

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

استحصال روی از کانه‌های کم‌عیار اکسید روی معدن باما (گوشفیل) اصفهان با استفاده از  
روش‌های فروشویی اسیدی و بازی

نگارنده: سیدمهیار سیدقاسمی

استاد راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

آبان ۱۳۹۵

شماره: ۲۲۹۸/۱۸۳ ✓  
 تاریخ: ۲۵/۱/۹۵  
 ویرایش:

بسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۷: صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سیدمهیار سیدقاسمی به شماره دانشجویی ۹۳۰۹۸۷۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری تحت عنوان استحصال روی از کانه‌های کم‌عیار اکسید روی معدن باما (گوشفیل) اصفهان با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی و بازی که در تاریخ ۱۳۹۵/۰۸/۰۳ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: عالی - امتیاز ۱۹)  دفاع مجدد  مردود

نوع تحقیق: نظری  عملی

۲- بسیار خوب (۱۸ - ۱۸/۹۹)

۱۶- عالی (۱۹ - ۲۰)

۴- قابل قبول (۱۵/۹۹ - ۱۴)

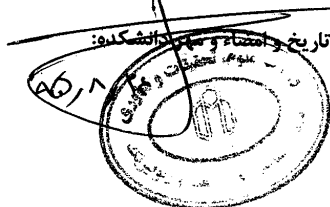
۳- خوب (۱۶ - ۱۷/۹۹)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر اصغر عزیزی	۱- استاد راهنمای اول
_____	_____	_____	۲- استاد راهنمای دوم
_____	_____	_____	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر محمد جهانی	۴- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر محمد کارآموزیان	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب‌امیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



## تقدیم به

مهربان فرشتگانی که:

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

و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آن‌هاست

تقدیم به پدر و مادر نازنینم.

به همسفرهای مهربان زندگیم مهدیه، مهدی و محسن نازنین

که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلبم لبریز از عشق

به شماست و خوشبختی‌تان منتهای آرزویم.

## تقدیر و تشکر

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

استاد راهنمای دانشمدم جناب آقای دکتر اصغر عزیزی با نهایت احترام زحمات و رهنمون‌هایی که در تهیه پایان‌نامه‌ام تقبل فرمودید را پاس می‌دارم .

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

مدیر محترم گروه فرآوری مواد معدنی، جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان، که در طی دوران تحصیلی از فیوضاتشان بهره بردم.

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

مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی معدن باما (گوشفیل) اصفهان جناب آقای مهندس مصطفی پایمرد که در این مسیر همواره یاری‌ام فرمودند کمال تشکر را دارم.

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

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

## تعهدنامه

اینجانب سیدمهیار سیدقاسمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه استحصال روی از کانه‌های کم‌عیار اکسید روی معدن باما (گوشفیل) اصفهان با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی و بازی

متعهد می‌شوم:

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

امضاء:

تاریخ:

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده:

فروشویی روی از کانه‌های اکسیدی کم‌عیار باطله معدن گوشفیل باما اصفهان با عوامل مختلف فروشویی شامل اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک، اسید سیتریک و هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفته است. در ضمن، تاثیر پارامترهای مهم شامل غلظت عامل فروشویی، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن، دما و زمان فروشویی بر بازیابی روی تعیین شده است. نتایج نشان داد که در فروشویی با اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک بازیابی روی به شدت تحت تاثیر غلظت اسید بوده است. نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی بیشترین تاثیر را بر انحلال روی با محلول اسید نیتریک و غلظت و دما بیشترین تاثیر را بر فروشویی روی با اسید سیتریک دارند. علاوه بر این، غلظت، سرعت همزدن و دما تاثیر بسزایی بر بازیابی روی به وسیله محلول هیدروکسید سدیم داشتند. همچنین در بین عوامل فروشویی، اسید سولفوریک کمترین بازیابی روی (۶۱/۳۷ درصد) تحت شرایط بهینه داشت. سینتیک فروشویی روی از کانه اکسیدی کم‌عیار گوشفیل بر اساس مدل‌های هسته انقباضی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد که مدل نفوذ فیلم مایع با انرژی‌های فعال‌سازی ۱۷/۳۳، ۱۱/۱۳، ۴/۳۸، ۱۵/۶ و ۱۳/۹۲ کیلوژول بر مول به ترتیب برای اسید سولفوریک، هیدروکلریک، نیتریک، سیتریک و هیدروکسید سدیم کنترل‌کننده نرخ فروشویی روی است. علاوه بر این، مدل‌سازی فرآیند فروشویی روی از کانه‌های کم‌عیار به منظور ارتباط ریاضی میان پارامترهای موثر و نرخ فروشویی، تعیین اثر متقابل فاکتورها و همچنین برای حداکثر کردن میزان بازیابی روی بر فرآیند فروشویی اسید نیتریک و اسید سیتریک بر اساس روش سطح پاسخ-طرح مرکب مرکزی چرخشی انجام گرفت. با توجه به بررسی‌های انجام شده بیشترین بازیابی روی در فروشویی اسید سیتریک ۹۴/۵ درصد تحت شرایط بهینه: غلظت اسید ۰/۹۹ مول بر لیتر، دمای ۷۹/۶۶ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۱۲/۷۴ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۰/۶۱ میلی‌لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۸۱/۷۶ دقیقه به دست می‌آید. در حالی که، شرایط بهینه فروشویی پیشنهادی با استفاده از نرم‌افزار DX7 برای فروشویی اسید نیتریک غلظت اسید ۱۴/۰۲

درصد، دمای ۷۶/۶۸ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۹۹/۹۴ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۰/۶۱ و زمان فروشویی ۹۰ دقیقه است که در این شرایط بازیابی روی ۹۰/۸۹ درصد به دست آمده است. در نهایت تاثیر افزودنی‌هایی مانند نمک  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  روی فروشویی هیدروکسید سدیم، اسید سیتریک و اسید هیدروکلریک در انحلال روی از کانه‌های اکسید کم‌عیار مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج نشان داد که این عوامل تاثیر مثبتی در افزایش انحلال روی و سرب دارند.

**کلمات کلیدی:** کانه اکسیدی کم‌عیار، باطله معدن گوشفیل، فروشویی روی، سینتیک انحلال، انرژی فعال‌سازی، روش سطح پاسخ، افزودنی‌ها



## ((لیست مقالات مستخرج از پایان نامه))

### کنفرانس

- سیدمهییار سیدقاسمی، اصغر عزیزی، نقش عوامل مختلف فروشویی در بازیابی سرب و روی از کانه‌های اکسید روی کم‌عیار، کنفرانس بین‌المللی پژوهش‌های نوین در علوم مهندسی حوزه معدن – فرآوری، دانشگاه تهران، ۱۳/۳/۱۳۹۵.

## فهرست مطالب

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه و تعریف مساله	۲
۲-۱- معرفی معدن گوشفیل	۵
۳-۱- ضرورت انجام تحقیق	۶
۴-۱- ساختار پایان نامه	۷
فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۹
۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی	۱۰
۲-۲- جمع بندی	۲۳
فصل سوم: بررسی های آزمایشگاهی	۲۵
۱-۳- آماده سازی نمونه ها و تهیه نمونه همگن	۲۶
۲-۳- شناسایی کمی نمونه	۲۶
۳-۳- شناسایی کیفی نمونه	۲۷
۴-۳- مواد و روش اجرای آزمایش ها	۲۸
۱-۴-۳- مواد و تجهیزات مورد نیاز	۲۸
۲-۴-۳- روش انجام آزمایش های فروشویی	۲۹
فصل چهارم: نتایج و بحث	۳۳
۱-۴- مقدمه	۳۴
۲-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی اسیدی	۳۴
۱-۲-۴- تاثیر غلظت اسید	۳۴
۲-۲-۴- تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S)	۳۶
۳-۲-۴- تاثیر سرعت همزدن	۳۷
۴-۲-۴- تاثیر دما	۳۹
۳-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی قلیایی	۴۱
۱-۳-۴- تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم	۴۱
۲-۳-۴- تاثیر نسبت مایع به جامد	۴۱

۴۲	..... ۳-۳-۴- تاثیر سرعت همزدن
۴۳	..... ۴-۳-۴- تاثیر دما
۴۴	..... ۴-۴- بررسی سینتیک فرآیند فروشویی
۴۹	..... ۱-۴-۴- انرژی فعال سازی
۵۲	..... ۵-۴- مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی اسید نیتریک و اسید سیتریک
۵۲	..... ۱-۵-۴- روش سطح پاسخ (RSM)
۵۴	..... ۲-۵-۴- بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی روی با استفاده از اسید سیتریک
۶۵	..... ۳-۵-۴- بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی روی با استفاده از اسید نیتریک
۷۴	..... ۶-۴- تاثیر افزودنی ها بر فروشویی کانه های اکسید روی کم عیار
۷۷	..... فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها
۷۸	..... ۱-۵- جمع بندی و نتیجه گیری
۸۱	..... ۲-۵- پیشنهادها
۸۳	..... منابع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۳. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کانه اکسید روی کم‌عیار (محور افقی: موقعیت  $(2\theta)$  (مس (Cu))، محور عمودی: شدت پراش)..... ۲۸
- شکل ۲-۳. تصویر شماتیک از فرآیند فروشویی همزنی نمونه کانه اکسیدی کم‌عیار روی با همزن‌های مغناطیسی ..... ۳۰
- شکل ۱-۴. تاثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم و سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه..... ۳۵
- شکل ۲-۴. تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بر انحلال اسیدی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک=۳۰٪، اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار و سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه..... ۳۶
- شکل ۳-۴. تاثیر سرعت همزنی بر انحلال اسیدی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک=۳۰٪، اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم..... ۳۸
- شکل ۴-۴. تاثیر دما بر انحلال اسیدی روی. شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک=۳۰٪، اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم و سرعت اختلاط اسیدهای معدنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و اسید سیتریک ۴۰۰ دور بر دقیقه..... ۴۰
- شکل ۵-۴. تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه..... ۴۱
- شکل ۶-۴. تاثیر نسبت مایع به جامد بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت هیدروکسید سدیم ۴ مولار، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه..... ۴۲
- شکل ۷-۴. تاثیر سرعت همزنی بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت هیدروکسید سدیم ۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم..... ۴۳
- شکل ۸-۴. تاثیر دما بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: غلظت هیدروکسید سدیم ۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم و سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه..... ۴۴
- شکل ۹-۴. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم مایع بر داده‌های آزمایشگاهی ..... ۴۷
- شکل ۱۰-۴. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی بر داده‌های آزمایشگاهی ..... ۴۸
- شکل ۱۱-۴. نمودار حاصل از برازش مدل واکنش سطحی بر داده‌های آزمایشگاهی ..... ۴۹
- شکل ۱۲-۴. نمودار آرنیوس برای فروشویی قلیایی روی از کانه اکسید کم‌عیار بر اساس مدل نفوذ فیلم (1- )  
۵۱.....  $((1-x)^{2/3})$

شکل ۴-۱۳. تاثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسید سیتریک (A)، درجه حرارت (B)، سرعت همزدن (C)، نسبت مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)) بر بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی با اسید سیتریک..... ۵۹

شکل ۴-۱۴. نمودارهای سطح پاسخ نشان‌دهنده تاثیر دو متغیر بر فروشویی اسید سیتریک روی: (الف) غلظت اسید و دما؛ (ب) غلظت اسید و سرعت همزدن؛ (پ) دما و زمان فروشویی؛ (ت) سرعت همزدن و زمان فروشویی؛ (ث) سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد؛ (ج) غلظت اسید و نسبت مایع به جامد..... ۶۲

شکل ۴-۱۵. نمودارهای سطح پاسخ نشان‌دهنده تاثیر دو متغیر بر فروشویی اسید سیتریک سرب: (الف) غلظت اسید و دما؛ (ب) غلظت اسید و سرعت همزدن؛ (پ) دما و زمان فروشویی؛ (ت) سرعت همزدن و زمان فروشویی؛ (ث) سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد؛ (ج) غلظت اسید و نسبت مایع به جامد..... ۶۳

شکل ۴-۱۶. تاثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسید نیتریک (A)، دما (B)، سرعت همزدن (C)، مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)) بر بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی با اسید نیتریک..... ۶۹

شکل ۴-۱۸. نمودار سطح پاسخ نشان‌دهنده تاثیر غلظت اسید و دما (الف)؛ دما و نسبت مایع به جامد (ب) و نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی (پ) در بازیابی سرب زمانی که همه متغیرهای دیگر در سطح مرکزی خود ثابت نگه داشته شده‌اند..... ۷۲

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانه اکسید روی کم‌عیار معدن گوشفیل ..... ۲۶
- جدول ۳-۲. نتایج آنالیز XRD، نمونه تهیه شده از معدن گوشفیل (۱۵۰ میکرون) ..... ۲۸
- جدول ۴-۱. مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای مدل‌های هسته انقباضی در فروشویی روی از کانه اکسیدی کم‌عیار در محلول‌های فروشویی مختلف ..... ۵۰
- جدول ۴-۲. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCRD در فروشویی اسید سیتریک ..... ۵۵
- جدول ۴-۳. ماتریس CCRD و مقادیر آزمایشگاهی (واقعی) و پیش‌بینی شده بازیابی روی و سرب در فروشویی با استفاده از اسید سیتریک ..... ۵۵
- جدول ۴-۴. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی روی در فروشویی با استفاده از اسید سیتریک ..... ۵۶
- جدول ۴-۵. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی سرب در فروشویی با استفاده از اسید سیتریک ..... ۵۸
- جدول ۴-۶. سطوح پیشنهاد شده پارامترهای مورد بررسی برای به حداکثر رساندن بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی با اسید سیتریک و اعتبارسنجی ..... ۶۵
- جدول ۴-۷. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCRD در فروشویی اسید نیتریک ..... ۶۶
- جدول ۴-۸. ماتریس CCRD و مقادیر آزمایشگاهی (واقعی) و پیش‌بینی شده بازیابی روی و سرب در فروشویی با اسید نیتریک ..... ۶۶
- جدول ۴-۹. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی روی در فروشویی با اسید نیتریک ..... ۶۷
- جدول ۴-۱۰. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی سرب در فروشویی با اسید نیتریک ..... ۶۸
- جدول ۴-۱۱. سطوح پیشنهاد شده پارامترهای مورد بررسی برای به حداکثر رساندن بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی اسید نیتریک و اعتبارسنجی ..... ۷۳
- جدول ۴-۱۲. تاثیر افزودنی‌ها (نمک) درصد بازیابی روی و سرب توسط فروشویی ..... ۷۴

# فصل اول: کلیات

## ۱-۱- مقدمه و تعریف مساله

فلز روی یکی از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین فلزهای غیرآهنی و از جمله فلزات سنگین است. به دلیل کاربردهای فراوانی که این فلز دارد و همچنین به دلیل مقاومت بالای آن در صورت ترکیب با فلز آهن، باعث شده که این فلز به یکی از پرمصرف‌ترین فلزات تبدیل شود. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس چهارمین فلز پرکاربرد در دنیا است. از موارد کاربرد روی می‌توان استفاده در آلیاژهای مختلف، فولاد گالوانیزه و آبکاری فلزات به منظور جلوگیری از زنگ‌زدگی آن‌ها نام برد. سولفید روی مهم‌ترین کانی روی است، اما کانه‌های اکسیدی روی نیز پس از کانه‌های سولفیدی روی یکی از مهم‌ترین منابع تامین فلز روی هستند. با کاهش میزان ذخایر کانه‌های سولفیدی روی، کانی‌های اکسیدی حاوی روی نظیر ویلمیت (با کانی‌های گانگ: کوارتز، باریت، گوتیت و فلدسپار)، همی‌مورفیت (با کانی‌های گانگ: دولومیت، گوتیت، کوارتز و کائولینیت) و اسمیت‌زونیت (با کانی‌های گانگ: گوتیت، کوارتز، کلسیت و کائولینیت) به منابع با ارزش فلز روی تبدیل شده‌اند (Abdel-Aal, 2000). از طرفی دیگر، فلز سرب هم یکی از فلزهای پایه در صنعت مدرن است و رایج‌ترین فلز غیرآهنی در جهان بعد از آلومینیوم، مس و روی است. کانی‌های روی و سرب علی‌رغم خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی که دارند، بیشتر مواقع به صورت همراه در معادن دیده می‌شوند که این به دلیل تشابه ژنز و طرز تشکیل آن‌ها از نظر زمین‌شناسی است. به طور کلی هر دو فلز دارای تاریخچه طولانی بوده و از جمله فلزهایی هستند که بشر از سالیان پیش مورد شناسایی و استفاده قرار داده است. هرچند سرب به علت مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاص دارای سابقه طولانی‌تری است. مصارف عمده سرب در تولید باتری‌های سربی، تولید آلیاژهای مختلف، رنگ‌سازی و تهیه مواد شیمیایی، روکش کابل‌ها، به عنوان افزودنی به سوخت و غیره است. به طوری که تخمین زده شده است که صنعت باتری‌سازی به طور تقریبی ۸۰٪ از مصرف سرب را به خود اختصاص می‌دهد (Jha et al., 2001؛ Feng et al., 2015). مهم‌ترین کانی‌های سرب گالن (PbS)، آنگلیزیت (PbSO<sub>4</sub>) و سروزیت (PbCO<sub>3</sub>) هستند. به علاوه کانی‌های روی‌دار مانند اسفالریت



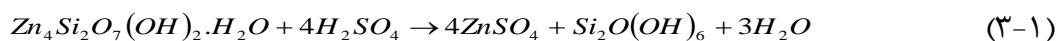
(ZnS)، اسمیت‌زونیت ( $ZnCO_3$ )، همی‌مورفیت ( $Zn_4Si_2O_7(OH).H_2O$ ) و ویلمیت ( $Zn_2SiO_4$ ) نیز اغلب با سرب همراه هستند.

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه تغلیظ کانه‌های اکسیدی روی و سرب انجام شده است، با این وجود پیشرفت‌ها در این زمینه اندک بوده است. به طور معمول کانه‌های اکسیدی روی با روش‌های فلوتاسیون و یا ثقلی تغلیظ می‌شوند. این در حالی است که در این روش‌ها بازیابی فلز پایین و هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالا است (Duan and Lou, 2000). درحالی‌که روش‌های هیدرومتالورژی برای استحصال مواد با ارزش به ویژه برای کانی‌ها و ذخایر اکسیدی کم‌عیار کارایی بالایی دارند. فروشویی که فرآیند استخراج یک جزء محلول از جامد با استفاده از یک حلال است، اولین مرحله و از مهم‌ترین مراحل عملیات فرآوری کانه از جمله کانه روی به روش هیدرومتالورژی است که نیاز به دانش و تجربه کافی از دیدگاه ترمودینامیکی و مکانیزم فروشویی کنترل شده کانی‌ها دارد. همچنین آشنایی با چگونگی تعیین پارامترهای موثر در فروشویی و نوع تاثیر آن‌ها بر سینتیک واکنش از جمله مبانی اصولی عملیات فروشویی به شمار می‌آید.

تحقیقات گسترده‌ای برای توسعه روش‌های هیدرومتالورژی برای افزایش نرخ بازیابی روی انجام شد که این مطالعات بر استفاده از عوامل مختلف فروشویی اسیدی (اسیدهای معدنی) و بازی شامل اسید سولفوریک (Abdel-Aal, 2000؛ Arslan and Arslan, 2002؛ De Souza et al., 2001؛ Havlik et al., 2005؛ Strobos and Friend, 2004)، اسید هیدروکلریک (Niemczewska et al., 2004)، اسید نیتریک (Lee et al., 2005)، هیدروکسید سدیم (Dutra et al., 2006؛ Jarupisitthorn et al., 2003؛ Orhan, 2005؛ Chen et al., 2009؛ Santos et al., 2010؛ Ashtari and Pourghahramani, 2015؛ Chairaksa-Fujimoto et al., 2016) و محلول‌های آمونیاکی (Ding et al., 2010؛ Ju et al., 2005؛ Ruixiang et al., 2008؛ Rao et al., 2015؛ Yang et al., 2016) استوار بود. علاوه بر اسیدهای غیرآلی، اسیدهای آلی نیز به عنوان واکنشگرهای فروشویی در سال‌های اخیر استفاده شده است (Fred and Fogler, 1998؛ Lee et al., 2005؛ Bakan et al., 2006؛ Bayrak et al., 2006؛ Demir

2006، et al.، 2009؛ Hursit et al.، 2013؛ Irannajad et al.، 2013). علاوه بر استخراج هیدرومتالورژیکی روی، توجه زیادی به بازیابی سرب از منابع اکسیدی یا منابع تجدیدپذیر سرب دار دیگر با استفاده از تکنیک‌های هیدرومتالورژی به ویژه عوامل اسیدی آلی شامل محلول سترات (Zhu et al.، 2012؛ Zhu؛ Zárate-Gutiérrez and Lapidus، 2014؛ et al.، 2013)، نمک دی‌سدیم اسید اتیلن دی‌آمین تتر-استیک<sup>۱</sup> (EDTA-Na<sub>2</sub>) (Jiang et al.، 2012) و واسطه متان‌سولفونات<sup>۲</sup> (Wu et al.، 2014) و معدنی شامل نترات (Halikia et al.، 2002؛ Pashkov et al.، 2002؛ Kholmogorov et al.، 2003؛ Aydoğan et al.، 2007؛ Zárate-Gutiérrez et al.، 2010؛ Jha et al.، 2012) و محلول‌های کلریدی (Sinadinović et al.، 1997؛ Turan et al.، 2004؛ Farahmand et al.، 2009؛ Guo et al.، 2010؛ Behnajady et al.، 2012؛ Zhang et al.، 2012؛ Baba et al.، 2013) شده است.

این تحقیقات نشان می‌دهد که (۱) فروشویی اسید سولفوریک پرکاربردترین و تجاری‌ترین روش در عمل‌آوری کانه‌های روی است. فرآیند فروشویی مستقیم کانی‌های اکسیدی روی با اسید سولفوریک به وسیله معادله‌های (۱-۱) تا (۳-۱) به ترتیب برای اسمیت‌زونیت، ویلمیت و همی‌مورفیت در زیر ارائه شده است:



(۲) کانه‌ها در طبیعت شامل ناخالصی‌های بسیاری مانند سیلیس، آهن و کلسیم است که بر کیفیت محصول‌ها تاثیر می‌گذارد. هنگامی که اسیدهای معدنی، به طور رایج اسید سولفوریک، نیتریک یا هیدروکلریک به عنوان عامل فروشویی استفاده می‌شوند، ناخالصی‌های ناخواسته به ویژه آهن، می‌تواند در فرآیند فروشویی خیلی حل شود. از طرفی دیگر، واکنش‌های آلی علی‌رغم آن‌که ظرفیت حل شدن

<sup>1</sup> Ethylene diaminetetraacetic acid disodium

<sup>2</sup> Methanesulfonate

آن‌ها کم است، عملکرد انتخابی بالایی دارند که این یک مزیت را در فروشویی ترکیب‌های اکسیدی و کربناته که شامل برخی ناخالصی‌ها است فراهم می‌کند (Kpombrekou-A and Demir et al., 2006). Tabatabai, 2003). (۳) برای کانه‌های اکسیدی کم‌عیار روی، به ویژه آن‌هایی که حاوی محتوی بالای آهن، کلسیم، منیزیم، کلرید و کربنات هستند، مصرف بیش از حد اسید و فروشویی ضعیف روی باعث نگرانی قابل توجهی می‌شود که برای این نوع از کانه‌ها، فروشویی قلیایی به طور کلی انتخابی‌تر و دارای مزایای زیادی است (Ju et al., 2005; Ruixiang et al., 2008; Santos et al., 2010):

- (۱) با توجه به pH نسبتاً بالا (۶-۷) عامل فروشویی بازی، ناخالصی‌های مانند  $\text{CaO}$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{MgO}$  قابل حل در محلول نهایی نیستند.
- (۲) خالص‌سازی محلول فروشویی بسیار ساده است.
- (۳) عمل‌آوری کانه‌های حاوی گانگ‌های قلیایی بالا در محلول قلیایی مشکلات مصرف بیش از حد عامل فروشویی یا فیلتراسیون ایجاد نخواهد کرد.

## ۱-۲- معرفی معدن گوشفیل

معدن سرب و روی ایرانکوه به عنوان سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران در منطقه ایرانکوه و در امتداد رشته کوه ایرانکوه در فاصله ۲۰ کیلومتری جنوب غربی استان اصفهان در محدوده طول‌های جغرافیایی ۵۱ درجه و ۴۵ دقیقه تا ۵۱ درجه و ۳۱ دقیقه و در عرض‌های جغرافیایی ۳۲ درجه و ۳۷ دقیقه تا ۳۲ درجه و ۲۸ دقیقه قرار دارد. ساختار اصلی این رشته‌کوه شامل سنگ‌های کربناته مربوط به کرتاسه به صورت بیرون‌زدگی بر روی سنگ‌های ژوراسیک زیرین قرار گرفته است. ضخامت این رسوبات در حدود ۸۰۰ متر بوده و به طور عمومی از آهک و دولومیت به همراه مقادیری از شیل و مارن تشکیل شده است. معادن اصلی مورد بهره‌برداری کارخانه ایرانکوه در یال جنوبی کلاه دروازه، گود زندان و خانه گرگی و در یال شمالی گوشفیل و تپه سرخ هستند که نوع ذخیره هم کارستی بوده و از نوع می‌سی‌سی‌پی است. همچنین معادن جنوبی بیشتر از نوع کربناته بوده و معادن دامنه شمالی سولفور هستند. به طور کلی کانی‌شناسی منطقه نشان می‌دهد که اصلی‌ترین کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ

معدن گوسفیل عبارتند از سولفورهای روی و سرب و کربنات‌های روی و سرب که بسته به توزیع نسبت کربنات به سولفور توده معدنی به بخش‌های کربناته و سولفور تقسیم می‌شود. کانی‌های دیگر موجود در سنگ معدن گوسفیل از اسمیت‌زونیت، هیدروزینکیت، مالاکیت، آزوریت، هماتیت، لیمونیت، گوتیت، باریت، ژیپس، دولومیت، کوارتز، ژاسیت، مارکاسیت و غیره تشکیل شده است (فتوحی، ۱۳۸۰، حاجتی، ۱۳۷۸، علامه، ۱۳۶۷). بررسی‌ها نشان می‌دهد که در هنگام استخراج اولیه معدن گوسفیل، بخش قابل توجهی از ماده معدنی اکسیدی روی (اسمیت‌زونیت) با عیار متوسط روی ۸ درصد، عیار سرب ۲ درصد و عیار آهن ۱۰-۱۲ درصد به صورت هماتیت و لیمونیت به صورت باطله در کنار معدن دپو شده است (خیر آبادی و همکاران، ۱۳۸۸).

### ۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

به دلیل استفاده روزافزون از مواد معدنی و استحصال معادن از منابع پرعیار و رو به کاهش رفتن منابع پرعیار، کانه‌های کم‌عیار مورد توجه قرار گرفتند. همچنین با کاهش ذخایر فلزی عیار بالا و افزایش روزافزون باطله‌های کارخانه‌های فرآوری، بازیابی فلزات با ارزش از باطله‌ها نیز اهمیت بسزایی پیدا کرده‌اند. از طرفی دیگر استخراج کانه‌های کم‌عیار بیشتر به روش سنتی فلوتاسیون انجام می‌شد اما به صورت فروشویی دارای بازدهی بیشتر و موثرتر است. علی‌رغم مطالعات زیادی که در زمینه عمل‌آوری کانه‌های اکسیدی روی شده است اما تحقیقات بسیار کمی بر فروشویی کانه‌های کم‌عیار اکسید روی به دلیل پیچیدگی‌های کانی‌شناسی و ماهیت شیمیایی واکنش‌های انجام شده در فرآیند فروشویی انجام شده است. به علاوه با توجه به این که در معدن گوسفیل دپوی دو میلیون تنی با عیار روی ۸ درصد به صورت کربناته و عیار سرب ۲ درصد وجود دارد و با توجه به قیمت جهانی روی و اقتصادی شدن استخراج و فرآوری ذخایر با عیار پایین‌تر در معدن گوسفیل، به نظر می‌رسد که فرآوری این ذخایر می‌تواند منجر به تولید کنسانتره سرب و روی با صرفه اقتصادی شود. بنابراین یافتن روش مناسب برای فرآوری دپوی اکسیدی کم‌عیار ذخیره گوسفیل می‌تواند از هدرروی منابع معدنی جلوگیری کند. به

همین دلیل این تحقیق بر امکان‌سنجی بازیابی روی از کانه‌های کم‌عیار اکسید روی (دپوی ذخیره گوسفیل) به روش فروشویی شامل عوامل اسیدی و بازی استوار شد.

#### ۱-۴- ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه مشتمل بر ۵ فصل است، که در فصل حاضر به مقدمه‌ای از تحقیق، ضرورت انجام تحقیقات و معرفی مختصری از ماده معدنی مورد مطالعه پرداخته شد. به منظور مطالعه و دستیابی به اهداف تحقیق نیاز به موضوع‌ها و تئوری‌های تحقیق و مروری بر کارهای انجام شده قبلی است که در فصل دوم ارائه می‌شود. در فصل سوم مواد و تجهیزات مورد نیاز و شرح روش آزمایشگاهی بیان می‌شود. در فصل چهارم نتایج و تجزیه و تحلیل نتایج ارائه می‌شود و در نهایت نتیجه‌گیری و پیشنهادهای تحقیق در فصل پنجم آورده خواهد شد.



# فصل دوم: مروری بر

## تحقیقات گذشته

## ۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده قبلی

با توجه به اهداف تحقیق که مطالعه امکان بازیابی کانه‌های اکسیدی روی کم‌عیار و ارزیابی پارامترهای موثر بر عملکرد فرآیند است، برخی از مهم‌ترین تحقیقات مرتبط در سال‌های اخیر در ادامه معرفی می‌شوند.

عبدل آل (۲۰۰۰)، سینتیک فروشویی کانه سیلیکات روی کم‌عیار را با اسید سولفوریک با توجه به تاثیر اندازه ذرات، دمای واکنش و غلظت اسید مورد بررسی قرار داد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که در فرآیند فروشویی حدود ۹۴٪ روی برای محدوده‌ی ابعادی زیر ۲۰۰ و بالای ۲۷۰ مش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ گرم بر میلی‌لیتر و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه با غلظت اسید سولفوریک ۱۰٪ به دست آمده است. همچنین سینتیک فروشویی نشان داد که پدیده نفوذ از طریق لایه محصول، کنترل‌کننده نرخ واکنش با انرژی فعال‌سازی حدود ۳/۲ کیلوکالری بر مول است (Abdel-Aal., 2000).

