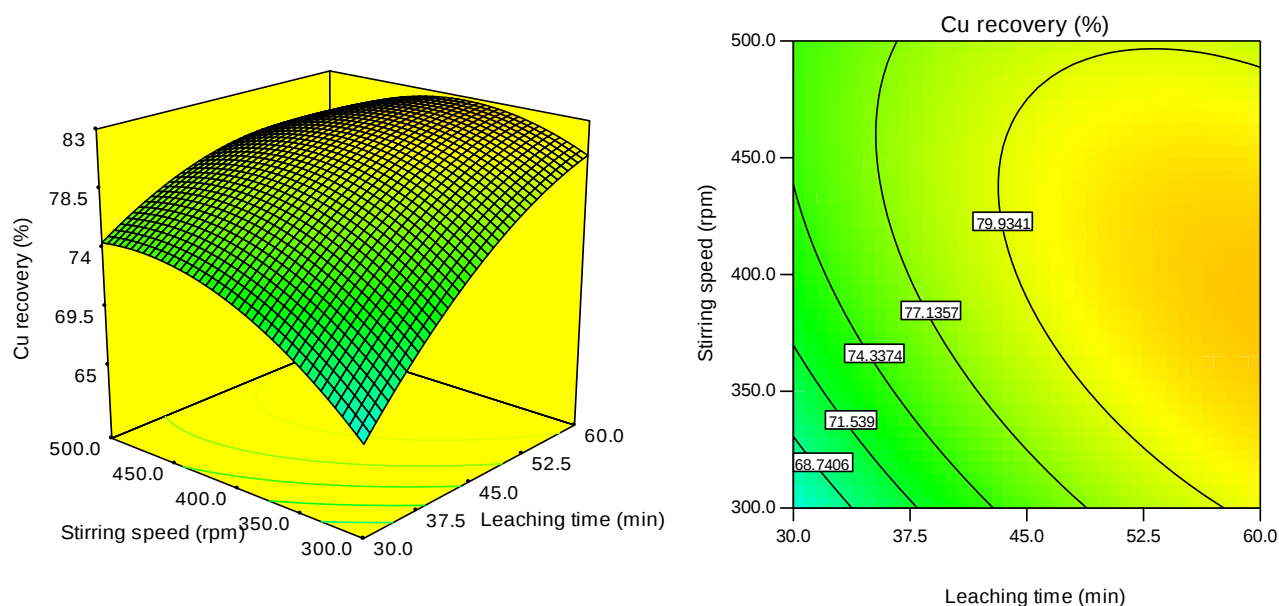
بررسی‌های راثو و همکاران، افزایش بازیابی به هنگام افزایش مقادیر نسبت مایع به جامد به دلیل کاهش ویسکوزیته پالپ و افزایش رقت محلول است که در نتیجه آن مقدار اسید قابل توجهی به بخش‌های مختلف ذرات جامد منتقل شده و مقاومت انتقال جرم (نفوذ) کاهش می‌یابد [۳۶].



شکل ۴-۸: نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی و منحنی‌های تراز نشان‌دهنده تأثیر دما و نسبت مایع به جامد

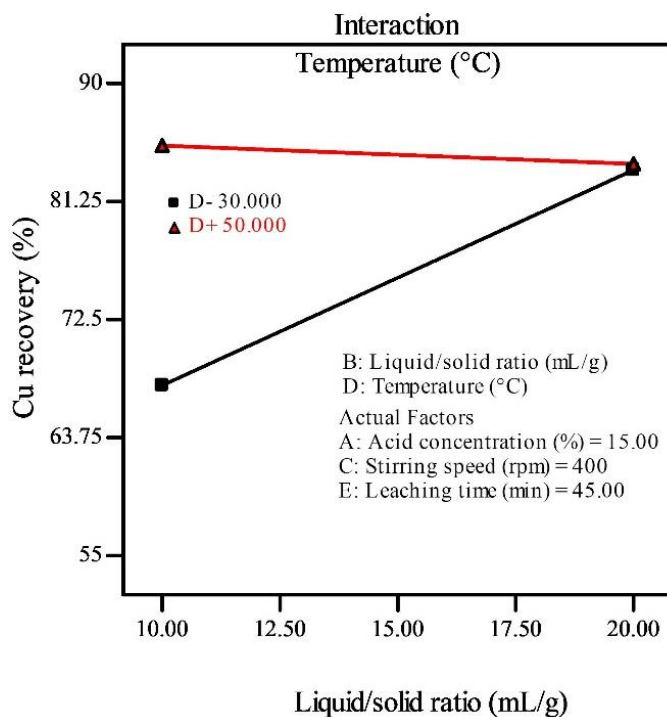
همچنین در شکل ۴-۸ ملاحظه می‌شود که با بررسی خطوط منحنی تراز و نمودارهای سطح پاسخ مربوط به دماهای پایین (۳۰ درجه سانتی‌گراد)، میزان بازیابی در فرآیند لیچینگ مس با افزایش درصد جامد از ۱۰ به ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم به صورت خطی و به مقدار قابل توجهی بهبود پیدا کرده است. در حالیکه در دماهای بالا (۵۰ درجه سانتی‌گراد)، افزایش درصد جامد، تأثیر معناداری بر روی انحلال ندارد و اندکی نیز راندمان فرآیند را کاهش می‌دهد. از طرفی افزایش بیش از حد آن نیز منجر به مصرف نامتعارف و غیراقتصادی اسیدسولفوریک در فرآیند خواهد شد؛ بنابراین تعیین مقدار بهینه برای نسبت مایع به جامد و دما حائز اهمیت است.

شکل ۴-۹، تأثیر دو پارامتر سرعت هم‌زنی و زمان لیچینگ را هنگامی پارامترهای دیگر در سطح میانی خود ثابت بودند، نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود در سرعت‌های کم یا زیاد هم‌زدن پالپ، افزایش زمان لیچینگ بهبود نرخ لیچینگ را در پی دارد و بالعکس در مدت زمان‌های کم یا زیاد (۳۰ دقیقه)، افزایش میزان هم‌زدن پالپ به ترتیب موجب بهبود و کاهش اندک مقدار بازیابی می‌شود. همچنین رفتار فرآیند سرعت هم‌زدن پالپ را بر بازیابی لیچینگ مس می‌توان بیشتر در شکل ۴-۷ مشاهده نمود. مطابق شکل‌های ۴-۷ و ۴-۹ با افزایش سرعت هم‌زنی، راندمان لیچینگ مس روندی افزایشی طی کرده و به حداکثر مقدار خود می‌رسد و سپس با افزایش بیشتر این رویه کاهش می‌یابد. با افزایش سرعت اختلاط پالپ به مرور ضخامت انتقال جرم در لایه مرزی کاهش یافته و موجب بهبود بازیابی مس می‌شود. در این حالت سینتیک واکنش توسط فرآیند نفوذ کنترل می‌شود. از طرفی در صورت میزان اختلاط بسیار بالا به دلیل تغییر مکانیسم کنترل‌کننده فرآیند از نفوذ به واکنش‌های شیمیایی سطح، سرعت انحلال مس کاهش می‌یابد [۳۸-۴۰]. این رفتار نشان می‌دهد که فرآیند لیچینگ مس تحت تأثیر مقادیر مشخصی از سرعت‌های هم‌زنی قرار دارد.

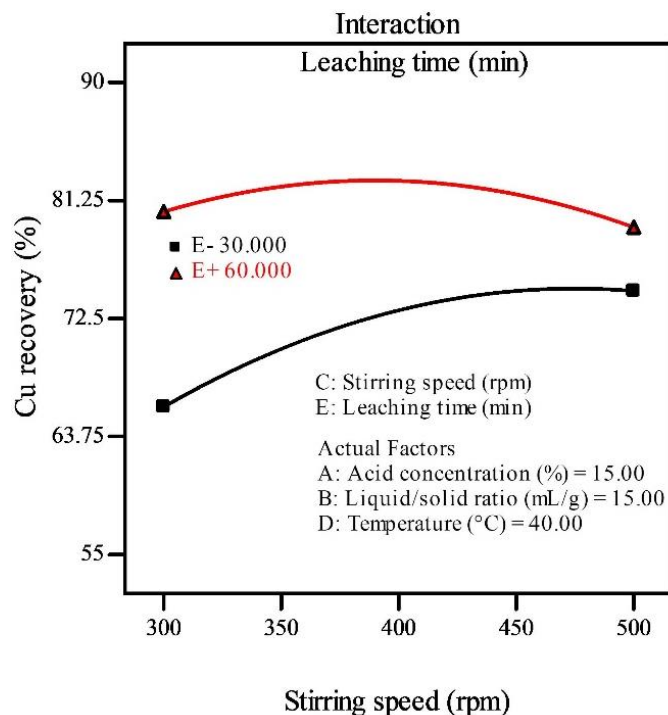


شکل ۴-۹: نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی و منحنی‌های تراز نشان‌دهنده تأثیر سرعت هم‌زنی و زمان لیچینگ

علاوه بر نمودارهای مربوط به سطح پاسخ سه‌بعدی و منحنی‌های تراز، نمودارهای اندرکنش‌های بین فاکتورها به‌منظور نمایش و درک بهتر از رفتار پارامترها در شکل ۴-۱۰ و ۴-۱۱ آورده شده‌اند. این نمودارها تجزیه و تحلیل‌های پیشین را تصدیق می‌کند و بیانگر آن است که در دماهای بالا با افزایش نسبت مایع به جامد میزان بازیابی مس به مقدار نسبتاً کمی کاهش می‌یابد و در مقابل در دماهای پایین با افزایش این نسبت میزان بازیابی به‌طور قابل‌توجهی افزایش داشته است (شکل ۴-۱۰). همچنین با گذشت زمان و افزایش دور هم‌زنی، بازیابی مس به‌صورت غیرخطی (درجه دوم) افزایش می‌یابد (شکل ۴-۱۱).



شکل ۴-۱۰: نمودار اثر متقابل نسبت مایع به جامد - دمای لیچینگ بر روی فرآیند بازیابی مس، در حالتی که سایر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت‌اند.



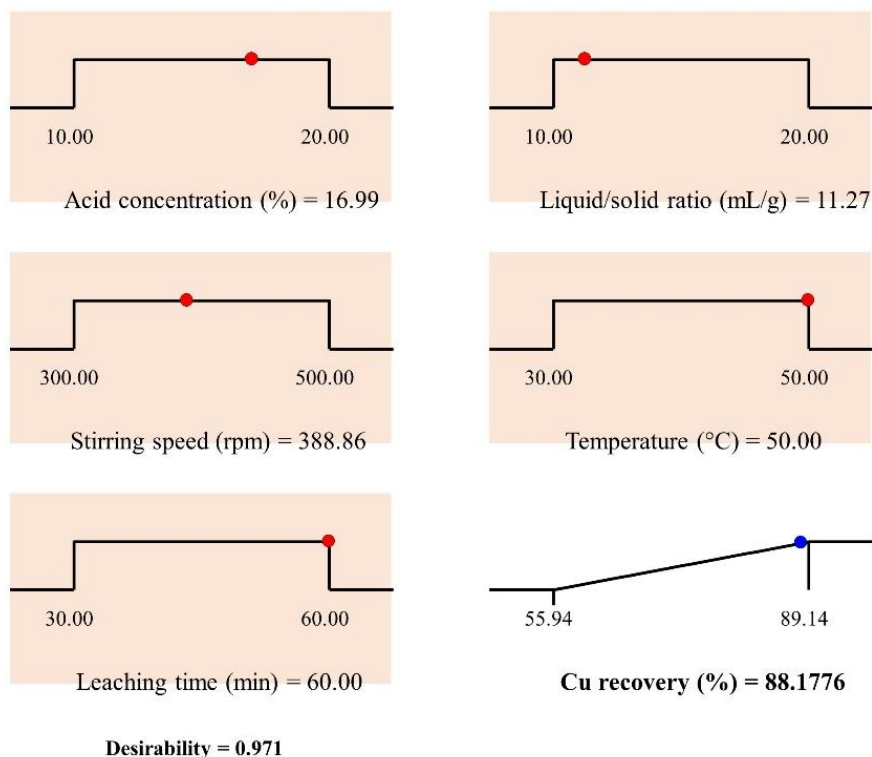
شکل ۴-۱۱: نمودار اثر متقابل دور هم‌زنی- زمان لیچینگ بر روی فرآیند بازیابی مس، در حالتی که سایر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت‌اند.

