





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

**امکان سنجی بازیابی و جدایش انتخابی مس و روی از یک نمونه کانسنگ**

**اکسیدی با استفاده از فروشویی اسیدی و استخراج با حلال**

نگارنده: رمضانعلی نزهتی

استاد راهنما: دکتر اصغر عزیزی

مهر ماه ۱۳۹۸

## تقدیم بہ

بہسرم کہ با تمام سختی ہمارے مشوق و یار و یاور من بود،  
و فرزند ان دلہندم کہ در این راہ با صبوری و متانت شرایط را برای مطالعہ و تحقیق من فراہم نمودند۔

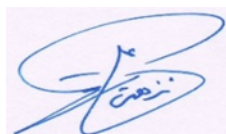
## تقدیر و تشکر

منت خدای راست که، سستی مان، نشید و ما را به طریق علم و دانش رهنمون و بنشین با عالمان و فره‌نحکان روزی‌ان کرد تا خوشه‌چین سرفه‌ی علم و معرفت ایشان باشیم. در مقام تقدیر و تشکر از استاد دکتر احمد جناب دکتر اصغر عزیزی قلم ناتوان از بیان کمونات قلیم است، از چه باید تقدیر کرد، آیامی توان با زبان سرحق کثک کزاری را بجای آورد. در حالی که خداوند منان در قرآن کریم به قلم قسم می‌خورد ((والقلم وما یسطرون)) بر راستی پاداش واقعی جهد و تلاش استاد خداوند است. استادی که در کمال تواضع، فروتنی، صبر و حوصله، همواره در انجام این پیمان نامه را بنام و مشاورم بود. همچنین تشکر صمیمانه می‌کنم: از ریاست محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک و انشگاه صنعتی شاهر و جناب آقای دکتر محمد عطایی، استادی محترم گروه فرآوری مواد معدنی، آقایان دکتر محمد کار آموزیان، دکتر محمد جهانی و دکتر کیومرث سیف‌پناهی که در طی دوران تحصیل به راهنما بوده‌اند. مسئولین محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس جعفری و مهندس عباسیان که با بکار ایشان در دوران پژوهش یاریم نمودند. با تشکر فراوان از خانواده ام؛ به‌سر صورت فرزندان خوبم که در این فرصت تحصیلی یار و همراه من بودند و با مهدی و بهرامی و بهرامی و بهرامی در این راه همواره مشوق من بودند. در پیمان از تمام سهرورانی که در انجام این پژوهش یاریم نموده و از پیچ‌علی دینغ ننموده‌اند، اما در اینجا نامی از آن‌ها برده نشده است، ضمن عرض پوزش فراوان صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم و به‌روز می‌سعادت و سلامت را برایشان خواستارم.

## تعهدنامه

اینجانب رضاعلی نزهتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه امکان‌سنجی بازیابی و جدایش انتخابی مس و روی از یک نمونه کانسنگ اکسیدی با استفاده از روشی اسیدی و استخراج با حلال 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: ۱۶/۶/۱۶

### نشر حق و نتایج مالکیت

- 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

مس و روی از مهم‌ترین فلزات غیر آهنی هستند که نقش مهمی در زمینه‌های مختلف صنعتی و تجاری دارند. در سال‌های اخیر افزایش تقاضای فلزات به کاهش ذخایر اولیه و کانه‌های با عیار بالا منجر شده است و از این رو کانه‌های با عیار پایین، باطله‌ها و ذخایر ثانویه به عنوان یک منبع مهم فلز در نظر گرفته شده‌اند. بنابراین، این تحقیق بر دو مرحله کاری شامل بررسی رفتار لیچینگ مس و روی از یک نمونه باطله سنگ چینی و سپس بازیابی آن‌ها از محلول لیچینگ با استفاده از فرآیند استخراج با حلال متمرکز شد. در فاز اول اثرات اصلی و متقابل پنج عامل مهم از قبیل نسبت مایع به جامد، غلظت اسید سولفوریک، سرعت هم‌زدن، دما و زمان لیچینگ روی نرخ لیچینگ مس و روی با استفاده از روش سطح پاسخ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند لیچینگ به شدت تحت تأثیر اثرات متقابل بین عامل قرار گرفت. همچنین بازیابی‌های لیچینگ مس و روی تقریباً با افزایش همه عامل‌ها در محدوده‌ی مورد بررسی افزایش یافتند. هرچند تقریباً مستقل از دور هم‌زنی بودند که نشان‌دهنده‌ی آن است که واکنش شیمیایی سطح کنترل‌کننده‌ی سینتیک لیچینگ است. بالاترین بازیابی‌های لیچینگ مس (۷۳/۹۵٪) و روی (۸۱/۰۲٪) تحت شرایط غلظت اسید ۱۰٪، سرعت هم‌زنی ۳۰۰ دور در دقیقه، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم، دمای ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و مدت زمان لیچینگ ۷۵ دقیقه به دست آمد. در فاز دوم رفتار استخراجی مس و روی از محلول فروشویی سولفاته نمونه باطله سنگ چینی با استفاده از حلال‌های آلی چمورکس CP-150 و دپا رقیق شده در کروژین مورد بررسی قرار گرفت. چمورکس CP-150 توانایی استخراج و انتخابیت بالاتری را برای مس نشان داد، درحالی‌که دپا توانایی استخراج بیشتری برای روی داشت. همچنین نتایج نشان داد که حدود ۹۷/۸۸٪ مس و ۷۸/۲٪ روی در مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه، نسبت فاز آبی به آلی ۱، غلظت ۱۰٪ استخراج‌کننده‌ها و دمای محیط به ترتیب با چمورکس و دپا در pH ۲/۵ و ۲ استخراج شدند. ضمناً دیاگرام مک کیب تیل برای تعیین تعداد مراحل تئوریک استخراج رسم شد و برای دستیابی به بیشینه کارایی استخراج، یک استخراج تک مرحله‌ای برای مس و یک فرآیند استخراج دو مرحله‌ای برای روی نیاز شد. بعلاوه، مکانیزم فرآیند استخراج مطالعه شد و یافته‌ها مشارکت حدود ۱/۵ و ۱ مول چمورکس و دپا را در فرم دیمر برای استخراج یک مول مس و روی از محلول لیچینگ نشان داد. پارامترهای ترمودینامیکی نیز اندازه‌گیری شدند و نشان دادند که فرآیند استخراج برای مس گرماگیر و برای روی گرمازا است.

**کلمات کلیدی:** نمونه باطله سنگ چینی، بازیابی مس و روی، لیچینگ، استخراج با حلال، دیاگرام مک کیب-تیل

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول: کلیات
۲.....	۱-۱- مقدمه و تعریف مساله
۴.....	۲-۱- معرفی معدن سنگ چینی حسن آبادوبویه
۴.....	۳-۱- ضرورت انجام تحقیق
۵.....	۴-۱- ساختار پایان نامه
۷.....	فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته
۸.....	۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی
۱۵.....	۲-۲- جمع بندی
۱۷.....	فصل سوم: بخش آزمایشگاهی
۱۷.....	۱-۳- آماده سازی نمونه ها و تهیه نمونه همگن
۱۹.....	۲-۳- شناسایی کمی نمونه
۱۹.....	۳-۳- شناسایی کیفی نمونه
۲۰.....	۴-۳- مواد و روش اجرای آزمایش ها
۲۰.....	۱-۴-۳- مواد و تجهیزات مورد نیاز
۲۱.....	۲-۴-۳- روش انجام آزمایش های لیچینگ
۲۲.....	۳-۴-۳- روش انجام آزمایش های استخراج با حلال
۲۵.....	فصل چهارم: ارائه یافته ها و تجزیه و تحلیل
۲۶.....	۱-۴- مقدمه
۲۶.....	۲-۴- ارزیابی، مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ اسیدی مس و روی

۲۶	۴-۲-۱- طراحی آزمایش‌ها و روش سطح-پاسخ.....
۲۸	۴-۲-۲- طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها .....
۳۱	۴-۲-۳- مدل‌سازی و آنالیز آماری .....
۳۶	۴-۲-۴- ارزیابی فاکتورهای مؤثر بر بازیابی لیچینگ مس و روی .....
۴۳	۴-۳- بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ.....
۴۴	۴-۴- بررسی پارامترهای استخراج با حلال‌های آلی .....
۴۴	۴-۴-۱- تعیین زمان تماس بهینه.....
۴۶	۴-۴-۲- اثر pH محلول بر استخراج مس و روی باحلال‌های چمورکس (Chemorex CP-150) و دپا (D2EHPA) .....
۴۸	۴-۴-۳- اثر غلظت استخراج‌کننده‌های چمورکس و دپا.....
۴۹	۴-۴-۴- اثر نسبت فاز آلی به آبی ( $V_O/V_A$ ) .....
۵۰	۴-۴-۵- ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیب تیل .....
۵۲	۴-۴-۶- اثر دما و مطالعه ترمودینامیک .....
۵۷	فصل پنجم: .....
۵۷	نتیجه‌گیری و پیشنهادها .....
۵۷	۵-۱- نمای کلی تحقیق.....
۵۸	۵-۲- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی بهینه‌سازی پارامترهای فروشویی .....
۵۹	۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال آلی .....
۶۰	۵-۴- پیشنهادها.....
۶۱	منابع .....



## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳. نتایج آنالیز کمی، بر روی نمونه تهیه شده از کانه اکسید روی و مس معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه .....	۱۹
جدول ۲-۳. نتایج آنالیز XRD، نمونه تهیه شده از چینی حسن آباد و بویه (۲۵۰ میکرون) .....	۲۰
جدول ۱-۴. فاکتورهای مهم مؤثر بر لیچینگ اسید سولفوریک مس و روی به همراه سطوح انتخاب شده حسب مقادیر واقعی و کد براساس روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی .....	۲۹
جدول ۲-۴. ماتریس طرح انجام آزمایش‌های لیچینگ مس و روی براساس طرح مرکب مرکزی به همراه بازیابی‌های محاسبه شده .....	۳۰
جدول ۳-۴. آنالیز آماری مدل‌ها و عدم برازش آن‌ها بر فرآیند لیچینگ مس .....	۳۱
جدول ۴-۴. آنالیز آماری مدل‌ها و عدم برازش آن‌ها بر فرآیند لیچینگ روی .....	۳۲
جدول ۵-۴. آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی 2F1 بعد از حذف پارامترهای بی اهمیت برای لیچینگ مس .....	۳۳
جدول ۶-۴. آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی 2F1 بعد از حذف پارامترهای بی اهمیت برای لیچینگ روی .....	۳۴
جدول ۷-۴. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای فرآیند استخراج مس و روی .....	۵۶

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۳-۱ آمادہ سازی و تهیه نمونه معرف .....	۱۸
شکل ۴-۱. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی بازیابی مس به وسیله مدل 2F1 پیشنهادی .....	۳۵
شکل ۴-۲. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی بازیابی روی به وسیله مدل 2F1 پیشنهادی .....	۳۵
شکل ۴-۳. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت اسید و سرعت همزنی بر بازیابی مس .....	۳۶
شکل ۴-۴. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت اسید و نسب مایع به جامد بر بازیابی مس .....	۳۷
شکل ۴-۵. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر سرعت همزدن و نسب مایع به جامد بر بازیابی مس .....	۳۸
شکل ۴-۶. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر نسب مایع به جامد و دمای لیچینگ بر بازیابی مس .....	۳۹
شکل ۴-۷. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر دما و زمان لیچینگ بر بازیابی مس .....	۳۹
شکل ۴-۸. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت اسید و سرعت همزدن بر بازیابی روی .....	۴۰
شکل ۴-۹. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت اسید و نسبت مایع به جامد بر بازیابی روی .....	۴۱
شکل ۴-۱۰. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر سرعت همزدن و دمای لیچینگ بر بازیابی روی .....	۴۲
شکل ۴-۱۱. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر نسبت مایع به جامد و دمای لیچینگ بر بازیابی روی .....	۴۲
شکل ۴-۱۲. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر دما و زمان لیچینگ بر بازیابی روی .....	۴۳
شکل ۴-۱۳. شرایط بهینه فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ مس و روی برای دستیابی به بیشترین بازیابی و مینیمم دما (نمودار رمپ) .....	۴۴
شکل ۴-۱۴. تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج مس بوسیله‌ی چمورکس CP 150 و دپا .....	۴۵
شکل ۴-۱۵. تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج روی بوسیله‌ی چمورکس CP 150 و دپا .....	۴۶
شکل ۴-۱۶. تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج آهن بوسیله‌ی چمورکس CP 150 و دپا .....	۴۶
شکل ۴-۱۷: تأثیر pH بر درصد استخراج مس با چمورکس CP-150 و روی با دپا .....	۴۷
شکل ۴-۱۸. تأثیر غلظت استخراج‌کننده‌ی چمورکس CP-150 بر درصد استخراج مس و دپا بر درصد استخراج روی .....	۴۹

- شکل ۴-۱۹. تأثیر غلظت نسبت فاز بر درصد استخراج مس با CP-150 و روی با دپا ..... ۵۰
- شکل ۴-۲۰. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج مس از محلول فروشویی با CP-150 ۱۰ درصد در pH ..... ۵۱
- ۲/۵، دمای  $25 \pm 2$  درجه و زمان تماس ۱۰ دقیقه ..... ۵۱
- شکل ۴-۲۱. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج روی از محلول فروشویی با دپا ۱۰ درصد در pH ۲، دمای  $25 \pm 2$  درجه و زمان تماس ۱۰ دقیقه ..... ۵۲
- شکل ۴-۲۲. نمودار لگاریتم دیاگرام D-2pH در مقابل لگاریتم  $[(HR)_2]$  برای استخراج مس و روی با چمورکس CP-150 و دپا ..... ۵۴
- شکل ۴-۲۳. ارتباط بین نسبت توزیع (D) و دما (T) برای استخراج مس و روی ..... ۵۵



# فصل اول: کلیات

## ۱-۱- مقدمه و تعریف مساله

نیاز صنعت به مواد اولیه باعث شد تا بشر پیگیر کشف و استخراج هر چه بیشتر فلزات مورد نیاز خود باشد که در این میان، بی شک امروزه مس و روی از مهمترین فلزات مورد استفاده در صنعت در تمام دنیا به حساب می‌آیند. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی که این فلزات دارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند و به دلیل موارد استفاده فراوان به‌عنوان فلزات استراتژیک و مهم بشمار می‌آیند، بطوریکه بسیاری از صنایع به آن‌ها وابستگی مستقیم و غیر مستقیم دارند. مصرفی بودن این فلزات در دنیا باعث شده که تأثیر مستقیمی از شرایط اقتصادی گرفته و با هر تغییر کوچکی در شرایط اقتصادی و آمار اعلامی از اقتصاد جهان با نوسان روبه رو می‌شوند. کاهش منابع پرعیار و افزایش قیمت جهانی این فلزات و نیز افزایش تقاضای جهانی برای فلز مس و روی موجب شده که در سال‌های اخیر فرآوری کانه‌های کم عیار و به تبع آن روش‌های هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی مورد توجه قرار گیرد. در واقع امروزه جهت‌گیری و رویکرد صنعت تولید مس و روی به سوی روش‌های هیدرومتالورژی می‌باشد. این امر با توجه به هزینه‌های سنگین مواد اولیه، سرمایه‌گذاری بالا، نیروی انسانی و وجود مشکلاتی نظیر آلودگی‌های زیست محیطی، مصرف بالای انرژی و عدم امکان استفاده مجدد از مواد مصرفی، روز به روز از اهمیت بیشتری برخوردار می‌شود.