یوشیدا (۲۰۰۳)، فروشویی اکسید روی از غبار کوره قوس الکتریکی<sup>۱</sup> را در محلول اسیدی مورد مطالعه قرار داده است. آزمایش‌های فروشویی اکسید روی در محلول‌های اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک از لحاظ سینتیکی انجام شد. نتایج نشان داد که (۱) نرخ کنترل‌کننده فرآیند فروشویی اکسید روی در محلول‌های اسیدی انتقال جرم است. (۲) انرژی فعال‌سازی واکنش فروشویی توسط اسید سولفوریک ۱۷/۵ کیلوژول بر مول و ۱۱/۶ کیلوژول بر مول توسط محلول‌های اسید هیدروکلریک بوده است (Yoshida., 2003).

توران و همکاران (۲۰۰۴)، بازیابی روی و سرب از پسماند کارخانه روی (ZPR)<sup>۲</sup> را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که این پسماند حاوی ۱۱/۳٪ روی، ۲۴/۶٪ سرب و ۸/۳٪ آهن بود و به

<sup>1</sup> Electric Arc Furnace Dust

<sup>2</sup> Zinc Plant Residue



عنوان یک کیک از فرآوری کانه‌های کربنات روی-سرب کوره ولز<sup>۱</sup> دور ریخته شده است. در تحقیقات توران و همکاران (۲۰۰۴)، پسماند با اسید سولفوریک مخلوط شده و در معرض یک فرآیند شامل تشویه، فروشویی آب و در نهایت فروشویی نمک طعام قرار داده شده است. تاثیر پارامترهای تشویه و فروشویی در بازیابی روی نخست مورد مطالعه قرار گرفته است. حدود ۸۶٪ روی پس از تشویه در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه با نسبت وزن برابر  $H_2SO_4/ZPR$  و به دنبال آن فروشویی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه با دانسیته پالپ ۲۰٪ جامد، بازیابی شد. برای بازیابی سرب، جامد باقیمانده پس از استخراج روی در معرض فروشویی نمک طعام قرار گرفت، که نتایج نشان داد در دانسیته پالپ ۲۰ گرم بر لیتر و در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، حدود ۸۹٪ سرب با ۲۰۰ گرم بر لیتر نمک طعام در مدت ۱۰ دقیقه شسته می‌شود (Turan et al., 2004).

جو و همکاران (۲۰۰۵)، نتایج مطالعه سینتیک انحلال کانه اسمیت‌زونیت را در محلول کلرید آمونیوم ارائه داده‌اند. آن‌ها تاثیر سرعت همزدن، اندازه ذرات کانه، دمای فروشویی و غلظت کلرید آمونیوم بر روی نرخ انحلال روی را تعیین کردند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که فروشویی حدود ۹۱٪ روی برای اندازه ذرات ۸۴-۱۱۰ میکرون در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان واکنش ۲۴۰ دقیقه با کلرید آمونیوم ۵ مول بر لیتر به‌دست آمده است. در این تحقیق واکنش شیمیایی در سطح و پدیده انتشار از طریق نفوذ با هم کنترل‌کننده نرخ فروشویی هستند. در این مطالعه انرژی فعال‌سازی فرآیند ۲۱/۳ کیلوژول بر مول تعیین شده است (Ju et al., 2005).

اسپیری و همکاران (۲۰۰۶)، عمل‌آوری هیدرومتالورژیکی روی را از باطله‌های فلوتاسیون سرب از کارخانه فرآوری مواد معدنی دندی در شمال غرب ایران که حاوی مقدار روی بالا به صورت اسمیت-زونیت و همی‌مورفیت است، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها ماکزیمم بازیابی ۹۸ درصد را تحت شرایط: اسید سولفوریک ۲ مولار، مدت زمان فروشویی ۲ ساعت، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به

---

<sup>1</sup> Waelz kiln

مایع ۱ به ۴ و دور همزنی ۴۸۰ دور بر دقیقه به دست آوردند. همچنین سینتیک انحلال روی را مورد بررسی قرار دادند و بیان نمودند که یک فرآیند واجذب فیزیکی-شیمیایی با انرژی فعال سازی ۲۳/۵ کیلوژول بر مول کنترل کننده نرخ واکنش فروشویی است (Espiari et al., 2006).

کین و همکاران (۲۰۰۷) فروشویی کانه اکسید روی کم عیار و استخراج انتخابی همزمان روی با استفاده از فروشویی ستونی و راکتور مخلوط کننده در مقیاس آزمایشگاهی بررسی نمودند. آن‌ها در آزمایش‌های خود از اسید دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک (D2EHPA) به عنوان یک استخراج کننده و کروزن به عنوان رقیق کننده استفاده نمودند. نتایج نشان داد که با روش فروشویی توده‌ای به طور انتخابی روی شسته می‌شود. همچنین غلظت روی در محلول فروشویی در چرخه اول استخراج ۳۲/۵۷ گرم بر لیتر و در سیکل شانزدهم ۸/۲۷ گرم بر لیتر بعد از استخراج با حلال به دست آمده است. علاوه بر این نتایج نشان داد که محلول سولفات روی باردار تولید شده از چرخه استریپینگ برای الکترووینینگ روی مناسب است (Qin et al., 2007).

تحقیقات عبدالهی و همکاران (۱۳۸۶) به منظور بررسی بازیابی سرب موجود در پسماند باقیمانده از فرآیند فروشویی کانه اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی انجام شده است. پس از مطالعه-های اولیه شناسایی نمونه از کارخانه دندی (زنجان) و تشخیص فاز سولفات برای سرب موجود در باطله، مطالعه‌های آزمایشگاهی برای بازیابی سرب از نمونه‌ها انجام شده است. روشی که در این تحقیق به منظور بازیابی سرب از باطله‌های فروشویی روی مورد بررسی قرار گرفت روش فروشویی با آب نمک موسوم به روش شوراب‌شویی بود. در این روش، باطله فروشویی روی به طور مستقیم تحت عملیات فروشویی با آب نمک در مجاورت اسید کلریدریک قرار گرفت. عوامل موثر بر فرآیند فروشویی و مقادیر بهینه آن‌ها به این شرح تعیین شد: زمان فروشویی: ۳۰ دقیقه، pH پالپ: ۱، چگالی پالپ: ۵۰ گرم بر لیتر، سرعت همزدن: ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، دمای فرآیند: ۲۰ درجه سانتی‌گراد. تحت این شرایط میزان بازیابی سرب ۹۵/۲۲ درصد به دست آمد (عبدالهی و همکاران، ۱۳۸۶).

چن و همکاران (۲۰۰۹) فاکتورهای تاثیرگذار شامل اندازه کانه، دمای فروشویی، زمان نگهداری، غلظت قلیایی و نسبت مایع به جامد (حجم/وزن) (L/S) بر فروشویی کانه‌های اکسید روی همی‌مورفیت دیرگداز  $[Zn_4(Si_2O_7)(OH).H_2O]$  با محلول هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد وقتی که کانه در ابعاد ۶۵-۷۶ میکرون برای ۲ ساعت در ۳۵۸ درجه کلون در حضور ۵ مول بر لیتر هیدروکسید سدیم با نسبت مایع به جامد ۱۰ به ۱ فروشویی می‌شوند، نرخ فروشویی  $Pb$ ،  $Al$ ،  $Zn$  و  $Cd$  به ترتیب حدود ۰.۷۳٪، ۰.۴۵٪، ۱.۱۱٪ و ۰.۵٪ با میزان  $Fe$  کمتر از ۱٪ به دست می‌آید. همچنین بررسی پارامتر سرعت نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی ۴۵/۷ کیلوژول بر مول تعیین می‌شود. این رفتار نشان‌دهنده‌ی کنترل فرآیند فروشویی قلیایی کانه‌های اکسید روی همی‌مورفیت دیرگداز توسط واکنش‌های شیمیایی است (Chen et al., 2009).

ژائو و همکاران (۲۰۰۹)، فرآیندی برای استخراج روی از سیلیکات روی دیرگداز (همی‌مورفیت) توسط فروشویی مکانیکوشیمیایی در محلول هیدروکسید سدیم با اکسید کلسیم اضافه شده برای مهار فروشویی سیلیکا توسعه دادند. تاثیرهای فعال‌سازی مکانیکی، مقدار اکسید کلسیم، دما، زمان فروشویی، نسبت مایع جامد و غلظت هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. انحلال سیلیکا به طور قابل توجهی با اضافه کردن اکسید کلسیم مهار شد، اما استخراج روی تقریباً بدون تغییر ماند. تحت شرایط بهینه ۴/۵ مول بر لیتر هیدروکسید سدیم، ۳۸۳ درجه کلون، نسبت مایع جامد (L/S) ۱۰ به ۱، مدت زمان واکنش ۱ ساعت، انحلال روی و  $SiO_2$  به ترتیب ۹۳/۶٪ و ۷/۳ درصد به دست آمد (Zhao et al., 2009).

هورسیت و همکاران (۲۰۰۹)، سینتیک انحلال کانه اسمیت‌زونیت در محلول‌های آبی اسید گلوکونیک<sup>۱</sup> را در یک راکتور آزمایشگاهی با استفاده از پارامترهایی مانند دما، غلظت اسید، اندازه ذرات و سرعت همزدن بررسی کردند. نتایج بررسی‌های آن‌ها نشان داد که (۱) داده‌های آزمایشگاهی منطبق با مدل هسته انقباضی است و (۲) سرعت همزدن در سرعت انحلال موثر نیست و سرعت انحلال توسط

---

<sup>1</sup> Gluconic acid

واکنش شیمیایی سطح با انرژی فعال‌سازی ۴۷/۹۲ کیلوژول بر مول کنترل می‌شود. علاوه بر این، تاثیر انرژی مافوق صوت<sup>۱</sup> بر درجه حرارت به عنوان موثرترین پارامتر به منظور مشاهده تاثیر انرژی مافوق صوت بر سرعت انحلال تحقیق شد. در آزمایش‌های انجام شده با استفاده از انرژی مافوق صوت در دماهای مختلف آن مشخص شد که انرژی مافوق صوت سهم مثبتی بر سرعت انحلال دارد، هر چند که تاثیر کم است (Hursit et al., 2009).

سانتوس و همکاران (۲۰۱۰) سینتیک فروشویی قلیایی یک کانه سیلیکات روی با محتوی ۳۴/۱٪ روی، ۱۱/۱٪ آهن و ۲۲/۹٪ SiO<sub>2</sub> را در محلول‌های هیدروکسید سدیم مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که انحلال روی به صورت  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  است و فرآیند از نظر شیمیایی با انرژی فعال‌سازی  $9 \pm 67/8$  کیلوژول بر مول کنترل می‌شود (Santos et al., 2010).

شوابکه (۲۰۱۰)، روی را در یک کارخانه فولاد اردن از گرد و غبار کوره قوس الکتریکی استخراج کرده‌اند. اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک در غلظت‌های مختلف برای بازیابی روی از ذرات گرد و غبار استفاده شده است. بالاترین استخراج روی در غلظت‌های اسیدی کم (کمتر از ۱ مول بر لیتر) به ترتیب برای اسید سولفوریک، اسید نیتریک و هیدروکلریک به دست آمد. سینتیک استخراج روی نشان داد که ماکزیمم بازیابی در فروشویی اسید سولفوریک (بازیابی روی ۷۲٪) با استفاده از ۰/۱ مول بر لیتر غلظت اسید، سرعت همزن ۹۰۰ دور بر دقیقه و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید (Shawabkeh., 2010).

آی‌چون و همکاران (۲۰۱۱) سیستم  $Ida^{2-}-H_2O$  (محلول آبی ایمینو دی استات) را برای فروشویی یک کانه اکسید روی کم‌عیار استفاده نمودند. در تحقیقات آن‌ها تاثیر پارامترهای زمان فروشویی، نسبت مایع-جامد (L/S)، غلظت کل  $Ida^{2-}$  ( $[Ida^{2-}]_T$ )، دمای فروشویی و pH در بازیابی فروشویی روی و انحلال ناخالصی‌هایی مانند Ca، Mg، Cu، Ni، Fe، Pb و Cd بررسی شد. نتایج نشان

---

<sup>1</sup> Ultrasound energy

داد که Ca، Mg و Fe در کانه‌ها به سختی در محلول آبی ایمینو دی استات دارای خاصیت قلیایی حل شدند، درحالی‌که فلزهای باارزش مانند Cu، Ni، Pb و Cd مقداری داخل محلول فروشویی با Zn حل شدند. بازیابی روی ۷۶/۶٪ وقتی که کانه‌ها برای ۴ ساعت در ۷۰ درجه سانتی‌گراد توسط ۰/۹ مول بر لیتر محلول آبی ایمینو دی استات با pH ۸ و مایع به جامد ۵ به ۱ فروشویی شد، به‌دست آمد (Ai-chun et al., 2011).

تحقیقات لیو و همکاران (۲۰۱۱) یک فرآیند هیدرومتالورژیکی برای تولید کنسانتره‌ی روی و سرب از کانه‌های اکسیدی روی کم‌عیار به روش فروشویی قلیایی با ترسیب سولفید دو مرحله‌ای سولفیدهای سرب و روی، توسعه داده‌اند. کانه اکسید شده روی کم‌عیار ابتدا برای اندازه کوچکتر از ۰/۲ میلی‌متر آسیا شد، سپس در ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۲۰ دقیقه در محلول هیدروکسید سدیم فروشویی شد، که هر دو فلز روی و سرب به طور موثر استخراج شدند. کنسانتره‌ی سرب به طور انتخابی و کمی از محلول لیچ توسط افزودن سولفید سدیم به عنوان رسوب‌دهنده تولید شد. کنسانتره‌ی روی در روش یکسان از محلول خالی از سرب به‌دست آمد. شرایط بهینه ترسیب سرب نسبت وزنی  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$  ۱/۸، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه و برای ترسیب روی نسبت وزنی  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$  ۲/۴، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۸۰ دقیقه بود. در نهایت آن‌ها، یک آزمایش هم در مقیاس بزرگ انجام دادند و دریافتند که استخراج کل سرب و روی هر دو بالای ۸۰٪ به‌دست آمد. بنابراین کیفیت کنسانتره‌های سرب و روی به‌دست آمده در شرایط بهینه می‌تواند نیازهای صنعتی را برای فرآیندهای تشویه برآورده کند. همچنین، آن‌ها گزارش دادند که از دست دادن هیدروکسید سدیم بسیار ناچیز است و مصرف اصلی مواد شیمیایی مربوط به سولفید سدیم است (Liu et al., 2011).

مرادی و مونه‌میوس (۲۰۱۱) تحقیقی در رابطه با مسائل و راه‌حل‌های کانه‌های ترکیبی سولفیدی-اکسیدی سرب و روی انجام دادند. نتایج آزمایش‌های انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی ارائه شده است، که در آن انحلال کانه مختلط در اسید سولفوریک بدون عامل‌های اکسیداسیون مورد بررسی

قرار گرفت و نتایج نشان داد که ۹۹٪ استخراج روی از قسمت اکسیده نمونه کانه در زمان ۴۵ دقیقه اول تحت شرایط بهینه ۶۱ / pH=۰، دما=۶۰ درجه سانتی‌گراد، دور همزن ۸۰۰ دور بر دقیقه، اندازه ذرات  $\geq 125$  میکرون و چگالی پالپ=۳۳۰ گرم بر لیتر فروشسته می‌شود. همچنین تاثیر اندازه ذرات، pH، دما، سرعت همزدن و برهم‌کنش‌های بین سرعت همزدن و چگالی پالپ، دما و چگالی پالپ، دما و سرعت همزدن، به ترتیب بیشترین درجه اهمیت را در نرخ استخراج روی دارند. به علاوه بررسی سینتیک انحلال نشان داد که فرآیند فروشویی ابتدا به وسیله واکنش شیمیایی و سپس به دنبال آن به وسیله فرآیندهای انتقال (نفوذ) کنترل می‌شود (Moradi and Monhemius, 2011).

دوآن و همکاران (۲۰۱۱)، سینتیک انحلال کانه اسمیت‌زونیت را در محلول اسید هیدروکلریک بررسی و تاثیرهای اندازه ذرات (-۱۸۰ + ۱۵۰، -۲۵۰ + ۱۸۰، -۳۲۰ + ۲۵۰، -۴۵۰ + ۳۲۰ میکرومتر)، دمای واکنش (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد)، نسبت جامد به مایع (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ گرم بر لیتر) و غلظت اسید هیدروکلریک (۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مولار) بر روی سرعت انحلال روی تعیین نمودند. داده‌های آزمایشگاهی به خوبی به مدل هسته انقباضی مطابقت داشت و سرعت انحلال به وسیله واکنش شیمیایی سطح کنترل شد. تجزیه و تحلیل سینتیک فروشویی نشان داد که اسید هیدروکلریک به راحتی می‌تواند روی موجود در کانه اسمیت‌زونیت را بدون هیچ مشکل فیلتراسیون حل کند. انرژی فعال‌سازی این فرآیند ۵۹/۵۸ کیلوژول بر مول محاسبه شد. در این تحقیق شرایط بهینه فروشویی برای کنسانتره اسمیت‌زونیت به منظور دستیابی به بیش از ۹۵٪ استخراج روی، ۱/۵ مولار اسید کلریدریک (HCl)، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد (T)، اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۱۸۰ میکرون ( $r_0$ )، نسبت جامد به مایع (S/L) ۲۵ گرم بر لیتر و دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه گزارش شد. همچنین نرخ واکنش بر اساس مدل واکنش شیمیایی سطح هسته انقباضی به وسیله معادله نیمه تجربی بیان شد (Dhawan et al., 2011).

$$1-(1-X)^{1/3}=k_0[\text{HCl}]^{0.70}(\text{S/L})^{-0.76}r_0^{-0.95}\exp(-59.58/RT)t$$

در تحقیقات هاولیک و همکاران (۲۰۱۲)، امکان فروشویی اسیدی از گرد و غبار کوره قوس الکتریکی (EAF) در اسید سولفوریک رقیق در شرکت فولادسازی زلیارن پودبرزوا<sup>۱</sup> بررسی و تاثیر دما، غلظت اسید و زمان فروشویی در استخراج روی، آهن و کلسیم در محلول تعیین شده است. آزمایش‌های فروشویی در دماهای ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد در یک محلول آبی اسید سولفوریک با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ مولار انجام شد که نسبت مایع به جامد (L/S) برابر ۵۰ بود. حداکثر استخراج روی ۹۵ درصد در اسید سولفوریک ۱ مولار در ۸۰ درجه سانتی‌گراد بعد از ۶۰ دقیقه فروشویی به دست آمد، در حالی که استخراج آهن تحت شرایط مشابه ۶۶ درصد بود. با توجه به گزارش آن‌ها شرایط بهینه یعنی دستیابی به حداکثر بازیابی روی و در عین حال حداقل انحلال آهن تحت شرایط ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در نسبت مایع به جامد ۵۰ به دست می‌آید. استخراج روی تحت این شرایط ۶۵٪ و مقدار آهن انحلال یافته ۵ درصد بود (Havlik et al., 2012).

لی و همکاران (۲۰۱۳) فرآیندهای فروشویی پسماند تخلیص کارخانه روی در محلول اسید سولفوریک با توجه به تاثیرهای غلظت اسید سولفوریک، دمای واکنش و اندازه ذرات مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها ۹۹/۸٪ کبالت و ۹۱/۹۷٪ روی را برای اندازه ذرات ۷۵-۸۰ میکرون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۰ دقیقه با غلظت اسید سولفوریک ۱۰۰ گرم بر لیتر و نسبت مایع به جامد ۵۰ به ۱ میلی‌لیتر بر گرم به دست آوردند. سینتیک فروشویی روی در محلول اسید سولفوریک به خوبی با مدل هسته انقباضی مطابقت کرد و نرخ‌های انحلال کبالت و روی به وسیله‌ی پدیده انتشار از طریق یک لایه محصول متخلخل کنترل می‌شود. با توجه به معادله آرنیوس، مقادیر انرژی فعال‌سازی ظاهری واکنش کبالت و روی به ترتیب، ۱۱/۶۹۳۱ و ۶/۶۸۹۴ کیلوژول بر مول محاسبه شده است (Li et al., 2013).

---

<sup>۱</sup> Zelezarne Podbrezovd

تحقیقات ایران‌نژاد و همکاران (۲۰۱۳) فروشویی باطله‌های معدن شامل اکسید روی کم‌عیار توسط اسید آلی و تاثیر پارامترهای مهم شامل نسبت جامد به مایع، غلظت اسید، زمان واکنش، دما و اندازه ذره باطله بر بازیابی روی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که روی با بازده مناسبی از نمونه توسط فروشویی با استفاده از اسید سیتریک استخراج می‌شود. همچنین نتایج بررسی‌ها نشان داد که اندازه‌ی ذرات و زمان واکنش تاثیر چندانی بر بازیابی فروشویی روی از کانی اسمیت‌زونیت در محدوده‌ی ابعادی ۴۰-۳۵۰ میکرون ندارد. علاوه بر این تحت شرایط دمایی ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش ۶۰ دقیقه، غلظت اسید سیتریک ۰/۵ مولار، و نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۰، حداکثر بازیابی روی ۸۲٪ به دست می‌آید (Irannajad et al., 2013).

لاربا و همکاران (۲۰۱۳) واکنش اکسید روی در طول انحلال آن به وسیله اسید سیتریک را در محیط‌های مختلف الکترولیتی مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد که در غلظت کم (۰/۰۵ مول بر لیتر) اسید سیتریک قادر به حل ۹۰/۴٪ اکسید روی بعد از ۱ ساعت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد است. افزودن کلریدها، نیترات‌ها و سولفات‌ها انحلال را به ترتیب تا ۹۸٪، ۸۴٪ و ۶۷٪ پس از ۱۵ دقیقه در ۴۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده است. در غیاب اسید سیتریک،  $Cl^-$ ،  $NO_3^-$  و  $SO_4^{2-}$  با سطح جامد واکنش داده و به ترتیب منجر به حل ۴/۶٪، ۴/۹٪ و ۱۳/۷٪ اکسید روی در ۵۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۶۰ دقیقه از واکنش شده است. در واقع انحلال توسط واکنش شیمیایی با سطح در مورد روی حل شده توسط اسید سیتریک مخلوط با یون‌های کلرید و نیترات کنترل شده است. درحالی‌که برای انحلال در حضور اسید سیتریک تنها و اسید سیتریک مخلوط با سولفات، واکنش شیمیایی در مرحله اولیه و انتقال از طریق لایه مرزی در مرحله دوم کنترل‌کننده نرخ فروشویی است (Larba et al., 2013).

ژانگ و همکاران (۲۰۱۳) فرآیندهای تکلیس<sup>۱</sup> و فروشویی قلیایی را برای عمل‌آوری یک کانه اکسید روی، اسمیت‌زونیت ( $ZnCO_3$ ) استفاده کردند. تکامل فاز در تکلیس و نیز تاثیر عوامل بر نرخ

<sup>۱</sup> Calcination



فروشویی روی، مانند درجه حرارت تکلیس، غلظت فاز قلیایی، نسبت فاز مایع به جامد (L/S)، درجه حرارت و زمان فروشویی مطالعه شد. مشخص شد که کانی اسمیت زونیت به طور کامل به اکسید روی تجزیه می شود. نتایج همچنین نشان داده است زمانی که کانه در مدت ۲ ساعت در ۴۰۰ درجه سانتی-گراد تکلیس می شود، نرخ فروشویی روی می تواند به بیش از ۹۲٪ تحت شرایط مقدار هیدروکسید سدیم ۲۰٪ (۶/۲۵ مول بر لیتر)، نسبت فاز مایع: جامد ۸۰:۱، مدت فروشویی ۴ ساعت و دمای ۱۰۰ درجه سانتی-گراد برسد (Zhang et al., 2013).

لیو و همکاران (۲۰۱۴) در بازیابی انتخابی سرب از گرد و غبار اکسید روی با استفاده از یک محلول قلیایی  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  گزارش داده اند که شرایط بهینه فروشویی عبارت است از: نسبت مایع به جامد ۵:۱ میلی لیتر بر گرم، سرعت همزدن ۶۵۰ دور بر دقیقه، غلظت  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ۰/۱۲ مول بر لیتر، غلظت اولیه هیدروکسید سدیم ۰/۵ مول بر لیتر، درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی-گراد و زمان فروشویی ۱۲۰ دقیقه به دست می آید. در شرایط بهینه، میانگین نرخ فروشویی سرب، روی، فلورید و کلرید به ترتیب ۸۹/۹۲٪، ۰/۹۴٪، ۶۲/۸۴٪ و ۹۰/۰۲٪ بود.

فنگ و همکاران (۲۰۱۵)، سینتیک انحلال سروزیت در محلول کلرید سدیم اسیدی با توجه به متغیرهای آزمایشگاهی مانند اندازه ذرات، سرعت همزدن، غلظت کلرید سدیم، غلظت اسید هیدروکلریک و دمای واکنش مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق غلظت معرف فروشویی و دمای واکنش در استخراج سرب موثر بوده است، درحالی که اندازه ذرات و سرعت همزدن تاثیر نسبتاً متوسطی در نرخ فروشویی دارد. فرآیند انحلال از قانون جنبشی مدل هسته انقباضی پیروی کرده و انرژی فعال-سازی ۴۰/۴۶ کیلوژول بر مول تعیین شده است (Feng et al., 2015).

تحقیقات وو و همکاران (۲۰۱۵) سینتیک انحلال اسمیت زونیت با استفاده از محلول اسید ۵ سولفوسالیسیلیک<sup>۱</sup> به عنوان عامل فروشویی مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر پارامترهای مختلف در مقیاس آزمایشگاهی بر روی انحلال اسمیت زونیت بررسی شده و یک مدل جنبشی برای نشان دادن این روابط توسعه داده شده است. نتایج بررسی‌های این تحقیق نشان می‌دهد که سرعت انحلال با افزایش دمای محلول (T)، غلظت (C) و سرعت همزدن (SS) و همچنین با کاهش اندازه ذرات (r<sub>0</sub>) افزایش یافته است. محلول اسید ۵ سولفوسالیسیلیک می‌تواند به عنوان یک عامل فروشویی موثر برای استخراج روی از کانی اسمیت زونیت استفاده شود. انحلال به وسیله‌ی مدل هسته انقباضی براساس واکنش شیمیایی سطح کنترل می‌شود و انرژی فعال سازی فرآیند انحلال براساس معادله آرنیوس ۴۴/۴۲ کیلو-ژول بر مول به دست می‌آید. در این تحقیق نرخ واکنش بر اساس مدل هسته انقباضی-واکنش شیمیایی سطح با معادله نیمه تجربی  $1-(1-x)^{1/3}=[k_0(C)^{0.692}(r_0)^{-0.946}(SS)^{1.250}\exp(-44.42/RT)]t$  بیان شده است (Wu et al., 2015).

وانگ و همکاران (۲۰۱۵) در فروشویی سرب از پسماند فروشته روی در محلول آبی کلرید کلسیم گزارش دادند که بر اساس نتایج آزمایشگاهی، شرایط واکنش بهینه مقدار pH محلول ۱، سرعت همزدن ۵۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول آبی کلرید کلسیم ۴۰۰ گرم بر لیتر، نسبت جرم مایع به جامد ۷:۱، دمای فروشویی ۸۰ درجه سانتی گراد و زمان فروشویی ۴۵ دقیقه تعیین شده است. نرخ فروشویی سرب تحت این شرایط، ۹۳/۷۹ درصد با نرخ انحلال آهن ۱۹/۲۸ درصد به دست آمده است. در ضمن سیلیکا در واکنش شیمیایی در طی فرآیند فروشویی شرکت نداشت و در پسماند انباشته شده است (Wang et al., 2015).

شاهین و اردم (۲۰۱۵)، انحلال پسماند فروشویی روی حاوی ۱۹٪ سرب به شکل کانی آنگلزیت را با توجه به تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم، زمان فروشویی و درجه حرارت بر بازیابی سرب مورد

<sup>1</sup> 5-Sulphosalicylic acid

بررسی قرار داده‌اند. نتایج مطالعه نشان داد که تحت شرایط بهینه با استفاده از غلظت هیدروکسید سدیم ۱۱ درصد، نسبت مایع به جامد ۵، دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه، نسبت فروشویی سرب به ۹۹/۶٪ می‌رسد. تجزیه و تحلیل سینتیک اطلاعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که فروشویی در اثر فرآیند نفوذ با انرژی فعال‌سازی ۲/۷۸ کیلوژول بر مول کنترل می‌شود. در نهایت سرب به طور موثر از محلول فروشسته باردار با ترسیب شیمیایی توسط عامل‌های شیمیایی  $\text{Na}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  جدا شود (Şahin and Erdem, 2015).

رائو و همکاران (۲۰۱۵) روش جدیدی برای فروشویی کانه‌های اکسید روی کم‌عیار در محلول‌های آمونیاکی ( $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ ) حاوی اسید نیتریلوتری استیک<sup>۱</sup> NTA به عنوان عوامل کمپلکس‌ساز ارائه دادند. در تحقیقات آن‌ها تاثیر غلظت‌های NTA، دمای فروشویی، سرعت همزدن، اندازه ذرات و نسبت مایع به جامد بر استخراج روی بررسی شده است. آن‌ها گزارش دادند که افزودن NTA استخراج روی را آسان می‌کند. در این تحقیق حداکثر بازیابی روی را ۹۰/۳ درصد تحت شرایط محدوده‌ی ابعادی ۶۴-۷۱ میکرون، غلظت NTA ۰/۱ مول بر لیتر، نسبت مایع-جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم، دمای فروشویی ۴۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزدن ۴۰۰ دور بر دقیقه، به دست آمده است (Rao et al., 2015).

اردم و یورتن (۲۰۱۵) در بررسی سینتیک فروشویی سرب و روی از پسماند کارخانه روی توسط هیدروکسید سدیم گزارش داده‌اند که سرب و روی به ترتیب ۸۵/۵۵٪ و ۲۱/۳٪ می‌تواند تحت شرایط بهینه فروشسته شود. همچنین کنترل فرآیند فروشویی سرب و روی با مدل هسته انقباضی با کنترل نفوذ لایه خاکستر مطابقت دارد. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای فروشویی سرب و روی به ترتیب ۱۳/۶۴۵ و ۲۲/۵۹ کیلوژول بر مول محاسبه شده است (Erdem and Yurten, 2015).