۴-۲-۵- بهینه‌سازی فرآیند

یکی دیگر از اهداف مهم این تحقیق، بعد از مدل‌سازی و تعیین ارتباط بین پارامترها با نرخ لیچینگ مس، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی لیچینگ با هدف دستیابی به بیشینه بازیابی مس بود. بدین منظور بهینه‌سازی عددی با استفاده از نرم‌افزار Design Expert ۷ با به‌کارگیری تابع مطلوبیت^۱ انجام شد که نتایج پیشنهادی در شکل ۴-۱۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ماکزیمم بازیابی مس حدود ۸۸/۱۷ درصد با مطلوبیت ۰/۹۷۹ تحت شرایط بهینه‌ی غلظت اسیدسولفوریک ۱۶/۹۹ درصد (۱۷٪)، نسبت مایع به جامد ۱۱/۳، سرعت هم‌زدن حدود ۳۹۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه بدست می‌آید. همچنین به‌منظور بررسی صحت نتایج به‌دست‌آمده تعداد ۳

^۱ Desirability Function

آزمایش پیش‌بینی و انجام شد. میانگین نتایج بازیابی برای این ۳ آزمایش برابر با ۸۸/۷۹ درصد نتیجه شد که تطابق بسیار خوبی را با مقدار پیش‌بینی شده ۸۸/۱۷ درصد برای بازیابی مس از خود نشان می‌دهد.

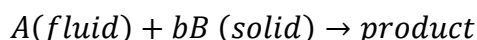


شکل ۴-۱۲: نمودار رمپ (شرایط بهینه عملیاتی پیشنهادی برای پارامترهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ مس)

۴-۲-۲-۶- مدل‌سازی سینتیک و مطالعه مکانیسم انحلال مس

بررسی‌های پیشین نشان می‌دهد که سرعت واکنش بین ذرات درگیر در فرآیند لیچینگ (ذرات کانی و حلال اسیدی) عمدتاً از مدل‌های هسته انقباضی (SCM)^۱ و رابطه ۴-۵ پیروی می‌کنند. این مدل‌ها به سبب فراهم‌سازی تخمین بالای موقعیت ذرات مختلف و نزدیکی نتایج به واقعیت نسبت به سایر مدل‌ها از کارایی بیشتری برخوردار هستند [۲۰، ۲۳، ۴۲، ۴۳]؛ بنابراین از مدل‌های SCM به‌منظور مدل‌سازی سینتیک باهدف شناسایی مکانیسم فرآیند و درک بهتر از رفتار لیچینگ مس بهره گرفته شد.

^۱ Shrinking Core Models (SCMs)



در این رابطه A و B، اجزای واکنش و به ترتیب سیال (حلال لیچینگ) و ماده جامد (ذرات کانه) را نشان می‌دهد و b نیز معرف استوکیومتری است.

در مدل‌های SCM ناهمگن، ذرات واکنش‌دهنده به صورت کروی و بدون تغییرات در اندازه فرض می‌شوند. همچنین واکنش بین ذرات کانه و حلال لیچینگ در سطح بیرونی ذرات رخ می‌دهد [۱۱، ۲۰]. در این پژوهش، سه مدل هسته‌های انقباضی شامل واکنش شیمیایی سطحی^۱ (رابطه ۴-۶)، نفوذ فیلم (لایه‌نازک) سیال^۲ (رابطه ۴-۷) و نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی^۳ (رابطه ۴-۸) بر روی داده‌های حاصل از آزمایش برازش و سپس ثابت نرخ ظاهری (نرخ سینتیک) و مرحله کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش در سیستم مورد بررسی اندازه‌گیری شد. برای این هدف، طرف چپ معادله‌های ۴-۶، ۴-۷ و ۴-۸ به صورت تابعی از زمان لیچینگ برای هر پارامتر شامل دما، غلظت اسید، نسبت مایع به جامد و سرعت هم‌زنی ترسیم شد که این نتایج فقط برای دما در این تحقیق آورده شده است. شکل‌های ۴-۱۳ تا ۴-۱۵ نمودار حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی بر روی داده‌های آزمایشگاهی به صورت تابعی زمان لیچینگ در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در این نمودارها مقادیر شیب خط نمایانگر سرعت ثابت لیچینگ است. مقادیر سرعت ثابت و ضرایب همبستگی برای هر فاکتور در جدول ۴-۵ گزارش شده است.

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_{sc} \times t \quad ۴-۶$$

$$1 - (1 - x)^{\frac{2}{3}} = k_{lf} \times t \quad ۴-۷$$

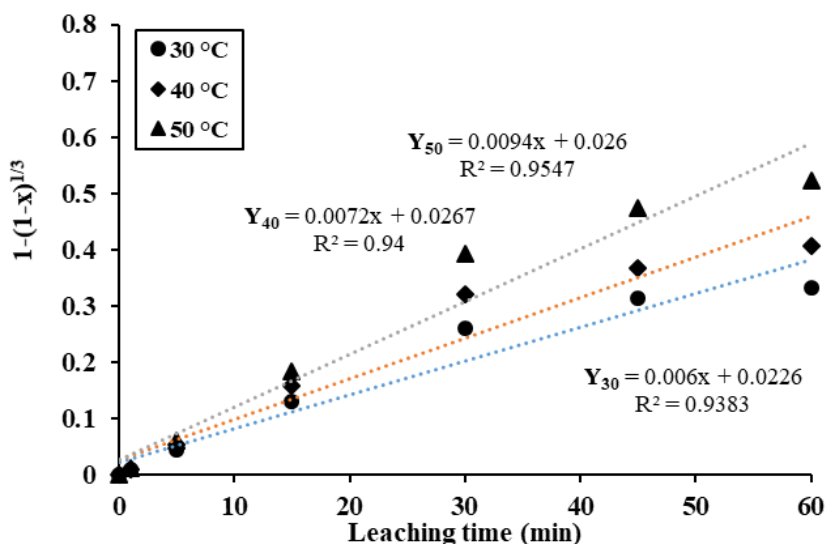
$$1 - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x) = k_{pd} \times t \quad ۴-۸$$

^۱ Surface Chemical Reaction

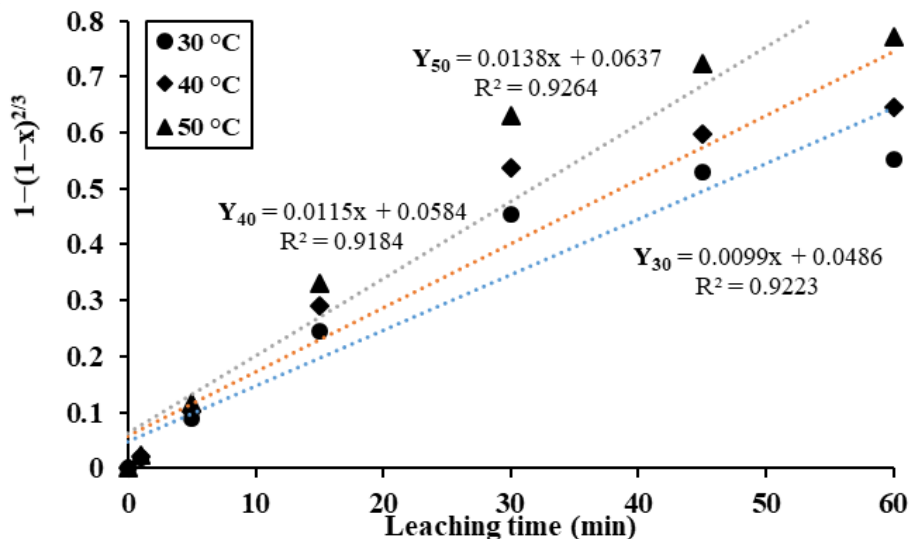
^۲ Liquid Film Diffusion

^۳ Diffusion Through a Product Layer

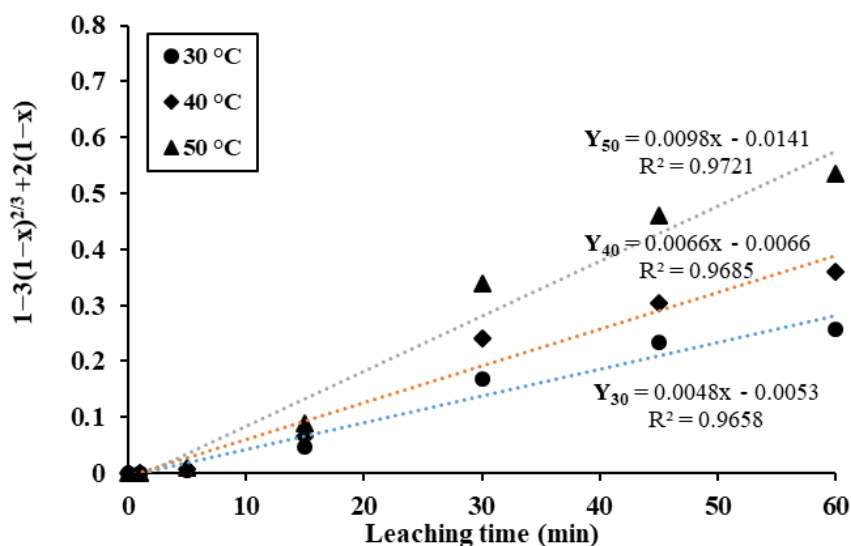
در این روابط x بیانگر کسری از کانه مس لیچ شده، t زمان لیچینگ (دقیقه) و k_{sf} ، k_{lf} و k_{pd} به ترتیب نشان‌دهنده‌ی ثابت‌های سرعت ظاهری در مدل واکنش شیمیایی سطحی، نفوذ فیلم (لایه‌نازک) سیال و نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی برحسب min^{-1} است.



شکل ۴-۱۳: نمودار حاصل از برازش مدل واکنش شیمیایی سطحی بر روی داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف



شکل ۴-۱۴: نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم سیال بر روی داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف



شکل ۴-۱۵: نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی بر روی داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف همانطور که در جدول ۴-۴ ملاحظه می‌شود همه معادلات سینتیکی از برازش خوبی برخوردارند و مقادیر ضریب تعیین (R^2) در آن‌ها بالاتر از ۰/۹ است. همچنین مشاهده می‌شود که مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی به نسبت دو مدل دیگری از تناسب بیشتری برخوردار است. از طرف دیگر، نتایج به دست آمده از میزان تأثیرگذاری دما و سرعت هم‌زنی بر راندمان لیچینگ که در بخش قبل ارائه شده است، نشان از امکان کنترل سینتیک انحلال توسط پدیده نفوذ دارد.

علاوه بر موارد فوق، انرژی فعال‌سازی بر اساس معادله آرنیوس^۱ (رابطه ۴-۹) و برای تشخیص بهتر مکانیسم و فرآیندهای هیدرومتالورژیکی حاکم استفاده شد [۴۳]. بر اساس معادله آرنیوس مقدار $\ln(k)$ در برابر (T^{-1}) برای هر دما مطابق شکل ۴-۱۶ رسم شد. شیب خط راست در این نمودار بیان‌کننده انرژی فعال‌سازی و برابر با مقدار $-Ea/R$ است.