در روش هیدرومتالورژی، کانسنگ‌های معدنی پس از استخراج از معدن تحت عملیات خردایش و آگلومراسیون قرار گرفته و با انجام عملیات انحلال (لیچینگ) بر روی آن، محلول حاوی عنصر معدنی حاصل می‌شود. در ادامه فلز از این محلول به کمک فرآیندهای جدایش با حلال یا تبادل یونی و الکترووینینگ استحصال می‌شود. در طی فرآیند لیچینگ، کانسنگ حاوی فلز قابل حل به‌وسیله‌ی یک عامل شیمیایی (مانند اسید سولفوریک)، با قرار گرفتن در مجاورت محلول آبی حاوی این عامل در شرایط شیمیایی و فیزیکی مناسب، دچار انحلال شده و عناصر مورد نظر در اثر این انحلال به صورت یون درآمده و از آن جدا می‌شوند. تحقیقات گسترده‌ای برای توسعه روش‌های هیدرومتالورژی برای افزایش نرخ بازیابی مس و روی

انجام شده است که نشان می‌دهد به‌طور کلی فرآیند لیچینگ با استفاده از اسید سولفوریک و متعاقباً بازیابی فلز از محلول فروشویی با استفاده از روش استخراج با حلال پرکاربردترین و تجاری‌ترین روش در عمل‌آوری کانه‌های اکسیدی مس و روی است (شفائی و عبداللهی، ۱۳۸۰، Abkhoshk et al., 2014; Schlesinger et al., 2011).

روش استخراج با حلال آلی (SX) یک فرآیند شیمیایی است که در این روش فلزات موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی فلزی با یک ماده‌ی آلی واکنش می‌دهد و لذا اجزای فلز، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شوند. در ادامه دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا می‌شوند. مرحله بعدی فرآیند، تماس فاز آلی با رگیری شده با محلول آبی است که قادر به انتقال و بازگرداندن فلز مورد نظر به فاز آبی می‌باشد. فاز آبی که بدین ترتیب به دست می‌آید یک محلول خالص و غلیظ شده مناسب برای بازیابی فلز می‌باشد. فاز آلی حاصل نیز که از فلز تخلیه شده است، بازیافت و مجدداً مورد استفاده قرار می‌گیرد (شفائی و عبداللهی، ۱۳۸۰). متداول‌ترین استخراج‌کننده‌ای که برای استخراج روی از محلول‌های لیچ در نظر گرفته می‌شود، دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید یا (D2EHPA) و برای مس از خانواده گروه اکسیم‌ها و هیدروکسیم‌ها مانند گروه LIX است.

بنابراین به دلیل اهمیت مسائل بیان شده، این تحقیق بر امکان‌سنجی بازیابی مس و روی از یک کانسنگ اکسیدی مس و روی و سپس جدایش آن‌ها با استفاده از فرآیند استخراج با حلال متمرکز می‌شود. در این تحقیق سعی می‌شود تا با ارائه یک استراتژی مناسب جدایش انتخابی مس و روی از کانسنگ انجام و پارامترهای مؤثر بر فرآیند شناسایی و مورد ارزیابی قرار بگیرند. بدین منظور از نمونه‌هایی که دارای حدود ۱/۵ تا ۲ درصد مس و حدود ۶ تا ۱۰ درصد روی (به‌صورت کم عیار) است و توسط معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه تهیه می‌شود، به‌عنوان مطالعه موردی استفاده می‌شود.

## ۲-۱- معرفی معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه

معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه در فاصله‌ی ۶۵ کیلومتری سیرجان به سمت بندر عباس قرار دارد، این معدن در زون معروف سنندج سیرجان و در محدوده طول جغرافیایی ۵۵ درجه و ۵۵ دقیقه و عرض‌های جغرافیایی ۲۸ درجه ۴۷ دقیقه و ۲۸ درجه ۴۸ دقیقه قرار دارد. به نظر می‌رسد عامل دگرگونی در این محدوده نفوذ توده ماگمایی شامل فلزات روی و مس با ترکیبات سولفوری و اکسیدی و با عیار قابل توجه می‌باشد. قابل ذکر است حجم زیادی از ذخیره سولفوری قبلاً استخراج شده و بخش اکسیدی ذخیره که عیار کمتری داشته است به‌عنوان باطله در کارگاه‌های استخراج رها شده است. ساختار اصلی این محدوده شامل سنگ‌های کربنات کلسیم دگرگونی (سنگ چینی با رنگ سفید که در قسمت‌هایی که قابلیت کوپ دهی دارد به عنوان سنگ نما و از کلوخه‌های آن به‌عنوان مواد اولیه بعضی از صنایع مانند رنگ سازی استفاده می‌شود. رگه‌هایی باریک از مس‌های اکسیدی از میان سنگ چینی بیرون زدگی دارد که به دلیل نازک بودن قابلیت اقتصادی برای استخراج ندارند.

## ۳-۱- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به تقاضای بیش از عرضه‌ی فلزاتی مانند روی و مس در بازار جهانی و نیز با توجه به افزایش قیمت جهانی این فلزات و کاهش ذخایر پرعیار، کانه‌های کم‌عیار مورد توجه قرار گرفتند. بعلاوه امروزه تکنولوژی هیدرومتالورژی شامل لیچینگ و متعاقباً استخراج با حلال برای استحصال مواد باارزش به ویژه برای کانی‌ها و ذخایر اکسیدی کم‌عیار کارایی بالایی دارد و گسترش وسیع و مقبولیت خوبی پیدا کرده است. از طرفی مطالعه موردی روی نمونه‌های تهیه شده از معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه است که دارای مس و روی به‌صورت اکسیدی است که عیار مس آن حدوداً بین ۱/۵ تا ۲ درصد و روی حدود ۶ تا ۱۰ درصد می‌رسد که خاک آن به‌صورت تک فلز (یعنی مس یا روی) به فروش می‌رسد. از این رو، این تحقیق بر بازیابی مس و روی نمونه به دست آمده از معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه با استفاده از روش فروشویی اسیدی



(اسید سولفوریک) و جدایش انتخابی آن‌ها با استفاده از استخراج با حلال و انتخاب یک استراتژی مناسب برای عمل‌آوری آن متمرکز می‌شود.

#### ۴-۱- ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه مشتمل بر ۵ فصل است که در این فصل 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 موضوعات 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 می‌شود.



## فصل دوم:

مروری بر تحقیقات گذشته

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

با توجه به اهداف تحقیق که مطالعه امکان بازیابی و جدایش مس و روی از کانسنگ اکسیدی مس و روی و ارزیابی پارامترهای مؤثر بر عملکرد فرآیند است، برخی از مهم‌ترین تحقیقات مرتبط در سال‌های اخیر در ادامه اشاره می‌شوند.

عبدل‌آل (۲۰۰۰)، لیچینگ کانه سیلیکاته کم عیار روی را با اسید سولفوریک مورد مطالعه قرار داد و دریافت که نزدیک به ۹۴٪ روی با استفاده از غلظت اسید سولفوریک ۱۰٪ در محدوده‌ی ابعادی زیر ۲۰۰ و بالای ۲۷۰ مش تحت شرایط نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ گرم بر میلی‌لیتر، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۸۰ دقیقه لیچ می‌شود و مدل نفوذ از طریق لایه محصول، کنترل‌کننده‌ی سینتیک لیچینگ است (Abdel-Aal., 2000).

کنگلو و همکاران در سال ۲۰۰۳، بازیابی کبالت و روی از محلول سولفات مس با روش استخراج با حلال مورد بررسی قرار دادند. بررسی‌های انجام شده در این تحقیق عمدتاً شامل استخراج انتخابی مس با LIX 984، حذف آهن با رسوب و ته نشینی آن توسط  $\text{CaCO}_3$  و استخراج همزمان کبالت و روی با D2EHPA و در نهایت استریپینگ انتخابی کبالت و روی با اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف است. از مزایای این روش استفاده نکردن از استخراج‌کننده‌های جداگانه برای هر یک از فلزات کبالت و روی بود. در این تحقیق بیش از ۹۵٪ مس، ۹۰٪ کبالت و ۹۰٪ روی بازیابی شد (Kongolo et al., 2003).

لان و همکاران در سال ۲۰۰۵، استخراج با حلال مس و روی را از محلول بیولیچینگ به دست آمده از ماده معدنی سولفیدی کم عیار با استفاده از استخراج‌کننده‌های LIX984 و D2EHPA مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که استخراج‌کننده‌ی LIX984 دارای استخراج انتخابی بالاتری برای مس نسبت به سایر فلزات (آهن و روی) است و میزان استخراج مس به بالاتر از ۹۷ درصد می‌رسد، در حالی است که درصد استخراج شده از روی و آهن با همین استخراج‌کننده کمتر از ۱/۶ درصد است. علاوه بر این، استخراج روی با استخراج‌کننده‌ی D2EHPA به علت مبادله کاتیونی ضعیفش کم بود و به همین دلیل

سدیم با D2EHPA برای استخراج روی مورد استفاده قرار گرفت که درصد استخراج روی تحت این شرایط به بالای ۹۸ درصد رسید (Lan et al., 2005).

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

سارنگی و همکاران در سال ۲۰۰۷، جداسازی آهن، مس و روی از یک محلول مخلوط با سولفات و کلرید با استفاده از استخراج‌کننده‌های TBP، Lix 841 و Cyanex 923 مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان داد که در مرحله اول آهن توسط دو مرحله جریان مخالف با نسبت فاز مساوی حاوی 20 M TBP + 1 MIBK استخراج شده و در مرحله دوم و سوم نیز مس و روی به ترتیب با Lix 841 و Cyanex 923 به صورت کامل جداسازی شده‌اند (Sarangi et al., 2007).

وحیدی و همکاران در سال ۲۰۰۹، بازیابی روی را از یک پساب صنعتی لیچینگ روی با استفاده از روش استخراج با حلال مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل pH، غلظت D2EHPA، دما، نسبت فاز آلی به فاز آبی، غلظت TBP و غلظت سولفات سدیم را تعیین نمودند و گزارش کردند که تمام روی موجود از محلول لیچ با استفاده از D2EHPA (۲۰٪ وزنی) در کروزرین در محدوده‌ی pH حدود ۲/۵ استخراج می‌گردد و افزایش غلظت TBP تا ۵٪ و غلظت سولفات سدیم تا ۰/۲ مولار می‌تواند میزان استخراج را افزایش دهد (Vahidi et al., 2009).

آگاروال و همکاران (۲۰۱۰)، مطالعاتی بر روی جداسازی و بازیابی مس از محلول فروشویی روی با روش استخراج با حلال با استفاده از Acorga M5640 انجام دادند. در این تحقیق بهترین pH برای استخراج مس ۱/۳۵ بود و افزایش دما تأثیر زیادی در استخراج داشت و بیشترین مقدار استخراج به ترتیب در مقادیر ۲۰ درصد از Acorga M5640 به دست آمد (Agarwal et al., 2010).

قرباغی و همکاران (۱۳۹۰) لیچینگ کانه مس مالاکیته منطقه طارم با عیار اکسید مس ۳/۴ را با استفاده از اسید سولفوریک و استخراج آن را با استفاده از لیکس ۹۸۴ مورد بررسی قرار دادند. بهترین شرایط فروشویی را در دو ساعت، غلظت وزنی ۲۰٪، نسبت جامد به سیال ۱۰ گرم بر میلی لیتر و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به دست آوردند که بیشترین مقدار بازیابی ۹۵ درصد بود (قرباغی و همکاران، ۱۳۹۰).  
میشرا و دوی (۲۰۱۱)، در بررسی بر روی جدایش مس دو ظرفیتی از محلول اسید هیدرو کلریک با Cyanex 921 گزارش دادند که غلظت‌های پایین Cyanex 921 (۰/۵ مولار) و ۵ مولار HCl برای استخراج مس مناسب است (Mishra and Devi, 2011).

احمدی‌پور و همکاران در سال ۲۰۱۱، از D2EHPA، Cyanex 272، TBP و مخلوطی از آن‌ها برای جداسازی و استخراج روی و منگنز از محلول سولفات‌ها استفاده کردند و گزارش دادند که درصد استخراج روی و منگنز با استفاده از D2EHPA و یا Cyanex 272 با افزایش pH و دما افزایش می‌یابد، درحالی‌که TBP تأثیری بر فرآیند استخراج ندارد. همچنین نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که مخلوط D2EHPA و Cyanex 272 کارایی استخراج را افزایش داد (Ahmadipour et al., 2011).

صدری‌پور (۱۳۹۳)، در مطالعه خود به معرفی انواع روش‌های استحصال روی، تاریخچه تئوری، فرآیندهای پیش از استخراج با حلال آلی، تجهیزات و دستگاه‌های لازم، استخراج کننده و رقیق کننده پرداخت و بیان نمود که D2EHPA بهترین حلال آلی برای فرآیند SX روی و کرومیزین مناسب‌ترین رقیق کننده است (صدری‌پور، ۱۳۹۳).

نتایج بررسی چن و همکاران (۲۰۱۴) بر روی لیچینگ نمونه باطله سولفیدی مس کم عیار با استفاده از اسید سولفوریک نشان داد که ۹۸/۴۵ درصد مس، ۲۱/۴۱ درصد روی، ۵۶/۱۳ درصد منگنز و ۱۷/۲۵ درصد آهن می‌تواند با استفاده از ۰/۲۴ میلی‌لیتر بر گرم لیچ گردد (Chen et al., 2014).

پسپیچ و چانگنس در سال ۲۰۱۵، استخراج با حلال روی و مس از محلول اسید هیدروکلریک را با مخلوطی از Cyanex 272 و Aliquat 336 در رقیق کننده کروزین تحت شرایط مختلف pH، غلظت اسید هیدروکلریک و کلرید در فاز آبی و نیز غلظت استخراج کننده در فاز آلی را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که با ۰/۱ مولار Cyanex 273 و ۰/۰۶ مولار Aliquat 336 در کروزین، استخراج انتخابی روی از محلول اسید کلریدریک بیش‌تر از مس است. همچنین بازدهی استریپینگ روی با استفاده از ۱ مولار اسید سولفوریک کامل می‌شود (Pospiech and Chagnes, 2015).

توران و همکاران (۲۰۱۵)، فرآیند لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی را در محلول پرسولفات آمونیوم با استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها-روش سطح پاسخ (CCD) بهینه کردند. در این تحقیق، شرایط بهینه (۵۷/۰۴ درصد مس و ۱۴/۷۱ درصد آهن) در نسبت مایع به جامد ۱۱، نرخ هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۳۸۸ کلوین، ۲۱۰ گرم لیتر پرسولفات آمونیوم و زمان فروشویی ۱۸۰ دقیقه به دست آمد (Turan et al., 2015).

آقازاده و نبی‌زاده (۱۳۹۴)، در بررسی انحلال مس اکسیدی معدن قره تپه با استفاده از لیچینگ آمونیاکی (آمونیاک و کربنات آمونیوم) گزارش دادند که حدود ۹۴ درصد مس با استفاده از ۳ مول آمونیاک و ۰/۳ مول کربنات آمونیوم تحت شرایط نسبت مایع به جامد ۱۰، نرخ هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه بازیابی می‌شود (آقازاده و نبی‌زاده، ۱۳۹۴).

لئو و همکاران (۲۰۱۶)، لیچینگ اسیدی نمونه کانه اکسیدی مس کم عیار معدن تووو<sup>۱</sup> را که عیار مس آن حدود ۰/۲۴ تا ۰/۳۷ درصد بود، با استفاده از اسید سولفوریک در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که ۸۵/۸ درصد مس با استفاده از ۲۴/۲ کیلوگرم اسید سولفوریک و مصرف ۰/۱۶۴ تن آب در ازای یک تن سنگ معدن در مدت زمان ۶۸ روز بازیابی می‌شود (Liu et al., 2016).