---

<sup>1</sup> Nitritotriacetic acid

سانگ و همکاران (۲۰۱۵) عملکرد آزمایش فروشویی بر کانه روی اکسیدی کم‌عیار از کاشی<sup>۱</sup>، منطقه خودمختار ژن‌ژیانگ<sup>۲</sup> در سیستم آمونیاک- سولفات آمونیوم- آب را مطالعه کردند. بررسی‌های سیستماتیک برای مطالعه تاثیر عوامل مختلف بر نرخ فروشویی روی انجام شده است. شرایط بهینه برای فروشویی ذرات کمتر از ۷۴ میکرون (۸۰ درصد ذرات کمتر از ۷۴ میکرون)، غلظت سولفات آمونیوم ۲ مول بر لیتر، غلظت آمونیاک ۴ مول بر لیتر، دمای واکنش ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۴ به ۱، سرعت همزدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و زمان فروشویی ۳ ساعت به دست می‌آید. تحت این شرایط، نرخ فروشویی روی می‌تواند به بیش از ۹۱٪ برسد (Song et al., 2015).

دنگ و همکاران (۲۰۱۵) در مطالعه سینتیک انحلال اسمیت‌زونیت به عنوان یک منبع جایگزین روی در محلول اسید تری‌کلرو استیک (TCA)<sup>۳</sup> که از پساب‌های صنعتی خروجی صنایع داروسازی، بیوتکنولوژی و شیمیایی مشتق می‌شود، گزارش دادند که سینتیک انحلال با مدل هسته انقباضی کنترل شده توسط واکنش شیمیایی سطح مطابقت دارد و انرژی فعال‌سازی واکنش ۴۷/۶۱ کیلوژول بر مول به دست آمده است، که نشان‌دهنده تاثیر مستقیم دما بر سرعت واکنش است. در نهایت معادله جنبشی واکنش  $1-(1-x)^{1/3}=[0.0002(C)^{0.384}(P)^{0.969}\exp(-5726T)]t$  که C غلظت، P اندازه ذرات و T دما در ارتباط با عوامل تاثیرگذار اصلی ارائه شده است. همچنین سرعت بالای واکنش اسمیت‌زونیت در محلول TCA نشان‌دهنده تاثیر بالای TCA بر انحلال کانه‌های اکسید روی دارد. بنابراین، می‌تواند به عنوان یک معرف فروشویی آلی سودمند سازگار با محیط زیست به کار برده شود (Deng et al., 2015).

عبدل‌آل و همکاران (۲۰۱۶) عمل‌آوری هیدرومتالورژیکی کانه روی غیرسولفیدی را برای ترسیب نانوذرات اکسید روی مطالعه کرده‌اند. فروشویی اسیدی از کانه روی مصر از منطقه یوم قیج<sup>۴</sup> با اسید سولفوریک انجام شده است. این مطالعه شرایط بهینه برای انحلال کانه روی غیرسولفیدی را تعیین

<sup>1</sup> Kashi

<sup>2</sup> Xinjiang Autonomous Region

<sup>3</sup> Trichloroacetic acid

<sup>4</sup> Um Gheig

کرده است. شرایط بهینه برای دستیابی به بازیابی روی حدود ۹۰٪، اندازه ذرات ۲۵٪ زیر ۷۴ میکرون، درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد، زمان فروشویی ۲ ساعت، نسبت مولی استوکيومتری اسید سولفوریک به روی ۱ به ۱، نسبت جامد/مایع ۳/۱ گزارش شده است. همچنین حداکثر نرخ فیلتراسیون روی ۱/۶ میلی‌گرم بر مترمربع بر روز در اختلاف فشار ۰/۸۰ بار گزارش شد. به علاوه در انحلال کانه روی از کانی سیلیکات روی، برخی از مواد شیمیایی به منظور افزایش فیلتراسیون و جلوگیری از تشکیل ژل سیلیکا مورد آزمایش قرار گرفتند. برای افزایش مقدار محصول نهایی، اکسید روی توسط روش هم‌رسوبی در یک پودر با ابعاد نانو با اندازه ذرات متوسط تقریبی ۲۰ نانومتر رسوب داده شده است. تخریب فوتوکاتالیستی<sup>۱</sup> رنگزای متیلن بلو<sup>۲</sup> زیر نور ماوراء بنفش با استفاده از نانوپودرهای اکسید روی تولید شده در شرایط مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که راندمان فوتوکاتالیستی با غلظت رنگزای متیلن بلو در ۲۴۰ دقیقه با نانوذرات تولید شده به اندازه ۸۵٪ کاهش یافت (Abdel-Aal et al., 2016).

## ۲-۲- جمع‌بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه استحصال روی با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی یا بازی انجام شده است که در برخی موارد فروشویی اسیدی و در مواردی دیگر فروشویی قلیایی بهتر است و به صورت انتخابی عمل می‌کند. اما علی‌رغم این تحقیقات، همچنان مطالعات در زمینه عمل‌آوری کانه‌های اکسیدی کم‌عیار به ویژه بحث سینتیک انحلال روی از کانه‌های کم‌عیار کم است. از طرفی، هر کانه ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی منحصر به فرد خود را دارد که نشان می‌دهد پارامترهای فروشویی بهینه یک نوع کانه با دیگری متفاوت است. از این رو، این پایان‌نامه بر استحصال روی و مطالعه سینتیک انحلال روی از کانه اکسیدی کم‌عیار گوشفیل متمرکز شده است.

---

<sup>1</sup> Photocatalytic degradation

<sup>2</sup> Methylene blue



**فصل سوم: بررسی های**

**آزمایشگاهی**

### ۳-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها و تهیه نمونه همگن

نمونه‌های لازم برای انجام آزمایش‌ها از دپوی باطله معدن گوشفیل، تهیه شدند. نمونه‌ها قبل از آماده‌سازی، ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در داخل آون، خشک و سپس توزین شدند. نمونه‌ها پس از دو مرحله خردایش آزمایشگاهی شامل سنگ‌شکنی و آسیا آماده شد. ابتدا، نمونه‌ها با استفاده از سنگ‌شکن فکی آزمایشگاهی خرد شد. سپس نمونه‌ها در آسیا گلوله‌ای آزمایشگاهی برای رسیدن به ابعاد مورد نظر چند بار آسیا شد و سرد شده تا ۸۰ درصد ذرات کوچکتر از ۱۵۰ میکرون به دست آیند. پس از آن اقدام به مخلوط کردن نمونه‌ها، همگن‌سازی و تقسیم نمودن نمونه‌ها با استفاده از تقسیم‌کن ریفل شد. این تقسیم‌های متوالی تا جایی که نمونه یکسان و همگن به دست آید انجام شد. در نهایت نمونه‌های معرف به آزمایشگاه برای آنالیز شیمیایی ارسال شد.

### ۳-۲- شناسایی کمی نمونه

تجزیه کمی ترکیب شیمیایی نمونه‌های معرف توسط فلورسانس اشعه ایکس (XRF)<sup>۱</sup> انجام و نتایج در جدول ۳-۱ لیست شد. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس با استفاده از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس فیلیپس زونیک II<sup>۲</sup> (۸۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر، کالیبره شده با استاندارد Si) و تجزیه نمونه توسط شرکت دی‌پترونیک (DP)<sup>۳</sup> انجام شد. نمونه با روش نیمه کمی آنالیز شده‌اند. همچنین عناصر سبک‌تر از سدیم قابل شناسایی و اندازه‌گیری نبود.

جدول ۳-۱. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانه اکسید روی کم‌عیار معدن گوشفیل

CaO	SiO <sub>2</sub>	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	ترکیب
۱۵/۴۲	۲۴/۷۷	۱۵/۷۶	۱۵/۶۸	۴/۹۵	۵/۳۲	۵/۹۱	درصد وزنی (%)
L.O.I	SrO	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	ترکیب
۰/۵۵	۰/۴۸	۰/۳۵	۰/۸۶	۰/۹۲	۱/۲۴	۷/۷۹	درصد وزنی (%)

<sup>1</sup> X-Ray Fluorescence

<sup>2</sup> Philips X-ray fluorescence apparatus Xunique II

<sup>3</sup> Daypetronic



### ۳-۳- شناسایی کیفی نمونه

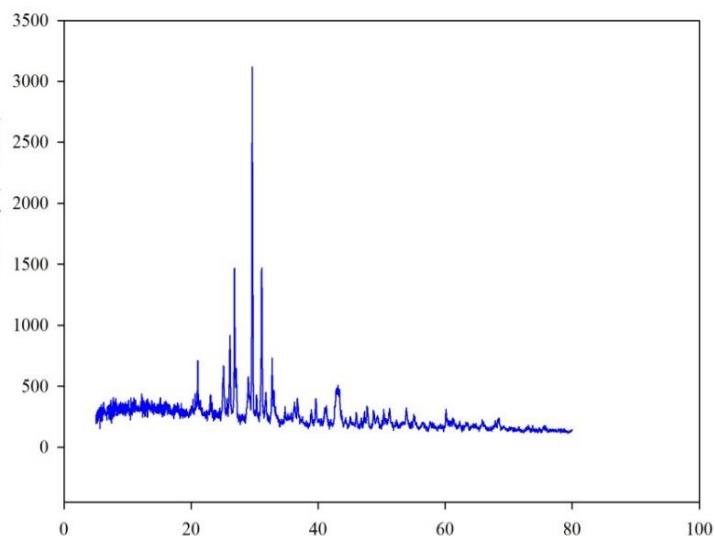
از آنجا که دانستن عیار فلز، به تنهایی در عملیات فرآوری کافی نبوده و باید نوع ترکیب شیمیایی فلز مورد نظر و باطله همراه آن مشخص شود، از این رو مطالعه‌های کانی‌شناسی، نقش اساسی و پایه‌ای را ایفا می‌کند. برای شناخت کانی‌های موجود و تخمین مقدار آن‌ها در نمونه تهیه شده از آنالیز طیف پراش اشعه ایکس (XRD)<sup>۱</sup> استفاده شد. این آنالیز کمک می‌کند تا چگونگی رفتار کانی‌ها و تغییرات و نتایج به دست آمده در مراحل مختلف آزمایش‌ها قابل مشاهده باشند. در تجزیه XRD، ابتدا نمونه مورد نظر را با آسیا با حلقه‌های گردنده<sup>۲</sup> در حد میکرون پودر می‌شود، پودر تهیه شده را در داخل دیسک‌های آلومینیومی ریخته و دیسک‌های آلومینیومی را در داخل دستگاه XRD قرار می‌دهند. اشعه ایکس تحت زوایای مختلف ۵-۸۵ درجه بر سطوح کریستال‌ها تابیده می‌شوند، در نهایت یک سری پیک به دست می‌آید، که از طریق شدت پیک و زوایای تابش می‌توان کانی مورد نظر را شناسایی کرد. تجزیه XRD نمونه با استفاده از یک پراش سنج اشعه ایکس ۱۱۴۰ ایکس پرت پرو پانالیتیکال<sup>۳</sup> ( $\text{Cu}\alpha = 1/54$ ) آنگستروم، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی‌آمپر، کالیبره شده با استاندارد (Si) انجام شد. در شکل ۱-۳ آنالیز کانی‌شناسی (XRD)، نمونه تهیه شده از معدن گوشفیل مشاهده می‌شود، که نتایج آن به صورت جدول ۳-۲ آورده شده است.

---

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

<sup>2</sup> Vibratory ring pulverizer

<sup>3</sup> X' Pert Pro Panalytical X-ray diffractometer 1140



شکل ۳-۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کانه اکسید روی کم عیار (محور افقی: موقعیت  $2\theta$ ) (مس (Cu))، محور عمودی: شدت پراش)

جدول ۳-۲. نتایج آنالیز XRD، نمونه تهیه شده از معدن گوشفیل (۱۵۰ میکرون)

فرمول شیمیایی	نام ترکیب
ZnCO <sub>3</sub>	اسمیت زونیت
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	دولومیت
CaCO <sub>3</sub>	کلسیت
Pb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )O	لانارکیت
BaSO <sub>4</sub>	باریت
SiO <sub>2</sub>	کوارتز
Zn(OH) <sub>2</sub>	وولفینژیت
MgCO <sub>3</sub>	منیزیت
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	اکسید آهن
FeS <sub>2</sub>	پیریت
ZnO	زینکیت
PbCO <sub>3</sub>	سروزیت
FeO(OH)	گوتیت

### ۳-۴- مواد و روش اجرای آزمایش ها

#### ۳-۴-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

برای انجام آزمایش های فروشویی، تجهیزات و وسایل مورد استفاده شامل:

- بشر ۲۰۰ میلی لیتری
  - همزن مغناطیسی
  - صفحه داغ (HSD150-03P) سه تایی با کنترل کننده دیجیتال دمای محلول با دورسنگ  
دیجیتالی (قابل تنظیم در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه)
  - بالن های حجمی ژوژه در حجم های مختلف
  - پیپت های مدرج برای برداشتن نمونه در حجم های مختلف
  - قیف شیشه ای
  - کاغذ صافی از نوع واتمن (۰/۲۲ میکرون)
  - سرنگ جهت نمونه گیری در زمان های مختلف برای مطالعه سینتیک
  - ارلن (در حجم های مختلف)
  - پوآر دستی (مکنده لاستیکی پیپت) و خودکار
  - استوانه مدرج (۱۰۰ میلی لیتری)
  - ظروف پلاستیکی برای نگهداری نمونه (۶۰ میلی لیتری)
- اسید سولفوریک (درصد وزنی ۹۵-۹۷٪)، اسید هیدروکلریک (درصد وزنی ۳۷٪)، اسید نیتریک (درصد وزنی ۶۵٪)، اسید سیتریک و هیدروکسید سدیم مرک به عنوان عوامل فروشویی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۴-۲- روش انجام آزمایش های فروشویی

آزمایش های فروشویی بر روی نمونه های معرف در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتر که با یک صفحه داغ مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتال کنترل شده و یک دماسنج برای کنترل درجه حرارت، گرم می شد، تحت شرایط مختلف انجام شد. آزمایش کلی هر تست فروشویی بدین ترتیب بود که ۳ گرم نمونه همگن کانه کم عیار اکسید روی با یک حجم مورد نظر از عوامل فروشویی (اسید سولفوریک،

نیتریک، هیدروکلریک و سیتریک) براساس نسبت جامد به مایع مورد نظر به داخل بشر منتقل شد. سپس بعد از تنظیم دمای محتویات بشر در میزان مورد نظر، محلول با یک همزن مغناطیسی با سرعت همزنی مورد نظر در مدت زمان فروشویی معینی همزده شد. در زمان فروشویی تغییرات دما در دمای هدف در  $\pm 5$  درجه سانتی‌گراد کنترل شد. بعد از پایان زمان فروشویی، نمونه به وسیله کاغذ فیلتر ۰/۲۲ میکرون صاف شد. سپس محلول فیلتر شده به آزمایشگاه جذب اتمی (AAS)<sup>۱</sup> برای تعیین میزان غلظت روی و سرب ارسال شد. در شکل ۲-۳ تصویر شماتیک از فرآیند فروشویی نمونه‌های اکسیدی کم‌عیار مورد مطالعه آورده شده است.



شکل ۲-۳. تصویر شماتیک از فرآیند فروشویی همزنی نمونه کانه اکسیدی کم‌عیار روی با همزن‌های مغناطیسی پس از اندازه‌گیری محتوی فلز روی و سرب وارد شده به فاز مایع توسط طیف‌سنج جذب اتمی، درصد بازیابی‌های روی و سرب با استفاده از فرمول (۱-۳) محاسبه شدند.

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

<sup>1</sup> Atomic Absorption Spectrometry

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

لازم به ذکر است که، در مرحله فروشویی برای اطمینان به صحت نتایج، تکرارپذیری آزمایش‌ها صورت پذیرفت و برای اطمینان بیشتر به نتایج، برخی از نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی دیگری مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین برای مطالعه بخش سینتیک، نمونه‌ها به وسیله‌ی سرنگ در حجم معینی در مدت زمان فروشویی ۹۰ دقیقه در فواصل زمانی معین هر ۱۰ دقیقه برای آنالیز جذب اتمی برداشت می‌شدند.



# فصل چہارم: نتایج و بحث

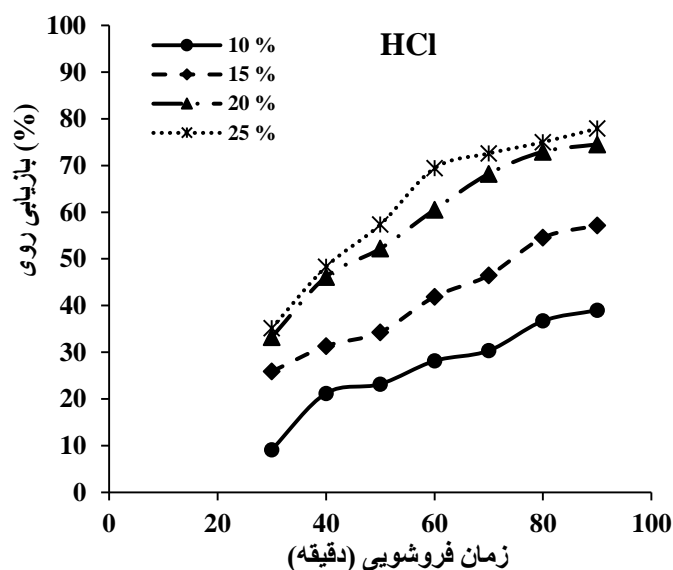
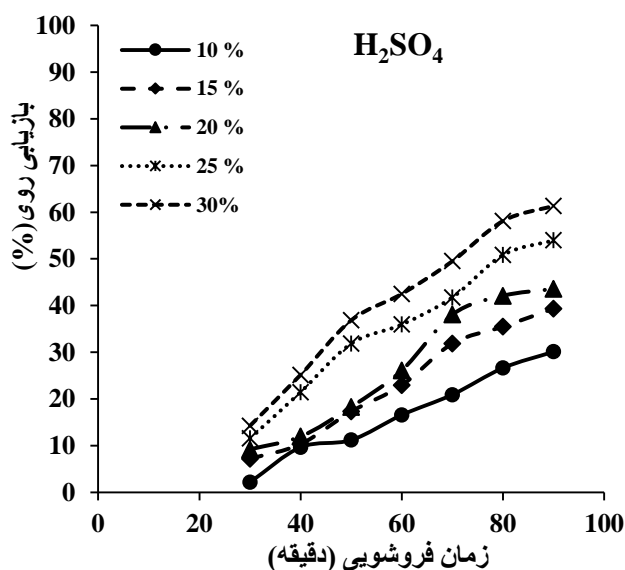
#### ۴-۱- مقدمه

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

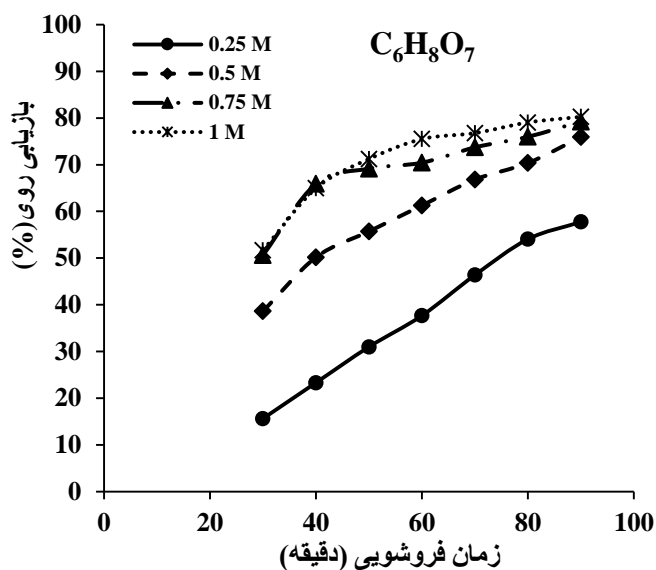
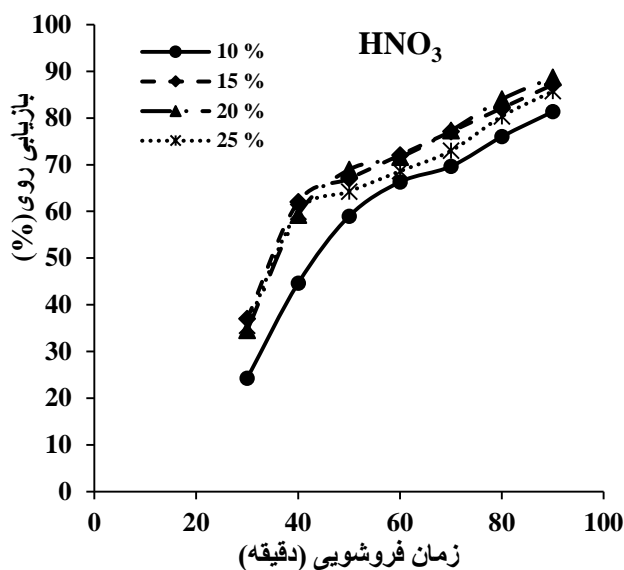
#### ۴-۲- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی اسیدی

##### ۴-۲-۱- تاثیر غلظت اسید

تاثیر غلظت اسید بر نرخ انحلال روی در عوامل مختلف فروشویی اسیدی شامل اسید سولفوریک، اسید نیتریک، اسید هیدروکلریک و اسید سیتریک در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه غلظت اسیدهای معدنی در محدوده ۱۰ تا ۲۵ درصد و غلظت اسید سیتریک در محدوده ۰/۲۵ تا ۱ مولار برای انحلال روی مورد ارزیابی قرار گرفتند. درصد بازیابی روی به صورت تابعی از زمان در غلظت‌های مختلف اسیدی در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.





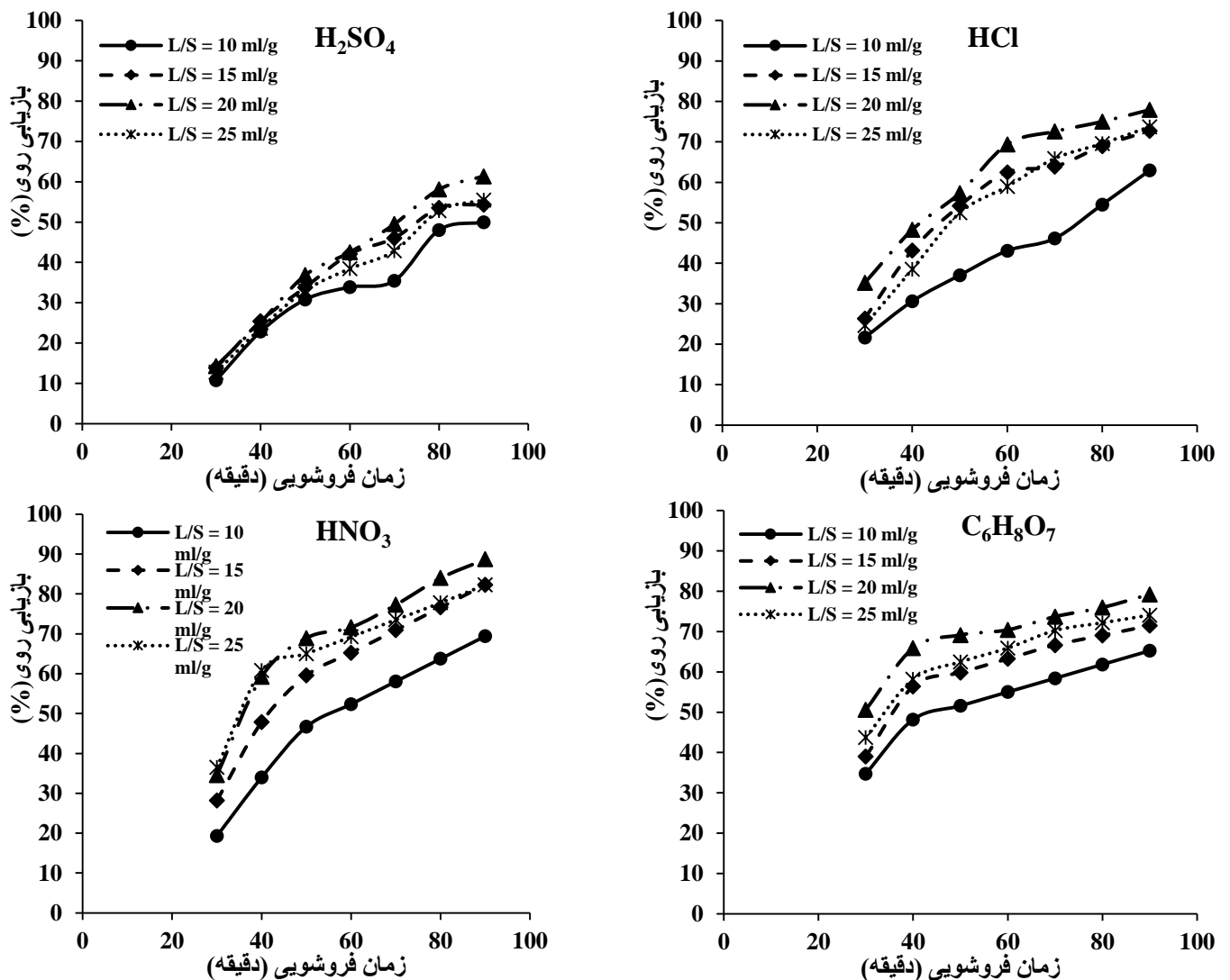


شکل ۴-۱. تاثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم و سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اسید سولفوریک کمترین توانایی را در انحلال روی دارد و بعد از ۹۰ دقیقه فروشویی حداکثر ۶۱/۳۷ درصد روی با غلظت اسید سولفوریک ۳۰ درصد استخراج می‌شود. این نتیجه با مطالعه‌ی عبدال‌آل و همکاران (۲۰۰۰) مطابقت بسیار خوبی دارد. شکل ۴-۱ نشان می‌دهد که سریع‌ترین انحلال مربوط به اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار است، به طوری که در ۳۰ دقیقه اول فروشویی، ۵۰/۶۲ درصد روی حل می‌شود و در مدت ۹۰ دقیقه به تدریج بازیابی روی به ۷۹/۲۵ درصد می‌رسد. درحالی‌که کندترین انحلال مربوط به اسید سولفوریک است که برای دستیابی به بازیابی بالا نیاز به زمان فروشویی بیشتری دارد. همچنین نمودار نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسیدها میزان انحلال روی افزایش می‌یابد که این رفتار احتمالاً مربوط به یون‌های  $H^+$  است که با یون‌های کربناته محلول حاصل از کانی اسمیت‌زونیت واکنش و سرعت انحلال را افزایش می‌دهد. مقایسه بین اسیدها نشان می‌دهد که بالاترین عملکرد انحلال روی به ترتیب مربوط به اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد و اسید سولفوریک ۳۰ درصد است. در اسید نیتریک به دلیل داشتن فعال‌کننده قوی  $NO_3^-$  میزان بازیابی روی افزایش یافته است (Shawabkeh, 2010).

#### ۴-۲-۲- تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S)

اثر نسبت فاز مایع به جامد در ۴ نسبت فازی ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی لیتر بر گرم در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و غلظت اسیدی ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد به ترتیب برای اسید نیتریک، اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک و ۰/۷۵ مولار برای اسید سیتریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۲-۴ آورده شده اند.



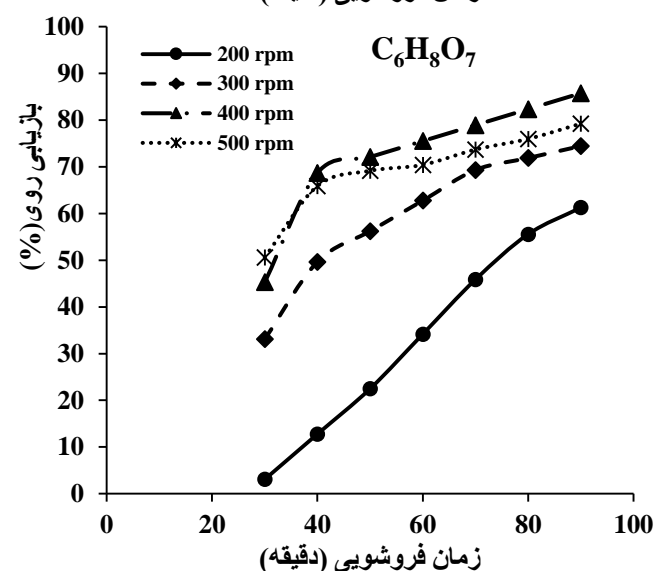
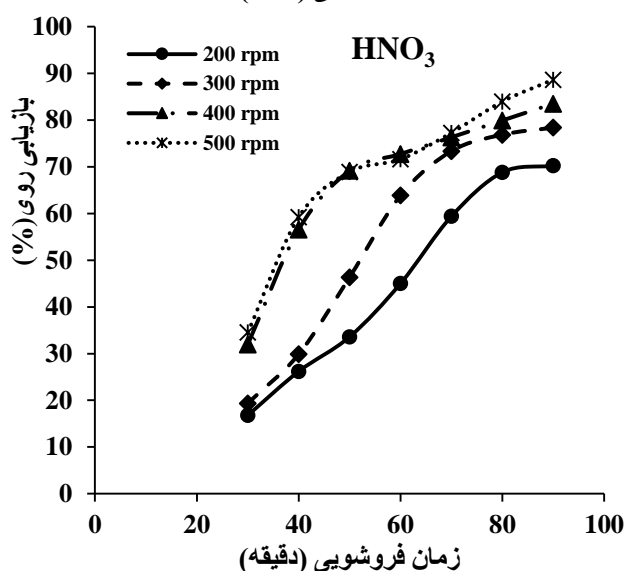
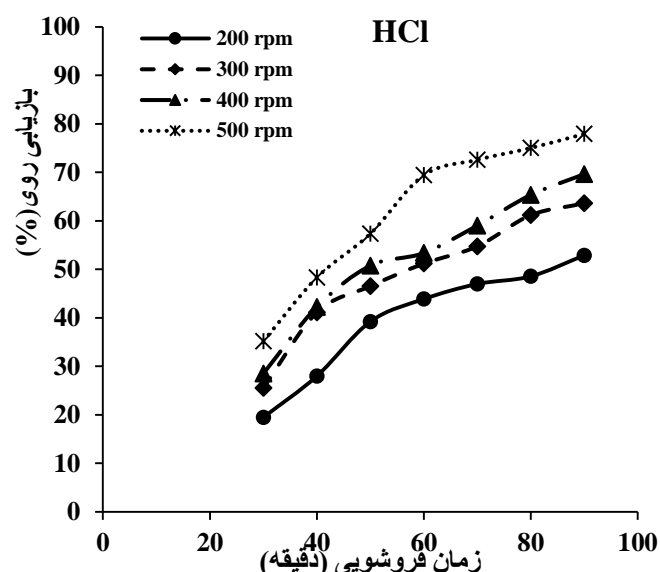
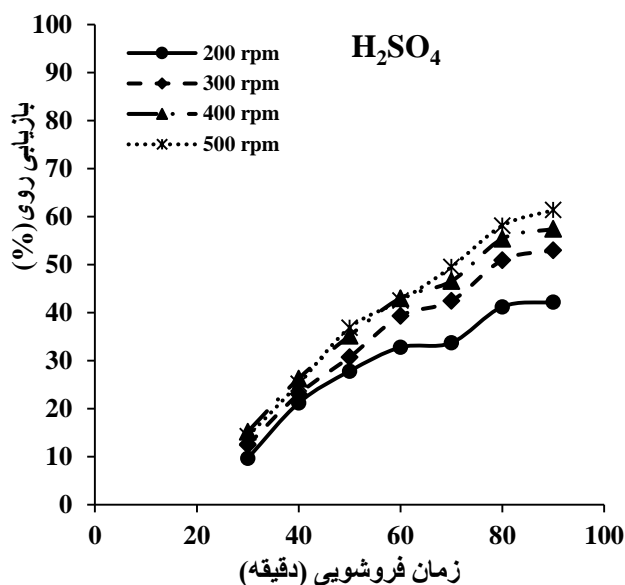
شکل ۲-۴. تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بر انحلال اسیدی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید سولفوریک=۳۰٪، اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار و سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه.