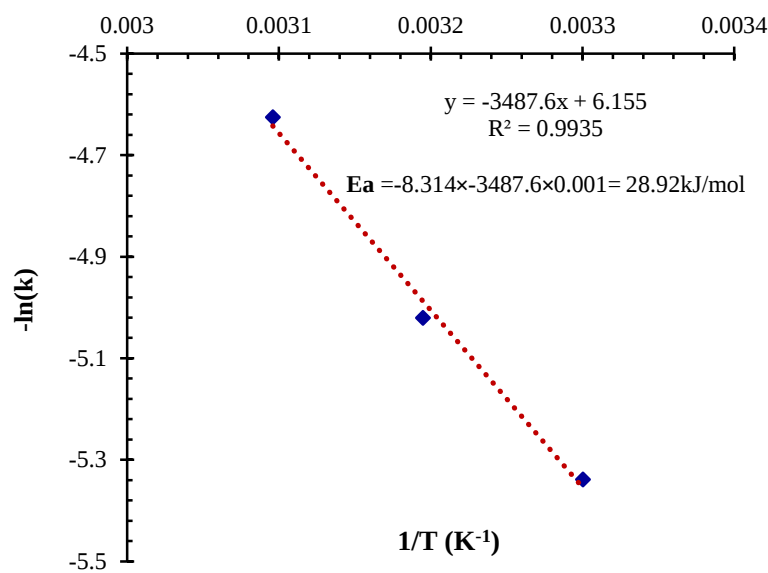
$$k = A \times e^{\frac{-Ea}{R \times T}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad ۹-۴$$

^۱ Arrhenius Equation

در این رابطه k , E_a , R و T به ترتیب بیانگر ثابت سرعت واکنش (min^{-1})، فاکتور فرکانس (min^{-1})، انرژی فعال سازی (J.mol^{-1})، ثابت جهانی گازها ($8.314.\text{JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) و دمای لیچینگ (K) است.

جدول ۴-۵: نتایج محاسبه شده ثابت سرعت‌های ظاهری (k_{sc} , k_{lf} و k_{pd}) و ضریب همبستگی (R^2) برای مدل‌های سینتیکی مختلف.

مدل‌ها		مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی		مدل نفوذ فیلم سیال		مدل واکنش شیمیایی سطحی
پارامترها		k_{pd} (min ⁻¹)	R^2	k_{lf} (min ⁻¹)	R^2	k_{sc} (min ⁻¹)
غلظت اسید (مولار)						
۲	۰/۹۷۱۹	۰/۰۰۶۷	۰/۹۲۳۶	۰/۰۱۱۶	۰/۹۴۵۱	۰/۰۰۷۳
۳	۰/۹۷۲۱	۰/۰۰۹۸	۰/۹۲۶۴	۰/۰۱۳۸	۰/۹۵۴۷	۰/۰۰۹۴
۴	۰/۹۶۵۱	۰/۰۰۸۷	۰/۹۱۹۱	۰/۰۱۳۱	۰/۹۴۴۱	۰/۰۰۸۶
نسبت مایع به جامد (میلی لیتر بر گرم)						
۱۰	۰/۹۷۲۱	۰/۰۰۹۸	۰/۹۲۶۴	۰/۰۱۳۸	۰/۹۵۴۷	۰/۰۰۹۴
۱۵	۰/۹۶۸۹	۰/۰۱۰۲	۰/۹۲۴۵	۰/۰۱۴	۰/۹۵۳۱	۰/۰۰۹۶
۲۰	۰/۹۷۴۵	۰/۰۱۰۶	۰/۹۲۸۸	۰/۰۱۴۲	۰/۹۵۹۲	۰/۰۰۹۸
سرعت هم‌زنی (دور بر دقیقه)						
۳۰۰	۰/۹۶۸۷	۰/۰۰۸۴	۰/۹۸۳۴	۰/۰۰۸۴	۰/۹۴۴۷	۰/۰۱۲۹
۴۰۰	۰/۹۵۴۷	۰/۰۰۹۴	۰/۹۷۲۱	۰/۰۰۹۸	۰/۹۲۶۴	۰/۰۱۳۸
۵۰۰	۰/۹۲۵۹	۰/۰۰۸۹	۰/۹۴۶۱	۰/۰۰۹۱	۰/۹۰۱۱	۰/۰۱۳۳
دما (کلوین)						
۳۰۳	۰/۹۶۵۸	۰/۰۰۴۸	۰/۹۲۲۳	۰/۰۰۹۹	۰/۹۳۸۳	۰/۰۰۰۶
۳۱۳	۰/۹۶۸۵	۰/۰۰۶۶	۰/۹۱۸۴	۰/۰۱۱۵	۰/۹۴	۰/۰۰۷۲
۳۲۳	۰/۹۷۲۱	۰/۰۰۹۸	۰/۹۲۶۴	۰/۰۱۳۸	۰/۹۵۴۷	۰/۰۰۹۴

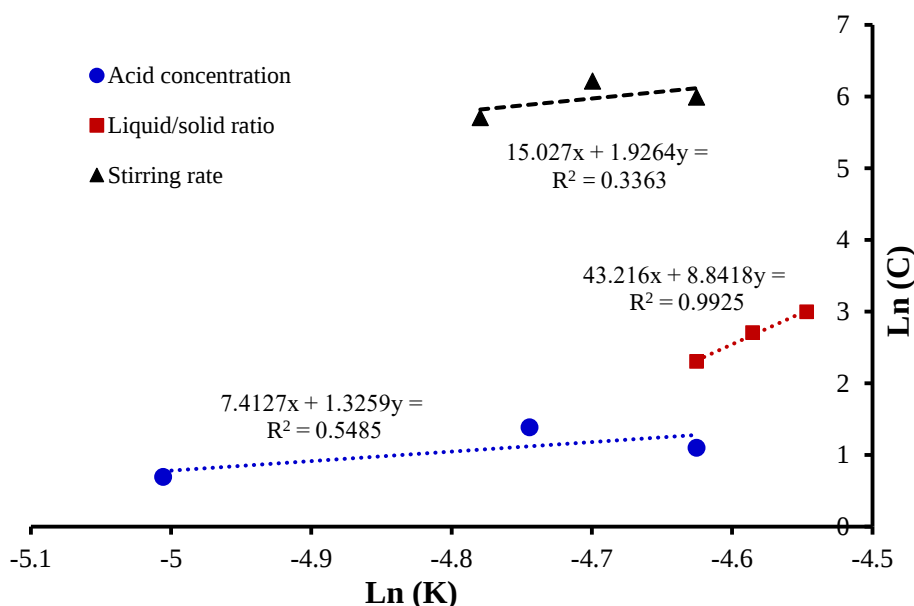


شکل ۴-۱۶: نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی بر اساس مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی همانطور که در شکل ۴-۱۶ مشاهده می‌شود، مقدار انرژی فعال‌سازی^۱ برای مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی برابر با ۲۸/۹۲ کیلوژول بر مول است. همچنین انرژی فعال‌سازی برای نفوذ فیلم سیال و مدل واکنش شیمیایی سطح به ترتیب برابر با ۱۳/۴۹ و ۱۸/۲۲ کیلوژول بر مول بدست آورده شد. به‌طور کلی بر اساس لون اشپیل [۴۲]؛ اسپاری و همکاران [۳۹] و اکمیکیپار و همکاران [۴۱] اگر مقدار انرژی فعال‌سازی بیشتر از ۴۰ کیلوژول بر مول باشد، فرآیند تحت کنترل شیمیایی است. در حالیکه برای فرآیندی که توسط پدیده نفوذ کنترل می‌شود، انرژی فعال‌سازی کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است. البته اگر مقدار آن خیلی کمتر باشد (معمولاً بین ۴/۲ تا ۱۲/۶ کیلو ژول بر مول) مدل نفوذ فیلم سیال کنترل‌کننده نرخ واکنش است. با توجه به مقدار انرژی فعال‌سازی بدست آمده (۲۸/۹۲ کیلوژول بر مول)، می‌توان نتیجه گرفت که سینتیک لیچینگ در سیستم مورد بررسی به‌وسیله‌ی مدل نفوذ (نفوذ از طریق لایه تولید) کنترل می‌شود؛ بنابراین با ترکیب روابط (۴-۸) و (۴-۹) و لحاظ تأثیر پارامترها بر روی ثابت سرعت، مدل سینتیکی نهایی به‌صورت رابطه (۴-۱۰) توصیف می‌شود.

^۱ Activation Energy

$$1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = A \times (C)^c \times (LS)^l \times (SS)^s \times e^{\frac{-Ea}{R \times T}} \times t \quad ۱۰-۴$$

در این رابطه C ، LS و SS به ترتیب بیانگر غلظت اسید، نسبت مایع به جامد و سرعت هم‌زنی است و همچنین ثابت‌های c ، l و s اشاره به مرتبه واکنش پارامترهای درگیر (به ترتیب غلظت اسیدسولفوریک، نسبت مایع به جامد و سرعت هم‌زنی) در واکنش دارد. این ثابت‌ها از نتایج جدول ۴-۴ و از ترسیم نمودارهای $\ln(k_{pd})$ در برابر $\ln(C)$ ، $\ln(k_{pd})$ در برابر $\ln(LS)$ و $\ln(k_{pd})$ در برابر $\ln(SS)$ بدست آورده شد. در نهایت مرتبه واکنش برای هر پارامتر از طریق محاسبه شیب خط راست هر یک از نمودارها بدست آمد. شکل ۴-۱۷ نمودارهای $\ln(K)$ را در مقابل $\ln$ هر یک از پارامترها بر اساس مدل نفوذ سیال لایه تولیدی نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۷: نمودار $\ln$ ثابت سرعت واکنش در برابر $\ln$ پارامترهای غلظت اسید، نسبت مایع به جامد و سرعت هم‌زدن پالپ بر اساس مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی

مطابق شکل ۴-۱۷، مقادیر c ، l و s به ترتیب برابر $۱/۳۲۵۹$ ، $۸/۸۴۱۸$ و $۱/۹۲۶۴$ محاسبه شد. مقدار فاکتور فرکانس (A) نیز توسط رابطه آرنیوس (رابطه ۴-۹) بدست آورده شد که این مقدار برابر min^{-1}

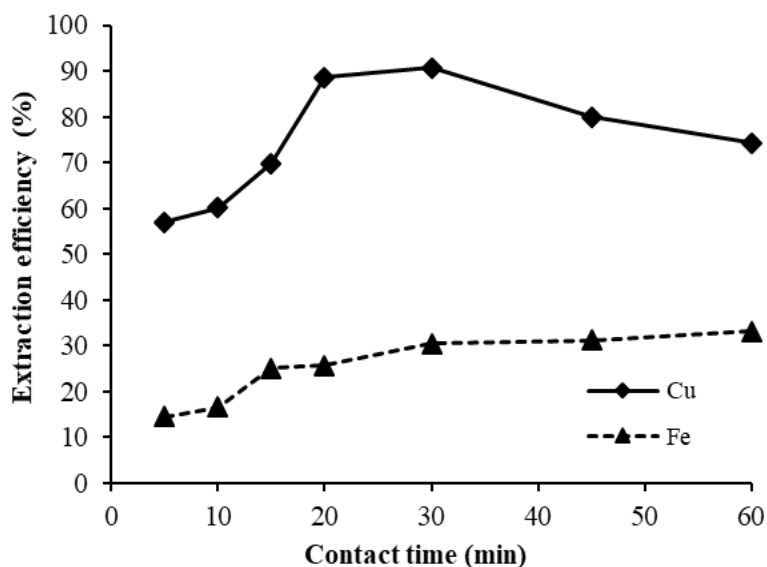
۴۷۱/۰۶۷ بود. پس از تعیین مرتبه واکنش برای هر پارامتر، رابطه (۴-۱۱) که بر اساس مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی است، به عنوان مدل نهایی معرف سینتیک لیچینگ کانه مس مورد مطالعه ارائه شد.

$$1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = 471.067 \times (C)^{1.3259} \times (LS)^{8.8418} \times (SS)^{1.9264} \times e^{\frac{-28.92 \times 10^3}{8.314 \times T}} \times t \quad ۴-۱۱$$

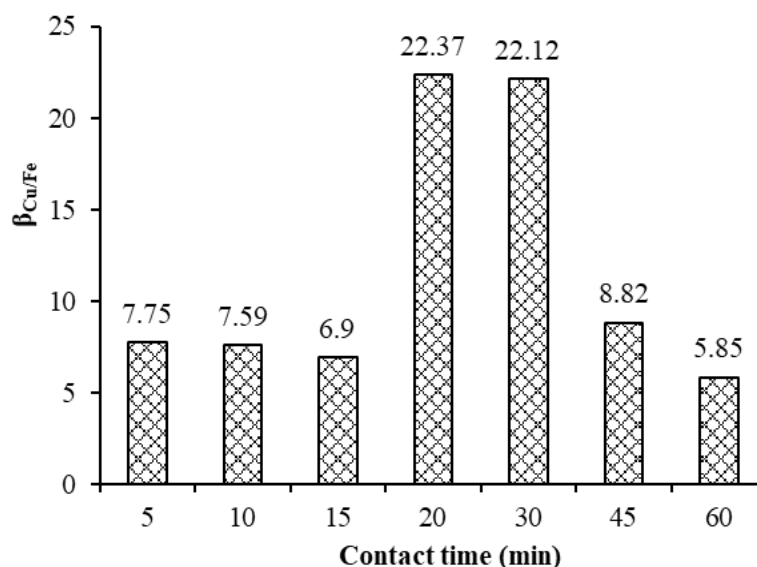
۴-۳- نتایج و بحث استخراج با حلال مس

۴-۳-۱- تأثیر زمان تماس

برای دستیابی به بیشینه ترین مقدار انتقال یون های فلزی به فاز آبی (درصد استخراج مس)، آزمایش های استخراج حلال در زمان های مختلف از ۵ تا ۶۰ دقیقه و با فواصل زمانی ۵ دقیقه ای تحت شرایط نسبت فاز ۱:۱، pH محلول برابر با ۲، غلظت استخراج کننده برابر با ۱۰٪، سرعت هم زنی برابر با ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. نتایج در شکل های ۴-۱۸ و ۴-۱۹ آورده شده است.