عبدل آل و همکاران در سال ۲۰۱۶، عمل‌آوری هیدرومتالورژیکی کانه غیرسولفیدی روی از منطقه یوم قیج<sup>۲</sup> مصر را با استفاده از لیچینگ اسیدی با اسید سولفوریک مورد مطالعه قرار دادند و شرایط بهینه برای انحلال کانه را تعیین کردند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که حداکثر بازیابی روی (حدود ۹۰٪) تحت شرایط بهینه‌ی اندازه ذرات ۲۵٪ زیر ۷۴ میکرون، دمای لیچینگ ۴۵ درجه سانتی‌گراد، زمان لیچینگ ۲ ساعت، نسبت مولی استوکیومتری اسید سولفوریک به روی ۱ به ۱ و نسبت جامد به مایع ۱ به ۳ به دست می‌آید (Abdel-Aal et al., 2016).

سید قاسمی (۱۳۹۵)، در بررسی استحصال روی از کانه‌های کم عیار اکسید روی معدن به اما (گوشفیل) اصفهان با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی و بازی گزارش داد که در فروشویی با اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک بازیابی روی به شدت تحت تأثیر غلظت اسید بوده است. نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی بیشترین تأثیر را بر انحلال روی با محلول اسید نیتریک و غلظت و دما بیشترین تأثیر را بر فروشویی روی با اسید سیتریک دارند. همچنین، غلظت، سرعت همزدن و دما تأثیر بسزایی بر بازیابی روی به وسیله محلول هیدروکسید سدیم داشتند. همچنین در بین عوامل فروشویی، اسید سولفوریک کمترین بازیابی روی تحت شرایط بهینه داشت. علاوه بر این نتایج بررسی‌ها نشان داد که حداکثر بازیابی روی در لیچینگ با اسید سولفوریک ۶۵/۲۱ درصد تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک ۳۰٪، نسبت مایع

---

<sup>۱</sup> Tuwu



به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای لیچینگ ۸۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان لیچینگ ۹۰ دقیقه به دست می‌آید (سید قاسمی، ۱۳۹۵).

سآدت و همکاران در سال ۲۰۱۶، جداسازی مس از محلول‌های به یو لیچینگ حاوی مس، نیکل و کبالت کم عیار با روش استخراج با حلال انجام دادند و گزارش کردند که با استفاده از Chemorex CP-150 می‌توان به استخراج بیش از ۹۹ رسید (Sadat et al., 2016).

بیاتی (۱۳۹۶)، استحصال مس اکسیدی معدن مس فریمان را با استفاده از روش‌های فروشویی مورد بررسی قرار داد. نتایج بررسی نشان داد که فروشویی کانه اکسید مس با اسید سولفوریک تحت شرایط سرعت هم‌زنی ۶۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید ۱۲/۹۲ درصد و نسبت مایع به جامد ۱۰ در مدت زمان لیچینگ حدود ۸۰ دقیقه، ۹۰/۳۶ درصد مس بازیابی شد. ضمناً سینتیک لیچینگ مس بر اساس مدل‌های هسته انقباضی بررسی و انرژی فعال‌سازی مدل‌ها تعیین شد. نتایج نشان داد که انرژی فعال‌سازی برای مدل‌های نفوذ فیلم مایع، لایه تولیدی و واکنش شیمیایی سطح به ترتیب ۱۱/۴۷، ۲۶/۶۹ و ۱۶/۲۵ کیلوژول بر مول به دست آمد و مشخص گردید که نرخ لیچینگ مس از مدل نفوذ فیلم مایع پیروی می‌کند (بیاتی، ۱۳۹۶).

اسعدی در سال ۱۳۹۶، فرآیند استخراج با حلال روی از محلول سولفات‌ها به دست آمده از لیچینگ نمونه‌های اکسیدی-سولفیدی کم عیار ایران کوه را با استفاده از دپا و سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروژین مورد مطالعه قرار داد. در این مطالعه بیشترین بازیابی روی در مرحله لیچینگ حدود ۹۴/۳ درصد با استفاده از سولفات فریک ۰/۵ مولار تحت شرایط غلظت اسید سولفوریک ۱/۱۴ مول بر لیتر، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زنی ۳۲۰ دور بر دقیقه، نسبت اسید به سولفات فریک ۲/۵، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه به دست آمد. نتایج آزمایش‌های استخراج با حلال نیز نشان داد که دپا کارایی استخراج بالاتری را نسبت به سیانکس ۲۷۲ در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱ دارد. غلظت و pH بهینه برای دپا و سیانکس ۲۷۲ به ترتیب ۰/۵ مول بر لیتر و ۲/۵ و ۰/۳۵ مول بر لیتر و ۳/۵ به دست آمد.

علاوه بر این، دیاگرام مک کیب-تیل نیز نتایج نشان داد که ۲ مرحله استخراج برای دستیابی به ماکزیمم استخراج روی در نسبت فاز آبی به فاز آلی یک نیاز است. علاوه به این، تأثیر سیستم هم افزایی سیانکس ۲۷۲ و TBP با دپا در غلظت‌های نسبتاً پایین دپا (۰/۲ مول بر لیتر) بررسی شد و نتایج بیانگر آن بود که ترکیب ۸۰٪ دپا و ۲۰٪ سیانکس ۲۷۲، بهترین اثر سینرجیسم را برای استخراج روی با ضریب هم افزایی ۱/۰۴ دارد (اسعدی، ۱۳۹۶).

فیض‌الهی و عزیز (۲۰۱۸)، رفتار استخراجی مس از محلول فروشویی سولفاته‌ی واقعی به دست آمده از مرحله‌ی هیپ لیچینگ یک کانه مس اکسیدی را با استفاده از چمورکس CP 150 در کروزیف مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی آن‌ها عملکرد استخراجی مؤثر را با استفاده از CP 150 برای مس با میزان آهن استخراج شده‌ی کمتر از ۱۵ درصد را نشان داد (Feizollahi and Azizi, 2018).

نتایج بررسی خلید و همکاران در سال ۲۰۱۹، در انحلال مس از سرباره غنی از مس نشان داد که لیچینگ کامل مس (۱۰۰ درصد) می‌تواند با استفاده از ۲ مول بر لیتر اسید سولفوریک و نرخ اکسیژن دهی ۲۰۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در مدت زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به دست آید (Khalid et al., 2019).

ژانگ و همکاران (۲۰۱۹)، در انحلال کانه روی همی مورفیتی با استفاده از محلول‌های اسیدی تری‌کلرو استیک گزارش دادند که ۹۷/۱۵ درصد روی با استفاده ۰/۱۸۴ مول بر دسی‌متر مکعب لیچ می‌شود. آن‌ها انرژی فعال‌سازی را در مطالعه سینتیک لیچینگ، ۵۴/۹۴ کیلوژول بر مول گزارش نمودند (Zhang et al., 2019).

## ۲-۲. جمع بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه استحصال روی و مس با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی یا بازی انجام شده است که در بیشتر موارد لیچینگ اسیدی و در مواردی دیگر لیچینگ قلیایی بهتر است و انتخابی‌تر عمل می‌کند. اما علی‌رغم این تحقیقات، همچنان مطالعات در زمینه عمل‌آوری کانه‌های اکسیدی کم عیار به‌ویژه بحث سینیتیک انحلال همزمان روی و مس از کانه‌های کم عیار ناچیز است. از طرفی، هر کانه ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی منحصر به فرد خود را دارد که نشان می‌دهد پارامترهای لیچینگ بهینه یک نوع کانه با دیگری متفاوت است. از این رو، این پایان‌نامه بر مطالعه امکان بازیابی و جدایش مس و روی از کانسنگ کم عیار اکسیدی مس و روی معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه و ارزیابی پارامترهای مؤثر بر عملکرد فرآیند متمرکز شده است.



فصل سوم:

بخش آزمایشگاهی

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

نمونه‌های لازم برای انجام آزمایش‌ها از دپوی باطله معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه تهیه شدند. نمونه‌های کاملاً خشک و سپس توزین شدند و پس از دو مرحله خردایش آزمایشگاهی شامل سنگ‌شکنی و آسیا آماده شدند. ابتدا نمونه‌ها با استفاده از سنگ شکن فکی آزمایشگاهی خرد شد. سپس بخشی از نمونه که ابعاد آن کمتر از ۲۵۰ میکرون بود جدا شد و باقیماند

ه توسط آسیای میله‌ای تا زمانی که بیش از ۹۰ درصد نمونه به ابعاد زیر ۲۵۰ میکرون برسد، خردایش شد. پس از آن هر دو گروه ابعاد زیر ۲۵۰ میکرون با هم مخلوط و همگن شدند و نمونه‌ی معرف با استفاده از تقسیم‌کن ریفل آماده شد. در نهایت نمونه‌های معرف به آزمایشگاه برای آنالیز شیمیایی XRD و XRF ارسال شد. شکل ۱-۳ تصویر شماتیک از تجهیزات بکار گرفته شده را در آماده‌سازی و تهیه نمونه معرف نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳ آماده‌سازی و تهیه نمونه معرف

## ۲-۳- شناسایی کمی نمونه

آنالیز کمی ترکیب شیمیایی اصلی نمونه‌های معرف با استفاده از یک دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF)<sup>۳</sup> (۲۰ ولت، ۵ میلی آمپر، کالیبره شده با استاندارد Si) خصوصیت‌سنجی شد و نتایج در جدول ۱-۳ لیست شد. آنالیز XRF به وسیله آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. نمونه‌های جدول ۱-۳ با روش نیمه کمی آنالیز شده‌اند.

جدول ۱-۳. نتایج آنالیز کمی، بر روی نمونه تهیه شده از کانه اکسید روی و مس معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه

CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	PbO	ترکیب شیمیایی
۹/۶۰	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۲۷	۱۸/۷۰	۰/۰۵	۴/۵۲	۱۰/۱۱	۲/۶۳	محتوی (wt.%)
SUM	LOI	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ترکیب شیمیایی
۹۹/۹۷	۱۷/۷۰	۰/۴۶	۱۰/۹۰	۴/۱۸	۱۹/۲۳	۰/۰۸	۰/۳۳	۰/۹۱	محتوی (wt.%)

## 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) استفاده شد. آنالیز XRD نمونه تهیه شده از معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه با استفاده از یک پراش‌سنج اشعه ایکس ۱۱۴۰ ایکس پرت پرو پانالیتیکال<sup>۴</sup> ( $\text{Cu}\alpha = 1/54$ ) آنگستروم، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، کالیبره شده با استاندارد Si) انجام شد و نتایج در جدول ۲-۳ آورده شده است.

<sup>۳</sup> Philips X-ray fluorescence apparatus Xunique II

<sup>۴</sup> X' Pert Pro Panalytical X-ray diffractometer 1140

جدول ۳-۲. نتایج آنالیز XRD، نمونه تهیه شده از چینی حسن آباد و بویه (۲۵۰ میکرون)

گروه	نام کانی	فرمول شیمیایی
فاز اصلی	Calcitet,syn	CaCO <sub>3</sub>
	Clinochlore	Mg <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	Silica	SiO <sub>2</sub>
	Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
فاز فرعی	Blende	ZnS
	Hydrozincite	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
	Spencerite	Zn <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O

#### ۳-۴- مواد و روش اجرای آزمایش‌ها

##### ۳-۴-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

برای انجام آزمایش‌های لیچینگ، تجهیزات و وسایل ذیل استفاده شد:

- ✓ بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری
- ✓ همزن مغناطیسی (مگنت)
- ✓ هات پلیت (HSD150-03P) سه‌تایی با کنترل‌کننده دیجیتال دمای محلول و با دورسنج دیجیتالی (قابل تنظیم تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه)
- ✓ بشر، ارلن، پیپت و بالن حجمی ژوژه (در حجم‌های مختلف)
- ✓ کیف شیشه‌ای
- ✓ کاغذ صافی از نوع واتمن (۰/۲۵ میکرون)
- ✓ سرنگ برای نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف برای ارسال به آزمایشگاه برای آنالیز
- ✓ پوآر دستی (مکنده لاستیکی پیپت) و خودکار



✓ استوانه مدرج (۱۰۰ میلی لیتری)

✓ ظروف پلاستیکی برای نگهداری نمونه (۶۰ میلی لیتری)

✓ pH متر

✓ ترازو

مواد شیمیایی به کار رفته شده نیز شامل موارد زیر است:

✓ اسید سولفوریک (درصد وزنی ۹۸٪) به عنوان عامل لیچینگ

✓ هیدروکسید سدیم به عنوان تنظیم کننده pH

✓ چمورکس (Chemorex CP-150) با عیار تجاری به عنوان استخراج کننده ی مس در فرآیند

استخراج با حلال

✓ دپا (D2EHPA) با عیار صنعتی و درجه خلوص ۹۵٪ به عنوان استخراج کننده ی روی در فرآیند

استخراج با حلال

✓ کروزین (نفت سفید) به عنوان رقیق کننده ی استخراج کننده ها

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

آزمایش های لیچینگ بر روی نمونه های معرف در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتر که با یک هات پلیت (صفحه داغ) مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتالی کنترل شده و یک دماسنج برای کنترل درجه حرارت بود، تحت شرایط مختلف انجام شد. تغییرات دما در محدوده ی  $\pm 5$  درجه سانتی گراد کنترل شد. برای هر آزمایش لیچینگ ابتدا ۵ گرم نمونه معرف با یک حجم مورد دلخواه از اسید سولفوریک (۲۰٪-۵) بر اساس نسبت مایع به جامد مورد نظر (۵/۵-۱۲/۲ میلی لیتر بر گرم) به داخل بشر منتقل شد. سپس بعد از تنظیم دمای محتویات بشر در میزان مورد دلخواه (۲۵-۶۵ درجه ی سانتی گراد)، محلول با یک همزن مغناطیسی با سرعت همزنی مورد نظر (۷۵۰-۱۵۰ دور در دقیقه) در مدت زمان لیچینگ معینی (۹۰-۳۰ دقیقه) هم زده شد. بعد از پایان زمان لیچینگ، نمونه به وسیله کاغذ فیلتر ۰/۲۵ میکرون فیلتر شد. سپس محلول فیلتر شده به آزمایشگاه جذب اتمی برای تعیین میزان غلظت روی و مس ارسال گردید. در نهایت پس از آنالیز محتوی

فلز روی و مس محلول توسط طیف‌سنج جذب اتمی، درصد بازیابی‌های روی و سرب با استفاده از فرمول ۳-۱ محاسبه شدند.

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

که در آن R درصد بازیابی فلز (روی یا مس)،  $C_1$  غلظت یون فلز موجود در محلول بعد از لیچینگ (g/L)، V حجم محلول لیچینگ (L)،  $C_0$  محتوی فلز در نمونه معرف باطله سنگ چینی (%) و m جرم نمونه معرف است.

لازم به ذکر است که، در مرحله لیچینگ 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.