نتایج نشان می دهد که نسبت مایع به جامد اثر قابل ملاحظه ای بر انحلال روی به ویژه برای اسید نیتریک و هیدروکلریک دارد. همان طور که از شکل مشاهده می شود با افزایش نسبت مایع به

جامد، انحلال روی تا یک میزان معینی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کاهش پیدا می‌کند. دلیل این تاثیرها مقاومت یونی و ویسکوزیته محلول است. با افزایش نسبت مایع به جامد دانسیته سوسپانسیون و نیز ویسکوزیته کل سیستم کاهش می‌یابد در نتیجه مقاومت انتقال جرم در سطح ذره کاهش می‌یابد اما با افزایش نسبت مایع به جامد از ۲۰ به ۲۵ میلی‌لیتر بر گرم میزان مایع محلول و همچنین رقت محلول افزایش می‌یابد که مقدار کانه حل شده در هر واحد مایع افزایش یافته ولی بازیابی کاهش می‌یابد. در عمل، افزایش خیلی زیاد چگالی پالپ مشکلاتی برای عملیات اختلاط، پمپ و فیلتراسیون دوغاب ایجاد خواهد کرد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ماکزیمم بازیابی روی در نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم به‌دست می‌آید.

#### ۴-۲-۳- تاثیر سرعت همزدن

تاثیر دور همزن بر میزان استخراج روی موجود در کانه اکسیدی کم‌عیار در چهار سرعت ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت‌های اسیدی ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد به ترتیب برای اسید نیتریک، هیدروکلریک و سولفوریک و نیز غلظت ۰/۷۵ مولار برای اسید سیتریک با نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم در مدت زمان فروشویی ۹۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴-۳ دیده می‌شود دور همزنی بر میزان استخراج تاثیر زیادی دارد و ماکزیمم بازیابی روی برای اسیدهای معدنی در دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای اسید سیتریک در ۴۰۰ دور بر دقیقه به‌دست می‌آید. تحت این شرایط ماکزیمم انحلال روی برای اسیدهای مختلف ۸۸/۶۸، ۸۵/۷۷، ۷۷/۹۲ و ۶۱/۳۷ درصد به ترتیب برای اسید نیتریک، سیتریک، هیدروکلریک و سولفوریک به‌دست آمد.



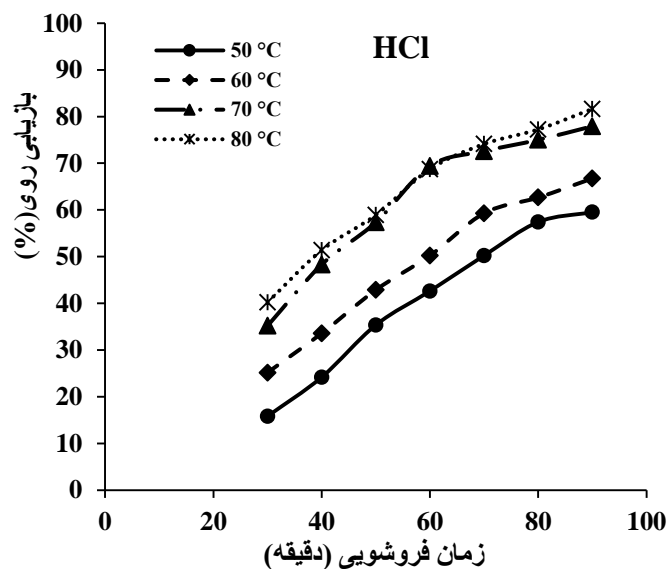
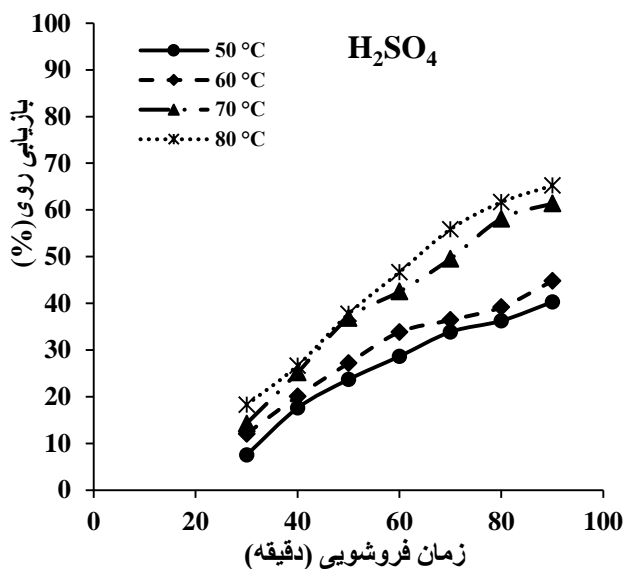
شکل ۳-۴. تاثیر سرعت همزنی بر انحلال اسیدی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید سولفوریک=۳۰٪، اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم.

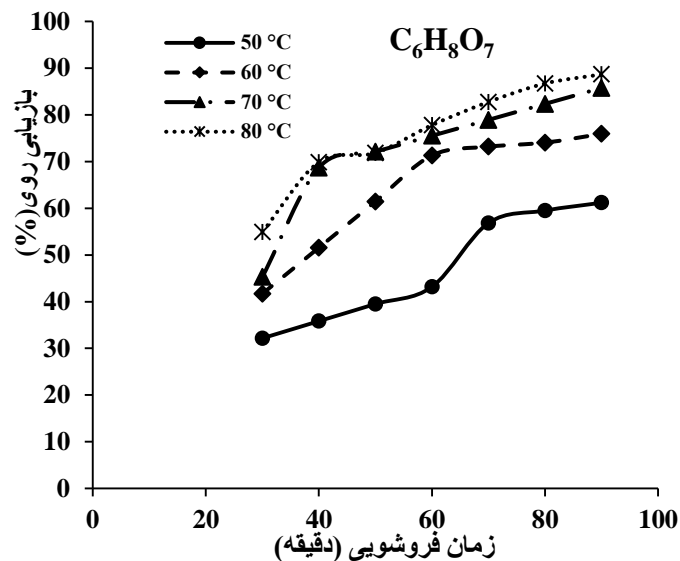
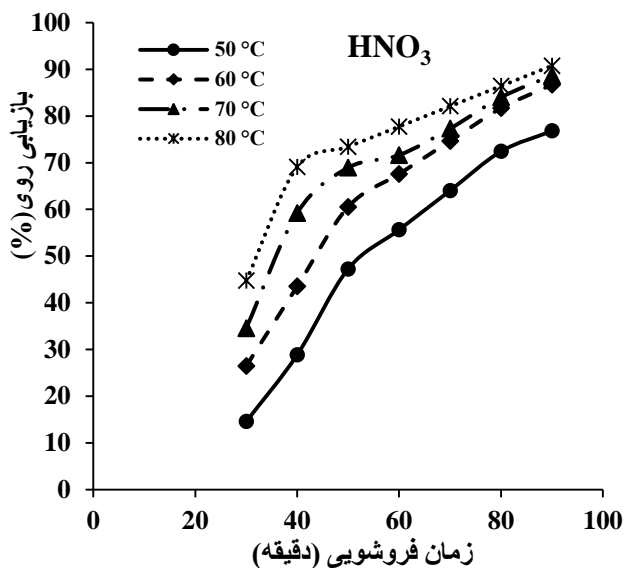
افزایش انحلال روی با افزایش سرعت همزنی به این دلیل است که با افزایش در سرعت اختلاط، مقاومت لایه مرزی برای انتقال جرم کاهش یافته و در نتیجه نفوذ اسید از حجم محلول به داخل ذرات جامد افزایش می یابد و در نتیجه نرخ انحلال روی از کانه اکسیدی افزایش می یابد (Shawabkeh, 2010). افزایش سرعت همزنی بیشتر از حد معین حرکت نسبی میان ذرات و محلول لیچ افزایش می یابد ولی امکان تماس بین ذرات و عامل لیچ کمتر می شود و منجر به کاهش بازیابی

می‌شود. با افزایش سرعت همزدن ۴۰۰ دور بر دقیقه به ۵۰۰ دور بر دقیقه در اسید سیتریک به دلیل کاهش اثر مکانوشیمیایی همزن مغناطیسی بازیابی نیز کاهش می‌یابد.

#### ۴-۲-۴- تاثیر دما

برای مشخص کردن میزان تاثیرگذاری دما، آزمایش‌های فروشویی در ۴ دمای ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت در این مرحله عبارتند از غلظت اسید سولفوریک ۳۰ درصد، غلظت اسید نیتریک ۲۰ درصد، غلظت اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد و غلظت اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه برای اسیدهای معدنی و ۴۰۰ دور بر دقیقه برای اسید سیتریک و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم. نتایج بررسی تاثیر دما در شکل ۴-۴ آورده شده است.





شکل ۴-۴. تاثیر دما بر انحلال اسیدی روی. شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک=۳۰٪، اسید نیتریک ۲۰ درصد، اسید هیدروکلریک ۲۵ درصد، اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم و سرعت اختلاط اسیدهای معدنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و اسید سیتریک ۴۰۰ دور بر دقیقه.

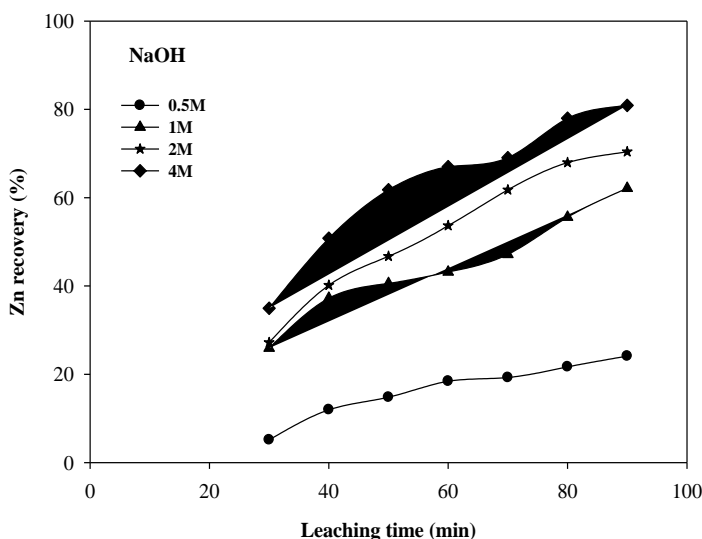
همان طور که مشاهده می شود دمای فروشویی نقش بسیار مهمی بر انحلال روی به ویژه هنگامی که اسید سیتریک به عنوان عامل فروشویی استفاده شده، دارد. نتایج نشان می دهد هنگامی که اسید سیتریک به عنوان عامل فروشویی استفاده می شود بعد از ۹۰ دقیقه انحلال، بازیابی روی از ۶۱/۱۹ درصد در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به ۸۸/۶۸ درصد در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد می رسد. درحالی که برای اسیدهای معدنی به ترتیب هنگامی که اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک به عنوان عامل فروشویی استفاده می شوند، بازیابی روی از ۴۰/۲۷ درصد در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به ۶۵/۲۱ درصد در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، ۵۹/۵۲ درصد در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به ۸۱/۶۲ درصد در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و ۷۹/۷۹ درصد در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به ۹۰/۷۶ درصد در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد.

با توجه به گزارش های راتو و همکاران (۲۰۱۵) و ژانگ و همکاران (۲۰۱۵) افزایش نرخ فروشویی روی با افزایش دما را می توان به این واقعیت نسبت داد که با افزایش دمای واکنش، انرژی موجود برای برخورد های اتمی و مولکولی افزایش می یابد و در نتیجه انتقال جرم، ثابت واکنش و ضریب نفوذ همه با توسعه دما بهبود می یابند.

### ۳-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی قلیایی

#### ۱-۳-۴- تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم

تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم در بازه ۰/۵-۴ مولار در ۷۰ °C با سرعت همزدن ۵۰۰ rpm برای نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم بر بازایی روی در شکل ۴-۵ ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم از ۰/۵ مولار به ۴ مولار، بازایی روی از ۲۴/۱۲ درصد به ۸۰/۹۲ درصد افزایش می‌یابد. در واقع این امر به آن دلیل است هنگامی که غلظت هیدروکسید سدیم به ۴ مولار می‌رسد، مطابق واکنش (۴-۱) یون‌های هیدروکسید (OH<sup>-</sup>) به علت تشکیل Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> محلول به اندازه کافی بوده و در نتیجه انحلال روی می‌تواند تا ۸۰/۹۲ درصد افزایش یابد.

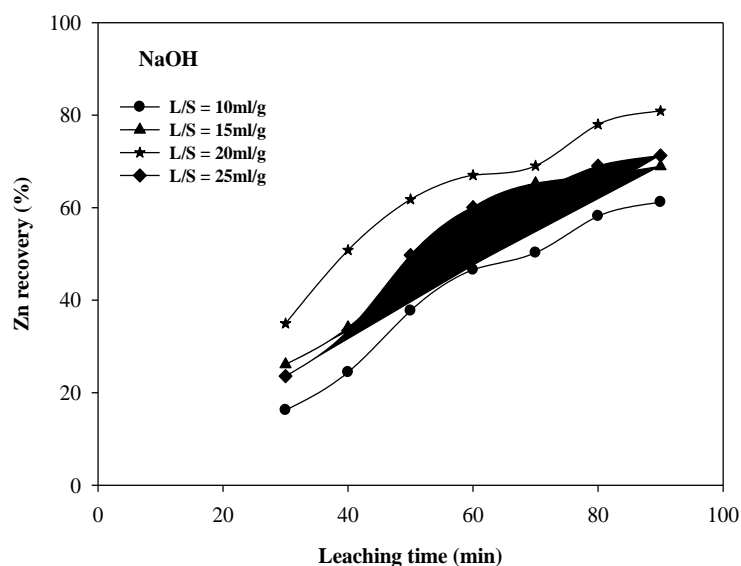


شکل ۴-۵. تاثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه.

#### ۲-۳-۴- تاثیر نسبت مایع به جامد

نسبت فاز مایع به جامد فاکتور مهمی برای افزایش امکان تماس یون‌های هیدروکسید با اکسید روی است. در شرایط ۴ مولار هیدروکسید سدیم، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۵۰۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان فروشویی ۹۰ دقیقه، نسبت مایع به جامد ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌لیتر بر گرم

مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴-۶ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش نسبت مایع به جامد به ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم، بازیابی روی به بیشترین مقدار خود می‌رسد، در حالی که با افزایش بیشتر از ۲۰ یعنی، ۲۵ بازیابی روی کاهش می‌یابد. همچنین، در غلظت ۴ مولار و در نسبت‌های مایع به جامد کمتر (۱۰ میلی‌لیتر بر گرم) میزان بازیابی روی نسبت به بخش قبلی (شکل ۴-۵) تاثیر مثبتی داشته که از حدود ۲۴ به ۶۱٪ افزایش یافته است. در اینجا تاثیر غلظت بیشتر، بر نسبت مایع به جامد کمتر غالب بوده و حاکی از آن است که در چگالی پالپ کمتر، غلظت هیدروکسید سدیم بیشتر روی را به داخل محلول حل کرده است. به عبارت دیگر، هیدروکسید سدیم بیشتر و نسبت مایع به جامد کمتر مقدار سطح تماس و فروشویی بیشتری را به همراه خواهد داشت. این نتایج مطابقت بسیار خوبی با نتایج حاصل از مطالعه چن و همکاران (۲۰۰۹) دارد.



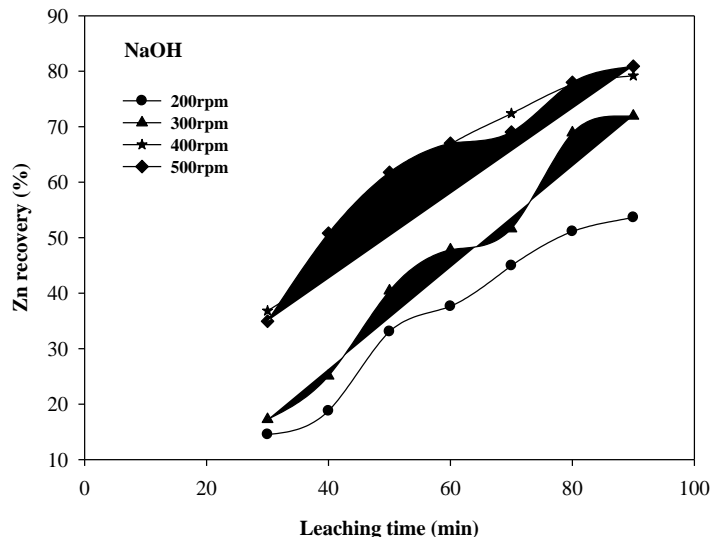
شکل ۴-۶. تاثیر نسبت مایع به جامد بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت هیدروکسید سدیم ۴ مولار، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه.

#### ۴-۳-۳- تاثیر سرعت هم‌زدن

در این بخش تاثیر سرعت هم‌زدن (۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه) بر بازیابی روی از کانه اکسیدی کم‌عیار در ۷۰ درجه سانتی‌گراد در محلول فروشسته حاوی هیدروکسید سدیم ۴ مولار



با نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم در مدت زمان فرسویی ۹۰ دقیقه بررسی شد، که نتایج آن در شکل ۴-۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۴-۷. تاثیر سرعت هم‌زنی بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت هیدروکسید سدیم ۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سرعت هم‌زدن، بازیابی روی از ۵۳/۶۵ به ۸۰/۹۲ درصد

افزایش می‌یابد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، سرعت هم‌زنی بهینه برای تماس ذرات کانه با محلول هیدروکسید سدیم و متعاقباً بیشترین انحلال روی ۴۰۰ دور بر دقیقه است.

#### ۴-۳-۴- تاثیر دما

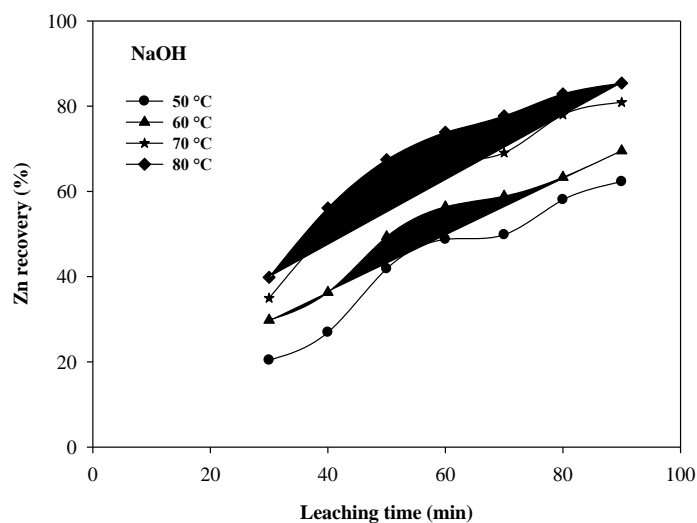
تاثیر دما بر بازیابی روی را در محدوده‌ی ۵۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت هیدروکسید سدیم

۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم و سرعت اختلاط ۴۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان

فرسویی ۹۰ دقیقه شکل ۴-۸ ارائه می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴-۸ دیده می‌شود، دما تاثیر مثبتی

بر بازیابی روی می‌گذارد به طوری که افزایش ۳۰ درجه سانتی‌گراد دما، (از ۵۰ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد)

بازیابی را از ۶۰/۳۲ به ۸۵/۵۲٪ افزایش می‌دهد.



شکل ۴-۸. تاثیر دما بر انحلال قلیایی روی تحت شرایط عملیاتی: غلظت هیدروکسید سدیم ۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی لیتر بر گرم و سرعت هم زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه.

#### ۴-۴- بررسی سینتیک فرآیند فروشویی

برای بیان سینتیک<sup>۱</sup> فروشویی روی از معادلات واکنش های غیرهمگن سیال-جامد استفاده می شود. نظر به این که از میان مدل های ارائه شده برای واکنش های سیال-جامد مدل هسته انقباضی (هسته کوچک شونده)<sup>۲</sup> در بیشتر موارد نشان دهنده وضعیت حقیقی فرآیند فروشویی است. این مدل بر داده های آزمایشگاهی برازش شد. در این مدل، لایه نازکی از سیال (محلول عامل فروشویی)، واکنشگر جامد (ذرات کانه) را که به شکل کره و غیرمتخلخل فرض می شود، احاطه می کند و انتقال جرم بین جامد و سطح عمده ای از فیلم سیال<sup>۳</sup> صورت می گیرد. در واقع فرض بر این است که واکنش ابتدا از پوسته خارجی ذرات جامد آغاز می شود و سپس به سمت داخل جسم (ذره) جامد حرکت می کند و ضمن واکنش، لایه تولیدی<sup>۴</sup> در اطراف هسته غیرواکنشی<sup>۵</sup>، تشکیل می شود. بنابراین با پیشرفت واکنش، در هر لحظه یک هسته مرکزی تشکیل شده از مواد ترکیب نشده (غیر واکنشی) در ذره (جسم) جامد وجود خواهد داشت، که با افزایش ضخامت لایه تولیدی، کوچک می شود

<sup>1</sup> Kinetics

<sup>2</sup> Shrinking core model

<sup>3</sup> Fluid film

<sup>4</sup> Product layer

<sup>5</sup> Unreacted core

(Koleini et al., 2011؛ Levenspiel, 1999). براساس مدل هسته انقباضی، فرآیند انحلال می‌تواند مطابق معادله (۲-۴) توصیف شود.



در معادله فوق،  $A$ ،  $B$  و  $b$  به ترتیب معرف سیال، ذرات جامد و ضریب استوکیومتری هستند. برحسب این مدل، سه مقاومت عمده در برابر نفوذ عامل فروشویی (اسید یا باز) وجود دارد:

(۱) انتقال (نفوذ) واکنش‌دهنده از طریق محلول (عامل فروشویی) به سطح جامد (ذرات کانه اکسیدی کم‌عیار).

(۲) واکنش سطحی بین واکنش‌دهنده (برای مثال یون‌های  $H^+$  اسید) و ذرات جامد.

(۳) تشکیل محصولات و انتقال آن به درون سیال. در تمامی مراحل ذکر شده، مرحله‌ای که بیشترین مقاومت را در برابر واکنش از خود نشان می‌دهد، کنترل‌کننده سرعت واکنش است (Ekmekyapar et al., 2012). سینتیک انحلال روی می‌تواند به فرم‌های زیر بیان شود (Espiri et al., 2006؛ Levenspiel, 1999).

اگر نفوذ فیلم (لایه نازک) مایع کنترل‌کننده نرخ فروشویی (مورد استفاده برای ذرات کوچک در حال حرکت) باشد:

$$1 - (1 - x)^{2/3} = kt \quad (3-4)$$

اگر نفوذ سیال از لایه تولیدی، کنترل‌کننده واکنش فروشویی باشد:

$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt \quad (4-4)$$

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

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt \quad (5-4)$$

در معادله‌های (۳-۴) تا (۵-۴)،  $x$  و  $k$  و  $t$ ، به ترتیب نمایانگر جزء واکنش داده با عامل فروشویی در زمان معین، ثابت سرعت واکنش ( $\text{min}^{-1}$ ) و زمان ( $\text{min}$ ) هستند.

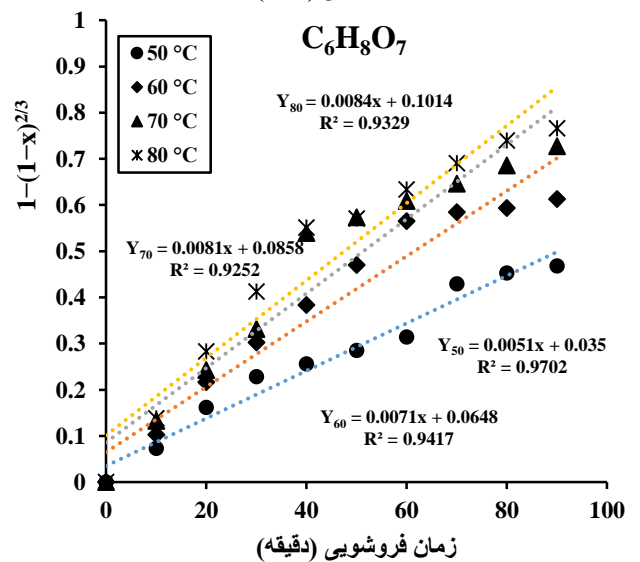
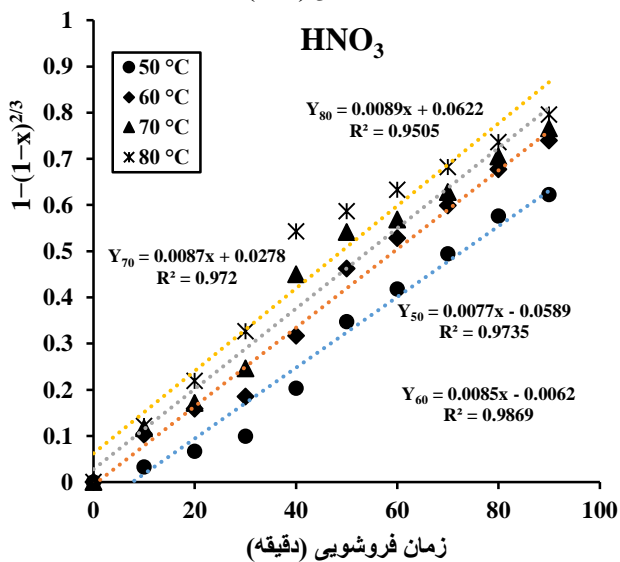
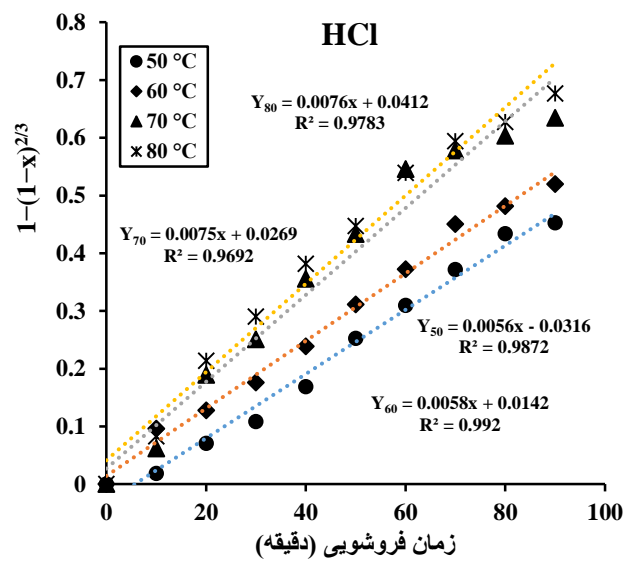
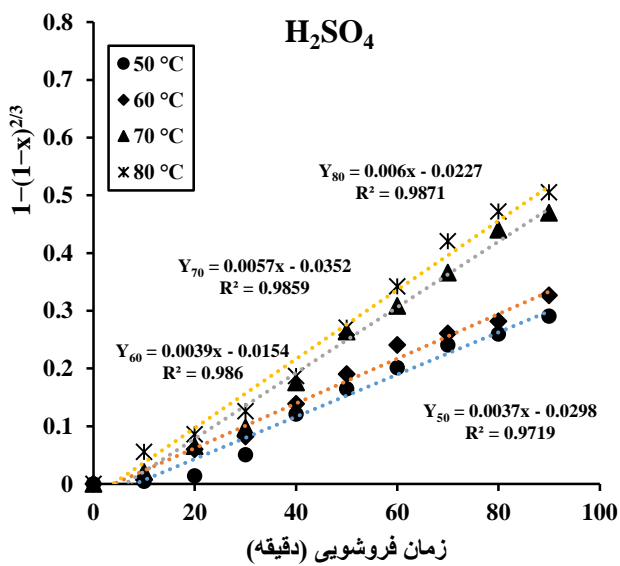
اگر نمودار برحسب مقادیر محاسبه شده در سمت چپ مدل (یعنی معادلات (۳-۴) تا (۵-۴))

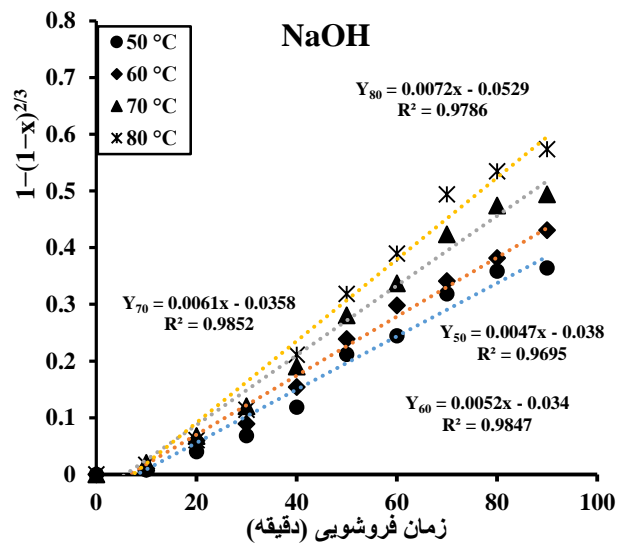
برحسب زمان رسم شود و بر داده‌ها معادله خطی برازش شود، آن مدلی که بیشترین ضریب همبستگی

را داشته باشد، نشان‌دهنده‌ی این است که آن مدل کنترل‌کننده‌ی واکنش است. همچنین شیب خط