شکل ۴-۱۸: تأثیر زمان تماس بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و pH برابر با ۲.



شکل ۴-۱۹: تأثیر زمان تماس بر روی فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و pH برابر با ۲.

شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹، تأثیر پارامتر زمان تماس را بر روی کارایی استخراج^۱ و فاکتور جداسازی^۲ مس به آهن ($\beta_{Cu/Fe}$) در هنگام استفاده از حلال Acorga M5640 نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۴-۱۸ دیده می‌شود، راندمان استخراج مس در زمان ۳۰ دقیقه بهبود قابل توجهی پیدا کرده و به میزان ۹۰/۶۴ درصد رسیده است. همچنین در ادامه، افزایش زمان تماس تأثیر مثبتی بر روی روند استخراج مس نداشته است. رفتار مشابهی در شکل ۴-۱۹ که مربوط به فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن بوده مشاهده شد. به منظور بررسی میزان توانایی در انتخابی رفتار کردن استخراج کننده Acorga M5640، آهن موجود مورد آنالیز قرار گرفت. بر اساس بررسی های وانگ و همکاران [۳۳]، مقادیر بالای آهن در محلول لیچینگ منجر به هیدرولیز یون فریک و رسوب $Fe(OH)_3$ شده که به تنهایی باعث ایجاد مشکلاتی در هنگام جداسازی می‌شود؛ بنابراین از شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹ نتیجه گرفته می‌شود که بهینه‌ترین زمان تماس برای دستیابی

^۱ Extraction Efficiency

^۲ Separation Factor

به استخراج تعادلی و انتخابی در ۲۰ دقیقه ابتدایی آزمایش است. همانطور که ملاحظه می‌شود، در این زمان فاکتور جداسازی برابر با ۲۲/۳۷ است. همچنین تحت این شرایط راندمان استخراج ۸۸/۵۳ درصد برای مس در مقابل مقدار ۲۵/۶۶ درصد برای آهن حاصل شد.

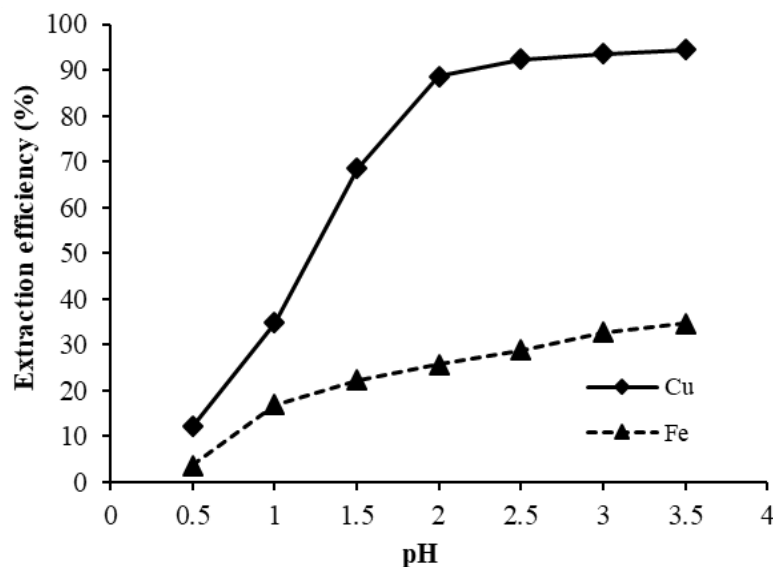
۴-۳-۲- تأثیر pH اولیه محلول

تأثیر مقدار pH اولیه محلول لیچینگ بر روی میزان راندمان استخراج و فاکتور جداسازی مس در برابر آهن در مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه، غلظت استخراج‌کننده ۰/۱۰٪، نسبت فاز ۱:۱، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل‌های ۴-۲۰ و ۴-۲۱ مشاهده می‌شود، میزان راندمان استخراج و مقدار فاکتور جداسازی در بازه pH ۰/۵ - ۳/۵ روندی افزایشی دارد. با این حال، کارایی استخراج مس با تغییرات pH در محدوده ۰/۵ تا ۲/۵ با شدت بیشتری افزایش می‌یابد و در محدوده بالاتر از ۲/۵ از شدت آن کاسته می‌شود. این رفتار را می‌توان به ساختار مولکول‌های استخراج‌کننده که جزء استخراج‌کننده‌های بر پایه‌ی نونیل سالیسیلادوکسیم‌ها^۱ هستند نسبت داد که عمل انتقال کمپلکس‌های مس را به درون ساختار استخراج‌کننده انجام می‌دهند [۴۵]. در واقع وقتی میزان pH در بازه ۰/۵ تا ۲/۵ روندی افزایش را طی می‌کند واکنش استخراج در جهت کی‌لیت شدن^۲ یون‌های مس حرکت می‌کند و در پی آن راندمان استخراج بهبود می‌یابد [۴۵، ۱۷]. از طرفی در مقادیر بالای pH یون‌های فریک راسب شده [۴۶] و تغییری محسوس در شکل یون‌های مس از حالت محلول به حالت ذرات جامد و کلوئیدی ایجاد می‌شود که این مسئله در روند استخراج اختلال ایجاد می‌کند [۴۷]. در نتیجه تغییراتی که در pH بالاتر از ۲/۵ رخ می‌دهد، باعث عدم ایجاد تغییرات محسوس در میزان راندمان استخراج می‌شود؛ بنابراین میزان pH برابر ۲/۵ به عنوان pH مناسب برای استخراج مس به‌وسیله

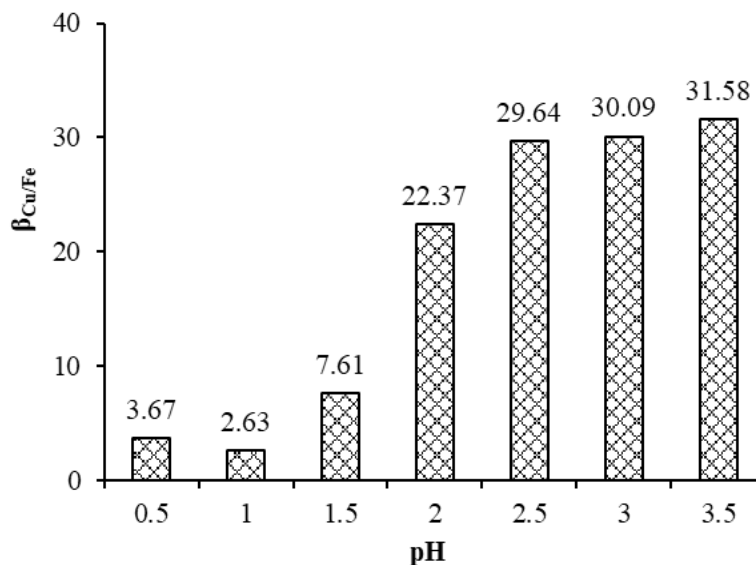
^۱ Nonylsalicylaldoxime

^۲ Chelating

استخراج کننده Acorga M5640 برای ادامه مطالعه انتخاب شد. در حالت pH بهینه، میزان راندمان استخراج و فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن به ترتیب ۹۲/۳۹ درصد و ۲۹/۶۴ اندازه گیری شد.



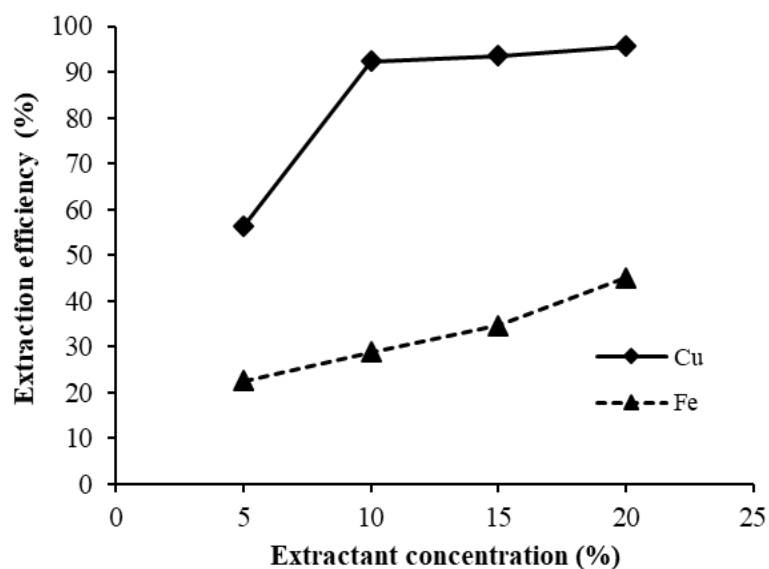
شکل ۴-۲۰: تأثیر pH اولیه محلول لیچینگ بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۲۰ دقیقه.



شکل ۴-۲۱: تأثیر pH اولیه محلول لیچینگ بر روی فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۲۰ دقیقه.

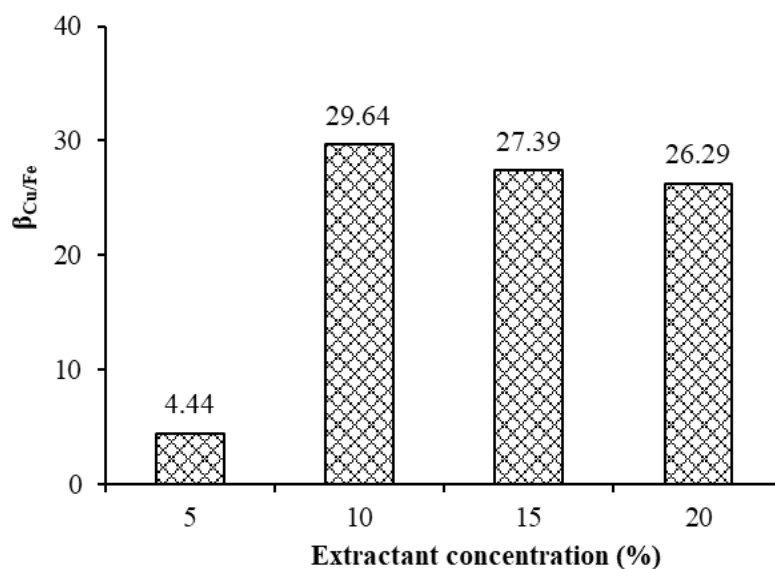
۴-۳-۳- تأثیر غلظت استخراج کننده Acorga M5640

برای تأثیر غلظت استخراج کننده Acorga M5640 بر روی راندمان استخراج و فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن، آزمایش‌های استخراج در غلظت‌های مختلف از ۵ تا ۲۰ درصد حجمی و تحت شرایط ثابت pH محلول لیچینگ برابر با ۲/۵، زمان تماس ۲۰ دقیقه، نسبت فاز ۱:۱، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. همانطور که در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است با تغییر غلظت استخراج کننده از ۵٪ به ۱۰٪ حجمی، درصد استخراج مس به‌طور قابل ملاحظه‌ای از ۵۶/۳۷ به ۹۲/۳۲ درصد افزایش یافته است. همچنین افزایش غلظت استخراج کننده از ۱۰٪ به ۲۰٪ باعث ایجاد تغییرات کمی در راندمان استخراج شده است. از طرفی دیگر، افزایش غلظت استخراج کننده از ۱۰٪ حجمی به مقدارهای بالاتر، استخراج هم‌زمان آهن را در پی داشته است که این مطلب در فرآیند جداسازی مس از آهن نامطلوب ارزیابی می‌شود.