### ۳-۴-۳ روش انجام آزمایش‌های استخراج با حلال

آزمایش‌های استخراج با حلال همانند آزمایش‌های لیچینگ در داخل یک بشر بر روی یک هات پلیت (صفحه داغ) مجهز به همزن مغناطیسی دیجیتالی و کنترل کننده دما انجام شد. برای انجام آزمایش‌های استخراج با حلال، محلول لیچ سولفات‌های به دست آمده از شرایط بهینه‌ی آزمایش‌های لیچینگ به عنوان فاز آبی مورد استفاده قرار گرفت. چمورکس (Chemorex CP-150) و دپا (D2EHPA) به ترتیب به عنوان استخراج کننده‌ی مس و روی استفاده شدند و براساس غلظت مورد دلخواه در کروزرین رقیق و به عنوان فاز آلی در نظر گرفته شدند. برای هر آزمایش استخراج با حلال، حجم‌های مساوی از فاز آبی و آلی (۱۰ میلی‌لیتر) براساس نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱ انتخاب شدند (به جز در رسم ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیب تیل). ابتدا فاز آبی به داخل بشر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و pH آن در میزان مورد نظر (۳-۱) تنظیم شد. سپس فاز آلی به داخل بشر منتقل گردید و محتویات بشر با سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور در دقیقه برای مدت زمان مورد نیاز برای دستیابی به استخراج تعادلی که در این تحقیق ۱۰ دقیقه تعیین شد، در دمای محیط هم زده شد. پس از اتمام زمان آزمایش‌ها، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته شد تا دو فاز از

هم جدا شوند، آنگاه فاز آبی به ظرف نمونه منتقل و برای آنالیز محتوی مس، روی و آهن به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد و غلظت فلز در فاز آلی با استفاده از موازنه جرمی و به دست آوردن اختلاف بین غلظت فلز قبل از آزمایش و غلظت فلز در فاز آبی تعیین گردید. نهایتاً کارایی استخراج و ضریب توزیع از روابط زیر به دست آمدند.

$$\%E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_A}{V_O}\right)} \times 100 \quad (2-3)$$

$$D = \frac{[C]_O}{[C]_A} = \frac{[C]_t - [C]_A}{[C]_A} \quad (3-3)$$

که  $[C]_t$  و  $[C]_A$  به ترتیب بیانگر غلظت یون فلز (مس، روی و یا آهن) قبل و بعد استخراج در فاز آبی هستند،  $[C]_O$  غلظت یون فلز منتقل به شده فاز آلی است و  $V_A$  و  $V_O$  به ترتیب حجم‌های فاز آبی و آلی را نمایش می‌دهند.



## فصل چهارم:

ارائه یافته‌ها و تجزیه و تحلیل

از آنجا که هدف این تحقیق استحصال مس و روی با استفاده از روش‌های هیدرومتالورژیکی شامل لیچینگ و استخراج با حلال از نمونه باطله سنگ چینی حسن آباد و بویه بوده است، این تحقیق در دو فاز کاری انجام شده است. از آنجاییکه عوامل متعددی در کیفیت فرآیند لیچینگ مؤثرند و شناخت، تعیین و میزان تأثیر آن‌ها می‌تواند اطلاعات زیادی درباره سیستم مورد مطالعه بدهد. ابتدا بدین منظور، پارامترهای مهم عملیاتی مؤثر بر فرآیند لیچینگ شامل غلظت عامل لیچینگ (اسید سولفوریک)، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن، دمای لیچینگ و زمان تماس انتخاب و سپس محدوده تغییرات آن‌ها شناسایی می‌شود. پس از آن رفتار این فاکتورها بر انحلال مس و روی با هدف دستیابی به ماکزیمم بازیابی مس و روی به وسیله روش آماری طراحی آزمایش‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. از آنجا که هدف استخراج با حلال روی و مس از محلول حاصل از فروشویی نمونه اکسیدی - کم عیار مس و روی بوده است، این تحقیق در دو فاز کاری انجام شده است. سپس در مرحله دوم فرآیند استخراج با حلال مس و روی مورد مطالعه قرار می‌گیرد و رفتار پارامترهای مؤثر با استفاده روش کلاسیک تغییر یک فاکتور و ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها، تعیین می‌شود. ترتیب بررسی پارامترهای در این مرحله به ترتیب pH، دما، غلظت حلال آلی، نسبت فاز آلی به فاز آبی (O/A) و مطالعه مکانیزم استخراج بوده است.

## ۴-۲- ارزیابی، مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ اسیدی مس و روی

### ۴-۲-۱- طراحی آزمایش‌ها و روش سطح-پاسخ

امروزه بهینه سازی و ارزیابی پارامترهای مؤثر در عملیات معدنی از جمله فرآوری مواد معدنی با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش‌ها و نرم افزار (DX) ° که یک برنامه بسیار قوی آماری و با استفاده آسان است، انجام می‌شود. در این روش ابتدا بر اساس تعداد عامل‌ها و تعداد سطوح آن‌ها، ماتریس انجام آزمایش‌ها

---

<sup>5</sup> Design Expert

طرح‌ریزی شده و پس از انجام آزمایش‌ها، داده‌های آزمایشگاهی تحلیل و براساس تابع هدف، بهترین حالت در مورد فرآیند موردنظر انتخاب می‌شود. مزیت این روش، کاهش تعداد آزمایش‌ها برای رسیدن به درصد اطمینان بالا و نیز در نظر گرفتن اثر متقابل فاکتورها بر پاسخ فرآیند است (Golshani et al., 2013، اسعدی، ۱۳۹۶). روش‌های فاکتوریل کامل و جزئی، روش تاگوچی و روش سطح-پاسخ از معمول‌ترین روش‌های طراحی آماری آزمایش‌ها هستند که در این میان، روش سطح پاسخ<sup>۶</sup> (RSM) از مهم‌ترین و کارآمدترین این روش‌ها است که می‌تواند برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیندها و همچنین ارزیابی اهمیت نسبی فاکتورها حتی در حضور برهم‌کنش‌های پیچیده استفاده شود (Myers and Montgomery, 2001، Myers and Montgomery, 2002). در کاربرد این روش، توسعه یک مدل تخمینی برای سطح پاسخ ضروری است و مجموعه‌ای از طرح‌های آماری مفید برای ساخت انواع مدل‌های تجربی موردنیاز به‌کاررفته است که مرسوم و پرکاربردترین آن‌ها طرح مرکب مرکزی<sup>۷</sup> (CCD) است. این طرح شامل سه بخش است: الف) طرح فاکتوریل کامل یا جزئی، ب) یک طرح محوری، و ج) نقاط مرکزی (Myers and Montgomery, 2001، Myers and Montgomery, 2002). بنابراین، در این تحقیق، از این مدل برای طرح‌ریزی آزمایش‌ها و ارزیابی و بهینه‌سازی فاکتورهای مهم مؤثر بر لیچینگ مس و روی با استفاده از اسید سولفوریک استفاده شد.

دو مدل بسیار مهم عموماً در مدل‌سازی به کمک روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی مورد استفاده قرار می‌گیرند:

الف) اگر پاسخ فرآیند به‌وسیله‌ی یک تابع خطی از متغیرهای مستقل مدل شود، آنگاه مدل به‌صورت مرتبه‌ی اول و مطابق معادله ۴-۱ می‌باشد:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1-4)$$

<sup>6</sup> Response Surface Methodology

<sup>7</sup> Central Composite Design

ب) اگر در فرآیند انحنای وجود داشت، آنگاه یک چندجمله‌ای درجه بالا مانند مدل مرتبه‌ی دوم (معادله ۲-۴) باید استفاده شود.

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

که در آن  $\beta_0$ ،  $\beta_i$ ،  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  ضرایب و  $x_i$  و  $x_j$  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).

## ۲-۲-۴- طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها

به منظور ارزیابی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ، پس از شناسایی فاکتورهای مؤثر و دامنه تغییرات فاکتورها، ۵ فاکتور مهم شامل غلظت اسید سولفوریک، میزان سرعت همزنی، نسبت مایع به جامد، دما و زمان لیچینگ که به‌طور کمی قابل‌تغییر بودند، انتخاب شدند که فاکتورهای مؤثر به همراه مقادیر آزمایشی آن‌ها براساس مقادیر واقعی و کد در جدول (۴-۱) آورده شده‌اند. مقادیر کد فاکتورها برای ساده‌سازی محاسبات و مقایسه یک شکل فاکتورها است که با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$x_i = \left( \frac{X_i - X_z}{\Delta X_i} \right) \quad (3-4)$$

که در آن  $x_i$  مقدار کد فاکتور،  $X_i$  مقدار واقعی فاکتور،  $X_z$  مقدار واقعی فاکتور در نقطه مرکزی و  $\Delta X_i$  تغییر گام مقدار واقعی متغیر  $i$  و  $i=1, 2, 3, \dots, k$  است (Prakash Maran et al., 2016).



جدول ۴-۱. فاکتورهای مهم مؤثر بر لیچینگ اسید سولفوریک مس و روی به همراه سطوح انتخاب شده حسب مقادیر واقعی و

کد براساس روش سطح پاسخ طرح مرکب مرکزی

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (-۲)	سطح پایین فاکتوریل (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (+۱)	سطح بالای محوری (+۲)
غلظت اسید (/.)	A	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
سرعت هم‌زنی (rpm)	B	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
نسبت مایع به جامد (mL/g)	C	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵
دمای لیچینگ (°C)	D	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵
زمان لیچینگ (دقیقه)	E	۳۰	۴۵	۶۰	۷۵	۹۰

سپس طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها براساس روش سطح-پاسخ و طرح مرکب مرکزی انجام گرفت. بر اساس این طرح و مطابق با معادله ۴-۴، ۲۹ آزمایش ( $N = 2^{(5-1)} + 2 \times 5 + 3$ ) شامل ۱۶ آزمایش براساس طرح فاکتوریل جزئی دو سطحی ( $2^{(5-1)}$ )، سه آزمایش مرکزی و ۱۰ آزمایش محوری طراحی شد که ماتریس طرح آزمایش‌های انجام‌شده به همراه بازیابی‌های لیچینگ محاسبه شده برای مس و روی در جدول (۴-۲) آورده شده‌اند. لازم به ذکر است که ترتیب انجام آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است.

$$N = 2^{(n-p)} + 2n + n_c \quad (4-4)$$

که  $N$ ،  $n$  و  $n_c$  به ترتیب تعداد کل آزمایش‌ها، تعداد فاکتور، تعداد آزمایش‌های مرکزی، تعداد آزمایش‌های محوری می‌باشند. ضمناً  $P$ ، کسری از تعداد فاکتور (فاکتوریل جزئی) است و برای فاکتوریل کامل مقدار آن برابر صفر است (Asadi Kafshgari et al., 2017; Bezera et al., 2008).

جدول ۴-۲. ماتریس طرح انجام آزمایش‌های لیچینگ مس و روی براساس طرح مرکب مرکزی به همراه بازیابی‌های محاسبه

شده

شماره آزمایش	غلظت اسید (%)	سرعت هم‌زدن (rpm)	نسبت مایع به جامد (mL/g)	دما (°C)	زمان لیچینگ (min)	بازیابی مس (%)	بازیابی روی (%)
۱	۱۰	۵۰۰	۱۰	۳۵	۷۵	۵۸/۷۵	۶۵/۷۳
۲	۲۰	۳۰۰	۱۰	۳۵	۷۵	۶۰	۷۱/۸
۳	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۳۰	۶۲/۳۷	۶۲/۴۶
۴	۱۰	۳۰۰	۱۰	۵۵	۷۵	۶۹/۶۵	۶۳/۶۶
۵	۱۵	۴۰۰	۱۲/۵	۴۵	۶۰	۶۴/۰۸	۶۷/۴۸
۶	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۱/۸۲	۶۶/۰۲
۷	۱۰	۵۰۰	۵	۳۵	۴۵	۳۴/۳۶	۳۲/۰۳
۸	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۹۰	۶۵/۷۵	۷۰/۵۶
۹	۲۰	۵۰۰	۵	۳۵	۷۵	۶۷/۸۲	۶۳/۹۶
۱۰	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۲۵	۶۰	۵۶/۴۶	۶۰/۹
۱۱	۱۵	۲۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۵/۳۹	۶۸/۰۳
۱۲	۲۰	۵۰۰	۵	۵۵	۴۵	۸۰/۷	۸۵/۵۷
۱۳	۱۰	۳۰۰	۱۰	۳۵	۴۵	۷۰/۱۵	۷۵/۱۳
۱۴	۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۳/۰۳	۶۴/۵۹
۱۵	۱۰	۵۰۰	۵	۵۵	۷۵	۶۸	۶۸/۴۱
۱۶	۱۰	۳۰۰	۵	۳۵	۷۵	۶۶/۸۸	۶۴/۳۷
۱۷	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۸/۴۴	۶۶/۶۳
۱۸	۲۰	۵۰۰	۱۰	۳۵	۴۵	۶۷/۰۸	۶۶/۸۶
۱۹	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۲/۸۵	۶۰/۳۶
۲۰	۲۰	۵۰۰	۱۰	۵۵	۷۵	۷۰/۹۷	۶۹/۱۳
۲۱	۲۵	۴۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۳/۳۸	۶۶/۴
۲۲	۲۰	۳۰۰	۵	۵۵	۷۵	۷۰/۷۳	۶۸/۶۶
۲۳	۱۵	۶۰۰	۷/۵	۴۵	۶۰	۶۵/۸۹	۶۵/۹۶
۲۴	۲۰	۳۰۰	۱۰	۵۵	۴۵	۷۵/۹۸	۷۲/۵۲
۲۵	۱۰	۵۰۰	۱۰	۵۵	۴۵	۶۹/۳۴	۷۰/۹۲
۲۶	۱۵	۴۰۰	۷/۵	۶۵	۶۰	۷۱/۵۹	۸۰/۲۵
۲۷	۱۰	۳۰۰	۵	۵۵	۴۵	۵۶/۴۲	۷۱/۴۷
۲۸	۲۰	۳۰۰	۵	۳۵	۴۵	۴۲/۸۳	۷۲/۵۸
۲۹	۱۵	۴۰۰	۲/۵	۴۵	۶۰	۶۱/۳۳	۶۶/۴۲

### ۳-۲-۴- مدل سازی و آنالیز آماری

به منظور مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای مؤثر، ابتدا لازم است که مدل مناسب انتخاب شود. بنابراین انواع مدل های آماری شامل مدل خطی، 2FI، مدل درجه ی دوم و سوم بر داده های آزمایشگاهی برازش شدند و از آنالیز واریانس (ANOVA) برای اعتبارسنجی مدل پیشنهادی و شناسایی فاکتورهای مؤثر و درجه ی اهمیت نسبی فاکتورها استفاده شد. نتایج آنالیز آماری مدل های برازش در جداول (۳-۴) و (۴-۴) لیست شده اند.