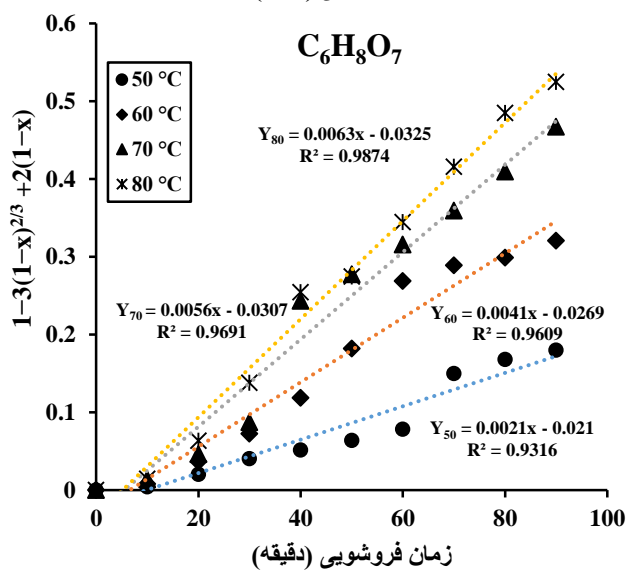
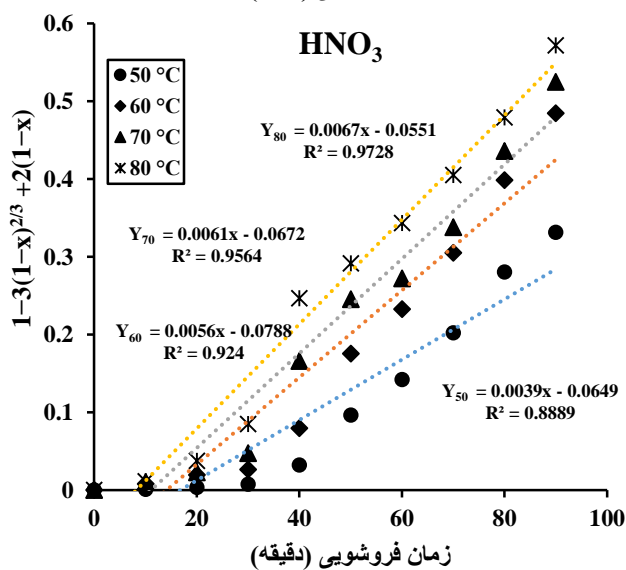
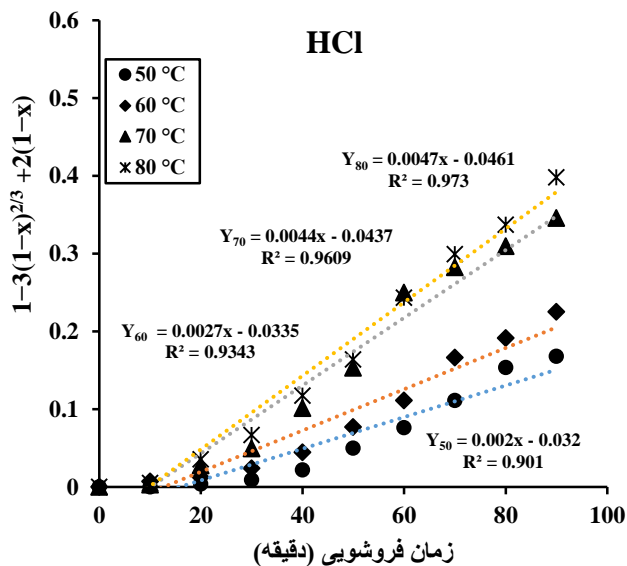
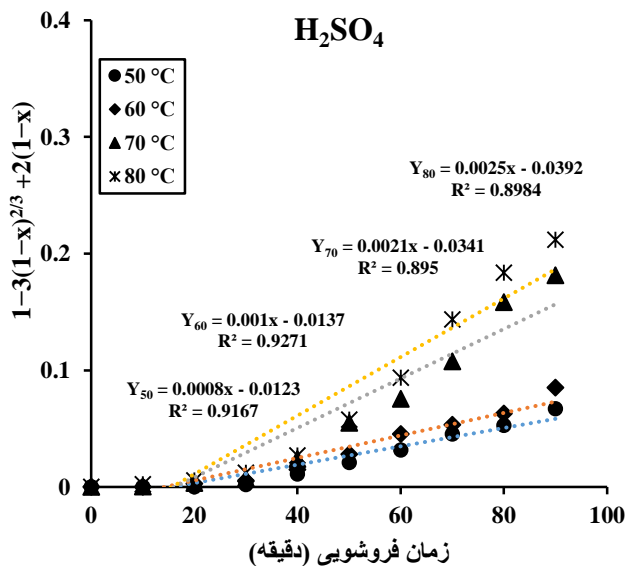
بیانگر میزان سرعت واکنش است (ثابت سینتیک). نتایج حاصل از برازش مدل‌ها بر داده‌های

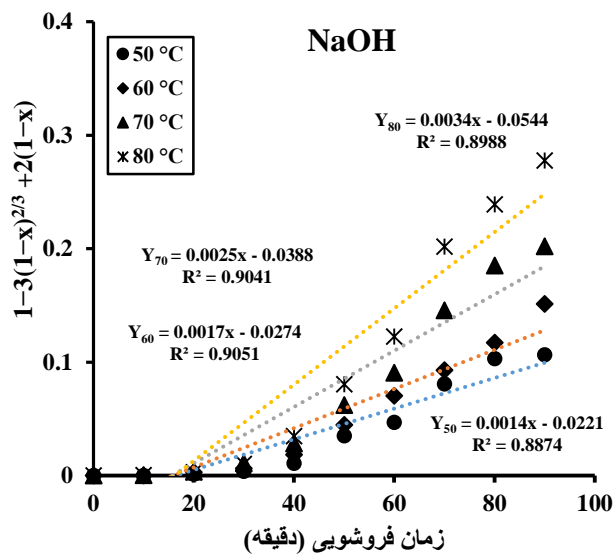
آزمایشگاهی، در شکل‌های ۹-۴ تا ۱۱-۴ ارائه شده‌اند.



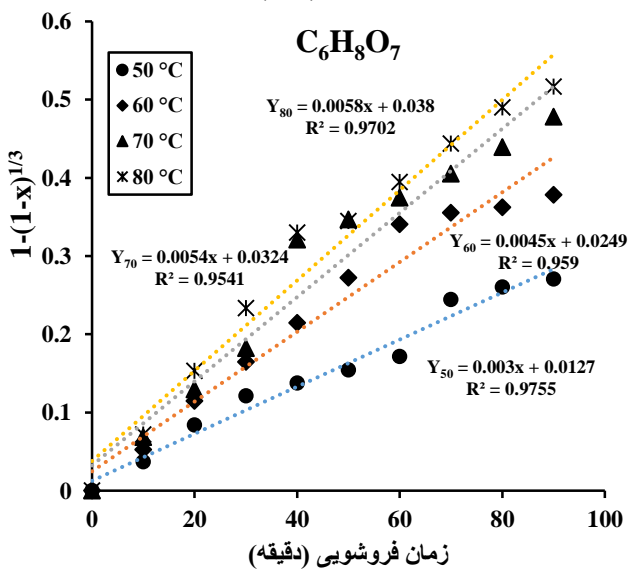
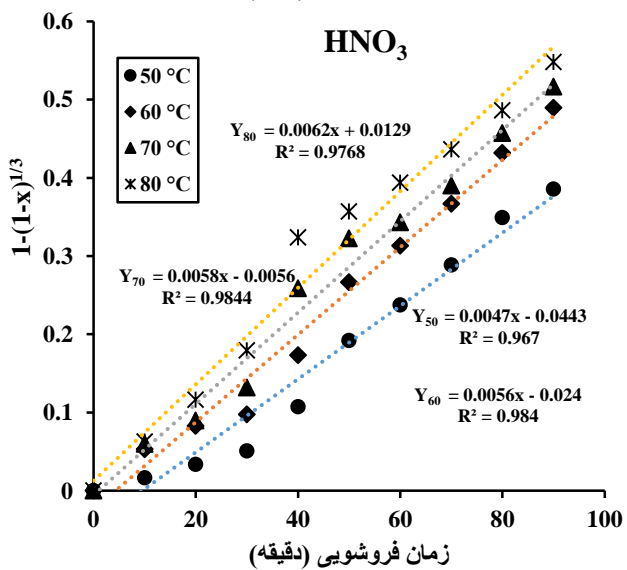
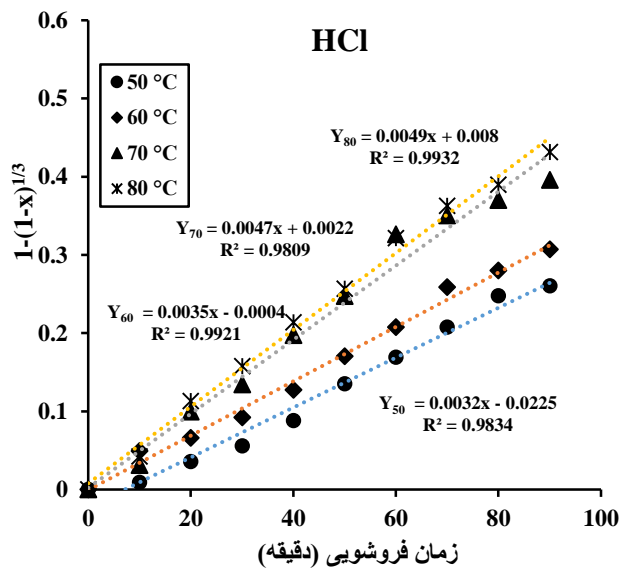
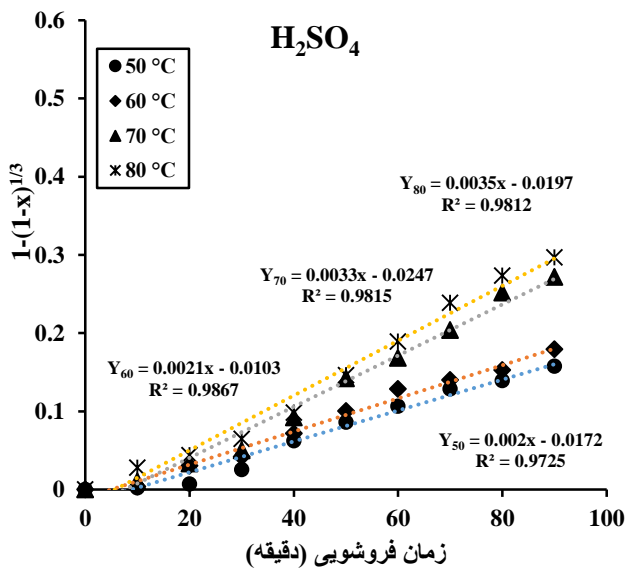


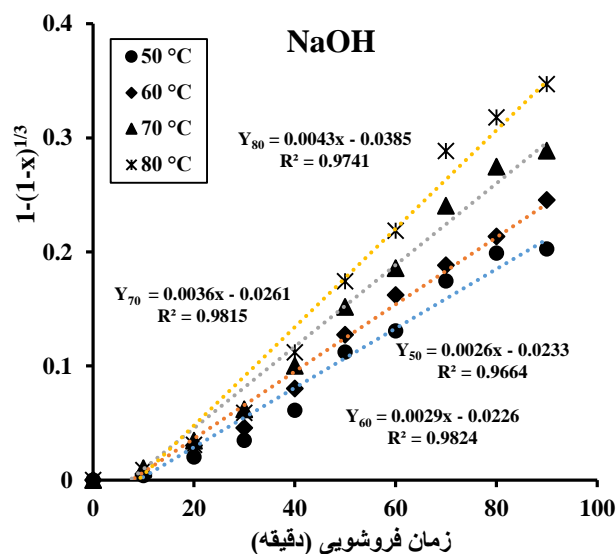
شکل ۴-۹. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم مایع بر داده‌های آزمایشگاهی





شکل ۴-۱۰. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی بر داده‌های آزمایشگاهی





شکل ۴-۱۱. نمودار حاصل از برازش مدل واکنش سطحی بر داده‌های آزمایشگاهی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، بالاترین مقادیر ضریب همبستگی مربوط به مدل نفوذ فیلم سیال و مدل واکنش شیمیایی سطح است. از طرفی مشاهده می‌شود که مقادیر ضریب همبستگی بین این دو مدل به هم بسیار نزدیک بوده و تشخیص مدل تعیین‌کننده نرخ فروشویی مشکل است که این به علت اختلاف کم بین این دو مدل است.

به علاوه ثابت شده است که در فرآیند فروشویی نرخ انحلال به انرژی فعال‌سازی که براساس معادله آرنیوس<sup>۱</sup> محاسبه می‌شود، وابسته است (Levenspiel et al., 1999). از این رو از انرژی فعال‌سازی برای تعیین نرخ کنترل‌کننده‌ی واکنش فروشویی استفاده شد.

#### ۴-۴-۱- انرژی فعال‌سازی<sup>۲</sup>

وابستگی ثابت نرخ واکنش به دما را می‌توان توسط معادله آرنیوس (رابطه ۴-۶) محاسبه کرد:

$$K = A \times e^{\frac{-Ea}{R \times T}} \quad (۴-۶)$$

<sup>۱</sup> Arrhenius Equation

<sup>۲</sup> Activation Energy

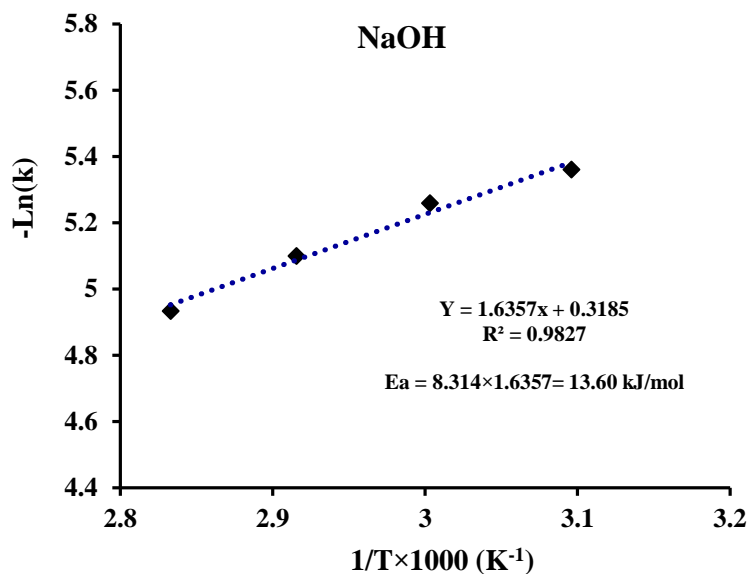
که در آن  $K$  ثابت نرخ واکنش ( $\text{min}^{-1}$ )،  $A$  عامل فرکانس ( $\text{min}^{-1}$ )،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی واکنش ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )،  $R$  ثابت جهانی گاز ( $8/314 \text{ JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین است.

براساس دو معادله نفوذ فیلم سیال و واکنش شیمیایی سطح، نمودار معادله آرنیوس به صورت  $\ln(K)$  در مقابل  $1/T$  برای هر دمای فروشویی رسم و از شیب خط برازش داده شده نمودار که برابر  $-E_a/R$  است، انرژی فعال‌سازی محاسبه شد که نتایج در جدول ۴-۱ آورده شده است. همچنین یک مثال موردی برای نحوه محاسبه انرژی فعال‌سازی براساس معادله آرنیوس در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است.

جدول ۴-۱. مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای مدل‌های هسته انقباضی در فروشویی روی از کانه اکسیدی کم‌عیار در محلول‌های فروشویی مختلف

عوامل فروشویی	مدل هسته انقباضی	انرژی فعال‌سازی ( $\text{kJ/mol}$ )
اسید سیتریک	$1 - (1-x)^{2/3}$	۱۵/۶
اسید سولفوریک		۱۷/۳۳
اسید هیدروکلریک		۱۱/۱۳
اسید نیتریک		۴/۳۸
هیدروکسید سدیم		۱۳/۹۲
اسید سیتریک	$1 - (1-x)^{1/3}$	۲۰/۶۵
اسید سولفوریک		۲۰/۱۸
اسید هیدروکلریک		۱۴/۹۳
اسید نیتریک		۸/۲۷
هیدروکسید سدیم		۱۸/۰۷
اسید سیتریک	$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$	۳۴/۴۹
اسید سولفوریک		۳۹/۴۴
اسید هیدروکلریک		۲۹/۴
اسید نیتریک		۱۶/۳۴
هیدروکسید سدیم		۳۰/۹۷





شکل ۴-۱۲. نمودار آرنیوس برای فروشویی قلیایی روی از کانه اکسید کم‌عیار براساس مدل نفوذ فیلم  $(1 - (1-x)^{2/3})$

به طور کلی انرژی فعال‌سازی برای یک مکانیزم با کنترل شیمیایی بیشتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است، درحالی‌که انرژی فعال‌سازی برای یک مکانیزم تحت کنترل نفوذ کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است (Espiri et al., 2006؛ Ekmekyapar et al., 2012) و اگر انرژی فعال‌سازی کمتر از ۲۰ کیلوژول بر مول باشد، نفوذ فیلم مایع کنترل‌کننده نرخ فروشویی است (Yoshida, 2003). از آنجا که انرژی فعال‌سازی محاسبه شده کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است، می‌توان نتیجه گرفت که یک فرآیند نفوذ و چون انرژی فعال‌سازی‌ها کمتر از ۲۰ کیلوژول بر مول هستند، نفوذ فیلم مایع کنترل‌کننده نرخ فروشویی است.

## ۴-۵- مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشوی اسید نیتریک و

### اسید سیتریک

#### ۴-۵-۱- روش سطح پاسخ (RSM)<sup>۱</sup>

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

روش سطح پاسخ از مهم ترین و کارآمدترین روش های طراحی آزمایش ها است، که می تواند برای توسعه، بهبود، مدل سازی و بهینه سازی فرآیندها و ارزیابی اهمیت نسبی برخی عوامل حتی در حضور برهم کنش های پیچیده استفاده شود (Montgomery, 2005؛ Myers and Montgomery, 2002؛ Zivorad, 2004؛ Kwak, 2005؛ Hinkelman and Kempthorne, 2005؛ Kincl et al., 2005؛ Azizi and Aslan and Ünal, 2009؛ Simate et al., 2009؛ Baş and Boyaci, 2007؛ Ghaedrahmati, 2015).

روش سطح پاسخ مجموعه ای از تکنیک های ریاضی و آماری است که در بهینه سازی فرآیندهایی به کار می رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تاثیر قرار می گیرد. شمای گرافیکی مدل ریاضی حاکم دلیل تعریف واژه روش سطح پاسخ شده است. در کاربرد این روش، توسعه یک مدل تخمینی برای سطح پاسخ ضروری است. مدل براساس داده های مشاهده شده از فرآیند یا سیستم بوده و یک مدل تجربی است (Montgomery, 2005؛ Myers and Montgomery, 2002). با توجه به کارهای گوناراج و موروگان (Gunaraj and Murugan, 1999)، روش سطح پاسخ به طور معمول شامل مراحل زیر است:

<sup>۱</sup> Response Surface Methodology

(۱) طراحی یک سری آزمایش‌ها برای اندازه‌گیری کافی و قابل اعتماد از پاسخ.

(۲) توسعه یک مدل ریاضی سطح پاسخ مرتبه دوم با بهترین تناسب.

(۳) تعیین مجموعه‌ای بهینه از پارامترهای آزمایشگاهی که حداکثر یا حداقل مقدار پاسخ را تولید می‌کند.

(۴) ارائه تاثیرهای مستقیم و متقابل پارامترهای فرآیند از طریق نمودارهای دو و سه بعدی.

اگر تمام متغیرها قابل اندازه‌گیری فرض شود، سطح پاسخ می‌تواند به صورت معادله زیر بیان شود:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \pm \varepsilon \quad (7-4)$$

که در آن  $Y$  پاسخ سیستم،  $f$  تابع پاسخ،  $\varepsilon$  خطای آزمایشگاهی و  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  پارامترهای مستقل هستند.

دو مدل بسیار مهم عموماً در مدل‌سازی به کمک روش سطح پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرند

که عبارتند از:

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

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

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_i x_i + \varepsilon \quad (8-4)$$

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

مدل مرتبه دوم:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (9-4)$$

که در آن  $k, \beta_0, \beta_i, x_i$  و  $\beta_{ii}, \beta_{ij}$  و  $\varepsilon$  به ترتیب نشان‌دهنده تعداد متغیرها، یک حالت ثابت، ضرایب

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

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

با کمک روش آماری سطح پاسخ، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون‌ها و اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند. مجموعه‌ای از روش‌های آماری مفید برای ساخت انواع مدل‌های تجربی مورد نیاز در روش سطح پاسخ به کار رفته است که مرسوم و پرکاربردترین آن‌ها طرح چرخشی مرکب مرکزی (CCRD)<sup>۱</sup> است. از این رو، در این تحقیق CCRD برای مدل، بهینه کردن و ارزیابی تاثیرها و برهم‌کنش‌های پارامترهای عملیاتی در فرآیند فروشویی روی و سرب استفاده شد.

طرح چرخشی مرکب مرکزی (CCRD) متشکل از ۳ بخش است: (۱) طرح فاکتوریل کامل یا جزئی<sup>۲</sup>؛ (۲) طرح محوری که در آن نقاط آزمایشگاهی در یک فاصله  $\alpha$  از مرکز قرار می‌گیرند و (۳) نقاط مرکزی. طرح‌های مرکب مرکزی چرخشی ویژگی‌های زیر را ارائه می‌دهد: (۱) نیاز به تعدادی آزمایش بر طبق  $N = 2^{(k-q)} + 2 \times k + n_c$ ، که در آن  $k$  تعداد عوامل است،  $q$  کسری از تعداد عوامل است (که در آن  $q = 0$  برای طراحی فاکتوریل کامل است) و  $n_c$  تعداد تکرار نقطه مرکزی است، (۲) مقادیر  $\alpha$  به تعداد عوامل بستگی دارد و می‌تواند بر طبق  $\alpha = (2^{(k-q)})^{1/4}$  محاسبه شود و (۳) تمام عوامل در ۵ سطح مطالعه می‌شود.

#### ۴-۵-۲- بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی روی با استفاده از اسید سیتریک

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

به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی روی در محلول اسید سیتریک، پس از شناسایی فاکتورهای موثر و دامنه تغییرات فاکتورها، ۵ فاکتور موثر و مهم (غلظت اسید، دما، سرعت همزدن، نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی) که قابل کنترل و به طور کمی قابل تغییر بودند، انتخاب شدند. سپس طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ (طرح مرکب مرکزی چرخشی) انجام گرفت. براساس CCRD ( $N = 2^{(5-1)} + 2 \times 5 + 6$ )، ۳۲ آزمایش شامل طرح فاکتوریل

<sup>1</sup> Central Composite Rotatable Design

<sup>2</sup> Full or fractional factorial

جزئی دو سطحی ( $2^{5-1}$ ) به صورت تصادفی با شش نقطه مرکز و ۱۰ آزمایش محوری طراحی شد که عوامل موثر به همراه مقادیر آزمایشی آنها در جدول ۴-۲ آورده شده‌اند.

جدول ۴-۲. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCRD در فروشویی اسید سیتریک

فاکتورها	علامت	سطح پایین (محوری (-۲))	سطح پایین (فاکتوریل (-۱))	سطح (مرکزی (۰))	سطح بالای (فاکتوریل (+۱))	سطح بالای (محوری (+۲))
غلظت اسید (mol/L)	A	۰/۲۵	۰/۵	۰/۷۵	۱	۱/۲۵
دما (°C)	B	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰
سرعت همزدن (rpm)	C	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
نسبت مایع/ جامد (mL/g)	D	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰
زمان فروشویی (min)	E	۴۵	۶۰	۷۵	۹۰	۱۰۵

همچنین ماتریس طرح آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح مختلف پارامترهای مورد نظر

(۳۲ آزمایش) و مقادیر محاسبه شده متغیر پاسخ هر آزمایش (بازیابی روی و سرب) در جدول ۴-۳ آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است.

جدول ۴-۳. ماتریس CCRD و مقادیر آزمایشگاهی (واقعی) و پیش‌بینی شده بازیابی روی و سرب در فروشویی با استفاده از اسید سیتریک

شماره آزمایش	فاکتورها					بازیابی روی (%)		بازیابی سرب (%)	
	A	B	C	D	E	واقعی	پیش‌بینی شده	واقعی	پیش‌بینی شده
۱	۱	۶۰	۳۰۰	۱۵	۶۰	۵۶/۴۵	۵۶/۰۰	۵۳/۱۲	۴۹/۵۳
۲	۰/۲۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۷۵	۴۸/۵۶	۵۰/۲۱	۴۸/۵۷	۴۷/۰۴
۳	۰/۵	۸۰	۵۰۰	۲۵	۶۰	۴۰/۹۹	۴۱/۵۱	۵۶/۵۳	۵۵/۴۷
۴	۰/۷۵	۷۰	۶۰۰	۲۰	۷۵	۴۴/۳۶	۴۳/۱۸	۶۶/۴۳	۶۳/۵۲
۵	۱/۲۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۷۵	۷۹/۴۳	۷۷/۸۷	۵۹/۲۹	۶۰/۷۲
۶	۰/۵	۶۰	۳۰۰	۲۵	۶۰	۳۳/۰۸	۳۱/۷۷	۵۰/۸۹	۵۴/۵۴
۷	۰/۵	۶۰	۳۰۰	۱۵	۹۰	۷۴/۸۵	۷۳/۶۴	۴۹/۷۴	۴۷/۲۵
۸	۰/۵	۶۰	۵۰۰	۲۵	۹۰	۳۸/۲۴	۳۸/۲۲	۵۵/۵۴	۵۸/۹۹
۹	۰/۷۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۱۰۵	۹۲/۶۶	۹۰/۸۹	۶۶/۴۷	۶۷/۶۰
۱۰	۰/۵	۸۰	۵۰۰	۱۵	۹۰	۶۶/۴۰	۶۵/۹۲	۵۸/۱۹	۵۹/۲۱
۱۱	۰/۷۵	۷۰	۴۰۰	۱۰	۷۵	۶۳/۶۰	۶۵/۱۳	۳۳/۰۶	۳۳/۹۹

۵۷/۶۴	۵۴/۸۷	۷۰/۵۶	۷۰/۲۸	۶۰	۱۵	۵۰۰	۸۰	۱	۱۲
۵۴/۶۲	۵۸/۰۴	۷۰/۴۱	۷۱/۰۳	۴۵	۲۰	۴۰۰	۷۰	۰/۷۵	۱۳
۶۹/۰۹	۷۰/۷۵	۸۷/۹۰	۸۹/۲۰	۷۵	۲۰	۴۰۰	۹۰	۰/۷۵	۱۴
۵۸/۹۹	۵۸/۳۴	۸۸/۹۹	۸۹/۱۴	۹۰	۱۵	۳۰۰	۸۰	۱	۱۵
۷۷/۹۱	۷۸/۵۷	۸۹/۲۱	۸۷/۳۵	۹۰	۲۵	۵۰۰	۸۰	۱	۱۶
۵۲/۷۱	۵۴/۱۱	۴۵/۳۵	۴۴/۹۰	۹۰	۱۵	۵۰۰	۶۰	۱	۱۷
۴۱/۳۰	۳۹/۱۶	۴۸/۱۹	۴۸/۶۸	۶۰	۱۵	۵۰۰	۶۰	۰/۵	۱۸
۶۳/۷۰	۶۱/۶۵	۵۸/۸۵	۵۷/۹۹	۶۰	۲۵	۳۰۰	۸۰	۱	۱۹
۶۸/۴۵	۶۶/۵۹	۷۵/۰۸	۷۴/۸۳	۶۰	۲۵	۵۰۰	۶۰	۱	۲۰
۷۲/۴۵	۷۲/۹۳	۶۸/۳۶	۶۷/۷۷	۹۰	۲۵	۳۰۰	۸۰	۰/۵	۲۱
۵۸/۷۷	۵۸/۸۳	۵۲/۳۹	۵۲/۳۷	۹۰	۲۵	۳۰۰	۶۰	۱	۲۲
۵۸/۹۷	۶۲/۲۰	۵۲/۳۲	۵۳/۷۶	۷۵	۳۰	۴۰۰	۷۰	۰/۷۵	۲۳
۵۷/۸۴	۵۷/۲۲	۴۶/۷۲	۴۵/۴۵	۷۵	۲۰	۲۰۰	۷۰	۰/۷۵	۲۴
۴۳/۷۳	۴۲/۴۱	۵۸/۰۷	۵۹/۰۶	۶۰	۱۵	۳۰۰	۸۰	۰/۵	۲۵
۵۴/۷۰	۵۵/۳۴	۵۷/۶۷	۵۶/۲۸	۷۵	۲۰	۴۰۰	۵۰	۰/۷۵	۲۶
۵۳/۸۸*	۵۳/۸۵*	۸۰/۶۵*	۷۹/۸۵*	۷۵	۲۰	۴۰۰	۷۰	۰/۷۵	۲۷*

\* میانگین آزمایش‌های ۶ نقطه مرکزی

داده‌های آزمایشگاهی در سطح اعتماد ۹۵ درصد (سطح معناداری ۵ درصد) از لحاظ آماری تحلیل شده و تاثیر فاکتورها و اثرهای متقابل آنها اندازه‌گیری و تفسیر شد. نتایج به دست آمده از تحلیل آماری در جدول‌های ۴-۴ و ۴-۵ خلاصه شده است. این نتایج بعد از برازش مدل مرتبه دوم<sup>۱</sup> و استفاده از تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه با استفاده از نرم‌افزار DX براساس معادله (۴-۹) به دست آمد.