شکل ۴-۲۲: تأثیر غلظت استخراج کننده بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵.

افزون بر موارد فوق، همانطور که در شکل ۴-۲۳ نمایش داده شده است، با افزایش میزان غلظت استخراج کننده از ۵٪ به ۱۰٪ حجمی، فاکتور جداسازی افزایش یافته است و به مقدار بیشینه خود (۲۹/۶۴) رسیده است. در حالیکه در صورت تداوم این عمل و افزایش آن به ۲۰٪ حجمی، مقدار فاکتور جداسازی کمی کاهش یافته است؛ بنابراین با توجه به نتایج، استخراج کننده ای با غلظت ۱۰٪ حجمی برای استخراج مس و جداسازی آهن بسیار مناسب ارزیابی می شود.



شکل ۴-۲۳: تأثیر غلظت استخراج کننده بر روی فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن تحت شرایط عملیاتی: دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵.

۴-۳-۴ - مطالعه معادلات تعادلی

به منظور درک بهتر از مکانیسم حاکم بر فرآیند استخراج، معادلات تعادلی مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه توصیف می‌شوند.

واکنش کلی استخراج مس از محلول‌های سولفات‌ها هنگامی استخراج‌کننده‌های گروه هیدروکسیم مانند حلال Acorga M5640 استفاده می‌شود به صورت رابطه (۴-۱۲) بیان می‌شود [۵۰، ۴۹]:



که در این رابطه HR معرف استخراج‌کننده، $CuR_{2,org}$ ، نیز بیانگر فاز آلی بارگیری شده است و همچنین زیر بندهای aq و org به ترتیب اشاره به فاز آبی و آلی دارد.

مقادیر ثابت تعادل (K_{ex}) و ضریب توزیع (D) برای واکنش استخراج فوق، طبق روابط (۴-۱۳) و (۴-۱۴) محاسبه می‌شوند.

$$K_{ex} = \frac{[CuR_2]_{(org)}[H^+]_{(aq)}^2}{[Cu^{+2}]_{(aq)}[HR]_{org}^2} \quad ۴-۱۳$$

$$D = \frac{[CuR_2]_{(org)}}{[Cu^{+2}]_{(aq)}} \quad ۴-۱۴$$

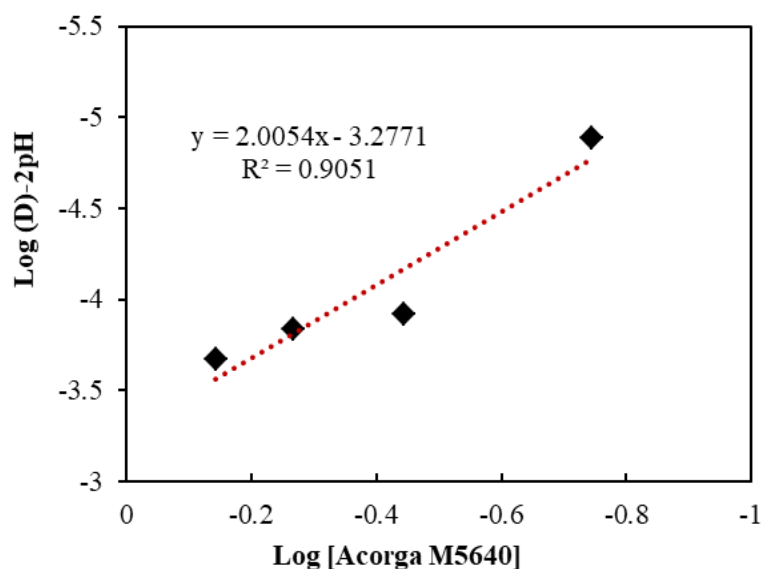
از سوی دیگر با دوباره تنظیم کردن و ترکیب روابط (۴-۱۳) و (۴-۱۴)، ثابت تعادل (K_{ex}) طبق رابطه (۴-۱۵) با ضریب توزیع (D) مرتبط می‌شود:

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_{(aq)}^2}{[HR]_{org}^2} \quad ۴-۱۵$$

سپس با لگاریتم‌گیری از طرفین رابطه ۴-۱۵ و مرتب‌سازی آن، رابطه ۴-۱۶ به‌صورت زیر بدست می‌آید:

$$\log(D) - 2 \text{pH} = \log(K_{ex}) + 2 \log[HR]_{(org)} \quad ۴-۱۶$$

در نهایت، بر اساس رابطه ۴-۱۶ و با ترسیم طرف چپ رابطه $(\log(D) - 2 \text{pH})$ در مقابل لگاریتم غلظت استخراج‌کننده $(\log [HR])$ همانطور که در شکل ۴-۲۴ نشان داده‌شده است، تعداد مول‌های استخراج‌کننده Acorga M5640 برای استخراج هر مول مس و مقدار ثابت تعادل بدست آورده می‌شوند.



شکل ۴-۲۴: نمودار اختلاف لگاریتم ضریب توزیع از دو برابر pH $(\log(D) - 2 \text{pH})$ در برابر لگاریتم غلظت استخراج‌کننده $(\log [HR])$ برای استخراج مس

مطابق شکل ۴-۲۴، شیب خط راست برآزش شده بر روی نقاط و عرض از مبدأ در این نمودار به ترتیب بیانگر تعداد مول‌های درگیر در فرآیند استخراج و مقدار لگاریتم ثابت تعادل هستند. همانطور که مشاهده می‌شود، شیب خط برابر با $۲/۰۰۵۴+$ است که نشان‌دهنده حضور ۲ مول از استخراج‌کننده Acorga M5640 برای استخراج هر مول مس از محلول تحت شرایط مورد

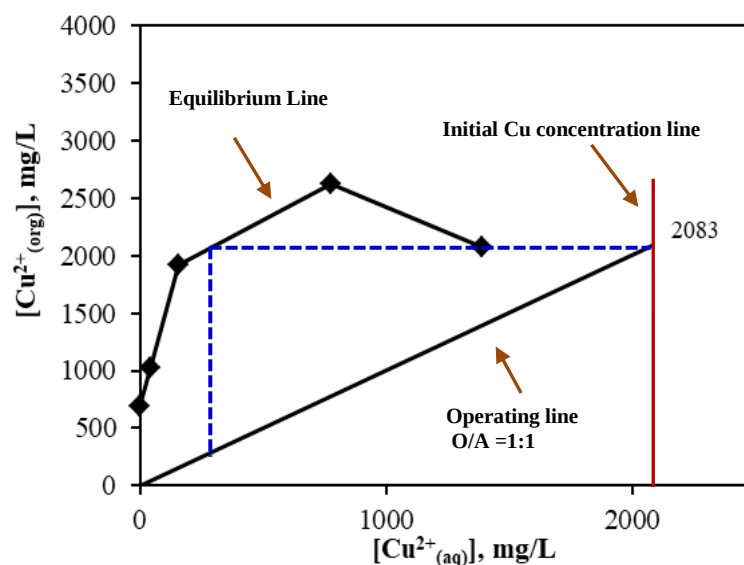
بررسی است. در واقع نتیجه به دست آمده صحت معادله واکنش استخراج بیان شده در رابطه (۴-۱۲) را نشان می‌دهد. از طرفی دیگر مقدار لگاریتم ثابت تعادل از خط راست برآزش شده برابر با $3/2771$ - محاسبه شد. علاوه بر روش فوق، میزان لگاریتم ثابت تعادل از طریق محاسبه‌ی مقادیر ضریب توزیع به صورت تابعی از pH تعادلی نیز محاسبه شد. برای این هدف، ابتدا غلظت استخراج‌کننده در مقدار بهینه 10% ($0/36$ مول بر لیتر) ثابت نگه داشته شد و با تغییر میزان pH از $0/5$ تا $3/5$ ، مقدار متوسط لگاریتم ثابت تعادل در این حالت مطابق رابطه (۴-۱۶) برابر با $2/1602$ - بدست آمد. در نهایت نیز با میانگین‌گیری مقدار لگاریتم ثابت تعادل در دو حالت بیان شده (حالت ۱: pH ثابت و غلظت متغیر و حالت ۲: غلظت ثابت و pH متغیر)، میزان لگاریتم ثابت تعادل برابر با $2/7197$ - ($K_{ex} = 0.0019 \text{ mol/L}$) بدست آمد.

۴-۳-۵- ایزوترم استخراج

ایزوترم استخراج و نمودار مک کیب - تیل^۱ برای ارزیابی ظرفیت استخراج و تخمین تئوریکی تعداد مراحل مورد نیاز برای تکمیل فرآیند استخراج مس توسط استخراج‌کننده Acorga M5640 از محلول لیچینگ سولفات به کار گرفته شد. برای این منظور، ایزوترم استخراج از طریق رسم مقادیر غلظت مس در فاز آبی در برابر مقادیر آن در فاز آلی بدست آمد. ایزوترم از طریق تماس دو فاز یادشده با یکدیگر و با مقادیر نسبت‌های حجمی متفاوت آلی به آبی شامل بازه‌ای از نسبت‌های $1:3$ تا $3:1$ و بر روی محلولی با غلظت اولیه 2083 میلی گرم بر لیتر مس صورت گرفت که نتایج آن در شکل ۴-۲۵ آورده شده است. این بخش از آزمایش‌ها در نسبت‌های فازی بیان شده، تحت شرایط بهینه شامل pH اولیه برابر با $2/5$ ، غلظت استخراج‌کننده با 10% حجمی، زمان تماس 20 دقیقه، سرعت هم‌زنی 400 دور بر دقیقه و دمای 25

^۱ McCabe – Thiele Diagram

درجه سانتی‌گراد انجام شد. همچنین خط بهره‌برداری^۱ برای نسبت فاز آلی به آبی نیز به صورت ۱:۱ رسم شد. همانطور که در شکل ۴-۲۳ به وضوح نشان داده شده است، دستیابی به بالاترین میزان راندمان استخراجی تنها در طی یک مرحله استخراج ممکن است. به منظور بررسی صحت نتایج، دو آزمایش در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و نیز تحت شرایط بهینه انجام شد که متوسط مقدار کارایی استخراج در حدود ۹۲/۷۱ درصد بدست آمد که توافق بسیار خوبی با نتیجه به دست آمده در آزمایش قبلی یعنی مقدار ۹۲/۳۲ درصد داشت.



شکل ۴-۲۵: نمودار مک کیب - تیل مربوط به استخراج مس با غلظت ۱۰٪ حجمی استخراج کننده Acorga M5640

^۲ Operating Line

۴-۳-۶- اثر دما و مطالعه ترمودینامیکی فرآیند

اثر دما بر فرآیند استخراج مس توسط استخراج کننده Acorga M5640 با تغییر دما در بازه ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی گراد مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های استخراج تحت شرایط زمان تماس ۲۰ دقیقه، pH محلول برابر با ۲/۵ و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، سرعت هم‌زنی برابر با ۴۰۰ دور بر دقیقه و غلظت ۱۰٪ حجمی استخراج کننده انجام شد. نتایج در شکل ۴-۲۶ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان استخراج مس با افزایش دما در محدوده بررسی ۲۵-۵۵ درجه سانتی گراد، نسبت به پارامترهای دیگر به مقدار کمی افزایش می‌یابد.