جدول ۳-۴. آنالیز آماری مدل ها و عدم برازش آن ها بر فرآیند لیچینگ مس

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
میانگین در مقابل کل	۱/۲×۱۰ <sup>۵</sup>	۱	۱/۲×۱۰ <sup>۵</sup>		
خطی در مقابل میانگین	۹۴۶/۰۸	۵	۱۸۹/۲۲	۳/۳۴	۰/۰۲۰۶
2FI در مقابل خطی	۱۱۵۸/۷۲	۱۰	۱۱۵/۸۷	۱۰/۴۲	۰/۰۰۰۱
درجه دو در مقابل 2FI	۹/۹۵	۵	۱/۹۹	۰/۱۲	۰/۹۸۴۵
درجه دو در مقابل درجه سوم	۱۰۷/۹۷	۵	۲۱/۵۹	۲/۴۴	۰/۲۴۷۱
باقیمانده	۲۶/۵۸	۳	۸/۸۶		
کل	۱/۲۲×۱۰ <sup>۵</sup>	۲۹	۴۲۰۰/۲۷		
<b>آنالیز عدم برازش تست ها</b>					
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
خطی (Linear)	۱۲۷۷/۸۵	۲۱	۶۰/۸۵	۴/۸	۰/۱۸۶۶
2FI	۱۱۹/۱۳	۱۱	۱۰/۸۳	۰/۸۵	۰/۶۵۴۳
درجه دو (Quadratic)	۱۰۹/۱۸	۶	۱۸/۲	۱/۴۳	۰/۴۶۵۸
درجه سه (Cubic)	۱/۲۱	۱	۱/۲۱	۰/۰۹۵	۰/۷۸۷
خطای خالص	۲۵/۳۸	۲	۱۲/۶۹		
<b>خلاصه آنالیز آماری مدل ها</b>					
منبع تغییرات	.Std. Dev	R <sup>2</sup>	Adjusted R <sup>2</sup>	PRESS	
خطی (Linear)	۷/۵۳	۰/۴۲۰۶	۰/۲۹۴۷	۲۲۴۱/۳۴	
2FI	۳/۳۳	۰/۹۳۵۸	۰/۸۶۱۶	۲۲۳۶/۱	Suggested
درجه دو (Quadratic)	۴/۱	۰/۹۴۰۲	۰/۷۹۰۶	۳۰۱۲/۲۲	
درجه سه (Cubic)	۲/۹۸	۰/۹۸۸۲	۰/۸۸۹۷	۱۴۲۰/۹۲	

جدول ۴-۴. آنالیز آماری مدل‌ها و عدم برازش آن‌ها بر فرآیند لیچینگ روی

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
میانگین در مقابل کل	۱/۳۱×۱۰ <sup>۵</sup>	۱	۱/۳۱×۱۰ <sup>۵</sup>		
خطی در مقابل میانگین	۶۶۷	۵	۱۳۳/۴	۲/۱۵	۰/۰۹۴۸
2FI در مقابل خطی	۱۲۰۷/۳۶	۱۰	۱۲۰/۷۴	۷/۲۴	۰/۰۰۰۷
درجه‌دو در مقابل 2FI	۵۷/۳۸	۵	۱۱/۴۸	۰/۵۸	۰/۷۱۸
درجه‌دو در مقابل درجه سوم	۱۳۴/۷۸	۵	۲۶/۹۶	۳/۳	۰/۱۷۷۱
باقیمانده	۲۴/۴۸	۳	۸/۱۶		
کل	۱/۳۳×۱۰ <sup>۵</sup>	۲۹	۴۵۸۸/۲۲		
<b>آنالیز عدم برازش<sup>۸</sup> تست‌ها</b>					
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P
خطی (Linear)	۱۴۰۰/۰۹	۲۱	۶۶/۶۷	۵/۵۸	۰/۱۶۲۹
2FI	۱۹۲/۷۴	۱۱	۱۷/۵۲	۱/۴۷	۰/۴۷۴۳
درجه‌دو (Quadratic)	۱۳۵/۳۵	۶	۲۲/۵۶	۱/۸۹	۰/۳۸۶۱
درجه سه (Cubic)	۰/۵۸	۱	۰/۵۸	۰/۰۴۸	۰/۸۴۶۴
خطای خالص	۲۳/۹۱	۲	۱۱/۹۵		
<b>خلاصه آنالیز آماری مدل‌ها</b>					
منبع تغییرات	.Std. Dev	R <sup>2</sup>	Adjusted R <sup>2</sup>	PRESS	
خطی (Linear)	۷/۸۷	۰/۳۱۹	۰/۱۷۰۹	۲۴۲۹/۹۶	
2FI	۴/۰۸	۰/۸۹۶۴	۰/۷۷۶۸	۳۰۱۵/۴۹	Suggested
درجه‌دو (Quadratic)	۴/۴۶	۰/۹۲۳۸	۰/۷۳۳۴	۳۷۲۳/۳۹	
درجه سه (Cubic)	۲/۸۶	۰/۹۸۸۳	۰/۸۹۰۷	۷۰۵/۱۹	

برای آن که یک مدل توانایی خوبی برای برازش اطلاعات داشته باشد، لازم است که  $R^2$  آن بالای ۰/۸، مقدار احتمال P آن کم‌تر از ۰/۰۵ و عدم برازش آن بی اهمیت (میزان P بیشتر ۰/۰۵) باشد. بنابراین با توجه آنالیز آماری مدل‌ها در جداول (۴-۳) و (۴-۴)، مدل 2FI برای لیچینگ مس و روی به‌وسیله نرم‌افزار پیشنهاد می‌شود. در نهایت مدل ریاضی پیشنهادی شامل عامل‌های مهم مؤثر بر اساس مقادیر کد به‌صورت معادله‌ی (۴-۴) برای بازیابی مس ( $R_{Cu}$ ) و معادله‌ی (۴-۵) برای بازیابی روی ( $R_{Zn}$ ) بعد از حذف پارامترهای غیر مهم به دست آمد. آنالیز واریانس مدل‌های برازش شده در جدول‌های (۴-۵) و (۴-۶) نشان داده شده‌اند.

<sup>۸</sup>Lack of Fit

همان طور که از جدولها ملاحظه می‌شود، نرخ لیچینگ مس و روی به شدت تحت تأثیر برهم کنش بین فاکتورها است.

$$R_{Cu} = +64.21 + 1.8 \times A + 0.22 \times B + 2.49 \times C + 5.17 \times D + 1.78 \times E + 4.36 \times A \times B \quad (5-4)$$

$$- 1.89 \times A \times C + 1.71 \times A \times D - 1.88 \times A \times E - 1.48 \times B \times C + 1.76 \times B \times D$$

$$- 2.12 \times C \times D - 5.14 \times C \times E - 2.63 \times D \times E$$

$$R_{Zn} = +67.2 + 2.62 \times A - 1.74 \times B + 1.28 \times C + 4.02 \times D + 0.2 \times E + 2.34 \times A \times B \quad (6-4)$$

$$- 3.1 \times A \times C - 2.29 \times A \times E + 4.56 \times B \times D + 2.19 \times B \times E - 4.03 \times C \times D$$

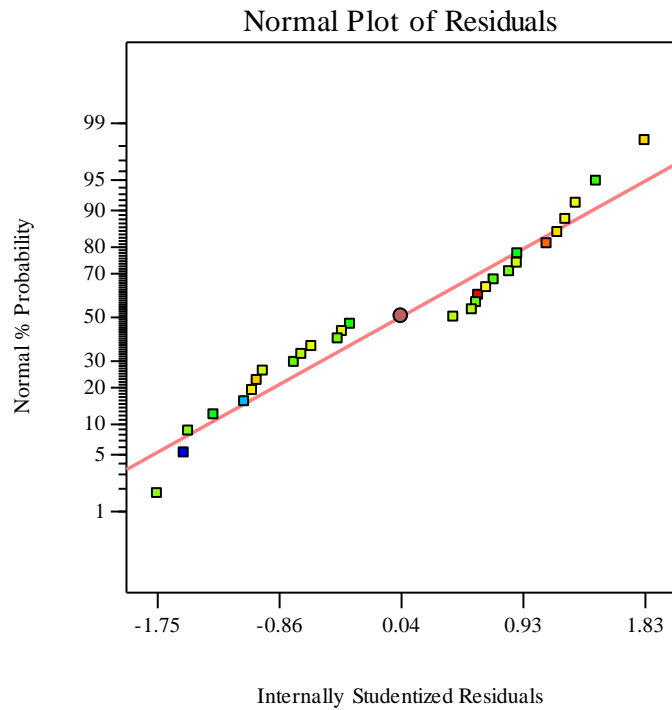
جدول ۴-۵. آنالیز واریانس مدل برازش شده ی 2F1 بعد از حذف پارامترهای بی اهمیت برای لیچینگ مس

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار F	میزان احتمال P
مدل	۲۱۰۰/۹۸	۱۴	۱۵۰/۰۷	۱۴/۱۶	<۰/۰۰۰۱
غلظت اسید (A)	۷۷/۹۸	۱	۷۷/۹۸	۷/۳۶	۰/۰۱۶۸
سرعت همزدن (B)	۱/۲۱	۱	۱/۲۱	۰/۱۱	۰/۷۴۰۸
نسبت مایع به جامد (C)	۱۴۸/۴	۱	۱۴۸/۴	۱۴/۰۱	۰/۰۰۲۲
دما (D)	۶۴۲/۵۳	۱	۶۴۲/۵۳	۶۰/۶۴	<۰/۰۰۰۱
زمان لیچینگ (E)	۷۵/۹۷	۱	۷۵/۹۷	۷/۱۷	۰/۰۱۸
AB	۳۰۳/۴۶	۱	۳۰۳/۴۶	۲۸/۶۴	۰/۰۰۰۱
AC	۵۷/۳	۱	۵۷/۳	۵/۴۱	۰/۰۳۵۶
AD	۴۶/۸۵	۱	۴۶/۸۵	۴/۴۲	۰/۰۵۴
AE	۵۶/۵۵	۱	۵۶/۵۵	۵/۳۴	۰/۰۳۶۶
BC	۳۴/۹۹	۱	۳۴/۹۹	۳/۳	۰/۰۹۰۶
BD	۴۹/۲۸	۱	۴۹/۲۸	۴/۶۵	۰/۰۴۸۹
CD	۷۲/۲۵	۱	۷۲/۲۵	۶/۸۲	۰/۰۲۰۵
CE	۴۲۳/۳۳	۱	۴۲۳/۳۳	۳۹/۹۶	<۰/۰۰۰۱
DE	۱۱۰/۸۸	۱	۱۱۰/۸۸	۱۰/۴۷	۰/۰۰۰۶
باقیمانده	۱۴۸/۳۳	۱۴	۱۰/۶		
عدم برازش	۱۲۲/۹۵	۱۲	۱۰/۲۵	۰/۸۱	۰/۶۷۵۶
خطای خالص	۲۵/۳۸	۲	۱۲/۶۹		
Cor. Total	۲۲۴۹/۳۱	۲۸			
<b>خلاصه آنالیز آماری</b>					
انحراف استاندارد	۳/۲۵	R <sup>2</sup>	۰/۹۳۴۱	دقت کافی	۱۸/۴۶۸
میزان % C.V.	۵/۰۷	Adjusted R <sup>2</sup>	۰/۸۶۸۱	PRESS	۱۲۶۱/۲۶

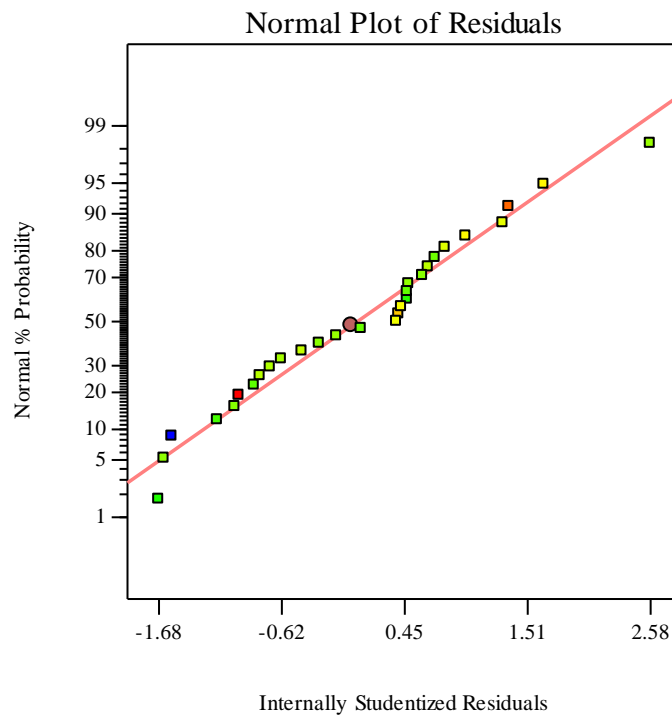
جدول ۴-۶. آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی 2F1 بعد از حذف پارامترهای بی اهمیت برای لیچینگ روی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار F	میزان احتمال P
مدل	۱۸۱۷/۷۶	۱۲	۱۵۱/۴۸	۸/۸۷	<۰/۰۰۰۱
غلظت اسید (A)	۱۶۵/۲۷	۱	۱۶۵/۲۷	۹/۶۸	۰/۰۰۰۶۷
سرعت همزدن (B)	۷۱/۵۲	۱	۷۱/۵۲	۴/۲۵	۰/۰۰۵۶
نسبت مایع به جامد (C)	۳۹/۵۸	۱	۳۹/۵۸	۲/۳۲	۰/۱۴۷۴
دما (D)	۳۸۸/۶۵	۱	۳۸۸/۶۵	۲۲/۷۶	۰/۰۰۰۰۲
زمان لیچینگ (E)	۰/۹۸	۱	۰/۹۸	۰/۰۵۷	۰/۸۱۴۱
AB	۸۷/۸۹	۱	۸۷/۸۹	۵/۱۵	۰/۰۳۷۵
AC	۱۵۳/۸۸	۱	۱۵۳/۸۸	۹/۰۱	۰/۰۰۰۸۴
AE	۸۳/۷۲	۱	۸۳/۷۲	۴/۹	۰/۰۴۱۷
BD	۳۳۳/۲۵	۱	۳۳۳/۲۵	۱۹/۵۱	۰/۰۰۰۰۴
BE	۷۶/۸۳	۱	۷۶/۸۳	۴/۵	۰/۰۴۹۹
CD	۲۵۹/۶۹	۱	۲۵۹/۶۹	۱۵/۲۱	۰/۰۰۰۱۳
DE	۱۵۵/۵	۱	۱۵۵/۵	۹/۱۱	۰/۰۰۰۸۲
باقیمانده	۲۷۳/۲۴	۱۶	۱۷/۰۸		
عدم برازش	۲۴۹/۳۳	۱۴	۱۷/۸۱	۱/۴۹	۰/۴۷۳۲
خطای خالص	۲۳/۹۱	۲	۱۱/۹۵		
Cor. Total	۲۰۹۱	۲۸			
<b>خلاصه آنالیز آماری</b>					
انحراف استاندارد	۴/۱۳	R <sup>2</sup>	۰/۸۶۹۳	دقت کافی	۱۸/۸۶
میزان % C.V.	۶/۱۵	Adjusted R <sup>2</sup>	۰/۷۷۱۳	PRESS	۱۲۶۷/۸۶

بعلاوه به منظور بررسی بیشتر صحت مدل‌های برازش شده بر بازیابی لیچینگ مس و روی، از نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها (تفاوت مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله مدل و مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش‌ها) استفاده گردید (شکل‌های (۴-۱) و (۴-۲)). در نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها، داده‌ها باید در امتداد یک خط راست و حول مقدار صفر متمرکز باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تقریباً تمام باقیمانده‌ها در امتداد یک خط راست واقع شده‌اند که نشان می‌دهد، مدل رگرسیون پیشنهادی، بازیابی‌های مس و روی را در محدوده‌ی پارامترهای مورد بررسی به خوبی پیش‌بینی می‌کند.