جدول ۴-۴. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی روی در فرسودگی با استفاده از اسید سیتریک

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار F	قابلیت احتمال مقدار $p > F$	منبع
مدل	۸۰۶۹/۰۴	۱۶	۵۰۴/۳۲	۱۶۵/۶۵	<۰/۰۰۰۱	معنادار
A=غلظت اسید	۱۱۴۷/۸۹	۱	۱۱۴۷/۸۹	۳۷۷/۰۵	<۰/۰۰۰۱	
B=درجه حرارت	۱۳۷۱/۳۸	۱	۱۳۷۱/۳۸	۴۵۰/۴۶	<۰/۰۰۰۱	
C=سرعت همزدن	۱۸/۷۶	۱	۱۸/۷۶	۶/۱۶	<۰/۰۰۰۱	

<sup>۱</sup> Quadratic

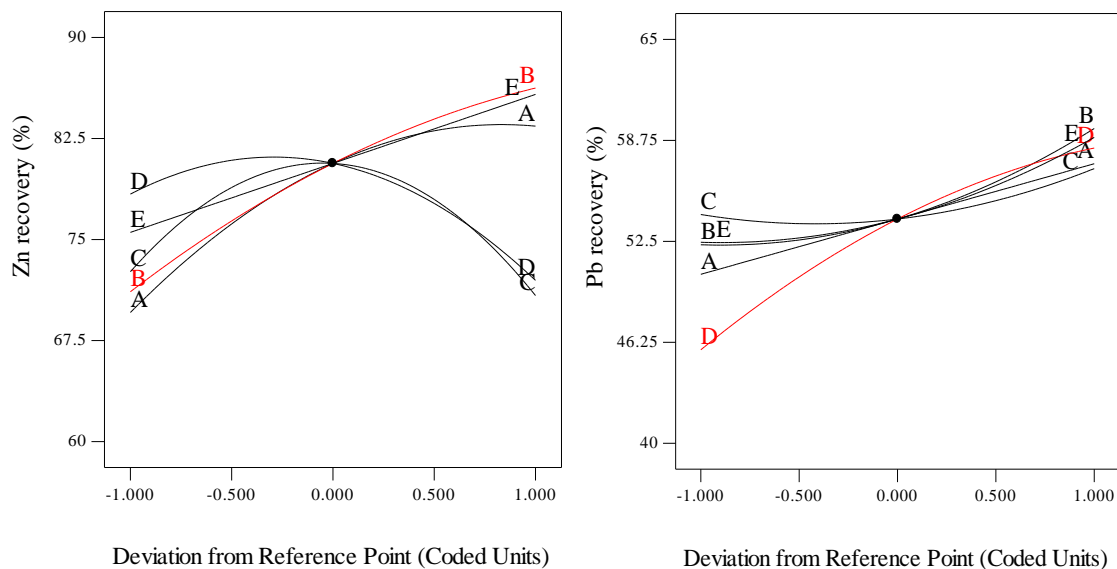
	۰/۰۲۸۸	۸۰/۷۷	۲۴۵/۸۹	۱	۲۴۵/۸۹	D=نسبت مایع به جامد
	<۰/۰۰۰۱	۲۰۶/۷۹	۶۲۹/۵۶	۱	۶۲۹/۵۶	E=زمان فروشویی
	۰/۰۰۰۲	۲۷/۸۶	۸۴/۸۲	۱	۸۴/۸۲	AB
	<۰/۰۰۰۱	۷۸/۵۶	۲۳۹/۱۷	۱	۲۳۹/۱۷	AC
	<۰/۰۰۰۱	۱۳۳/۶۳	۴۰۶/۸۳	۱	۴۰۶/۸۳	AD
	<۰/۰۰۰۱	۵۳/۹۰	۱۶۴/۱۰	۱	۱۶۴/۱۰	AE
	<۰/۰۰۰۱	۱۴۸/۴۰	۴۵۱/۷۸	۱	۴۵۱/۷۸	BE
	<۰/۰۰۰۱	۱۲۹/۵۶	۳۹۴/۴۲	۱	۳۹۴/۴۲	CD
	<۰/۰۰۰۱	۱۱۶/۸۴	۳۵۵/۷۰	۱	۳۵۵/۷۰	CE
	<۰/۰۰۰۱	۱۴۶/۹۴	۴۴۷/۳۵	۱	۴۴۷/۳۵	A <sup>۲</sup>
	<۰/۰۰۰۱	۳۲/۹۴	۱۰۰/۲۹	۱	۱۰۰/۲۹	B <sup>۲</sup>
	<۰/۰۰۰۱	۶۷۸/۸۳	۲۰۶۶/۶۴	۱	۲۰۶۶/۶۴	C <sup>۲</sup>
	<۰/۰۰۰۱	۲۵۶/۰۳	۷۷۹/۴۶	۱	۷۷۹/۴۶	D <sup>۲</sup>
			۳/۰۴	۱۲	۳۶/۵۳	باقیمانده
بی معنا	۰/۵۲۳۱	۱/۲۵	۳/۱۵	۱۰	۳۱/۵۰	عدم برازش
			۲/۵۱	۲	۵/۰۳	خطای خالص
				۲۸	۸۱۰۵/۵۸	Cor. total
	۴۴/۲۵۷	دقت کافی	۰/۹۷۳۵	Pred. R <sup>2</sup>	۰/۹۹۵۵	R <sup>۲</sup>

جدول ۴-۵. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی سرب در فروشویی با استفاده از اسید سیتریک

منبع	مجموع مربعات	درجه‌های آزادی	میانگین مربع	مقدار $F$	قابلیت احتمال $p$ مقدار $> F$	
مدل	۲۴۵۶/۳۵	۱۲	۲۴۵۶/۳۵	۲۸/۱۳	<۰/۰۰۰۱	معنادار
A=غلظت اسید	۲۸۱/۰۶	۱	۲۸۱/۰۶	۳۸/۶۲	<۰/۰۰۰۱	
B=درجه حرارت	۳۱۰/۵۴	۱	۳۱۰/۵۴	۴۲/۶۷	<۰/۰۰۰۱	
C=سرعت همزدن	۴۸/۳۷	۱	۴۸/۳۷	۶/۶۵	۰/۰۲۰۲	
D=نسبت مایع به جامد	۹۳۵/۸۸	۱	۹۳۵/۸۸	۱۲۸/۵۹	<۰/۰۰۰۱	
E=زمان فروشویی	۲۵۲/۷۹	۱	۲۵۲/۷۹	۳۴/۷۳	<۰/۰۰۰۱	
AC	۵۱/۶۶	۱	۵۱/۶۶	۷/۱۰	۰/۰۱۷۰	
AE	۷۱/۳۶	۱	۷۱/۳۶	۹/۸۱	<۰/۰۰۶۴	
BE	۱۲۱/۶۱	۱	۱۲۱/۶۱	۱۶/۷۱	<۰/۰۰۰۹	
B <sup>۲</sup>	۱۰۴/۲۳	۱	۱۰۴/۲۳	۱۴/۳۲	<۰/۰۰۱۶	
C <sup>۲</sup>	۷۴/۹۲	۱	۷۴/۹۲	۱۰/۲۹	<۰/۰۰۵۵	
D <sup>۲</sup>	۸۸/۷۵	۱	۸۸/۷۵	۱۲/۱۹	<۰/۰۰۳۰	
E <sup>۲</sup>	۸۴/۷۰	۱	۸۴/۷۰	۱۱/۶۴	<۰/۰۰۳۶	
باقیمانده	۱۱۶/۴۵	۱۶	۷/۲۸			
عدم برازش	۱۱۱/۹۲	۱۴	۷/۹۹	۳/۵۳	۰/۲۴۲۵	بی معنا
خطای خالص	۴/۵۲	۲	۲/۲۷			
Cor. total	۲۵۷۲/۸۰	۲۸				
R <sup>۲</sup>	۰/۹۵۴۷	Pred. R <sup>2</sup>	۰/۸۲۴۲	دقت کافی	۲۴/۳۱۵	



جدول‌های ۴-۴ و ۵-۴ نتایج آنالیز واریانس (ANOVA)<sup>۱</sup> را برای عوامل عملیاتی مهم در فرآیند فروشویی اسید سیتریک روی و سرب نشان می‌دهد. مقادیر بالای توزیع F و پایین میزان احتمال P ( $P < 0.05$ ) در مدل نشان می‌دهد که آن پارامتر از نظر آماری معنی‌دار است. نتایج آنالیز واریانس برگرفته از جدول‌های ۴-۴ و ۵-۴ نشان می‌دهد که اثرات اصلی فاکتورها شامل غلظت اسید (A)، درجه حرارت (B)، سرعت همزدن (C)، نسبت مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)، اثرات برهم‌کنش‌های دو سطحی AB، AC، AD، AE، BE، CE و CD و تاثیرهای توان دوم  $A^2$ ،  $B^2$ ،  $C^2$  و  $D^2$  مهم‌ترین پارامترها در سطح اعتماد ۹۵٪ برای فرآیند فروشویی روی هستند (جدول ۴-۴). همچنین، نتایج ANOVA برای سرب نشان می‌دهد که عوامل معنی‌دار تاثیرهای خطی تمام عوامل، تاثیرهای متقابل AC، AE و BE و تاثیر توان دوم‌های  $B^2$ ،  $C^2$ ،  $D^2$  و  $E^2$  هستند (جدول ۵-۴). شکل ۴-۱۳ که نمودار حساسیت بر فاکتورهای موثر بر فروشویی روی و سرب در اسید سیتریک است، نتایج به‌دست آمده از جدول‌های ۴-۴ و ۵-۴ را تایید می‌کند.



شکل ۴-۱۳. تاثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسید سیتریک (A)، درجه حرارت (B)، سرعت همزدن (C)، نسبت مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)) بر بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی با اسید سیتریک

<sup>1</sup> Analysis Of Variance

بر اساس برازش معادله (۹-۴) و نتایج جدول‌های ۴-۴ و ۵-۴، مدل ریاضی پیشنهادی شامل پارامترهای مهم (غلظت اسید سیتریک (A)، درجه حرارت (B)، سرعت همزدن (C)، نسبت مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E) برای بازیابی روی و سرب (Y) بر اساس مقادیر کد به ترتیب مطابق معادلات (۱۰-۴) و (۱۱-۴) به دست آمد.

$$Y_{Zn} = +80.65 + 6.92A + 7.56B - 0.88C - 3.20D + 5.12E + 2.30AB + 3.87AC + 5.04AD \quad (10-4)$$

$$- 3.20AE + 5.31BE + 4.97CD - 4.71CE - 4.15A^2 - 1.97B^2 - 8.92C^2 - 5.48D^2$$

$$Y_{Pb} = +53.88 + 3.42A + 3.6B + 1.42C + 6.24D + 3.25E + 1.8AC - 2.11AE + 2.76BE \quad (11-4)$$

$$+ 2B^2 + 1.7C^2 - 1.85D^2 + 1.81E^2$$

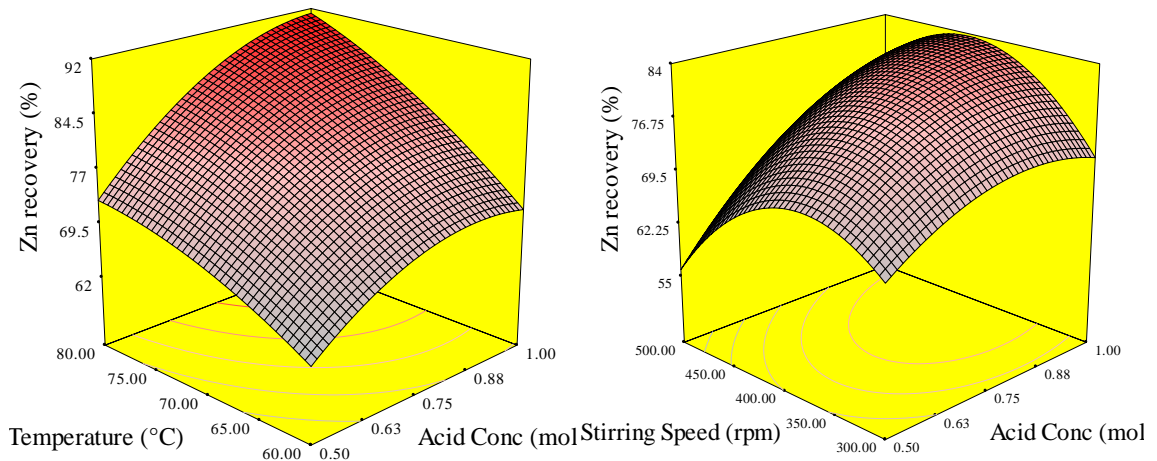
به منظور اعتبارسنجی مدل پیشنهادی می‌توان از نتایج جدول‌های ۴-۴ و ۵-۴ استفاده نمود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان احتمال  $P < 0.05$  برای مدل رگرسیون بازیابی روی و سرب کمتر از ۰/۰۰۰۱ است و از طرفی عدم برازش مدل پیشنهادی برای هم روی (۰/۵۲۳۱) و هم سرب (۰/۲۴۲۵) بی‌اهمیت است و مدل می‌تواند برای تغییرپذیری داده‌ها مناسب باشد. علاوه بر این ضرایب تعیین  $R^2$  و Predicted  $R^2$  به ترتیب ۰/۹۹۵۵ و ۰/۹۷۳۵ برای روی و ۰/۹۵۴۷ و ۰/۸۲۴۲ برای سرب به دست آمد. این امر نشان می‌دهد که مدل‌ها می‌توانند به ترتیب ۹۹/۵۵ و ۹۵/۴۷ درصد تغییرپذیری در پاسخ را برای روی و سرب بیان کنند. همچنین دقت کافی<sup>۱</sup> که نسبت سیگنال به نویز است و یک نسبت بزرگتر از ۴ مطلوب است، برای روی و سرب به ترتیب ۴۴/۲۵۷ و ۲۴/۳۱۵ به دست آمد. این نشان می‌دهد که مدل‌ها دارای یک سیگنال مناسب هستند و می‌توانند برای هدایت فضای طراحی مناسب باشند.

به منظور به دست آوردن درک بهتری از تاثیرهای اصلی و متقابل عوامل بر بازیابی‌های روی و سرب، نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی (3D) بر اساس مدل‌های رگرسیون پیشنهاد شده (معادله ۴-۴) (۱۰) و (۱۱-۴) ترسیم شدند. نتایج در شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ نشان داده شده‌اند. این نمودارها

<sup>1</sup> Adequate precision

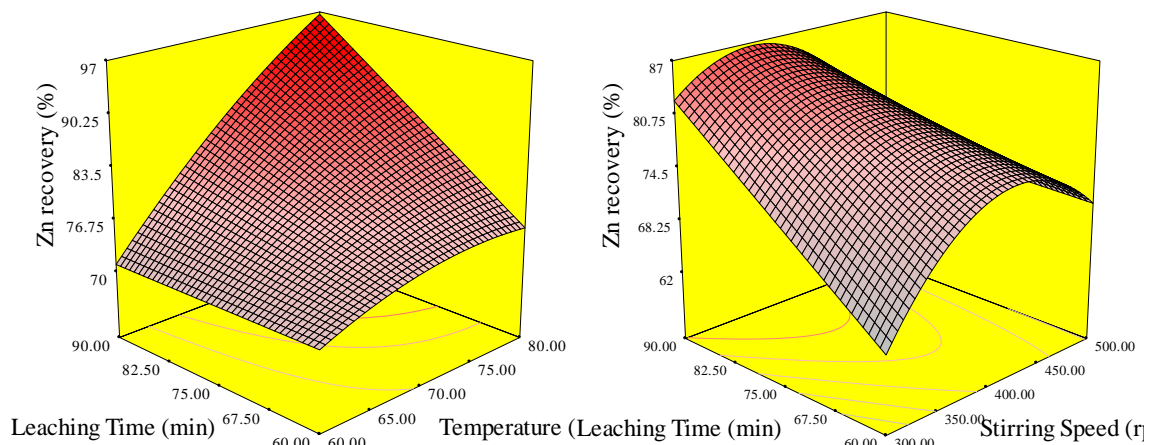
براساس تغییر دو متغیر هنگامی عوامل دیگر در سطح مرکزی ثابت هستند به دست می آید. نمودارهای سطح پاسخ ماهیت و میزان برهم کنش های فاکتورهای مختلف را نشان می دهد.

شکل های ۱۴-۴ (الف-ج) و ۱۵-۴ (الف-ج) نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی را برای رابطه بین دو متغیر نشان می دهد زمانی که دو متغیر دیگر در سطوح مرکز خود برای بازیابی روی و سرب قرار دارد. همان طور که در شکل ۱۴-۴ نشان داده شده است، بازیابی روی به صورت خطی با افزایش زمان فروشویی افزایش می یابد، در حالی که یک مقدار بهینه برای غلظت اسید، سرعت همزدن، نسبت مایع به جامد و درجه حرارت وجود دارد و مقادیر پایین تر یا بالاتر این عوامل از مقدار بهینه یک تاثیر منفی بر فروشویی روی دارد. از طرفی در شکل ۱۵-۴ دیده می شود که سطح مرکزی سرعت همزدن، دما و زمان فروشویی شرایط خوبی برای داشتن بازیابی های بالای سرب نیست ولی در سطوح بسیار بالای این فاکتورها، بازیابی های بالایی می تواند برای سرب به دست آید. علاوه بر این، نسبت مایع به جامد دارای اثر قابل توجهی بر فروشویی سرب است در حالی که سرعت همزدن تاثیر چندانی ندارد. همچنین از شکل ها مشخص است که یک رابطه خطی بین بازیابی سرب و غلظت اسید وجود دارد و بازیابی بالای سرب در بالاترین غلظت اسید به دست می آید.



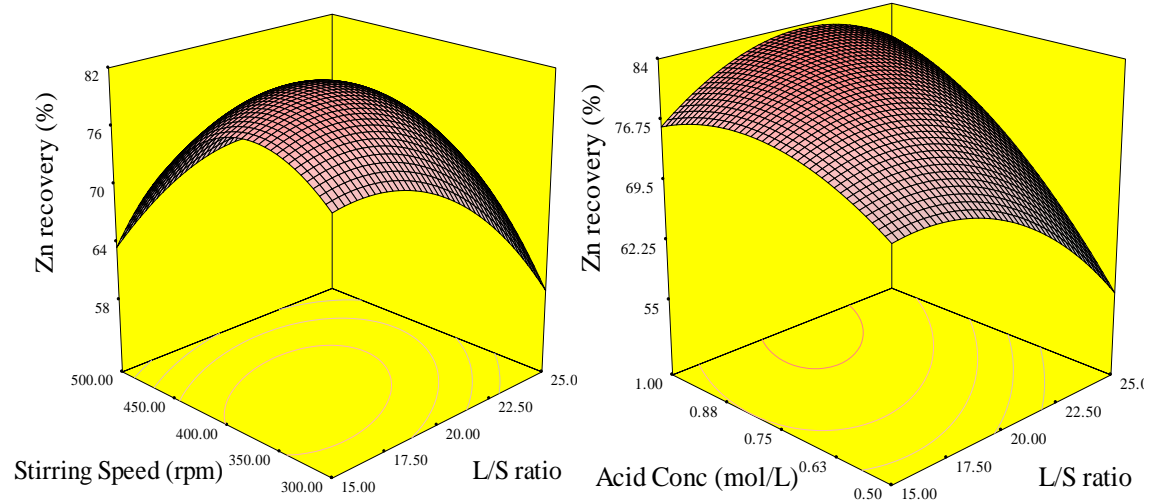
(الف)

(ب)



(پ)

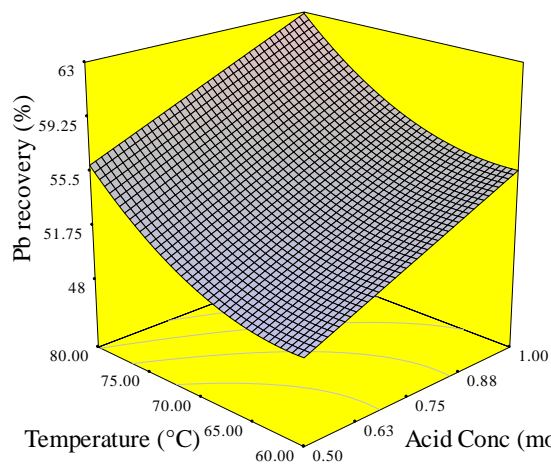
(ت)



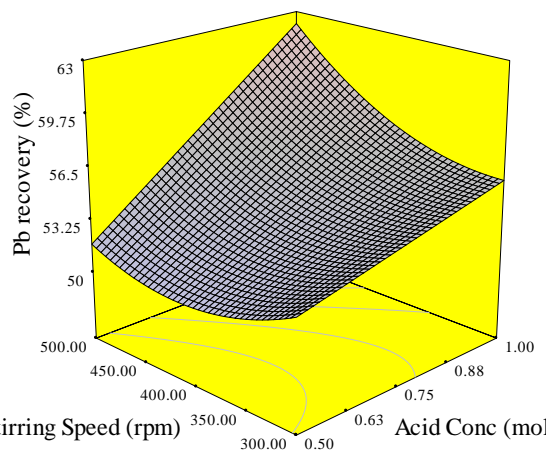
(ث)

(ج)

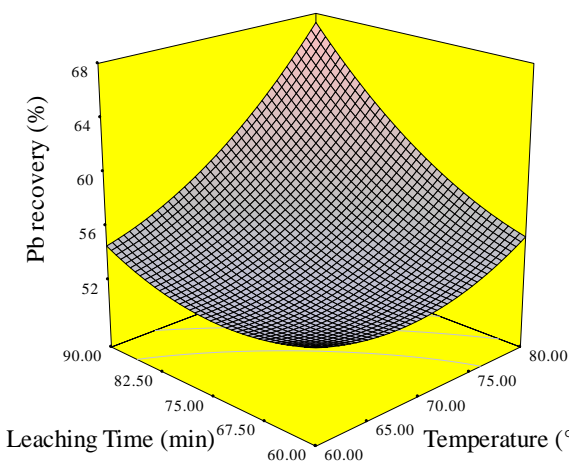
شکل ۴-۱۴. نمودارهای سطح پاسخ نشان دهنده تاثیر دو متغیر بر فروشویی اسید سیتریک روی: (الف) غلظت اسید و دما؛ (ب) غلظت اسید و سرعت همزدن؛ (پ) دما و زمان فروشویی؛ (ت) سرعت همزدن و زمان فروشویی؛ (ث) سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد؛ (ج) غلظت اسید و نسبت مایع به جامد.



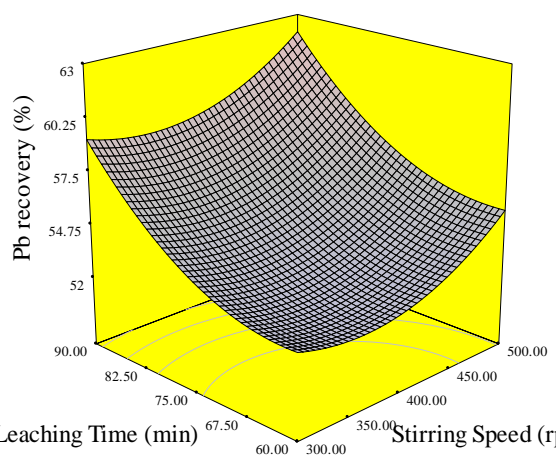
(الف)



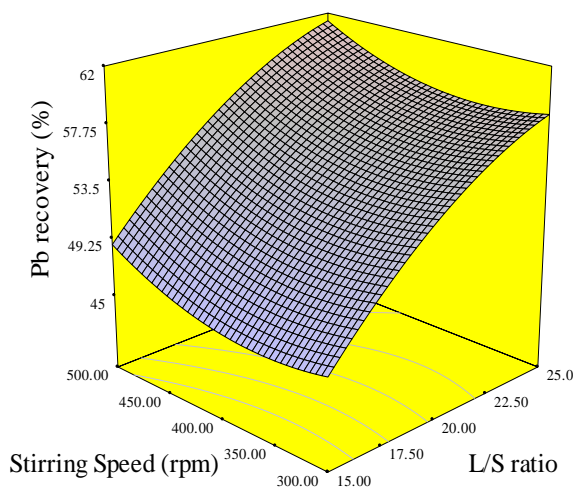
(ب)



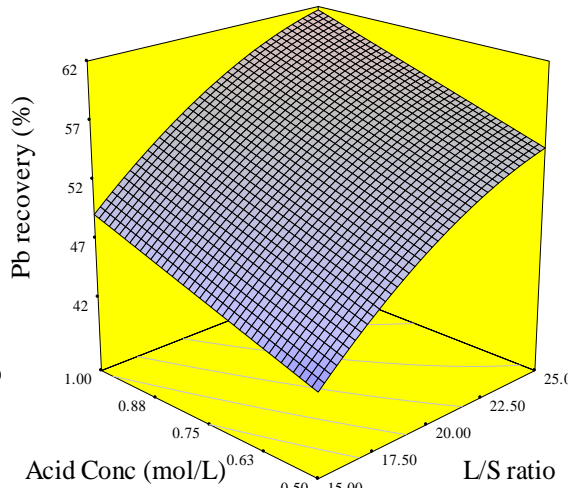
(پ)



(ت)



(ث)



(ج)

شکل ۴-۱۵. نمودارهای سطح پاسخ نشان‌دهنده تاثیر دو متغیر بر بر فروشویی اسید سیتریک سرب: (الف) غلظت اسید و دما؛ (ب) غلظت اسید و سرعت همزدن؛ (پ) دما و زمان فروشویی؛ (ت) سرعت همزدن و زمان فروشویی؛ (ث) سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد؛ (ج) غلظت اسید و نسبت مایع به جامد.

به علاوه، از مدل‌های ارائه شده و شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ می‌توان نتیجه گرفت که اندرکنش‌های بین متغیرها تاثیرهای بسیار مهمی بر بازیابی‌های روی و سرب دارد. همان‌طور که در شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ ملاحظه می‌شود، بازیابی سرب بیشتر به اندرکنش‌های بین غلظت اسید و سرعت همزدن، غلظت اسید و زمان فروشویی و دما و زمان فروشویی بستگی دارد. درحالی‌که بازیابی روی به شدت به وسیله برهم‌کنش‌های میان همه فاکتورها به جز برهم‌کنش‌های بین دما و سرعت همزدن و دما و نسبت مایع به جامد تاثیر می‌پذیرد.

#### ۴-۵-۲-۲- بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند و آزمایش‌های اعتبارسنجی

یکی از اهداف اصلی این مطالعه پیدا کردن مقدار بهینه پارامترهای فرآیند برای به حداکثر رساندن بازیابی‌های روی و سرب از معادله مدل ریاضی توسعه یافته در این مطالعه بود. برای پیدا کردن شرایط بهینه فروشویی روی و سرب با بالاترین نرخ استخراج (بازیابی‌های روی و سرب)، بهینه‌سازی عددی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش انجام شد، که در جدول ۴-۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، حداکثر بازیابی‌های روی و سرب به ترتیب ۹۴/۴۴ و ۷۷/۸٪ به دست می‌آید. شرایط بهینه پیشنهاد شده برای فروشویی روی غلظت اسید ۰/۹۹ مول بر لیتر، دما ۷۹/۶۶ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۱۲/۷۴ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۰/۶۱ و زمان فروشویی ۸۱/۷۶ دقیقه است و برای استخراج سرب غلظت اسید ۱ مول بر لیتر، دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۹۹/۹۹ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۴/۸۳ و زمان فروشویی ۸۹/۹۸ دقیقه است. به منظور تایید اعتبار مدل، سه آزمایش در شرایط بهینه پیش‌بینی شده برای به حداکثر رساندن بازیابی‌های روی و سرب انجام شد، که میانگین سه آزمایش فروشویی اضافی در جدول ۴-۶ گزارش شده است. تحت این شرایط بازیابی روی و سرب به ترتیب حدود ۹۴ و ۸۰ درصد به دست آمد. همان‌طور که ملاحظه شده، این مقادیر در تطابق خوبی با مقادیر به دست آمده از مدل است.

جدول ۴-۶. سطوح پیشنهاد شده پارامترهای مورد بررسی برای به حداکثر رساندن بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی با اسید نیتریک و اعتبارسنجی

عوامل	غلظت اسید (mol/L)	دما (°C)	سرعت همزدن (rpm)	مایع به جامد (mL/g)	زمان فروشویی (min)	بازیابی روی (%)
پیش‌بینی مدل	۰/۹۹	۷۹/۶۶	۴۱۲/۷۴	۲۰/۶۱	۸۱/۷۶	۹۴/۴۴
اعتبارسنجی مدل	۱	۸۰	۴۰۰	۲۰	۸۰	۹۳/۸۵
						بازیابی سرب (%)
پیش‌بینی مدل	۱	۸۰	۴۹۹/۹۹	۲۴/۸۳	۸۹/۹۸	۷۷/۸۰
اعتبارسنجی مدل	۱	۸۰	۵۰۰	۲۵	۹۰	۷۷/۹۸

#### ۴-۵-۳- بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی روی با استفاده از اسید نیتریک

##### ۴-۵-۳-۱- مدل‌سازی و تجزیه و تحلیل آماری

از آنجا که هدف از این مطالعه ارزیابی تاثیرهای پارامترهای انتخاب شده در فرآیند فروشویی کانه‌های اکسید سرب و روی کم‌عیار با استفاده از محلول اسید نیتریک بود، بازیابی‌های روی و سرب به عنوان شاخص کیفیت اصلی در نظر گرفته شد و براساس توضیحات بیان شده در بخش پیشین ۳۲ آزمایش طراحی و انجام شد. جدول‌های ۴-۷ و ۴-۸ به ترتیب سطوح انتخاب شده فاکتورها و نتایج CCDR آزمایش‌های فروشویی اسید نیتریک کانه‌های اکسیدی کم‌عیار را به همراه پاسخ‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده برای هر آزمایش نشان می‌دهند.