علاوه بر مطالعه نقش دما، بررسی‌های ترمودینامیکی به منظور بدست آوردن درک بهتر از امکان‌پذیری فرآیند استخراج مس از محلول لیج سولفات انجام شده است. برای رسیدن به این هدف پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس بر اساس روابط وانت هوف به صورت زیر اندازه‌گیری شده‌اند [۵۰، ۵۱]:

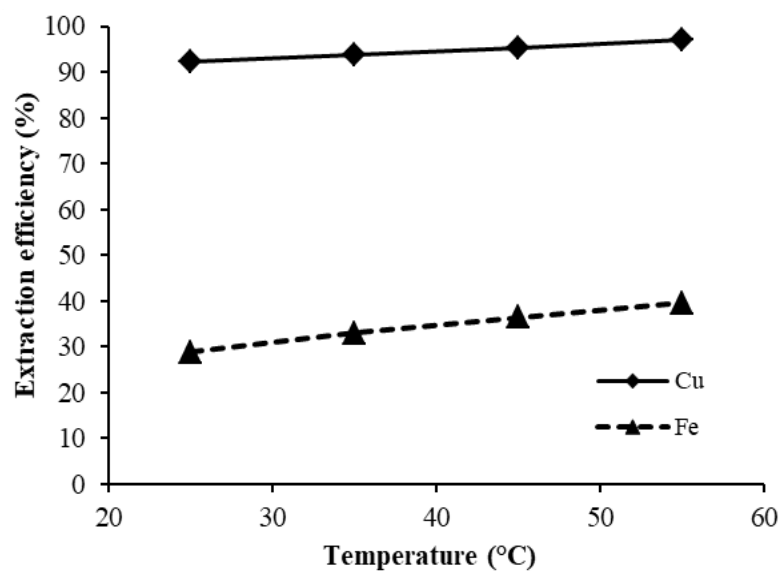
$$\log D = \frac{-\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} + C \quad ۱۷-۴$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{ex} \quad ۱۸-۴$$

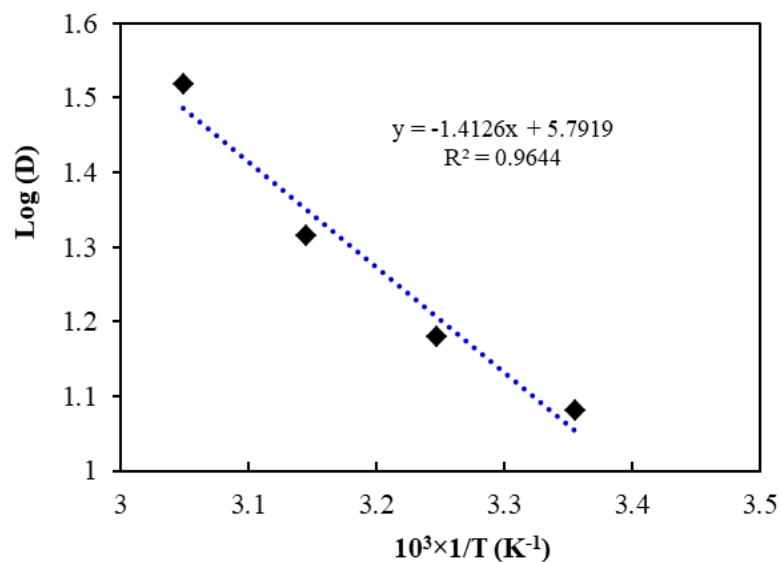
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad ۱۹-۴$$

در این روابط مقادیر R، C، T، ΔH و ΔS و ΔG به ترتیب اشاره به ثابت گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K)، ثابتی مربوط به محلول، دمای مطلق (K)، تغییرات آنتالپی ($J \text{ mol}^{-1}$)، تغییرات انرژی آزاد گیبس ($J \text{ mol}^{-1}$) و تغییرات آنتروپی ($J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$) دارد.

شکل ۴-۲۷ که نمودار لگاریتم ضریب توزیع در برابر $1000/T$ است برای تعیین خصوصیات ترمودینامیکی بر اساس روابط فوق استفاده شد. طبق رابطه (۴-۱۷)، تغییرات آنتالپی (ΔH) از طریق شیب خط نمودار لگاریتم ضریب توزیع در برابر $1/T$ که مقدار آن برابر با $\frac{-\Delta H}{2.303R}$ است، بدست آمد. بنابراین؛ مقدار تغییرات آنتالپی برابر با $27/05$ کیلوژول بر مول ($\Delta H = -2.303 \times 8.314 \times -1.4126 = 27.05$) محاسبه شد. همچنین اندازه تغییرات انرژی آزاد گیبس از رابطه (۴-۱۸) و با داشتن ثابت تعادل که در بخش پیشین تعیین شد، برابر با $15/52$ کیلوژول بر مول در دمای 298 کلون بدست آورده شد. تغییرات آنتروپی نیز برابر با $38/7$ ژول بر مول درجه کلون و از رابطه (۴-۱۹) محاسبه شد؛ بنابراین در سیستم تحت بررسی که در دمای 298 درجه کلون مورد بررسی قرار گرفت، فرآیند استخراج مس توسط استخراج کننده Acorga M5640 با 10% حجمی که در کروزمین رقیق شده به صورت فرآیندی غیرخودبه خودی است. افزون بر این، مقادیر مثبت تغییرات آنتالپی و آنتروپی به ترتیب نشان دهنده طبیعت گرماگیر بودن فرآیند استخراج در سیستم مورد مطالعه و افزایش بی نظمی در حد فاصل بین فاز محلول و سطح حلال است.



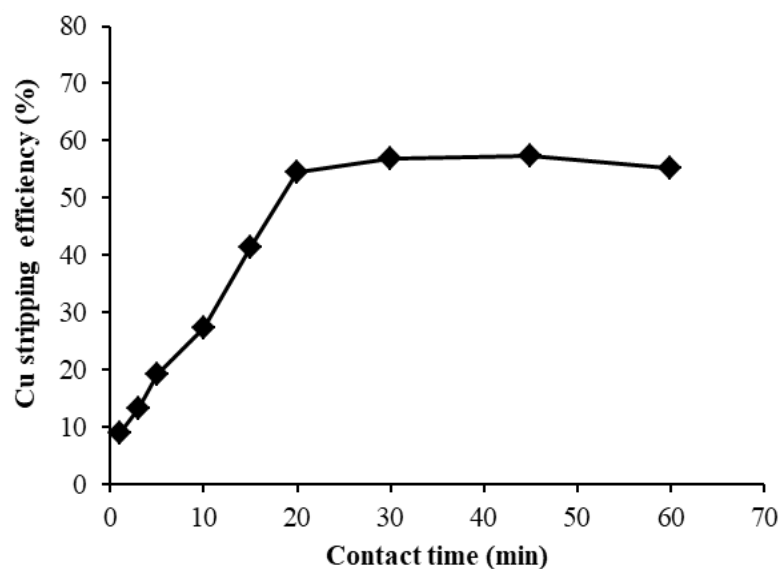
شکل ۴-۲۶: تأثیر دما بر روی راندمان استخراج مس و آهن تحت شرایط عملیاتی: غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵.



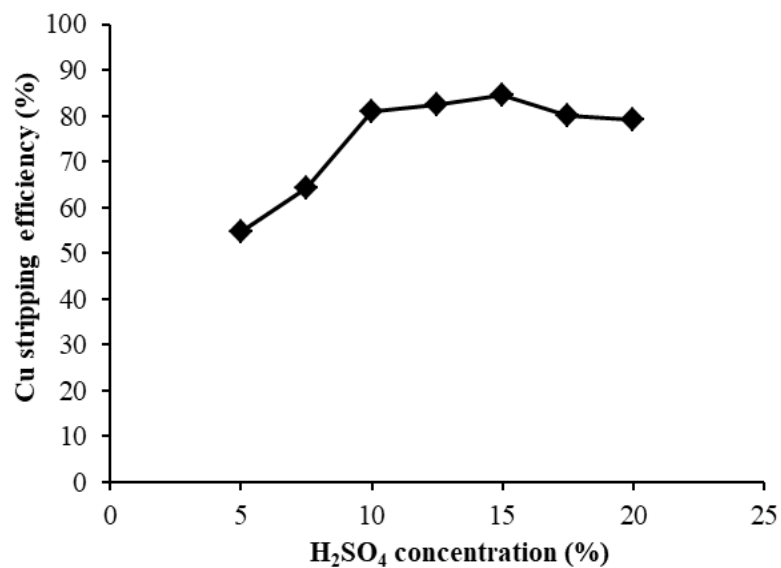
شکل ۴-۲۷: نمودار لگاریتم نسبت توزیع در برابر ۱۰۰۰/T برای استخراج مس توسط استخراج کننده Acorga M5640

۴-۴- مطالعه استریپینگ

عملیات استریپینگ به منظور بازیابی مس از فاز آلی بارگیری شده با استفاده از اسیدسولفوریک در غلظت‌ها و زمان‌های تماس مختلف انجام شد که نتایج آن در شکل‌های ۴-۲۸ و ۴-۲۹ آورده شده است. شکل ۴-۲۸، اثر زمان تماس دو فاز آلی و آبی را در مدت زمان‌های مختلف از ۱ تا ۶۰ دقیقه بر روی راندمان استخراج مس تحت شرایط ثابت نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱، سرعت هم زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، غلظت اسید ۵٪ و دمای اتاق نشان می‌دهد. مطابق شکل ۴-۲۸، زمان ۲۰ دقیقه برای عملیات استریپ مس از فاز آلی بارگیری شده بسیار مناسب به نظر می‌رسد. پس از تشخیص زمان تماس مناسب، مقدار بهینه غلظت اسید تعیین شد. همانطور که در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده، در ابتدا با افزایش غلظت اسید از ۵٪ به ۱۰٪ به طور قابل توجهی درصد استریپینگ مس از مقدار ۵۴/۵۷ به ۸۰/۹۴ درصد افزایش یافته است. سپس با افزایش غلظت اسید به مقدار ۱۵٪، درصد استریپینگ بهبود اندکی یافت و به مقدار ۸۴/۳۸ درصد رسید. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اسید از ۱۵٪ به ۲۰٪ راندمان استریپینگ روند کاهشی پیدا کرده است؛ بنابراین غلظت مناسب اسیدسولفوریک برای استریپ مس، غلظت ۱۰٪ است و تحت این شرایط می‌توان حدود ۸۱ درصد مس را از فاز آلی جدا کرد.



شکل ۴-۲۸: تأثیر زمان تماس بر روی راندمان استریپینگ مس تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید ۵ درصد، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه.



شکل ۴-۲۹: تأثیر غلظت اسیدسولفوریک بر روی راندمان استریپینگ مس تحت شرایط عملیاتی: زمان تماس ۲۰ دقیقه، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه.

فصل پنجم:

نتیجه‌گیری و

پیشنهادها

۵-۱- نمای کلی پژوهش

هدف نهایی این پژوهش، امکان‌سنجی بازیابی مس از بخش اکسیدی معدن مس نسیم بردسکن با استفاده از روش لیچینگ با اسیدسولفوریک و فرآیند استخراج با حلال بود؛ بنابراین برای دستیابی به این هدف، ابتدا حدود ۱۵۰ کیلوگرم نمونه از بخش اکسیدی معدن تهیه و آماده‌سازی شد تا نمونه معرف بدست آید. سپس ترکیبات مهم نمونه معرف شناسایی شد و آزمایش‌های لیچینگ مس بر روی آن طراحی و انجام گرفت. بعد از مطالعه رفتار لیچینگ مس و تعیین شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ، آزمایش‌های استخراج با حلال بر روی محلول لیچینگ، طراحی و انجام شدند. در نهایت بعد از مطالعه تعیین مکانیسم استخراج و شرایط بهینه فرآیند استخراج با حلال، عملیات استریپینگ مس از فاز آلی باردار شده انجام شد. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش به همراه پیشنهادهایی برای کارهای آتی در ادامه آورده شده است.