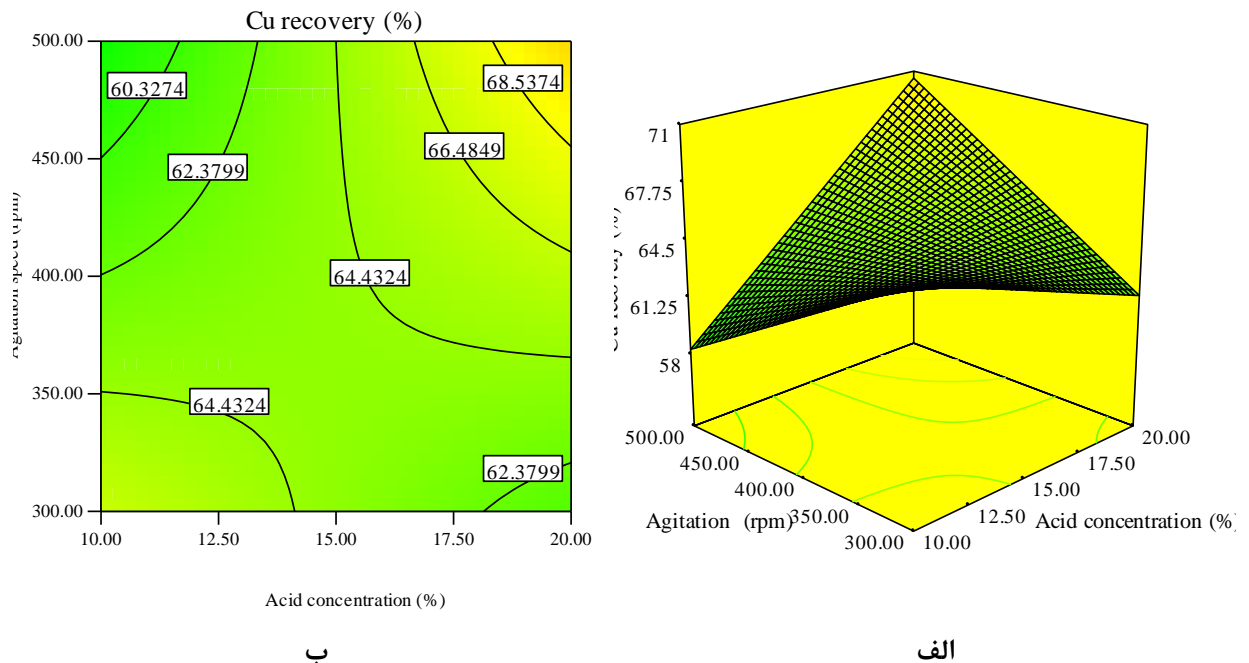
شکل ۴-۱. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی بازیابی مس به‌وسیله مدل 2F1 پیشنهادی



شکل ۴-۲. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی بازیابی روی به‌وسیله مدل 2F1 پیشنهادی

#### ۴-۲-۴- ارزیابی فاکتورهای مؤثر بر بازیابی لیچینگ مس و روی

به منظور به دست آوردن درک بهتر از تأثیرهای اصلی و متقابل فاکتورها بر بازیابی‌های لیچینگ مس و روی، از نمودارهای سه‌بعدی (3D) و منحنی‌های تراز سطح پاسخ بر اساس مدل‌های رگرسیون پیشنهادی و نرم افزار DX استفاده شد که نتایج در شکل‌های (۳-۴) تا (۱۲-۴) نشان داده شده‌اند. این نمودارها براساس تغییر دو فاکتور هنگامی فاکتورهای دیگر در سطح مرکزی خود ثابت هستند، به دست می‌آید. نمودارهای سطح پاسخ ماهیت و میزان برهم‌کنش‌های فاکتورهای مختلف را نشان می‌دهد که در ادامه بحث می‌شود.

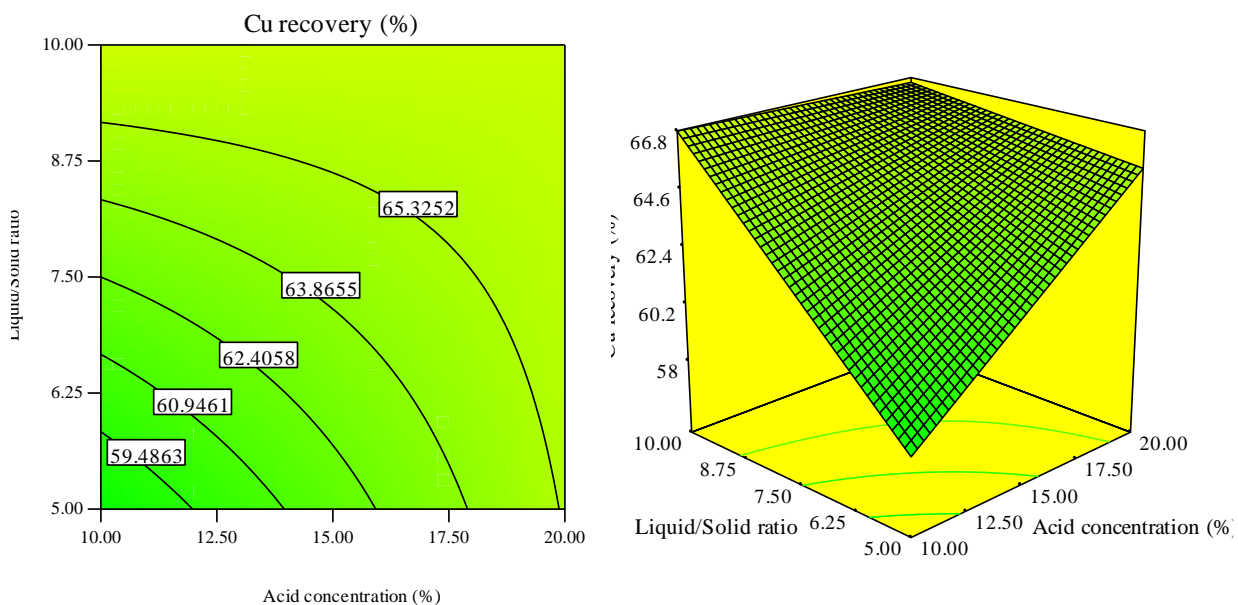


شکل ۴-۳. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده تأثیر غلظت اسید و سرعت هم‌زنی بر بازیابی مس نمودارهای ارائه شده در شکل (۳-۴) نشان می‌دهند که درصد بازیابی مس با تأثیر متقابل غلظت اسید سولفوریک و تعداد دور هم‌زنی افزایش می‌یابد،

شکل (۴-۴)، تأثیر غلظت اسید و نسب مایع به جامد را بر بازیابی مس نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بازیابی مس با هر یک از متغیرهای غلظت اسید و نسبت مایع به جامد به تنهایی رابطه‌ی خطی دارد و در مقادیر پایین و بالای غلظت اسید، با افزایش نسبت مایع به جامد از ۵ تا ۱۰ میلی‌لیتر به گرم



بازیابی مس افزایش می‌یابد. هرچند در سطح پایین غلظت اسید (۱۰٪)، بازیابی مس به بیشترین مقدار می‌رسد. البته قابل ذکر است که میزان بالای نسبت مایع به جامد منجر به مصرف زیاد عامل لیچینگ می‌شود، بنابراین یک میزان بهینه‌ای از آن باید انتخاب شود. به‌طور کلی افزایش بازیابی با افزایش نسبت مایع به جامد به دلیل کاهش ویسکوزیته پالپ و افزایش رقت محلول است که در نتیجه‌ی آن مقاومت انتقال جرم (نفوذ) کاهش و بازیابی افزایش می‌یابد (Rao et al., 2015).



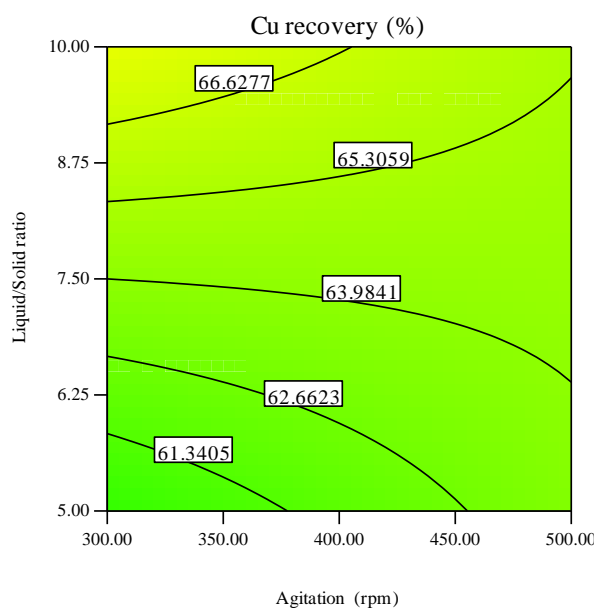
ب

الف

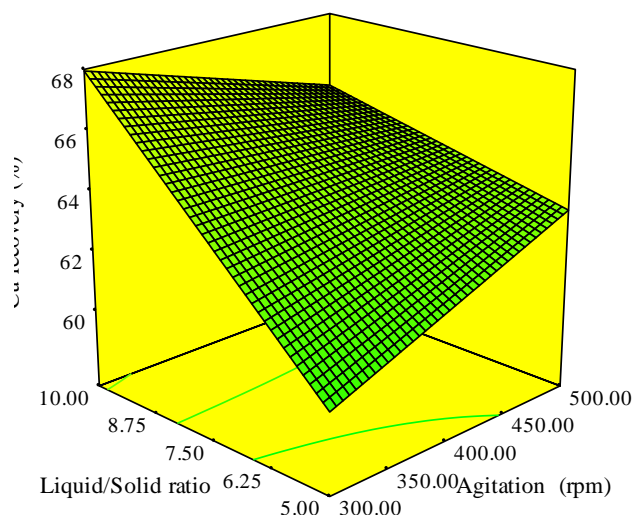
شکل ۴-۴. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت اسید و نسب مایع به جامد بر بازیابی مس تأثیر دور همزنی و نسبت مایع به جامد در بازیابی مس در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. نمودارهای شکل (۴-۵) نشان می‌دهند که سرعت همزنی تأثیر بسیار محدودی بر بازیابی مس دارد و با افزایش دور همزنی بازیابی مس به آرامی و به مقدار اندکی افزایش می‌یابد مطابق حبشی (۱۹۶۸)، هوری است و همکاران (۲۰۰۹) و اودیانی و همکاران (۲۰۱۹)، هنگامی که نرخ لیچینگ با افزایش سرعت همزدن افزایش می‌یابد، سینیتیک لیچینگ به علت کاهش ضخامت لایه مرزی به‌وسیله فرآیند نفوذ کنترل می‌گردد. در مقابل هنگامی که فرآیند لیچینگ تحت تأثیر اندازه‌ی محدودی از سرعت همزنی قرار می‌گیرد یا به عبارتی

تقریباً مستقل از سرعت هم‌زنی است، نرخ واکنش یا سینتیک لیچینگ به‌طور شیمیایی کنترل می‌شود (Habashi, 1968; Hursit et al., 2009; Oediyan et al., 2019). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در این

کار واکنش‌های شیمیایی سطح کنترل‌کننده سینتیک لیچینگ است.

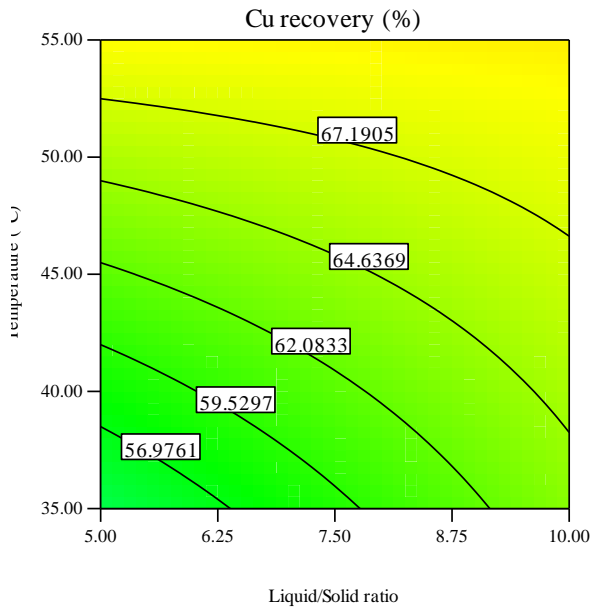


ب

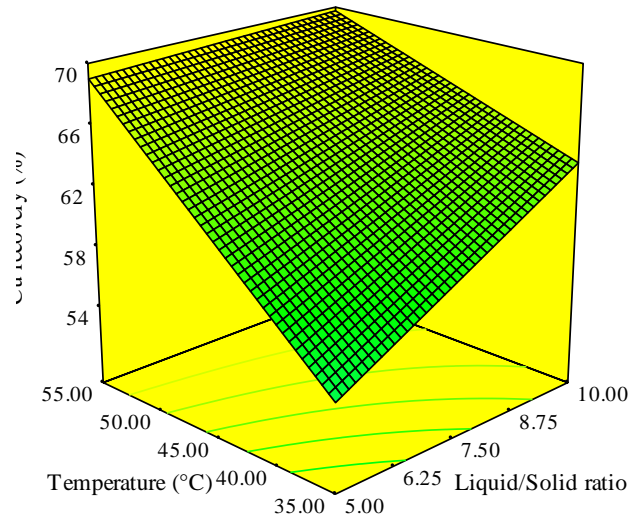


الف

شکل ۴-۵. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده تأثیر سرعت هم‌زدن و نسبت مایع به جامد بر بازیابی مس نمودارهای شکل (۴-۶)، تأثیر هم‌زمان نسبت مایع به جامد و دمای لیچینگ را نشان می‌دهند. اثر خطی هریک از این دو پارامتر بر افزایش بازیابی مس مشخص است، به طوری که اثر افزایشی دما با توجه به شیب بیشتر نمودار در محور دما ملموس‌تر و بارزتر است. از طرفی اثر متقابل این دو پارامتر نیز افزایشی است، بطوریکه که در نسبت معمول مایع به جامد ۱:۱۰ که در آزمایش‌ها از آن استفاده شد، در دمای حدود ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، بازیابی حدود ۶۷/۲ درصدی مس حاصل شد. افزایش نرخ لیچینگ به این دلیل است که با افزایش دما، سرعت اکسیداسیون و ضریب نفوذ عامل لیچینگ افزایش و در مجموع نرخ واکنش افزایش می‌یابد.

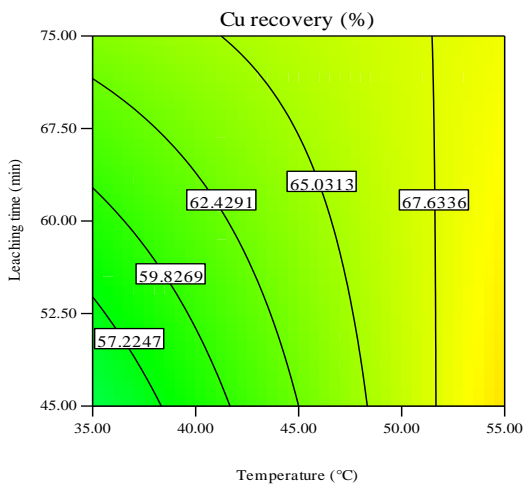


ب

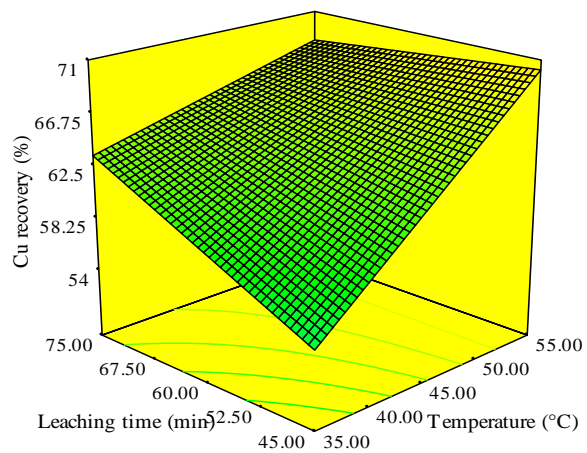


الف

شکل ۴-۶. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان دهندهی تأثیر نسب مایع به جامد و دمای لیچینگ بر بازیابی مس نمودارهای شکل ۴-۷ نشان دهندهی اثر متقابل و مؤثر فاکتورهای دما و زمان در فرایند لیچینگ می باشد، همان طور که مشاهده می شود با توجه به شیب بیشتر تغییرات دما این فاکتور اثر قوی تری دارد و این به دلیل افزایش میزان جنبش مولکولی محلول لیچ و برخوردهای بیشتر با ذرات لیچ شونده می باشد و افزایش زمان نیز این فرصت را بیشتر می کند و در نتیجه نرخ انحلال و درصد بازیابی مس افزایش می یابد.