جدول ۴-۷. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCRD در فروشویی اسید نیتریک

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (-۲)	سطح پایین فاکتوریل (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (+۱)	سطح بالای محوری (+۲)
غلظت اسید (%)	A	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
دما (°C)	B	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰
سرعت همزدن (rpm)	C	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
نسبت مایع به جامد (mL/g)	D	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰
زمان فروشویی (min)	E	۴۵	۶۰	۷۵	۹۰	۱۰۵

جدول ۴-۸. ماتریس CCRD و مقادیر آزمایشگاهی (واقعی) و پیش‌بینی شده بازیابی روی و سرب در فروشویی با اسید نیتریک

ش.آ اجرا	عوامل					بازیابی Zn (%)		بازیابی Pb (%)	
	A	B	C	D	E	واقعی	پیش‌بینی شده	واقعی	پیش‌بینی شده
۱	۲۰	۸۰	۵۰۰	۱۵	۶۰	۶۴/۲۹	۶۴/۸۸	۷۶/۸۶	۷۷/۵۶
۲	۱۵	۷۰	۲۰۰	۲۰	۷۵	۷۳/۷۴	۷۴/۱۳	۵۸/۳۸	۶۰/۴۰
۳	۲۰	۶۰	۵۰۰	۲۵	۶۰	۶۸/۶۱	۶۷/۶۲	۶۳/۱۶	۶۵/۸۹
۴	۱۵	۷۰	۴۰۰	۱۰	۷۵	۵۹/۸۸	۵۸/۸۹	۵۶/۵۸	۵۴/۷۹
۵	۲۰	۶۰	۵۰۰	۱۵	۹۰	۸۹/۲۱	۸۹/۶۰	۶۵/۶۹	۶۸/۵۹
۶	۱۵	۵۰	۴۰۰	۲۰	۷۵	۷۹/۶۶	۷۸/۲۳	۶۹/۴۴	۶۸/۹۰
۷	۲۰	۶۰	۳۰۰	۲۵	۹۰	۷۶/۲۷	۷۸/۴۹	۷۵/۳۸	۷۴/۶۲
۸	۱۰	۶۰	۳۰۰	۲۵	۶۰	۶۱/۲۹	۶۰/۵۲	۶۰/۶۲	۵۹/۶۳
۸	۲۰	۸۰	۵۰۰	۲۵	۹۰	۸۷/۶۱	۸۷/۴۹	۹۳/۳۷	۹۶/۲۰
۱۰	۱۰	۶۰	۵۰۰	۱۵	۶۰	۵۴/۰۶	۵۵/۲۵	۶۲/۸۸	۶۵/۴۲
۱۱	۱۵	۷۰	۶۰۰	۲۰	۷۵	۸۰/۵۴	۸۲/۱۶	۶۹/۹۶	۶۵/۱۱
۱۲	۱۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۱۰۵	۹۰/۰۲	۸۸/۹۳	۸۶/۶۹	۸۶/۹۵
۱۳	۱۰	۸۰	۵۰۰	۱۵	۹۰	۸۱/۹۳	۸۱/۷۴	۶۱/۲۱	۶۱/۳۳
۱۴	۲۰	۸۰	۳۰۰	۱۵	۹۰	۶۳/۴	۶۳/۶۰	۷۵/۷۰	۷۴/۴۷
۱۵	۲۰	۶۰	۳۰۰	۱۵	۶۰	۷۳/۱۷	۷۴/۷۵	۶۹/۸۱	۶۶/۹۶
۱۶	۲۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۷۵	۷۴/۹۲	۷۳/۱۵	۷۵/۱۱	۷۲/۴۶
۱۷	۱۰	۸۰	۳۰۰	۲۵	۹۰	۸۴/۷۳	۸۴/۸۳	۸۰/۲۲	۷۸/۳۴
۱۸	۱۰	۶۰	۳۰۰	۱۵	۹۰	۷۰/۸۱	۷۰/۰۷	۶۲/۲	۶۲/۳۳
۱۹	۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۷۵	۶۶/۳۳	۶۷/۵۹	۵۳/۰۴	۵۳/۰۵
۲۰	۱۰	۸۰	۳۰۰	۱۵	۶۰	۶۷/۵۴	۶۷/۰۰	۵۷/۳۲	۵۹/۷۰
۲۱	۱۵	۷۰	۴۰۰	۲۰	۴۵	۶۷/۱۱	۶۷/۳۶	۷۷/۱۸	۷۶/۶۰



۸۴/۷۷	۸۴/۵۵	۸۶/۴۱	۸۵/۴۸	۷۵	۲۰	۴۰۰	۹۰	۱۵	۲۲
۸۲/۷۶	۸۳/۷۹	۷۶/۶۹	۷۶/۵۲	۶۰	۲۵	۳۰۰	۸۰	۲۰	۲۳
۷۳/۰۷	۷۵/۳۸	۷۹/۳۳	۷۸/۸۵	۹۰	۲۵	۵۰۰	۶۰	۱۰	۲۴
۷۰/۷۲	۶۸/۴۶	۷۱/۴۵	۷۰/۹۶	۷۵	۳۰	۴۰۰	۷۰	۱۵	۲۵
۶۹/۶۲	۷۱/۶۲	۸۲/۱۵	۸۳/۷۱	۶۰	۲۵	۵۰۰	۸۰	۱۰	۲۶
۶۲/۷۶*	۶۱/۳۰*	۷۸/۱۴*	۷۸/۷۰*	۷۵	۲۰	۴۰۰	۷۰	۱۵	۲۷*

\* میانگین آزمایش‌های ۶ نقطه مرکزی

داده‌های آزمایشگاهی از نظر آماری آنالیز شد که نتایج در جدول‌های ۹-۴ و ۱۰-۴ و شکل ۴-۱۶ ارائه شده است. نتایج نشان داده شده در جدول‌های ۹-۴ و ۱۰-۴ بعد از برازش یک مدل مرتبه دوم توان دوم و به کارگیری یک آنالیز رگرسیون چندگانه با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش بر اساس RSM-CCD مطابق معادله (۹-۴) به دست آمد. در نتیجه، بر اساس برازش معادله (۹-۴)، دو مدل ارائه‌دهنده بازیابی روی و سرب ( $Y$ ) به عنوان توابعی از غلظت اسید نیتریک ( $A$ )، دما ( $B$ )، سرعت همزدن ( $C$ )، مایع به جامد ( $D$ ) و زمان فروشویی ( $E$ ) برای واحدهای کدگذاری شده به صورت زیر آورده شده است:

$$Y_{Zn} = +78.14 + 1.39A + 2.05B + 2.01C + 3.14D + 5.39E - 4.27AB - 0.96AD - 0.99AE + 1.01BC + 3.60BD - 2.02BE + 3.14CE - 1.94A^2 + 1.04B^2 - 3.24D^2 \quad (12-4)$$

$$Y_{pb} = +62.76 + 4.85A + 3.97B + 1.18C + 3.98D + 2.59E + 2.90AB + 2.75BD + 2.95DE + 3.52B^2 + 4.75E^2 \quad (13-4)$$

جدول ۹-۴. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی روی در فروشویی با اسید نیتریک

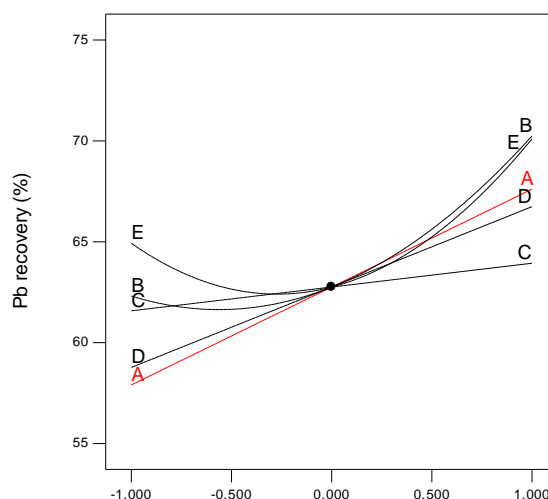
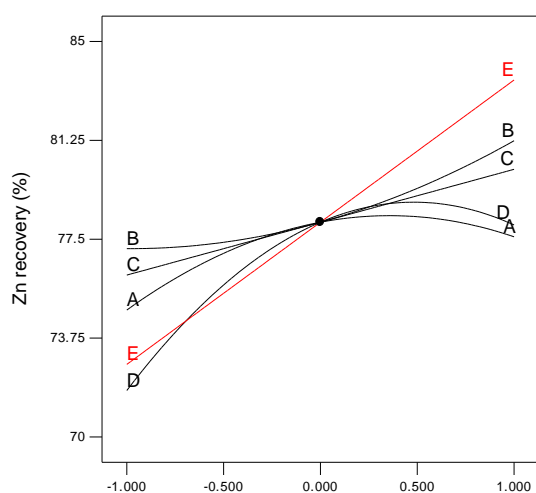
منبع	مجموع مربعات	درجه‌های آزادی	میانگین مربع	مقدار $F$	قابلیت احتمال $p$ مقدار $> F$
مدل	۲۳۷۳/۵۰	۱۵	۱۵۸/۲۳	۶۶/۹۲	<۰/۰۰۰۱
A=غلظت اسید	۴۶/۳۱	۱	۴۶/۳۱	۱۹/۵۹	<۰/۰۰۰۷
B=درجه حرارت	۱۰۰/۴۵	۱	۱۰۰/۴۵	۴۲/۴۸	<۰/۰۰۰۱
C=سرعت همزدن	۹۶/۵۶	۱	۹۶/۵۶	۴۰/۸۴	<۰/۰۰۰۱

	<./۰۰۰۱	۱۰۰/۰۲	۲۳۶/۵۰	۱	۲۳۶/۵۰	D=تسبیت مایع به جامد
	<./۰۰۰۱	۲۹۵/۲۵	۶۹۸/۱۱	۱	۶۹۸/۱۱	E=زمان فروشویی
	<./۰۰۰۱	۱۲۳/۴۵	۲۹۱/۹۰	۱	۲۹۱/۹۰	AB
	<./۰۲۷۲	۶/۱۹	۱۴/۶۳	۱	۱۴/۶۳	AD
	<./۰۲۳۲	۶/۶۲	۱۵/۶۴	۱	۱۵/۶۴	AE
	<./۰۲۰۹	۶/۹۰	۱۶/۳۲	۱	۱۶/۳۲	BC
	<./۰۰۰۱	۸۷/۸۲	۲۰۷/۶۵	۱	۲۰۷/۶۵	BD
	<./۰۰۰۲	۲۷/۷۵	۶۵/۶۱	۱	۶۵/۶۱	BE
	<./۰۰۰۱	۶۶/۷۲	۱۵۷/۷۵	۱	۱۵۷/۷۵	CE
	<./۰۰۰۱	۴۲/۹۵	۱۰۱/۵۵	۱	۱۰۱/۵۵	A <sup>۲</sup>
	<./۰۰۳۸	۱۲/۴۰	۲۹/۳۱	۱	۲۹/۳۱	B <sup>۲</sup>
	<./۰۰۰۱	۱۱۹/۷۶	۲۸۳/۱۶	۱	۲۸۳/۱۶	D <sup>۲</sup>
			۲/۳۶	۱۳	۳۰/۷۴	باقیمانده
بی معنا	۰/۳۵۹۴	۲/۱۶	۲/۵۸	۱۱	۲۸/۳۵	عدم برازش
			۱/۲۰	۲	۲/۳۹	خطای خالص
				۲۸	۲۴۰۴/۲۴	Cor. total
	۳۰/۰۷۵	دقت کافی	۰/۹۱۳۸	Pred. R <sup>2</sup>	۰/۹۸۷۲	R <sup>r</sup>

جدول ۴-۱۰. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ برای پیش‌بینی بازیابی سرب در فروشویی با اسید نیتریک

منبع	مجموع مربعات	درجه‌های آزادی	میانگین مربع	مقدار F	قابلیت احتمال $p$ مقدار $F$
مدل	۲۷۶۷/۸۶	۱۰	۲۷۶/۷۹	۴۳/۶۹	<./۰۰۰۱
A=غلظت اسید	۵۶۵/۰۳	۱	۵۶۵/۰۳	۸۹/۱۹	<./۰۰۰۱
B=درجه حرارت	۳۷۷/۵۵	۱	۳۷۷/۵۵	۵۹/۵۹	<./۰۰۰۱

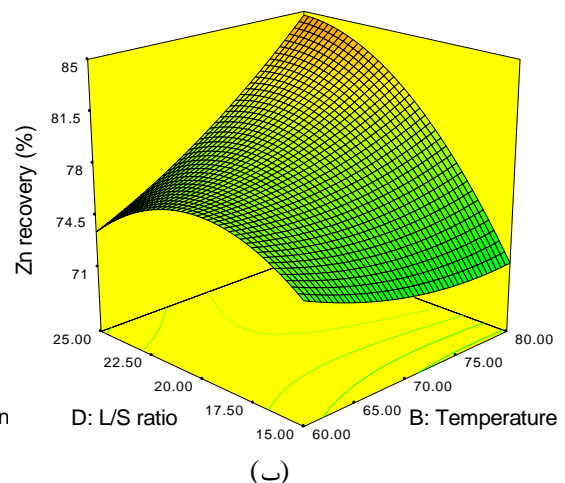
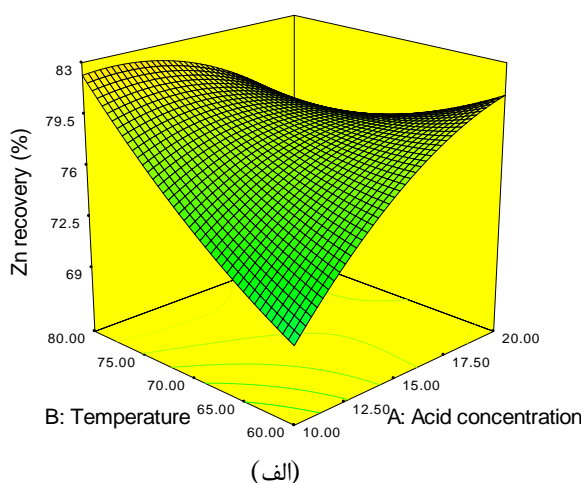
	۰/۰۳۴۰	۵/۲۶	۳۳/۳۵	۱	۳۳/۳۵	C=سرعت همزدن
	<۰/۰۰۰۱	۶۰/۱۵	۳۸۱/۰۵	۱	۳۸۱/۰۵	D=نسبت مایع به جامد
	<۰/۰۰۰۱	۲۵/۳۷	۱۶۰/۷۴	۱	۱۶۰/۷۴	E=زمان فروشویی
	۰/۰۰۰۲	۲۱/۲۳	۱۳۴/۵۰	۱	۱۳۴/۵۰	AB
	۰/۰۰۰۴	۱۹/۰۶	۱۲۰/۷۳	۱	۱۲۰/۷۳	BD
	۰/۰۰۰۲	۲۲/۰۱	۱۳۹/۴۲	۱	۱۳۹/۴۲	DE
	<۰/۰۰۰۱	۵۳/۹۹	۳۴۲/۰۵	۱	۳۴۲/۰۵	B <sup>۲</sup>
	<۰/۰۰۰۱	۹۸/۵۳	۶۲۴/۱۹	۱	۶۲۴/۱۹	E <sup>۲</sup>
			۶/۳۴	۱۸	۱۱۴/۰۴	باقیمانده
بی معنا	۰/۱۵۵۶	۵/۸۵	۶/۹۸	۱۶	۱۱۱/۶۵	عدم برازش
			۱/۱۹	۲	۲/۳۹	خطای خالص
				۲۸	۲۸۸۱/۹۰	Cor. total
	۲۷/۸۳۳	دقت کافی	۰/۹۰۱۵	Pred. R <sup>2</sup>	۰/۹۶۰۴	R <sup>r</sup>

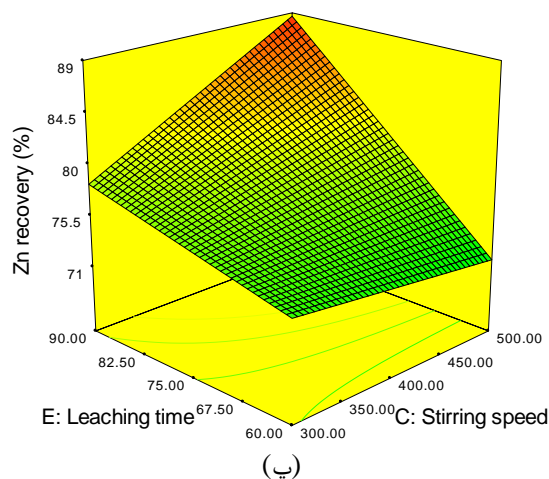


شکل ۴-۱۶. تاثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسید نیتریک (A)، دما (B)، سرعت همزدن (C)، مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)) بر بازیابی‌های روی و سرب در فروشویی با اسید نیتریک

جدول‌های ۹-۴ و ۱۰-۴ نتایج آنالیز واریانس را برای عوامل عملیاتی مهم در فرآیند فروشویی اسید نیتریک روی و سرب نشان می‌دهد. با توجه به آنالیز واریانس، مقدار توزیع F مدل‌های رگرسیون بازیابی روی (۶۶/۹۲) و سرب (۴۳/۶۹) در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار هستند و عدم برازش آن‌ها بی‌معنا است (۲/۱۶ برای روی و ۵/۸۵ برای سرب) که نشان‌دهنده اعتبار مدل‌های پیشنهادی است. همچنین، ضرایب تعیین ( $R^2$ ) ۰/۹۸۷۲ و ۰/۹۶۰۴ به ترتیب برای روی و سرب به دست آمد که این نشان می‌دهد که مدل برای روی می‌تواند ۹۸/۷۲ درصد تغییرپذیری در پاسخ را توضیح دهد در حالی که برای سرب می‌تواند ۹۶/۰۴ درصد تغییرپذیری در پاسخ را بیان کند. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل رگرسیون نشان می‌دهد که علاوه بر حالت‌های مدل خطی، حالت‌های مدل توان دوم ( $A^2$ ،  $B^2$  و  $D^2$  برای روی و  $B^2$  و  $E^2$  برای سرب) و حالت‌های مدل اثر متقابل (AB، AD، AE، BC، BD، BE و CE برای روی و AB، BD و DE برای سرب) در بازیابی‌های روی و سرب معنادار است. که شکل ۴-۱۶ نیز می‌تواند تاییدی بر این نتایج باشد.

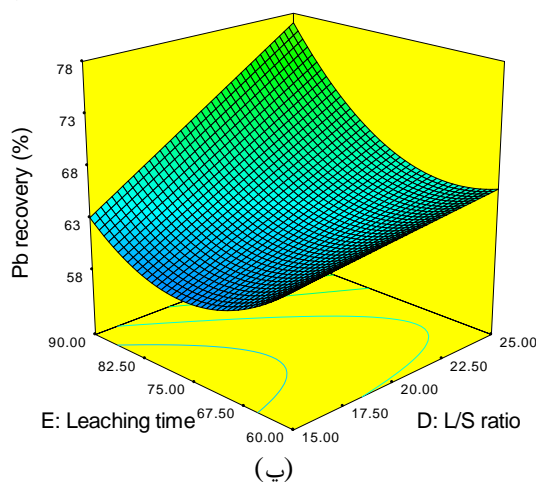
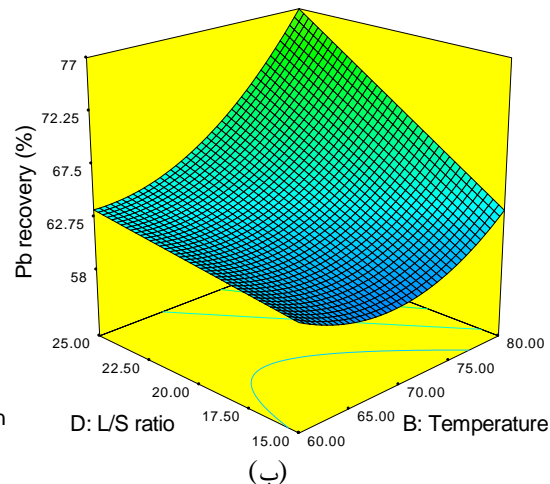
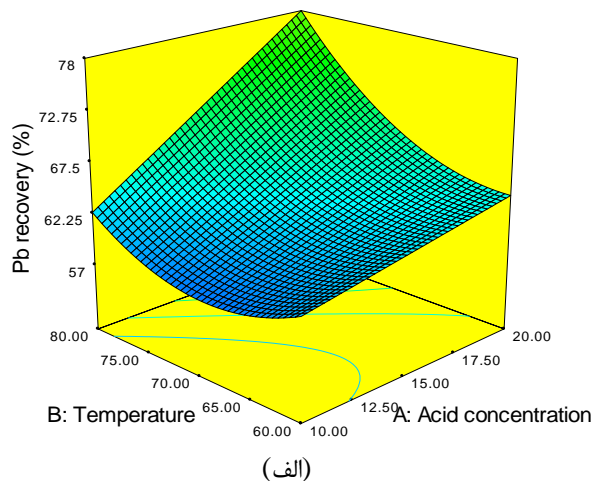
همانند فرآیند فروشویی اسید سیتریک، به منظور به دست آوردن درک بهتری از تاثیرهای اصلی و اثر متقابل عوامل بر بازیابی‌های فروشویی روی و سرب با اسید نیتریک، نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی (3D) بر اساس مدل‌های رگرسیون پیشنهاد شده (معادلات (۴-۱۲) و (۴-۱۳)) ترسیم شد که نتایج در شکل‌های ۴-۱۷ و ۴-۱۸ آورده شده‌اند.





شکل ۴-۱۷. نمودار سطح پاسخ نشان دهنده تاثیر غلظت اسید و دما (الف)؛ دما و نسبت مایع به جامد (ب) و سرعت همزدن و زمان فروشویی (پ) در بازیابی روی زمانی که همه متغیرهای دیگر در سطح مرکزی خود ثابت نگه داشته شده‌اند.

در شکل ۴-۱۷ دیده می‌شود که: (۱) بازیابی روی به شدت تحت تاثیر غلظت اسید و دما قرار می‌گیرد. (۲) افزایش دما و غلظت اسید، فروشویی روی را بهبود می‌بخشد و یک رابطه خطی بین دما و بازیابی روی وجود دارد. (۳) یک مقدار بهینه برای نسبت مایع به جامد وجود دارد و نسبت مایع به جامد پایین‌تر یا بالاتر از مقدار بهینه تاثیر منفی بر فروشویی روی دارد. (۴) یک رابطه خطی بین سرعت همزدن و زمان فروشویی با بازیابی روی وجود دارد و بازیابی بالای روی در بالاترین زمان فروشویی و پایین‌ترین مقدار سرعت همزدن به دست می‌آید. همان‌طور که دیده می‌شود، در سطوح بالای دما و سطوح بالای نسبت مایع به جامد، افزایش غلظت اسید منجر به کاهش بازیابی روی و افزایش دما منجر به افزایش بازیابی روی شده است، درحالی‌که در مقادیر کم دما و مقادیر کم مایع به جامد، افزایش غلظت اسید منجر به افزایش بازیابی روی و افزایش دما منجر به کاهش بازیابی روی می‌شود.



شکل ۴-۱۸. نمودار سطح پاسخ نشان دهنده تاثیر غلظت اسید و دما (الف)؛ دما و نسبت مایع به جامد (ب) و نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی (پ) در بازیابی سرب زمانی که همه متغیرهای دیگر در سطح مرکزی خود ثابت نگه داشته شده‌اند.

شکل ۴-۱۸ نمودار سطح پاسخ سه بعدی تاثیر غلظت اسید و دما، دما و نسبت مایع به جامد و نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی را زمانی که پارامترهای آزمایشگاهی دیگر در سطح مرکزی خود ثابت نگهداشته شده‌اند، نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، یک رابطه خطی بین غلظت اسید و نسبت مایع به جامد با بازیابی سرب وجود دارد. همچنین مشاهده می‌شود که دماهای پایین‌تر یا بالاتر از یک مقدار مشخصی منجر به انحلال بالاتر سرب می‌شود. در ضمن، بازیابی بالای سرب در بالاترین دما و مقدار مایع به جامد به دست می‌آید. به علاوه، یک مقدار بهینه برای زمان وجود دارد و زمان پایین‌تر یا بالاتر از مقدار بهینه یک تاثیر مثبت بر فروشویی سرب دارد. شکل ۴-۱۸ همچنین نشان می‌دهد که در سطوح بالای دما و زمان، افزایش غلظت اسید و نسبت مایع به جامد نتیجه در افزایش

بازیابی سرب دارد. درحالی که در مقادیر کم دما و زمان، افزایش غلظت اسید و نسبت مایع به جامد منجر به افزایش بازیابی سرب می شود. در نتیجه، با توجه به مدل ها و شکل های ۴-۱۷ و ۴-۱۸، واضح است که بازیابی روی و سرب بیشتر به اثرات متقابل بین فاکتورها بستگی دارد.

#### ۴-۵-۳-۲- بهینه سازی پارامترهای فرآیند و آزمایش های اعتبارسنجی

به منظور پیدا کردن شرایط بهینه فروشویی روی و سرب با بالاترین نرخ استخراج (بازیابی های روی و سرب)، بهینه سازی عددی با استفاده از نرم افزار DX 7 انجام شد، که در جدول ۴-۱۱ نشان داده شده است. جدول ۴-۱۱ نشان می دهد که حداکثر بازیابی های روی (۹۰/۸۹ درصد) و سرب (۹۴/۳۱ درصد) تحت شرایط بهینه ی غلظت اسید ۱۴/۰۲ درصد، دما ۷۶/۶۸ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۴۹۹/۹۴ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۰/۶۱ میلی لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۹۰ دقیقه برای بازیابی روی و غلظت اسید ۱۹/۹۹ درصد، دما ۷۹/۷۱ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۳۹۵/۹۶ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۴/۹۲ میلی لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۸۹/۹۹ دقیقه برای بازیابی سرب به دست می آید.

جدول ۴-۱۱. سطوح پیشنهاد شده پارامترهای مورد بررسی برای به حداکثر رساندن بازیابی های روی و سرب در فروشویی اسید نیتریک و اعتبارسنجی

عوامل	غلظت اسید (%)	دما (°C)	سرعت همزدن (rpm)	مایع به جامد (mL/g)	زمان فروشویی (min)	بازیابی روی (%)
پیش بینی مدل	۱۴/۰۲	۷۶/۶۸	۴۹۹/۹۴	۲۰/۶۱	۹۰/۰۰	۹۰/۸۹
اعتبارسنجی مدل	۱۵	۸۰	۵۰۰	۲۰	۹۰	۹۰/۰۵
						بازیابی سرب (%)
پیش بینی مدل	۱۹/۹۹	۷۹/۷۱	۳۹۵/۹۶	۲۴/۹۲	۸۹/۹۹	۹۴/۳۱
اعتبارسنجی مدل	۲۰	۸۰	۴۰۰	۲۵	۹۰	۹۳/۹۷

#### ۴-۶- تاثیر افزودنی‌ها بر فروشویی کانه‌های اکسید روی کم‌عیار

در این بخش بر اساس مطالعه‌های صورت گرفته در مورد فروشویی کانه‌های اکسید روی کم‌عیار با عوامل لیچ اسیدی یا بازی تاثیر برخی افزودنی‌ها مانند نمک سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) و  $\text{NaCl}$  در فروشویی روی و سرب از کانه‌های اکسیدی کم‌عیار بررسی شد که شرایط آزمایشگاهی به همراه نتایج به دست آمده در جدول ۴-۱۲ آورده شده‌اند.

جدول ۴-۱۲. تاثیر افزودنی‌ها (نمک) درصد بازیابی روی و سرب توسط فروشویی

شماره آزمایش	غلظت عامل لیچ	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	سرعت همزدن (RPM)	نسبت مایع به جامد (mL/g)	زمان (min)	بازیابی روی (%)	بازیابی سرب (%)
	هیدروکسید سدیم (۲ مولار) ۴۰ سی-سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۵۵/۲۷	۳۹/۲۵
۱	هیدروکسید سدیم (۲ مولار) ۴۰ سی سی + $\text{Na}_2\text{EDTA}$ (۰/۱ مولار) ۲۰ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۲/۵۲	۴۷/۸
۲	هیدروکسید سدیم (۲ مولار) ۴۵ سی سی + $\text{Na}_2\text{EDTA}$ (۰/۱ مولار) ۱۵ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۳/۳	۴۹/۱
۳	هیدروکسید سدیم (۲ مولار) ۴۰ سی سی + $\text{Na}_2\text{EDTA}$ (۰/۲۵ مولار) ۲۰ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۵/۲۴	۵۲/۲
۴	هیدروکسید سدیم (۲ مولار) ۴۵ سی سی + $\text{Na}_2\text{EDTA}$ (۰/۲۵ مولار) ۱۵ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۶/۷۱	۵۳/۸
	اسید سیتریک (۰/۷۵ مولار) ۴۰ سی-سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۶/۱۱	۴۷/۱۸
۵	اسید سیتریک (۰/۷۵ مولار) ۴۰ سی سی + $\text{NaCl}$ (۰/۰۵ مولار) ۲۰ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۷۰/۲۶	۵۷/۳
۶	اسید سیتریک (۰/۷۵ مولار) ۴۰ سی سی + $\text{NaCl}$ (۰/۱ مولار) ۲۰ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۷۶/۲۵	۶۳/۷۸
	اسید هیدروکلریک (۰/۲۵) ۴۰ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۶/۳۲	۲۲/۱۱
۷	اسید هیدروکلریک (۰/۲۵) ۴۰ سی سی + $\text{NaCl}$ (۰/۱ مولار) ۲۰ سی سی	۷۰	۴۵۰	۱۵	۷۵	۶۹/۴۵	۲۸/۹

با توجه به جدول ۴-۱۲ بازیابی روی و سرب با هیدروکسید سدیم (۲ مولار) در غیاب  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  به ترتیب ۵۵/۲۷ و ۳۹/۲۵ درصد به دست آمد در حالی که در حضور  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  نرخ بازیابی روی و سرب افزایش یافته است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  از ۰/۱



به ۰/۲۵ مول بر لیتر، میزان بازیابی روی و سرب به طور قابل توجهی افزایش یافته است، درحالی که در غلظت‌های ثابت  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  با تغییر حجم از ۲۰ به ۱۵ و برای هیدروکسید سدیم با تغییر حجم از ۴۰ به ۴۵ میلی‌لیتر نرخ بازیابی روی و سرب حدود ۱٪ افزایش داشته است. این نتایج توافق خوبی با نتایج به‌دست آمده توسط لیو و همکاران (۲۰۱۴) دارد. آن‌ها دریافتند که  $\text{EDTA}^{2-}$  می‌تواند روی و سرب را به طور همزمان تحت شرایط اسیدی ضعیف استخراج کند. هرچند، هیچ روش عملی و تجاری برای بازیافت  $\text{EDTA}^{2-}$  وجود ندارد.  $\text{EDTA}$  می‌تواند پیوندهای شیمیایی سازگار با بیشتر فلزهای دوظرفیتی (کمپلکس‌ها) در یک نسبت مولی ۱:۱ تشکیل دهد و سبب تسهیل در حل شدن آن‌ها از جامد به داخل محلول فروشویی شود (Liu et al., 2014).

همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود، مقدار بازیابی روی و سرب با اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار در غیاب آنیون‌ها تحت شرایط مورد مطالعه به ترتیب ۶۶/۱۱ و ۴۷/۱۸ درصد به‌دست آمد، ولی با افزودن ۲۰ سی‌سی کلرید سدیم ۰/۰۵ مولار، مقدار بازیابی روی و سرب به ترتیب به ۷۰/۲۶ و ۵۷/۳ درصد افزایش یافت. در ضمن، با در نظر گرفتن حجم ثابت کلرید سدیم و افزایش غلظت آن از ۰/۰۵ به ۰/۱ مولار بازیابی ۷۶/۲۵ درصد برای روی و ۶۳/۷۸ درصد برای سرب به‌دست می‌آید.

بازیابی روی و سرب با اسید هیدروکلریک در غیاب کلرید سدیم به ترتیب ۶۶/۳۲ و ۲۲/۱۱ درصد به‌دست آمد، درحالی که در حضور کلرید سدیم به ترتیب به ۶۹/۴۵ و ۲۸/۹ درصد رسید که این افزایش بازیابی برای سرب ناشی از تشکیل یون‌های کمپلکس قابل حل با سرب است. فروشویی کم سرب در غلظت پایین نمک طعام به تشکیل  $\text{PbCl}_2$  جامد در سطح کانی نسبت داده شد، که برای انحلال بیشتر سروریت سودمند نیست. درحالی که در غلظت‌های بالای نمک طعام، کلرید سرب پس از تشکیل  $\text{PbCl}_2$  جامد تبدیل به کمپلکس‌های قابل حل  $\text{PbCl}_3^-$  و  $\text{PbCl}_4^{2-}$  می‌شود، بنابراین بازیابی سرب افزایش می‌یابد (Feng et al., 2015).