۵-۲- جمع‌بندی نتایج حاصل از بخش آنالیز کمی و کیفی نمونه

نتایج حاصل از آنالیز کمی نمونه معرف با استفاده از XRF نشان داد که نمونه حاوی ۲/۸۰ درصد CuO (۲/۲۴ درصد مس) است. بررسی‌های کیفی نمونه با XRD بیان‌کننده‌ی آن بود که نمونه مورد مطالعه به‌صورت اکسیدی - سولفیدی بود. به‌طوریکه کانی مالاکیت به‌عنوان کانی شاخص و با ارزش اکسیدی و دیژنیت کانی سولفیدی کانسنگ بود. همچنین کانی‌های کوارتز، کلسیت، روتیل و مسکوویت نیز به‌عنوان کانی‌های باطله در نمونه معرف مشاهده شد.

۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از بخش لیچینگ

رفتار فرآیند لیچینگ در سه فاز مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا تأثیر پارامترهای مهم مؤثر بر فرآیند لیچینگ شامل سرعت هم‌زدن پالپ، غلظت اسیدسولفوریک به‌عنوان عامل لیچینگ، دمای فرآیند و نسبت

مایع به جامد با روش یک فاکتور در یک زمان بررسی شد. در مرحله دوم با استفاده از طراحی آماری آزمایش‌ها، روش سطح پاسخ و بر اساس طرح مرکب مرکزی نقش اندرکنش پارامترها بر فرآیند شناسایی و شرایط بهینه پارامترها بدست آورده شد. در نهایت در فاز سوم سینتیک فرآیند لیچینگ بر اساس مدل‌های هسته انقباضی مورد ارزیابی قرار گرفت.

الف) نتایج بر اساس روش یک فاکتور در یک زمان نشان داد که:

۱) سرعت هم زدن پالپ نسبت به فاکتورهای دیگر تأثیر کمتری بر روی روند استخراج داشت و مقدار بیشینه بازیابی در دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه بدست آمد. همچنین در دوره‌های هم‌زنی بالا بازیابی کاهش یافت.

۲) نرخ لیچینگ با افزایش غلظت عامل لیچینگ (اسیدسولفوریک) و با گذشت زمان روندی افزایشی داشت، به‌طوریکه بیش از ۸۷ درصد مس در غلظت ۱۵٪ اسید پس از گذشت ۶۰ دقیقه از نمونه بازیابی شد؛ اما در غلظت‌های بالاتر از شدت این روند کاسته شد.

۳) انحلال مس با افزایش دما رابطه مستقیم داشت و به‌طور کلی افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد موجب افزایش نرخ لیچینگ شد.

۴) میزان انحلال مس با افزایش نسبت مایع به جامد ابتدا افزایش و سپس با افزایش بیشتر کاهش یافت. مقدار بیشینه بازیابی مس در نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم بدست آمد.

ب) نتایج مدل‌سازی آماری و بهینه‌سازی فرآیند با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و طرح مرکب مرکزی (CCD) نشان داد که:

۱) از میان پارامترهای مورد بررسی، زمان و دمای لیچینگ بیشترین و دور هم‌زنی کمترین میزان تأثیر را بر کارایی لیچینگ داشته است.

۲) اندرکنش بین پارامترهای دما و نسبت مایع به جامد و دور هم‌زنی و زمان بشدت میزان انحلال مس را تحت تأثیر قرار داد. در دماهای بالا با افزایش نسبت مایع به جامد، میزان بازیابی مس به مقدار نسبتاً کمی کاهش و در مقابل در دماهای پایین با افزایش این نسبت میزان بازیابی به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. همچنین گذشت زمان و افزایش دور هم‌زنی سبب افزایش بازیابی مس به‌صورت غیرخطی (درجه دوم) شد.

۳) مدل رگرسیون پیشنهادی برای فرآیند لیچینگ مس بر اساس مقادیر کد به‌صورت رابطه زیر بدست آورده شد:

$$R = 80.15 + 2.39 \times A + 3.65 \times B + 1.86 \times C + 4.56 \times D + 4.8 \times E - 4.33 \times B \times D - 2.44 \times C \times E - 3.59A^2 - 2.86 \times C^2 - 2.25E^2$$

۴) بیشترین میزان بازیابی مس ۸۸/۱۷ درصد تحت شرایط بهینه غلظت اسیدسولفوریک ۱۷ درصد، نسبت مایع به جامد حدود ۱:۱، سرعت هم زدن حدود ۳۹۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه بدست آمد. همچنین به‌منظور بررسی اعتبار مدل پیشنهادی تعداد سه آزمایش پیش‌بینی و انجام شد. میانگین مقادیر بازیابی برای این سه آزمایش برابر با ۸۸/۷۹ درصد بدست آمد که تاییدی بر صحت مدل پیشنهادی بود.

ج) نتایج حاصل از سینتیک انحلال نشان داد که مدل نفوذ از طریق لایه تولیدی بالاترین ضرایب همبستگی را بر روی داده‌های آزمایشگاهی برخوردار است. افزون بر این، برای تعیین مدل نهایی کنترل‌کننده نرخ انحلال مقادیر انرژی فعال‌سازی برای هر سه مدل سینتیکی بر اساس رابطه آرنیوس محاسبه شد. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای مدل نفوذ سیال از طریق لایه تولیدی، نفوذ فیلم مایع و واکنش شیمیایی سطحی به ترتیب برابر با ۲۸/۹۲، ۱۳/۴۹ و ۱۸/۲۲ کیلوژول بر مول بدست آمد و مشخص شد مدل نفوذ از طریق لایه تولیدی کنترل‌کننده نرخ انحلال است. همچنین مدل سینتیکی نهایی بر اساس مدل نفوذ و پارامترهای تأثیرگذار به‌صورت رابطه زیر بدست آمد:

$$1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) = A \times (C)^c \times (LS)^l \times (SS)^s \times e^{\frac{-Ea}{R \times T}} \times t$$

۴-۵- جمع‌بندی نتایج حاصل از بخش استخراج با حلال و استریپینگ

فرآیند استخراج حلالی مس از محلول لیچینگ سولفات‌ه حاوی ۲۰۸۳ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۶۳۷ میلی‌گرم بر لیتر آهن به کمک استخراج‌کننده Acorga M5640 رقیق‌شده در کروژین صورت پذیرفت و نتایج زیر بدست آمد:

- (۱) رفتار پارامترهای عملیاتی مانند غلظت استخراج‌کننده، زمان تماس، pH محلول و دما بر روی راندمان استخراج و فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن بررسی شد. در این حالت پارامترهای عملیاتی بهینه به‌صورت غلظت استخراج‌کننده برابر با ۱۰٪ حجمی، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، pH محلول برابر با ۲/۵، زمان تماس ۲۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بدست آورده شد. تحت این شرایط بهینه، فاکتور جداسازی مس نسبت به آهن و کارایی استخراج به ترتیب برابر ۲۹/۶۴ و ۹۲/۳۲ درصد بود.
- (۲) مکانیسم استخراج بر طبق معادلات تعادلی مطالعه شد و بر اساس نمودار $\log(D) - 2pH$ در مقابل $\log [HR]$ مشخص گردید که به ازای استخراج هر مول مس از محلول لیچینگ، دو مول استخراج‌کننده Acorga M5640 مورد نیاز است.

- (۳) ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیب- تیل برای تعیین تعداد مراحل استخراج بکار گرفته شد و نتایج آن نشان داد که یک فرآیند استخراج تک مرحله‌ای برای دستیابی به مقدار بیشینه‌ی استخراج کافی است.

- (۴) مطالعات ترمودینامیکی به‌منظور تعیین اثر دما بر روند استخراج و درک عمیق از امکان فرآیند استخراج انجام شد. مقادیر تغییرات آنتالپی، تغییرات آنتروپی و انرژی آزاد گیبس به ترتیب برابر ۲۷/۰۵ کیلوژول بر مول، ۳۸/۷ ژول بر مول کلوین و ۱۵/۵۲ کیلوژول بر مول

بدست آمد که نشان می‌دهد فرآیند استخراج در سیستم مورد بررسی به صورت گرماگیر و غیرخودبه‌خودی است.

۵) مطالعه استریپینگ به‌منظور بازیابی مس از فاز آلی بار به‌وسیله اسیدسولفوریک صورت پذیرفت و نتایج نشان داد که پس از گذشت ۲۰ دقیقه نزدیک به ۸۰/۹۴ و ۸۴/۳۸ درصد از مس به ترتیب توسط اسیدسولفوریک با غلظت‌های ۱۰٪ و ۱۵٪ قابل بازیابی است.

۵-۵- پیشنهادها

الف) با توجه به نتایج مطلوب به دست آمده از فرآیند لیچینگ بخش اکسیدی - سولفیدی معدن مس نسیم با اسیدسولفوریک (بازیابی بیش از ۸۸ درصد) تحت شرایط بهینه عملیاتی، مطالعات امکان‌سنجی لیچینگ در سطح نیمه‌صنعتی و سپس صنعتی پیشنهاد می‌شود.

ب) با توجه به استخراج بیش از ۹۲ درصد مس از محلول لیچینگ سولفات‌ها با استخراج‌کننده تجاری Acorga M5640 و استریپ حدود ۸۱ مس از فاز آلی باردار شده با اسیدسولفوریک، مطالعه این فرآیندها (استخراج با حلال و استریپینگ) بعد از فرآیند لیچینگ برای نمونه موردنظر در سطح نیمه‌صنعتی و سپس صنعتی پیشنهاد می‌گردد.

ج) همان‌طور نتایج این پایان‌نامه نشان داد، استخراج‌کننده‌ی Acorga M5640 عملکرد بسیار مناسب و قدرت انتخاب‌پذیری خوبی برای استخراج مس نسبت به آهن داشت؛ بنابراین بررسی فنی و اقتصادی استفاده از این استخراج‌کننده برای واحدهای استخراج با حلال معادن مس دیگر پیشنهاد می‌شود.

مراجع

- [۱] حبشی ف.، (۱۳۸۰) "کتاب مرجع درسی هیدرومتالورژی- ترجمه سید ضیاءالدین شفائی و محمود عبدالهی" جلد اول، چاپ دوم، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود- سمنان.
- [2] Taylor A., (1997) "The A-Z of Copper Ore Leaching Seminar", Vol. 1, ALTA Metallurgical Services, Melbourne - Australia.
- [3] Wiess N.L., (1985) "SME Mineral Processing Hand Book", Vol, 1, Littleton - Society for Mining Metallurgy, Colorado - U.S.A.
- [۴] ایران نژاد م.، شاهرودی ا.، سالاری راد م.، (۱۳۸۳) "لیچینگ کانسنگ اکسیده مس چیده"، کنفرانس مهندسی معدن ایران.
- [5] Bingöl D., Canbazoglu M., Aydoğan S., (2005) "Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching", Hydrometallurgy, 76, 1-2, pp 55-62.
- [۶] دیهیمی ن.، غریبی خ.، دهقانی ع.، (۱۳۸۵) "فروشویی کانسنگ اکسیده مس ندوشن یزد"، بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین.
- [۷] آقا محمدی م.، فاضلی س.ع.، مصوری ف.، رئیسی ع.ر.، امینی ا.، (۱۳۸۶) "بررسی عوامل مؤثر بر لیچینگ کانسار مس اکسیده خاش و بهینه‌سازی آن‌ها"، بیست و ششمین گردهمایی علوم زمین.
- [8] Antonijević M.M., Dimitrijević M.D., Stevanović Z.O., Serbula S.M., Bogdanovic G.D., (2008) "Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching", J Hazard Mater, 158, 1, pp 23-34.
- [۹] قرباغی م.، ایران نژاد م.، آزاد مهر ا.ر.، (۱۳۹۰) "بهینه‌سازی استحصال مس از کانسنگ طارم با استفاده از لیچینگ و استخراج حلالی"، اولین همایش ملی مس.
- [10] Lu J., Dreisinger D., (2013) "Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms", Hydrometallurgy, 137, pp 13-17.
- [11] Ekmekyapar A., Demirkıran N., Künkül A., Aktaş E. (2015) "Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide" Braz J Chem Eng, 32, 1, pp 155-165.
- [۱۲] آقازاده و.، نبی‌زاده ع.، (۱۳۹۴) "مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره‌تپه"، نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، شماره ۲۸، دوره ۱۰، ص ۳۵-۴۲.
- [13] Sadat A.S., Ahmadi A., Zilouei H., (2016) "Separation of Cu from dilute Cu-Ni-Co bearing bioleach solutions using Solvent Extraction with Chemorex CP-150", Separ Sci Technol, 51, 18, pp 2903-2912.