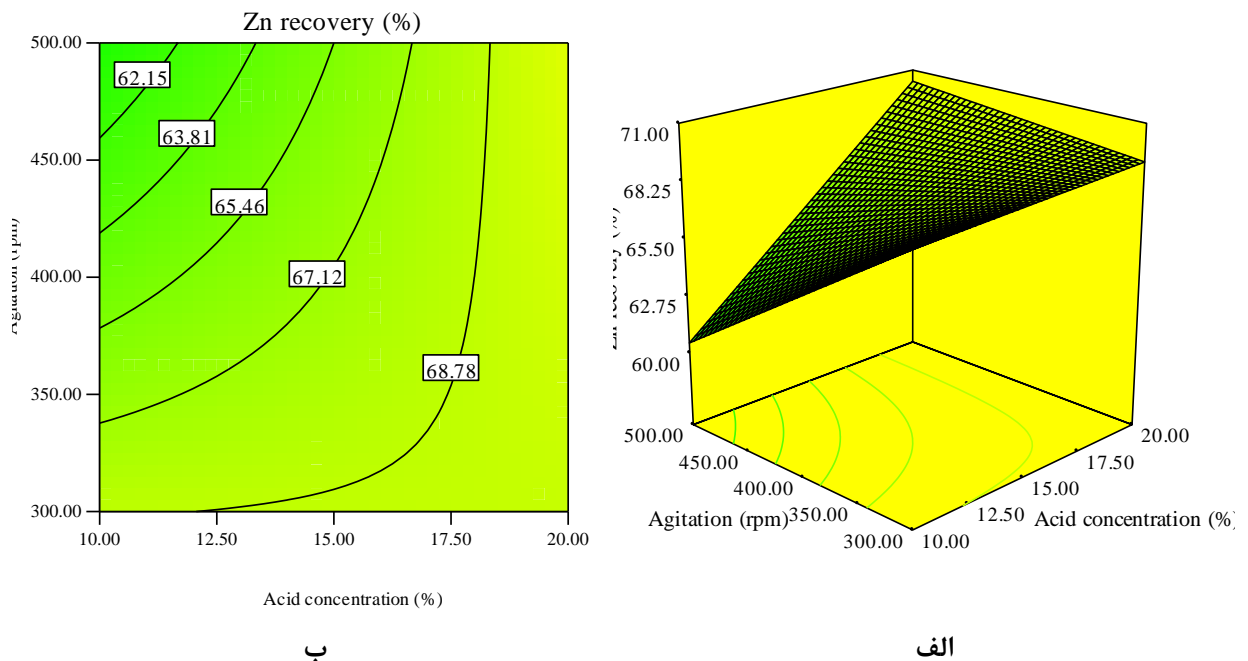
ب



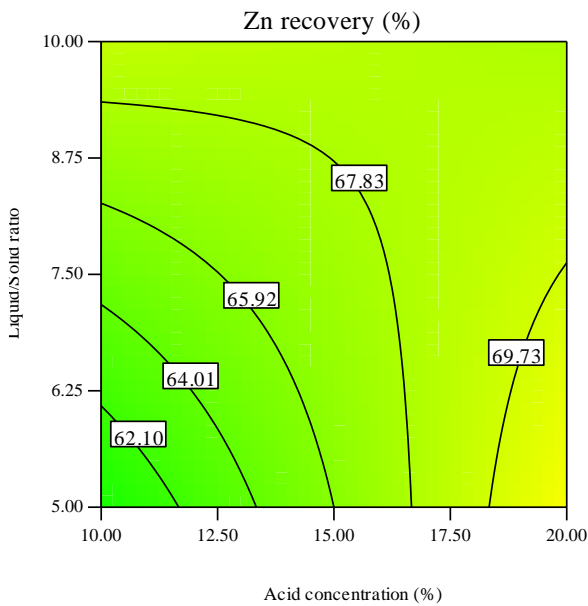
الف

شکل ۴-۷. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان دهندهی تأثیر دما و زمان لیچینگ بر بازیابی مس

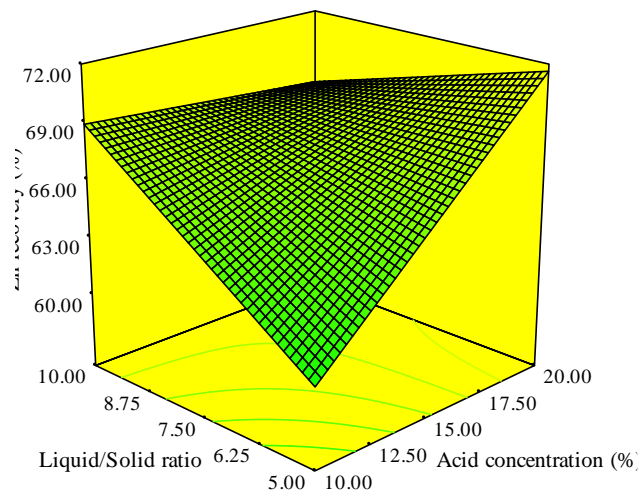
شکل‌های (۴-۸) تا (۴-۱۲)، نمودارهای اثرات اصلی و متقابل فاکتورها را بر بازیابی لیچینگ روی نشان می‌دهند. همان‌طور از این نمودارها مشخص است، روندهای مشابه با رفتار فاکتورها بر نرخ لیچینگ مس مشاهده می‌گردد. نمودارهای شکل (۴-۸)، اثرات متقابل و مثبت غلظت اسید و سرعت همزنی را در افزایش بازیابی روی نشان می‌دهند. اثر متقابل و مثبت غلظت اسید و نسبت مایع به جامد نیز در نمودارهای شکل (۴-۹) نمایش داده شده است، همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت‌های بالای اسید، افزایش دور همزنی و نسبت مایع به جامد در بازیابی تأثیر چندانی ندارند. مشابه مس، افزایش بازیابی روی می‌تواند به این علت باشد که افزایش نسبت مایع به جامد نه تنها دانسیته سوسپانسیون را کاهش می‌دهد بلکه باعث کاهش ویسکوزیته کل سیستم نیز می‌شود (Rao et al., 2015).



شکل ۴-۸. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده تأثیر غلظت اسید و سرعت هم‌زدن بر بازیابی روی



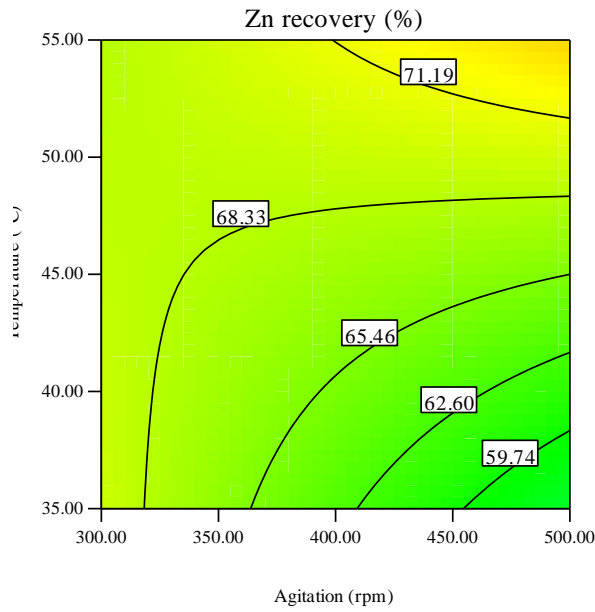
ب



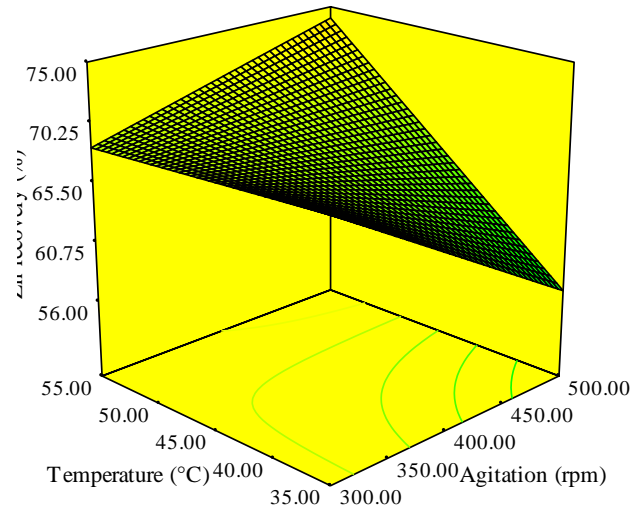
الف

شکل ۴-۹. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت اسید و نسبت مایع به جامد بر بازیابی روی اثرات متقابل دمای لیچینگ با دورهم‌زنی، نسبت مایع به جامد و زمان لیچینگ به ترتیب در نمودارهای شکل (۴-۱۰) تا (۴-۱۲) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌گردد، همانند لیچینگ مس، بازیابی روی به شدت تحت تأثیر دمای لیچینگ بوده و با افزایش دما، افزایش می‌یابد. ضمناً برای هر یک از فاکتورهای دورهم‌زنی و نسبت مایع به جامد به یک میزان بهینه‌ای نیاز است.

مطابق با راتو و همکاران (۲۰۱۵) و سونگ و همکاران (۲۰۱۵)، افزایش نرخ لیچینگ روی با افزایش دما را همانند نرخ لیچینگ مس، می‌توان به این واقعیت نسبت داد که با افزایش دمای واکنش، انرژی موجود برای برخورد های اتمی و مولکولی افزایش می‌یابد و در نتیجه پیوندهای شیمیایی بین ذرات کانی‌ها ضعیف‌تر و ثابت واکنش و ضریب نفوذ با افزایش دما افزایش می‌یابد (Rao et al., 2015; Song et al., 2015).

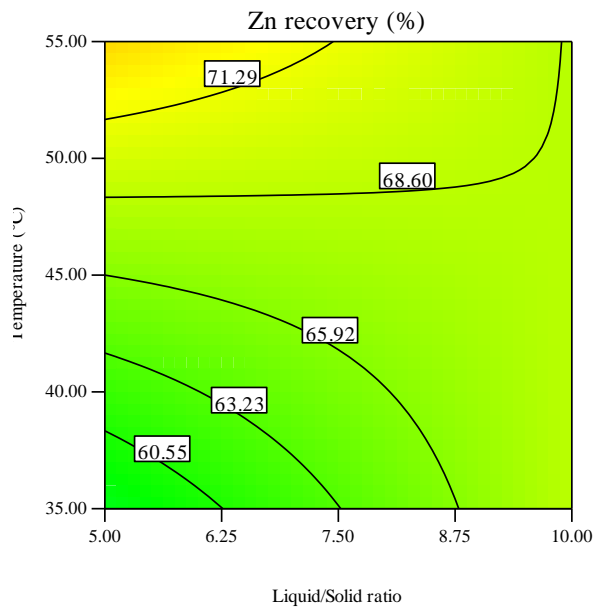


ب

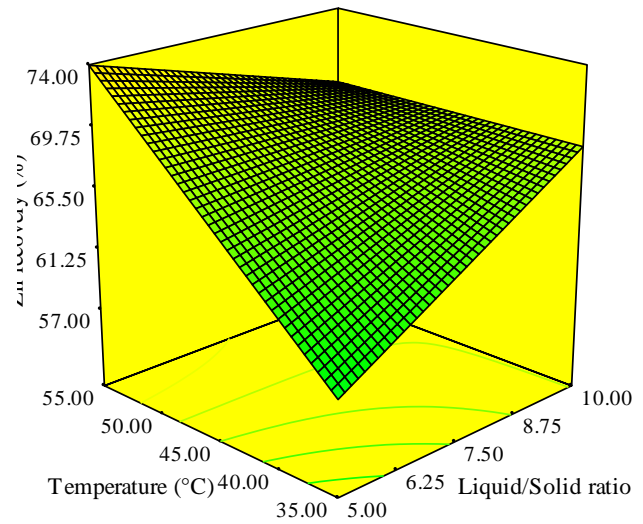


الف

شکل ۴-۱۰. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان دهنده‌ی تأثیر سرعت هم‌زدن و دمای لیچینگ بر بازیابی روی



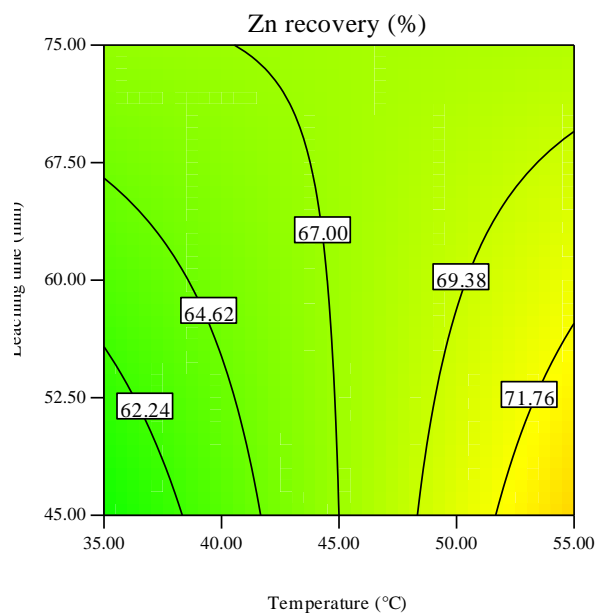
ب



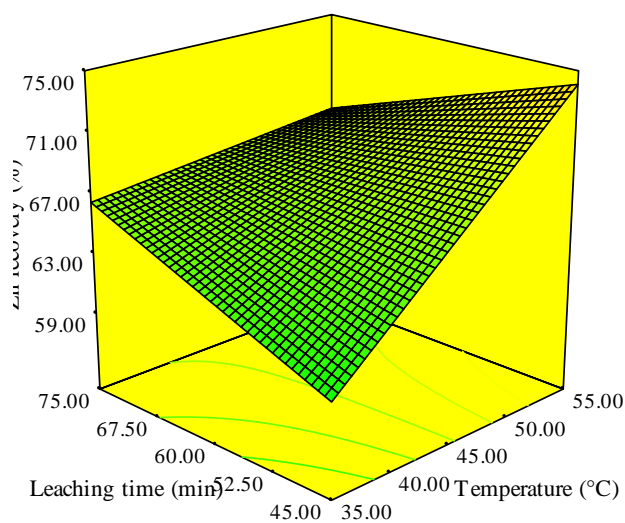
الف

شکل ۴-۱۱. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان دهنده‌ی تأثیر نسبت مایع به جامد و دمای لیچینگ بر بازیابی روی

روی



ب

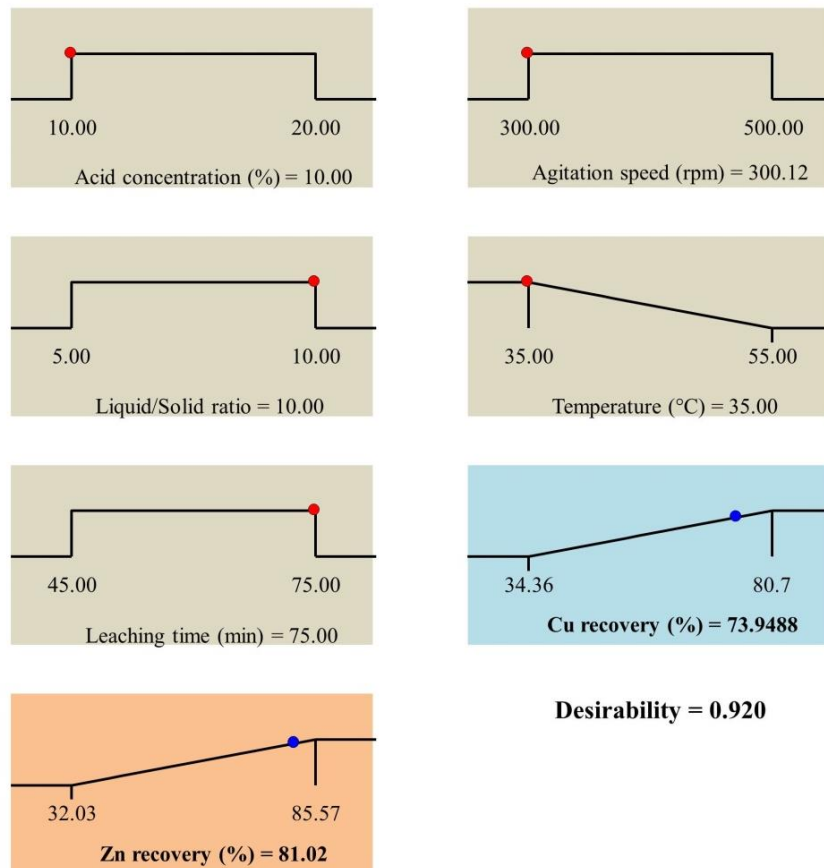


الف

شکل ۴-۱۲. نمودار سطح پاسخ (الف) و منحنی تراز (ب) نشان دهنده‌ی تأثیر دما و زمان لیچینگ بر بازیابی روی

### ۴-۳- بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ

بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ برای رسیدن به حداکثر بازیابی مس و روی و با هدف کمینه دمای لیچینگ با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و براساس تابع مطلوبیت (Desirability) انجام شد که نتایج در شکل (۴-۱۳) نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حدود ۸۰٫۷ درصد مس و ۸۵٫۵۷ درصد روی تحت شرایط بهینه‌ی غلظت اسید ۲۰ درصد، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۵ میلی‌لیتر بر گرم، دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۴۵ دقیقه با مطلوبیت ۰٫۹۲ به دست می‌آید.