# فصل پنجم: نتیجه‌گیری و

## پیشنهادها

## ۵-۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، استحصال روی از دپوی اکسیدی کم‌عیار معدن گوشفیل باما اصفهان با استفاده از روش‌های فروشویی مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، عوامل مختلف فروشویی اسیدی و بازی شامل اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک و هیدروکسید سدیم در انحلال روی از کانه اکسیدی کم‌عیار به کار گرفته شد. علاوه بر این، تاثیر نمک سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) و  $\text{NaCl}$  به عنوان افزودنی در فرآیند فروشویی روی مطالعه شدند. نتایج برگرفته شده از این تحقیق در ادامه آورده می‌شود.

۱) تاثیر پارامترهای عملیاتی مهم شامل غلظت عامل فروشویی، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن و دمای فروشویی بر بازیابی روی بررسی شد. نتایج نشان داد که از بین فاکتورهای مورد مطالعه، غلظت اسید بیشترین تاثیر را بر بازیابی روی به وسیله‌ی محلول‌های اسید سولفوریک و هیدروکلریک و نسبت مایع به جامد بیشترین تاثیر را بر بازیابی روی با محلول اسید نیتریک داشت. فروشویی روی در محلول اسید سیتریک به شدت تحت تاثیر غلظت و دما قرار گرفت. به علاوه، غلظت، سرعت همزدن و دما تاثیر قابل توجهی بر بازیابی روی در محلول هیدروکسید سدیم داشتند.

۲) حداکثر بازیابی روی در فروشویی با اسید سولفوریک  $۶۵/۲۱$  درصد تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک  $۳۰\%$ ، نسبت مایع به جامد  $۲۰$  میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زنی  $۵۰۰$  دور بر دقیقه و دمای فروشویی  $۸۰$  درجه سانتی‌گراد در مدت زمان فروشویی  $۹۰$  دقیقه به‌دست آمد.

۳) بیشترین مقدار بازیابی روی با اسید هیدروکلریک  $۸۱/۶۲$  درصد در غلظت اسید  $۲۵\%$ ، نسبت مایع به جامد  $۲۰$  میلی‌لیتر بر گرم، سرعت اختلاط  $۵۰۰$  دور بر دقیقه و دمای  $۸۰$  درجه سانتی‌گراد در مدت  $۹۰$  دقیقه فروشویی به‌دست آمد.

۴) ماکزیمم بازیابی روی در مدت  $۹۰$  دقیقه انحلال با اسید نیتریک تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید نیتریک  $۲۰\%$ ، نسبت مایع به جامد  $۲۰$  میلی‌لیتر بر گرم، سرعت اختلاط  $۵۰۰$  دور بر دقیقه و دمای  $۸۰$  درجه سانتی‌گراد  $۹۰/۷۶$  درصد تعیین شد.

۵) مقدار حداکثر بازیابی روی با اسید سیتریک در شرایط عملیاتی مورد بررسی شامل غلظت اسید سیتریک ۰/۷۵ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت اختلاط ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد ۸۸/۶۸ به دست آمد.

۶) سینتیک فروشویی روی از کانه اکسیدی کم‌عیار بر اساس مدل‌های هسته انقباضی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد از بین ۳ مدل نفوذ فیلم مایع، نفوذ سیال از لایه تولیدی و واکنش شیمیایی سطح، مدل نفوذ فیلم مایع  $(1-(1-x)^{2/3})$  کنترل‌کننده نرخ انحلال روی در همه عوامل فروشویی مورد استفاده بود. در این حالت انرژی فعال‌سازی براساس معادله‌ی آرنیوس برای فروشویی روی در اسید سولفوریک، هیدروکلریک، نیتریک، سیتریک و هیدروکسید سدیم به ترتیب ۱۷/۳۳، ۱۱/۱۳، ۴/۳۸، ۱۵/۶ و ۱۳/۹۲ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

۷) مدل‌سازی فرآیند فروشویی روی از کانه‌های کم‌عیار به منظور شناخت بیشتر و پیش‌بینی رفتار انحلال روی، ارتباط ریاضی میان پارامترهای موثر و نرخ فروشویی، تعیین اثر متقابل فاکتورها و همچنین برای حداکثر کردن میزان بازیابی روی و نیز سرب انجام شد که این بررسی بر روی فرآیند فروشویی اسید نیتریک و اسید سیتریک که بیشترین انحلال روی را داشتند انجام گرفت. روش سطح پاسخ (RSM) براساس طرح مرکب مرکزی چرخشی (CCRD) برای مدل‌سازی، بهینه‌سازی و ارزیابی رفتار فرآیند فروشویی استفاده شد. نتایج بررسی نشان داد که:

الف) هر دو فرآیند فروشویی به شدت تحت تاثیر اثر متقابل فاکتورها قرار گرفتند.

ب) مدل‌های رگرسیون پیشنهادی بر اساس عوامل کدگذاری شده در فروشویی اسید سیتریک برای روی و سرب به صورت معادلات زیر تعیین شد:

$$Y_{Zn} = +80.65 + 6.92A + 7.56B - 0.88C - 3.20D + 5.12E + 2.30AB + 3.87AC + 5.04AD - 3.20AE + 5.31BE + 4.97CD - 4.71CE - 4.15A^2 - 1.97B^2 - 8.92C^2 - 5.48D^2$$

$$Y_{Pb} = +53.88 + 3.42A + 3.6B + 1.42C + 6.24D + 3.25E + 1.8AC - 2.11AE + 2.76BE + 2B^2 + 1.7C^2 - 1.85D^2 + 1.81E^2$$

ج) در فرآیند فروشویی اسید نیتریک معادلات رگرسیون پیشنهاد شده عبارت بودند از:

$$Y_{zn} = +78.14 + 1.39A + 2.05B + 2.01C + 3.14D + 5.39E - 4.27AB - 0.96AD - 0.99AE \\ + 1.01BC + 3.60BD - 2.02BE + 3.14CE - 1.94A^2 + 1.04B^2 - 3.24D^2$$

$$Y_{pb} = +62.76 + 4.85A + 3.97B + 1.18C + 3.98D + 2.59E + 2.90AB + 2.75BD + 2.95DE \\ + 3.52B^2 + 4.75E^2$$

د) شرایط بهینه پیشنهادی نرم افزار DX 7 برای فرآیند اسید سیتریک، غلظت اسید ۰/۹۹ مول بر لیتر، دمای ۷۹/۶۶ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۱۲/۷۴ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۰/۶۱ میلی‌لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۸۱/۷۶ دقیقه بود که تحت این شرایط بازیابی روی ۹۴/۵ درصد به‌دست آمد. درحالی‌که، شرایط بهینه برای فروشویی سرب برای دستیابی به ماکزیمم بازیابی ۷۷/۸ درصد به صورت ذیل به‌دست آمد: غلظت اسید ۱ مول بر لیتر، دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۹۹/۹۹ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۴/۸۳ میلی‌لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۸۹/۹۸ دقیقه.

ه) شرایط بهینه فروشویی با استفاده از نرم‌افزار DX 7 برای فرآیند اسید نیتریک تعیین شد که برای بازیابی روی: غلظت اسید ۰/۱۴/۰۲، دما ۷۶/۶۸ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۴۹۹/۹۴ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۰/۶۱ و زمان فروشویی ۹۰ دقیقه بود. به علاوه، شرایط بهینه فروشویی سرب به صورت: غلظت اسید ۰/۱۹/۹۹، دما ۷۹/۷۱ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن ۳۹۵/۹۶ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۲۴/۹۲ و زمان فروشویی ۸۹/۹۹ دقیقه به‌دست آمد. در این فرآیند بهینه‌سازی، مقادیر حداکثر بازیابی روی و سرب به ترتیب به صورت ۰/۹۰/۸۹ و ۰/۹۴/۳۱ تعیین شدند.

و) نمودارهای سطح پاسخ نشان داد که بازیابی‌های روی و سرب به طور قابل توجهی به برهم‌کنش‌های بین عوامل بستگی دارد. در فروشویی اسید سیتریک مشخص شد که بازیابی سرب وابسته به اندرکنش‌های بین غلظت اسید و سرعت همزدن، غلظت اسید و زمان فروشویی و دما و زمان فروشویی است. علاوه بر این، بازیابی روی به شدت توسط اندرکنش‌های میان عوامل به جز اندرکنش‌های بین دما و سرعت همزدن و دما و نسبت مایع به جامد تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در فروشویی اسید نیتریک نشان داده شد که یک رابطه خطی بین بازیابی روی با سرعت همزدن و زمان فروشویی و نیز میان بازیابی سرب با غلظت اسید نیتریک، سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد وجود دارد. زمان فروشویی بیشترین

تاثیر را بر بازیابی روی داشت. آن همچنین مشاهده شد که غلظت اسید نیتریک و نسبت مایع به جامد به ترتیب بیشترین و کمترین تاثیر را بر بازیابی سرب دارند.

۸) تاثیر افزودنی‌ها مانند نمک  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  روی فروشویی هیدروکسید سدیم، و اسید سیتریک و اسید هیدروکلریک در انحلال روی از کانه‌های اکسید کم‌عیار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این عوامل تاثیر مثبتی در افزایش انحلال روی و سرب از کانه در عامل فروشویی دارند. به طوری که بازیابی روی و سرب با هیدروکسید سدیم (۲ مولار) در غیاب  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  به ترتیب ۵۵/۲۷ و ۳۹/۲۵ درصد به دست آمد در حالی که در حضور  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  و با افزایش غلظت  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  از ۰/۱ به ۰/۲۵ مول بر لیتر نرخ بازیابی روی و سرب به ترتیب به ۶۶/۷۱ و ۵۳/۸ درصد رسید. همچنین، در مورد اسید سیتریک با افزودن ۲۰ سی‌سی کلرید سدیم ۰/۱ مولار تحت شرایط عملیاتی مشابه مقدار بازیابی روی و سرب به ترتیب از ۶۶/۱۱ و ۴۷/۱۸ درصد به ۷۶/۲۵ و ۶۳/۷۸ درصد افزایش یافت. به علاوه، مشاهده شد که بازیابی روی و سرب با اسید هیدروکلریک در غیاب کلرید سدیم به ترتیب ۶۶/۳۲ و ۲۲/۱۱ درصد بود، که در حضور کلرید سدیم به ترتیب به ۶۹/۴۵ و ۲۸/۹ درصد رسید.

## ۵-۲- پیشنهادها

۱) با توجه به اینکه فروشویی اسیدی توانایی آن برای انحلال روی بالاتر بوده و به غیر از فلز روی ممکن است فلزات و عناصر همراه ناخواسته دیگر به ویژه آهن همراه فلز روی وارد محلول لیچ شوند و از طرفی به دلیل افزایش هزینه‌ها در آنالیز آزمایش‌های فروشویی، امکان آنالیز تمام عناصر همراه در نمونه لیچ وجود نداشت، لذا پیشنهاد می‌شود که فروشویی انتخابی فلز از کانه و حذف فلزات همراه به ویژه آهن مورد بررسی قرار گیرد.

۲) با توجه به اینکه در صنعت، فروشویی اسید سولفوریک با توجه به ارزان بودن قیمت آن اقتصادی‌تر است و از طرفی در این تحقیق ثابت شد که برای کانه مورد مطالعه میزان بازیابی آن برای روی نسبتاً

پایین و حدود ۶۰ درصد است، پیشنهاد می‌شود که حضور و تاثیر عوامل اکسندۀ مانند سولفات فريك و پراكسيد هيدروژن (آب اكسيژينه) همراه اين اسيد در فروشويي روي مورد مطالعه قرار گيرد.

۳) از آنجايي كه اسيد سولفوريك در فروشويي كانه‌هاي سرب و روي، فلز سرب را در خود حل نمي‌كند و همچنين با توجه به عيار ۵/۳۲ درصدی سرب در كانه مورد مطالعه، پيشنهاده می‌شود كه بازيابي سرب از پسماند فروشويي روي بررسي شود.

۴) با توجه به عملکرد مناسب اسيد سيتريك به عنوان يك اسيد آلي و نيز تاثير برخي افزودني‌ها مانند نمك EDTA و NaCl در انحلال روي و نيز سرب، پيشنهاده می‌شود كه بررسي‌هاي فني و اقتصادي براي استفاده از آنها مورد بررسي قرار گيرد.



# منابع

حاجتی ع.، سمیعی ع.، سراجیان س. و خدادادی ا.، (۱۳۸۳) "تعیین درجه آزادی کانی‌های اکسیده روی در معدن روی و آهن گوسفیل ایران"، کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس.

خیر آبادی ا.، نوع پرست م.، اصلانی س. و قربانی ع.، (۱۳۸۸) "تاثیر شرایط مختلف فلوتاسیون بر بازیابی کانه‌های اکسیده سرب و روی معدن گوسفیل"، نشریه دانشکده فنی، شماره ۳، دوره ۴۳، صفحه ۲۴۹-۲۵۷.

عبداللهی م.، کلینی م.ج. و وفایی فرد م.، (۱۳۸۶) "بازیابی سرب موجود در پسماند باقیمانده از فرآیند فروشویی کانه اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۱، دوره ۲۶.

علامه ا.، (۱۳۶۷) "گزارش اکتشافات معدن گوسفیل"، شرکت باما وزارت صنایع و معادن.

فتوحی ق.، بهار (۱۳۸۰) "طرح جامع معادن ایرانکوه".

Abdel-Aal E.A. (2000) "Kinetic of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore" **Hydrometallurgy**, 55, pp 247-254.

Abdel-Aal E.A., Rashad M.M., El-Shazly A.N., Ibrahim I.A. and El-Shahat M.F. (201۶) "Hydrometallurgical treatment of non-sulfide zinc ore for precipitation of zinc oxide nanoparticles" **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, ۵۲ (2), pp 729-737.

Ai-chun D., Tian-zu Y., Ji-xing Y., Jiang-hua W and An W. (2011) "Leaching of low grade zinc oxide ores in  $\text{I}d\text{a}^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  system" **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 21, pp 2548-2553.

Arslan C. and Arslan, F. (2002) "Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags" **Hydrometallurgy**, 67 (1-3), pp 1-7.

Ashtari P. and Pourghahramani P. (2015) "Selective mechanochemical alkaline leaching of zinc from zinc plant residue" **Hydrometallurgy**, 156, pp 165-172.

Aslan N. and Ünal I. (2009) "Optimisation of some parameters on agglomeration performance of Zonguldak bituminous coal by oil agglomeration" **Fuel**, 88 (3), pp 490-496.

Aydoğlan S., Erdemoğlu M., Uçar G. and Aras A. (2007) "Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide" **Hydrometallurgy**, 88, No. 1-4, pp 52.

Azizi A. and Ghaedrahmati R. (2015) "Optimizing and evaluating the operational factors affecting the cyanide leaching circuit of the Aghdareh gold processing plant using a CCD model" **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 471 (2184): DOI: 10.1098/rspa.2015.0681.

Baba A.A., Adekola F.A., Ghosh M.K., Salubi Y.A., Oyedotun M.O., Rout P.O., Sheik A.R. and Pradhan S.R. (2013) "Leaching of lead from spent motorcycle battery in hydrochloric acid: Part II. Solvent extraction studies" **Acta Metallurgica Slovaca**, 19, No. 1, pp 73.

Bakan F., Lacin O., Bayrak B. and Sarac H. (2006) "Dissolution Kinetics of Natural Magnesite in Lactic Acid Solutions" **International Journal Mineral Processing**, 80, pp 27.

Baş D. and Boyacı I.H. (2007) "Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology" **Journal of Food Engineering**, 78 (3), pp 836-845.

Bayrak B., Lacin O., Bakan F. and Sarac H. (2006) "Investigation of Dissolution Kinetics of Natural Magnesite in Gluconic Acid Solutions" **Chemical Engineering Journal**, 117, pp 109.

Behnajady B., Moghaddam J., Behnajady M.A. and Rashchi F. (2012) "Determination of the optimum conditions for the leaching of lead from zinc plant residues in NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> media by the Taguchi method" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **51**, No. 10, pp 3887.

Bezera M.A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S. and Escalera L.A. (2008) "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry" **Talanta**, **76** (5), pp 965-977.

Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Miki T. and Nagasaka T. (2016) "The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide" **Hydrometallurgy**, **159**, pp 120–125.

Chen A., Zhao Z., Jia X., Long S., Huo G. and Chen X. (2009) "Alkaline leaching Zn and its concomitant metals refractory hemimorphite zinc oxide ore" **Hydrometallurgy**, **97**, pp 228-232.

Demir F., Lacin O. and Donmez B. (2006) "Leaching Kinetics of Calcined Magnesite in Citric Acid Solutions" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **45**, pp 1307.

Deng J., Sun Q., Lin P., Song G., Wen Sh., Deng J. and Wu D. (2015) "Dissolution Kinetics of Zinc Oxide Ore with an Organic Acid" **International Journal of Metallurgical & Materials Engineering**, **1**, pp 109.

De Souza C.C.B.M., Oliveira D.C. and Tenório J.A.S. (2001) "Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching" **Journal Power Sources**, **103**, pp 120–126.

Dhawan N., Safarzadeh M.S. and Birinci M. (2011) "Kinetics of Hydrochloric Acid Leaching of Smithsonite" **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, **52** (3), pp 209–216.

Ding Z., Yin Z., Hu H. and Chen O. (2010) "Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution" **Hydrometallurgy**, **104**(2), pp 201–206.

Duan X.M. and Lou L. (2000) "Review on present situation of the flotation of oxidized zinc ore" **Mining and Metallurgy**, **9**, pp 47-51.

Dutra A.J.B., Paiva P.R.P. and Tavares L.M. (2006) "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust" **Minerals Engineering**, **19**(5), pp 478–485.

Erdem M. and Yurten M. (2015) "Kinetics of Pb and Zn leaching from zinc plant residue by sodium hydroxide" **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, **51** (1) B, pp 89–95.

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

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

Farahmand F., Moradkhani D., Safarzadeh M.S. and Rashchi F. (2009) "Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues process optimization using orthogonal array design methodology" **Hydrometallurgy**, **95**, No. 3-4, pp 316 .

Feng Q., Wen Sh., Wang Y., Zhao W. and Liu J. (2015) "Dissolution kinetics of cerussite in acidic sodium chloride solutions" **Bulletin of the Korean Chemical Society**, **36**, pp 1100-1107.

Fred C.N. and Fogler H.S. (1998) "The Kinetics of Calcite Dissolution in Asetic Acid Solutions" **Chemical Engineering Science**, **53**, pp 3863.

Gunaraj V. and Murugan N. (1999) "Application of response surface methodologies for predicting weld base quality in submerged arc welding of pipes" **Journal Materials Processing Technology**, **88** (1-3), pp 266–275.

- Guo Z.H., Pan F.K., Xiao X.Y., Zhang L. and Jiang K.Q. (2010) "Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue" **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, **20**, No. 10, pp 2000.
- Halikia I., Zoumpoulakis L. and Christodoulou E. (2002) "Lead sulphide leaching kinetics in nitric acid solutions" **Erzmetall**, **55**, No. 3, pp 166.
- Havlik T., Turzakova M., Stopic S. and Friedrich B. (2005) "Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid" **Hydrometallurgy**, **77**(1–2), pp 41–50.
- Havlik T., Kukurugya F., Orac D. and Parilak L. (2012) "Acidic leaching of EAF steelmaking dust" **World of Metallurgy – ERZMETALL**, **65** (1), pp 48-56.
- Hinkelman K. and Kempthorne O. (2005) "Design and analysis of experiments" Hoboken, NJ: John Wiley and Sons.
- Hursit M., Lacin O. and Sarac H. (2009) "Dissolution kinetics of smithsonite ore as an alternative zinc source with an organic leach reagent" **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, **40** (1), pp 6–12.
- Irannajad M., Meshkini M. and Azadmehr A.R. (2013) "Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid" **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, **49**, pp 547-555.
- Jarupisitthorn C., Pimtong T. and Lothongkum G. (2003) "Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide" **Materials Chemistry Physics**, **77**(2), pp 531–535.
- Jha M.K., Kumar V. and Singh R.J. (2001) "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes" **Resources, Conservation and Recycling**, **33**, pp 1–22.
- Jha M.K., Kumari A., Choubey P.K., Lee J.C., Kumar V. and Jeong J.K. (2012) "Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs)" **Hydrometallurgy**, **121-124**, pp 28.
- Jiang K.Q., Guo Z.H., Xiao X.Y. and Zhang L. (2012) "Extraction of metals from a zinc smelting slag using two-step procedure combining acid and ethylene diaminetetraacetic acid disodium" **Journal Central South University**, **19**, No. 7, pp 1808.
- Ju Sh., Motang T., Shenghai Y. and Yingnian L. (2005) "Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution" **Hydrometallurgy**, **80**, pp 67-74.
- Kholmogorov A.G., Pashkov G.L., Mikhлина E.V., Shashina L.V. and Zhizhaev A.M. (2003) "Activation of hydrometallurgical treatment of PbS in nitric solutions" **Chemistry for Sustainable Development**, **11**, pp 879.
- Kincl M., Turk S. and Vrečer F. (2005) "Application of experimental design methodology in development and optimisation of drug release method" **International Journal of Pharmaceutics**, **291** (1-2), pp 39–49.
- Koleini S.M.J., Aghazadeh V. and Sandström A. (2011) "Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite" **Minerals Engineering**, **24** (5), pp 381–386.
- Kpombekou-A K. and Tabatabai M. A. (2003) "Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and hytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils" **Agriculture, Ecosystem & Environment**, **100**, pp 275.
- Kwak J.S. (2005) "Application of Taguchi and response surface methodologies for geometric error in surface grinding process" **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, **45** (3), pp 327–334.
- Larba R., Boukerche I., Alane N., Habbache N., Djerad S. and Tifouti L. (2013) "Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution" **Hydrometallurgy**, **134-135**, pp 117-123.

- Lee I.H., Wang Y.-J. and Chern J.-M. (2005) "Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge" **Journal of Hazardous Materials**, **123** (1-3), pp 112-119.
- Levenspiel O. (1999) "Chemical Reaction Engineering" Second ed. John Wiley and Sons, New York.
- Li Q., Zhang B., Min X.B. and Shen W.Q. (2013) "Acid leaching kinetics of zinc plant purification residue" **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, **23**, pp 2786-2791.
- Liu Q., Yang Sh., Chen Y., He J. and Xue H. (2014) "Selective recovery of lead from zinc oxide dust with alkaline Na<sub>2</sub>EDTA solution" **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, **24**, pp 1179-1186.
- Liu Q., Zhao Y. and Zhao G. (2011) "Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides" **Hydrometallurgy**, **110**, pp 79-84.
- Montgomery D.C. (2005) "Design and analysis of experiments" 6th edition, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Moradi S. and Monhemius A.J. (2011) "Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores: Problems and solutions" **Minerals Engineering**, **24**, pp 1062-1076.
- Myers R.H. and Montgomery D.C. (2002) "Response surface methodology", New York, NY: John Wiley and Sons.
- Niemczewska J., Cierpiszewski R. and Szymanowski J. (2004) "Mass transfer of zinc (II) extraction from hydrochloric acid solution in the Lewis cell" **Desalination**, **162**, pp 169-177.
- Orhan, G. (2005) "Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium" **Hydrometallurgy**, **78**, pp 236-245.
- Pashkov G.L., Mikhlina E.V., Kholmogorov A.G. and Mikhlin Y.L. (2002) "Effect of potential and ferric ions on lead sulfide dissolution in nitric acid" **Hydrometallurgy**, **63**, No. 2, pp 171.
- Qin W.Q., Li W.Z., Lan Z.Y. and Qiu G.Z. (2007) "Simulated small-scale pilot heap leaching of low-grade oxide zinc ore with integrated selective extraction of zinc" **Minerals Engineering**, **20**, pp 694-700.
- Rao S., Yang T., Zhang D., Liu W., Chen L., Hao Z., Xiao Q. and Wen J. (2015) "Leaching of low grade zinc oxide ores in NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub> solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents" **Hydrometallurgy**, **158**, pp 101-106.
- Ruixiang W., Motang T., Shenghai Y., Wenhai Z., Chaobo T., Jing H. and Guange Y.J. (2008) "Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O system" **Journal of Central South University of Technology**, **15**, pp 679-683.
- Santos F.M.F., Pina P.S., Porcaro R., Oliveira V.A., Silva C.A. and Leão V.A. (2010) "The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide" **Hydrometallurgy**, **102**, pp 43-49.
- Şahin M. and Erdem M. (2015) "Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching" **Hydrometallurgy**, **153**, pp 170-178.
- Shawabkeh R.A. (2010) "Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust" **Hydrometallurgy**, **104**, pp 61-65.
- Simate G.S., Ndlovu S. and Gericke M. (2009) "Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: process optimisation using response surface methodology and central composite rotatable design" **Hydrometallurgy**, **98** (3-4), pp 241-246.
- Sinadinović D., Kamberović Ž. and Šutić A. (1997) "Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions" **Hydrometallurgy**, **47**, No. 1, pp 137.

Song K., Yuan J., Shen P., Yan Sh., Li F. and Liu D. (2015) "Leaching performance of low grade zinc oxide ore in the system of  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ " **4th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering**, pp 398-403.

Strobos J.G. and Friend J.F.C. (2004) "Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries" **Hydrometallurgy**, **74** (1-2), pp 165-171.

Turan M.D., Altundogan H.S. and Tumen F. (2004) "Recovery of zinc and lead from zinc plant residue" **Hydrometallurgy**, **75**, No. 1-4, pp 169–176.

Wang L., Mu W., Shen H., Liu Sh. and Zhai Y. (2015) "Leaching of lead from zinc leach residue in acidic calcium chloride aqueous solution" **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, **22** (5), pp 460-466.

Wu D.D., Wen S.M., Yang J. and Deng J.S. (2015) "Investigation of dissolution kinetics of zinc from smithsonite in 5-sulphosalicylic acid solution" **Canadian Metallurgical Quarterly**, **54** (1), pp 51-57.

Wu Z.H., Dreisinger D.B., Urch H. and Fassbender S. (2014) "Fundamental study of lead recovery from cerussite concentrate with methanesulfonic acid (MSA)" **Hydrometallurgy**, **142**, pp 23 .

Yang T., Rao Sh., Zhang D., Wen J., Liu W., Chen L. and Zhang X. (2016) "Leaching of low grade zinc oxide ores in nitrilotriacetic acid solutions" **Hydrometallurgy**, **161**, pp 107–111.

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

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

Zárate-Gutiérrez R. and Lapidus G.T. (2014) "Anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) leaching in citrate solutions" **Hydrometallurgy**, **144-145**, pp 124.

Zárate-Gutiérrez R., Lapidus G.T. and Morales R.D. (2010) "Pressure leaching of a lead-zinc-silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170°C" **Hydrometallurgy**, **104**, No. 1, pp 8 .

Zhang Y.L., Yu X.J. and Li X.B. (2012) "Kinetics of simultaneous leaching of Ag and Pb from hydrometallurgical zinc residues by chloride" **Rare Metals**, **31**, No. 4, pp 402.

Zhang Y., Deng J., Chen J., Yu R. and Xing X. (2013) "Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide" **Hydrometallurgy**, **131-132**, pp 89–92.

Zhao Zh., Long Sh., Chen A., Huo G., Li H., Jia X. and Chen X. (2009) "Mechanochemical leaching of refractory zinc silicate (hemimorphite) in alkaline solution" **Hydrometallurgy**, **99**, pp 255–258.

Zhu X.F., He X., Yang J.K., Gao L.X., Liu J.W., Yang D., Sun X.J., Zhang W., Wang Q. and Kumar R.V. (2013) "Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid" **Journal of Hazardous Materials**, **250-251**, pp 387.

Zhu X.F., Li L., Sun X.J., Yang D.N., Gao L.X., Liu J.W., Kumar R.V. and Yang J.K. (2012) "Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion" **Hydrometallurgy**, **117-118**, pp 24.

Zivorad R.L. (2004) "Design of experiments in chemical engineering" Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



## **Abstract:**

Zinc leaching from low grade oxide ores of Esfahan Bama Goushfil mine tailings was investigated by various leaching reagents including sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, citric acid and sodium hydroxide. Also, the effect of important factors including leaching agent concentration, liquid to solid ratio, stirring speed, temperature and leaching time were determined on the zinc recovery. The results show that, the leaching in sulfuric acid and hydrochloric acid solutions is strongly affected by acid concentration. Liquid to solid ratio and leaching time had the greatest influence on the zinc dissolution in the nitric acid solution, while the concentration and temperature had the most effect on zinc leaching by citric acid. In addition, concentration, stirring speed and temperature had a significant impact on the recovery of zinc by sodium hydroxide solution. Meanwhile, sulfuric acid had the lowest recovery of zinc (61.37%) under optimum conditions. Zinc leaching kinetics of Goushfil low grade oxide ore were studied based on the shrinking core models, which the results showed that the leaching rate of zinc was controlled by the liquid film diffusion model with activation energies of 17.33, 11.33, 4.38, 15.6 and 13.92 kJ/mol, for sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, citric acid and sodium hydroxide, respectively. In addition, the zinc leaching process modeling from low grade oxide ores to obtain the mathematical relation between effective factors and leaching rate, to determine the interaction factors and to maximize the zinc recovery was performed on nitric and citric acid leaching process based on the response surface methodology-central composite rotatable design. The results indicated that maximum recovery of zinc at citric acid leaching was achieved to be of 94.5% under optimum conditions: acid concentration of 0.99 mol/L, temperature of 79.66 °C, stirring speed of 412.74 rpm, liquid to solid ratio of 20.61 mL/g and leaching time of 81.76 min. Whereas optimum conditions suggested using software DX 7 for leaching of nitric acid found to be acid concentration of 14.02%, temperature of 76.68 °C, stirring speed of 499.94 rpm, liquid to solid ratio 20.61 and leaching time is 90 min. Under these conditions the recovery of zinc was determined to be 90.89%. Finally, the effect of additives such as Na<sub>2</sub>EDTA and NaCl was investigated in the zinc dissolution from low grade oxide ores using leaching agents of sodium hydroxide, citric acid and hydrochloric acid. It was found that these additives have a positive effect on increment of dissolution of zinc and lead.

**Keywords:** Low grade oxide ore; Goushfil mine tailings; Zinc leaching; Dissolution kinetics; Activation energy; Response surface methodology; Additives



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

**Zinc recovery from low grade zinc oxide ores of Esfahan Bama  
(Goushfil) mine by using acidic and basic leaching methods**

By: Seyedmahyar Seyedghasemi

Supervisor:

Dr. A. Azizi

October 2016