- [14] Mohagheghi M., Askari M., (2016) "Copper recovery from reverberatory furnace flue dust", *Int J Miner Process*, 157, pp 205-209.
- [15] Yang R., Wang S., Duan H., Yuan X., Huang Z., Guo H., Yang X., (2016) "Efficient separation of copper and nickel from ammonium chloride solutions through the antagonistic effect of TRPO on Acorga M5640", *Hydrometallurgy*, 163, pp 18-23.
- [۱۶] بیاتی ب., (۱۳۹۶) "بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن فریمان", پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [17] Li L., Wang Y., An W., Bao S., (2017) "Effect of the structure of alkyl salicylaldoxime on extraction of copper (II)", *Minerals*, 7, 4, pp 1-7.
- [18] Ghanbari M., Naderi H., Torabi M., (2018) "Comparison of various extractants for recovery of Copper from Sarcheshmeh Chalcopyrite concentrate Ammonia/Ammonium Carbonate", *JME*, 9, 2, pp 393-402.
- [19] Han B., Altansukh B., Haga K., Stevanović Z., Jonović R., Avramović L., Takasaki Y., Maduda N., Ishiyama D., (2018) "Development of copper recovery process from flotation tailing by a combined method of high-pressure leaching-solvent extraction", *J Hazard Mater*, 352, pp 192-203.
- [20] Bai S., Fu X., Li C., Wen S., (2018) "Process improvement and kinetic study on copper leaching from low-grade cuprite ores", *Physicochem Probl Miner Process*, 54, 2, pp 300-310.
- [21] Nicol M.J., (2018) "The kinetics of the dissolution of malachite in acid solution", *Hydrometallurgy*, 177, pp 214-217.
- [22] Feizollahi S., Azizi A., (2018) "Solvent extraction of copper from an industrial sulfate liquor using Chemorex CP-150" *JME*, 9, 4, pp 905-916.
- [23] Wieszczycka K., Wojciechowska I., Aksamitowski P., (2019) "Amphiphilic amidoxime ether as Cu (I) and Cu (II) extractant from waste etch solution", *Sep Purif Technol*, 215, pp 540-547.
- [24] Khalid M.K., Hamuyuni J. , Agarwal V. , Pihlasalo J. , Haapalainen M., Lundström M., (2019) "Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag", *J Clean Prod*, 215, pp 1005-1013.
- [25] Wang L., Li Q., Sun X., Wang L., (2019) "Separation and recovery of copper from waste printed circuit boards leach solution using solvent extraction with Acorga M5640 as extractant", *Sep Sci Technol*, 54, 8, pp 1302-1311.
- [26] Ruiz M.C., Risso J., Seguel J., Padilla R., (2020) "Solvent extraction of copper from sulfate-chloride solutions using mixed and modified hydroxyoxime extractants", *Miner Eng*, 146, pp 106-109.

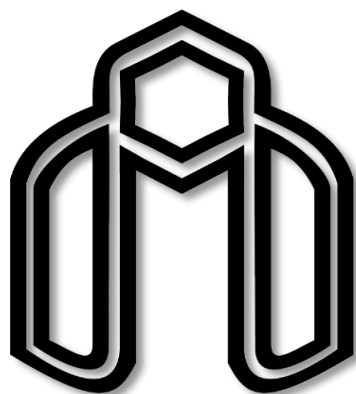
- [27] Li H., Oraby E., Eksteen J. (2020) “Extraction of copper and the co-leaching behaviour of other metals from waste printed circuit boards using alkaline glycine solutions”, *Resour Conserv Recy*, 154, pp 1-12.
- [28] Conejeros V., Pérez K., IJeldres R. Castillo J., Hernández P., Toro N., (2020) “Novel treatment for mixed copper ores: Leaching ammonia – Precipitation – Flotation (L.A.P.F.)”, *Miner Eng*, 149, 106242.
- [29] Oluokun O.O., Otunniyi I.O., (2020) “Kinetic analysis of Cu and Zn dissolution from printed circuit board physical processing dust under oxidative ammonia leaching”, *Hydrometallurgy*, 193, 105320.
- [30] Shi G., Liao Y., Su B., Zhang Y., Wang W., Xi J., (2020) “Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid”, *Sep Purif Technol*, 241, 116699.
- [31] Shawabkeh R.A., (2010) “Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust”, *Hydrometallurgy*, 104, 1, pp 61-65.
- [32] Zakrzewska-Koltuniewicz G., Herdzik-Koniecko I., Cojocarub C., Chajduk E., (2014) “Experimental design and optimization of leaching process for recovery of valuable chemical elements (U, La, V, Mo, Yb and Th) from low-grade uranium ore”, *J Hazard Mater*, 275, pp 136–145.
- [33] Nozhati R.A., Azizi A., (2020) “Leaching of copper and zinc from the tailings sample obtained from a porcelain stone mine: feasibility, modeling, and optimization”, *Environ Sci Pollut Res*, 27, pp 6239–6252.
- [34] Montgomery D.C., (2001) “Design and analysis of experiments”, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [35] Javed U., Farooq R., Shehzad F., Khan Z., (2018) “Optimization of HNO₃ leaching of copper from old AMD Athlon processors using response surface methodology”, *J Environ Manag*, 211, pp 22–27.
- [36] Bezera M.A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S., Escaleira L.A., (2008) “Review response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry”, *Talanta* 76, 5, pp 965-977.
- [37] Rao S., Yang T., Zhang D., Liu W.F., Chen L., Hao Z., Xiao Q., Wen J.F., (2015) “Leaching of low grade zinc oxide ores in NH₄Cl–NH₃ solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents”, *Hydrometallurgy* 158, pp 101–106.
- [38] Habashi F. (1968) “Extractive metallurgy General Principle”, Vol. 1, Gordon & Breach, Science Publishers, Inc. New York.
- [39] Espiari S., Rashchi F., Sadrezaad S.K., (2006) “Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content”, *Hydrometallurgy*, 82, 1-2, pp 54-62.
- [40] Oediyani S., Ariyanto U., Febriana E., (2019) “Effect of concentration, agitation, and temperature of Pomalaa limonitic nickel ore leaching using hydrochloric acid”, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, 478, 012013.

- [41] Ekmekyapar A, Aktaş E, Künkül A, Demirkiran N., (2012) “Investigation of leaching kinetics of copper from malachite ore in ammonium nitrate solutions”, *Metall Mater Trans B*, 43, pp 764–772.
- [42] Levenspiel O., (1999) “Chemical reaction engineering”, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York.
- [43] Adebayo A.O, Olasehinde E.F., (2015) “Leaching kinetics of lead from galena with acidified hydrogen peroxide and sodium chloride solution”, *Trans Inst Min Metall Sect C*, 124, 3, pp 137-142.
- [44] Tanda B.C., Eksteen J.J., Oraby E.A., O'Connor G.M., (2019) “The kinetics of chalcopryrite leaching in alkaline glycine/glycinate solutions”, *Miner Eng*, 135, pp 118–128.
- [45] Deep A., Kumar P., Carvalho J.MR., (2010) “Recovery of copper from zinc leaching liquor using Acorga M5640”, *Sep Purif Technol*, 76, 1, pp 21–25.
- [46] Agarwal S., Ferreira A.E., Santos S.M., Reis M.T.A., Ismael M.R.C., Correia M.J.N., Carvalho J.M., (2010) “Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640”, *Int J Miner Process*, 97, 1-4, pp 85-91.
- [47] Tobiasz A., Walas S., Landowska L., Konefał-Góral J., (2012) “Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldoxime complex trapped in polymer matrix”, *Talanta*, 96, pp 82–88.
- [48] Agarwal S., Reis M.T.A, Ismael M.R.C, Correia M.J.N., Carvalho J.M., (2012) “Modelling of the extraction equilibrium of copper from sulfate solutions with Acorga M5640”, *Solvent Extr Ion Exch*, 30, pp 536-551.
- [49] Alguacil F.J., Alonso M., López-Delgado A., Navarro P., (2004) “Modelling copper (II) liquid-liquid extraction: the system Acorga M5640-Exxsol D100-CuSO₄-H₂SO₄”, *J Chem Res (S)*, 2004, 3, pp 196–197.
- [50] Tait B.K., (1992) “The extraction of some base metal ions by Cyanex 301, Cyanex 302, and their binary extractant mixtures with Aliquat 336”, *Solv Extr Ion Exch*, 10, 5, pp 799–809.
- [51] Fouad E.A., (2009) “Separation of copper from aqueous sulfate solutions by mixtures of Cyanex 301 and LIX® 984N”, *J Hazard Mater*, 166, 2-3, pp 720–727

Abstract

This research is focused on the feasibility of leaching process of copper from the oxide section of Nasim copper mine (Bardaskan) and its recovery from the leaching solution using solvent extraction process. In the leaching step, firstly the influence of operating important parameters including sulfuric acid concentration, liquid/solid ratio, pulp mixing rate, temperature, and contact time was investigated on the recovery of copper and then the optimum conditions of parameters and their interaction effects were determined using response surface methodology. In addition, the dissolution kinetics of copper based on the shrinking core models was studied to further investigate the behavior of leaching process. The results demonstrated that the dissolution time and temperature had the largest influence and the linear impact of stirring speed had the least degree of importance on the recovery of copper. Also, the recovery of copper was strongly influenced by the interaction effects of liquid to solid ratio with temperature and stirring rate with leaching time. Process optimization was performed utilizing the desirability function approach and it was found that more than 88.17% copper was recovered at the optimum conditions: $\sim 17\%$ acid concentration, ~ 11.3 mL/g liquid/solid ratio, ~ 390 rpm stirring speed, 50°C temperature, and 60 min leaching time. Under these conditions, the sulfate solution with copper content of 2083 mg/L was achieved. The leaching kinetic study indicated that diffusion through product layer was the dissolution rate controlling step with the activation energy of 28.92 kJ/mol. In solvent extraction stage, the extraction behavior of copper from sulfate leaching solution was investigated using Acorga M5640 commercial extractant in kerosene diluent. The effects of important factors such as the extractant concentration, extraction time, solution pH, and temperature were examined on the separation factor Cu/Fe and the extraction efficiency of copper. The findings indicated that about 92.32% copper was extracted from the leach liquor at 10% (v/v) Acorga M5640 concentration, 1:1 aqueous/organic phase ratio, 20 min contact time, pH 2.5, and 25°C temperature. Also, the further increase in the values determined had no positive impact on the extraction of copper. In these conditions, the separation factor Cu/Fe was obtained about 29.64. The extraction mechanism was studied applying the plot of $\log(D) - 2 \text{ pH}$ against $\log[\text{extractant}]$ and it confirmed the association of two moles of Acorga M5640 for the extraction of one mole of copper. McCabe–Thiele diagram was constructed and a single-step extraction process was found to obtain the maximum extraction. Additionally, thermodynamic data were investigated and it was distinguished that the extraction process was endothermic and non-spontaneous at 298 K. Ultimately, the loaded organic phase was stripped and 80.94% copper was recovered after 20 min using 10% sulfuric acid concentration.

Keywords: Copper recovery, Leaching kinetics, Response surface methodology, Extraction efficiency, Separation factor, Acorga M5640 extractant, Thermodynamic studies



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
MSc Thesis in Mineral Processing Engineering

**Feasibility investigation of copper recovery from
oxide part of Nasim copper mine using acid leaching
and solvent extraction**

By: Isa Nozari Mirarkolaei

Supervisor: Dr. Asghar Azizi

September 2020