شکل ۴-۱۳. شرایط بهینه فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ مس و روی برای دستیابی به بیشترین بازیابی و مینیمم دما (نمودار رمپ)

## ۴-۴- بررسی پارامترهای استخراج با حلال‌های آلی

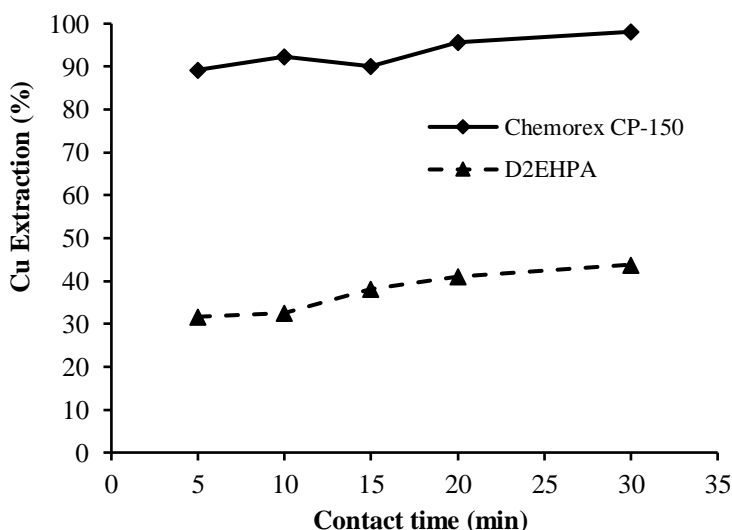
### ۴-۴-۱- تعیین زمان تماس بهینه

حلال‌های آلی دپا و چمورکس (Chemorex CP 150) رقیق شده در کرویزین به عنوان استخراج کننده‌ی مس و روی از خاک معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه استفاده شدند. ابتدا زمان تماس بهینه استخراج کننده‌ها تحت شرایط ثابت pH ۲، غلظت استخراج کننده برابر ۱۰ درصد، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه تعیین شد که نتایج در شکل‌های (۴-۱۴) تا (۴-۱۶) نمایش داده شده‌اند. لازم به ذکر است که شرایط اولیه برای مثال غلظت اولیه حلال‌ها طبق مطالعات انجام شده از کارهای سایر محققان در نظر گرفته شد. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌گردد و انتظار هم می‌رفت با افزایش زمان تماس، میزان استخراج به‌ویژه برای مس و آهن تقریباً افزایش می‌یابد. هرچند برای فلز روی، میزان استخراج

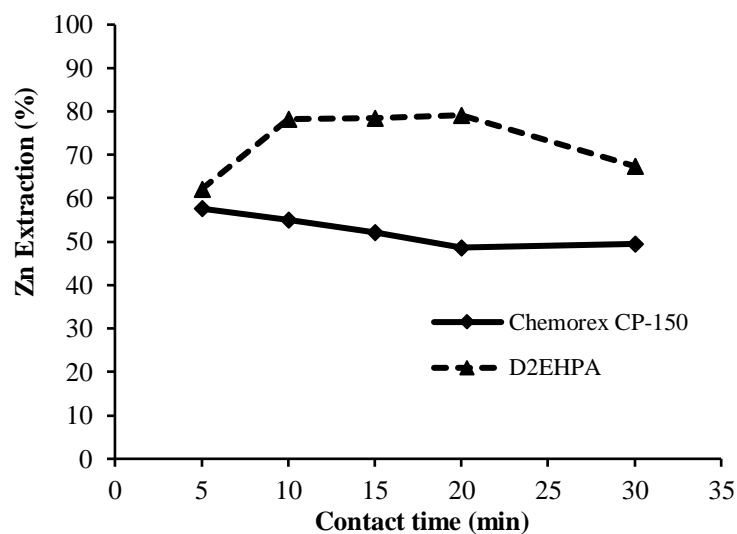


به وسیله دپا با افزایش زمان تماس به ۳۰ دقیقه، کاهش می یابد که ممکن است به علت این امر باشد که در زمان های بالا حلال دیگر قادر به بارگیری نمی باشد و حالت عکس استخراج یعنی استریپ رخ می دهد.

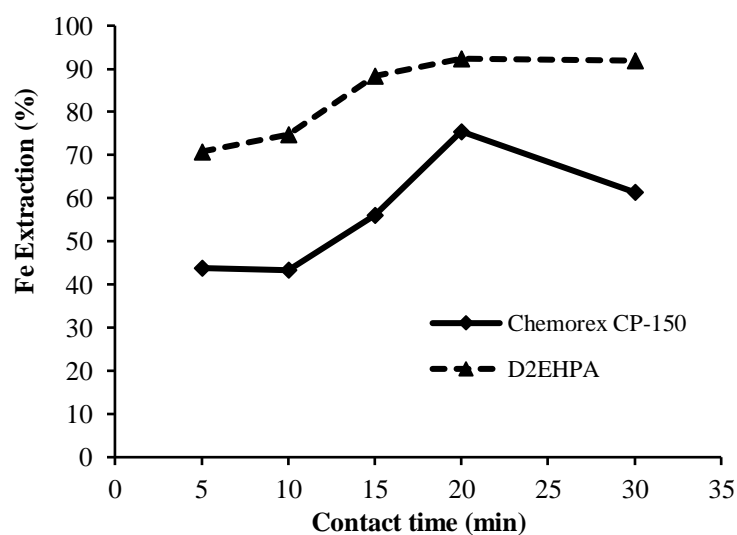
بعلاوه مقایسه شکل های (۴-۱۴) تا (۴-۱۶) نشان می دهد که چمورکس CP 150 درصد استخراج مس بالاتر و انتخابی تری را نسبت به روی و به ویژه آهن دارد و در مدت زمان ۱۰ دقیقه، حدود ۹۲ درصد مس (با میزان آهن حدود ۴۳ درصد) استخراج می شود. در حالیکه دپا میزان استخراج بالاتری را نسبت به روی در مقابل مس دارد و در مدت زمان استخراج ۱۰ دقیقه (به عنوان زمان بهینه) حدود ۷۸ درصد روی استخراج می شود. بنابراین چمورکس به عنوان استخراج کننده ی فلز مس و دپا به عنوان استخراج کننده ی فلز روی و مدت زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه ی استخراج برای ادامه بررسی ها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴-۱۴. تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج مس به وسیله ی چمورکس CP 150 و دپا



شکل ۴-۱۵. تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج روی به وسیله‌ی چمورکس CP 150 و دپا



شکل ۴-۱۶. تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج آهن به وسیله‌ی چمورکس CP 150 و دپا

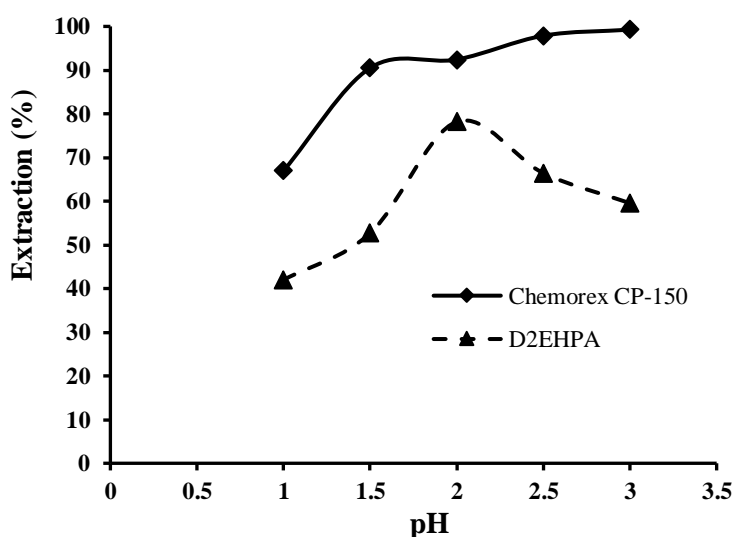
#### ۴-۴-۲- اثر pH محلول بر استخراج مس و روی باحلال‌های چمورکس (Chemorex CP-150) و

##### دپا (D2EHPA)

تأثیر pH اولیه محلول لیچینگ باردار (فاز آبی) بر درصد استخراج مس و روی در مقادیر ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵

و ۳ تحت شرایط ثابت عملیاتی شامل نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، سرعت هم‌زنی

۵۰۰ دور بر دقیقه، غلظت ۱۰ درصد استخراج کننده و مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه، بررسی شد که نتایج در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل (۴-۱۷)، درصد استخراج روی به‌وسیله‌ی D2EHPA با افزایش pH از ۱ تا ۲ روند صعودی دارد و در این میزان pH به بیشینه مقدار خود می‌رسد (حدود ۷۸ درصد) و با افزایش بیشتر pH تا ۳، درصد استخراج کاهش می‌یابد. این رفتار در pH های پایین ممکن است به علت بالا بودن غلظت اسید سولفوریک در فرآیند لیچینگ باشد که در حضور استخراج کننده‌های اسیدی مانند D2EHPA، میزان استخراج با افزایش اسیدیته به علت آزاد شدن یون‌های هیدروژن در محلول مطابق واکنش (۴-۷)، کاهش می‌یابد، چرا که در این حالت مقدار  $H^+$  موجود در محیط آبی بالا بوده و لذا  $H^+$  با یون روی در جذب توسط دپا رقابت می‌کند. بنابراین در واکنش‌های جانمایی که با آزاد شدن  $H^+$  همراه است، افزایش pH محلول (کاهش یون  $H^+$ ) تا حد معینی (pH ۲ در این تحقیق) باعث افزایش استخراج می‌گردد، اما در pH های بالاتر به دلیل تشکیل فاز سوم پس از جداسازی دو فاز آلی و آبی از هم کاهش استخراج اتفاق می‌افتد (بلورفروش و همکاران ۱۳۸۶، Bidari et al., 2013; Daryabor et al., 2017; Mellah et al., 2006).



شکل ۴-۱۷: تأثیر pH بر درصد استخراج مس با چمورکس CP-150 و روی با دپا

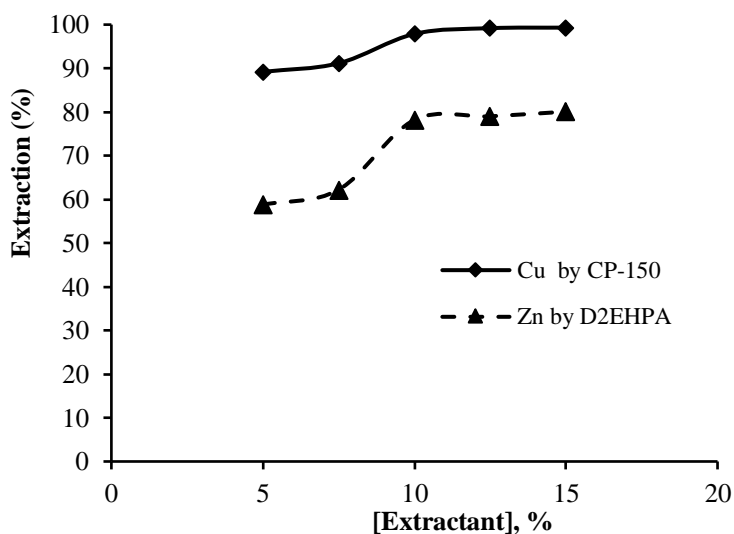
در حالی که رفتار استخراجی مس با چمورکس با تغییرات pH (شکل ۴-۱۷) نشان می‌دهد که با افزایش pH در محدوده مورد بررسی، درصد استخراج مس افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار مس (۹۷/۸۸ درصد) از لحاظ اقتصادی و همچنین انتخابی‌تر بودن تقریباً در pH ۲/۵ به دست می‌آید و در pH های بالاتر (pH=۳) تقریباً روند ثابتی را طی می‌کند. مطابق Rao et al., 2000; Tobiasz et al., 2012; Li et al., 2017 و با توجه به معادله‌ی (۴-۷) این رفتار ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش pH فرآیند استخراج به سمت کی‌لیت شدن مس حرکت می‌کند و نتیجتاً با افزایش pH، ابتدا درصد استخراج مس افزایش می‌یابد. اما در pH های بالا، یون‌های  $Cu^{2+}$  ممکن است ذرات جامد یا کلوئیدی را تشکیل دهد و در فرآیند استخراج اختلال ایجاد کند و نتیجتاً میزان استخراج تقریباً بدون تغییر باقی بماند. بنابراین، pH ۲/۵ برای استخراج مس با چمورکس و pH ۲ برای استخراج روی به‌وسیله دپا به عنوان pH های بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شدند.



که  $M$  بیانگر فلز مس و روی است.  $RH$  یک عامل استخراج کننده آلی بوده که به‌وسیله یون  $H^+$  مولکول آلی فلزی  $(Cu, Zn)R_2$  را که معمولاً یک کمپلکس تشکیل شده در فاز آلی است، می‌سازد.

### ۳-۴-۴- اثر غلظت استخراج کننده‌های چمورکس و دپا

به منظور بررسی اثر غلظت دپا و چمورکس آزمایش‌ها در ۲۵ درجه سانتیگراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور در دقیقه و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ در زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. تأثیر غلظت استخراج کننده‌ها در محدوده‌ی ۵ تا ۱۵٪ (v/v) در pH ۲ برای دپا و pH ۲/۵ برای چمورکس انجام شد که نتایج در شکل (۴-۱۸) آورده می‌شوند.

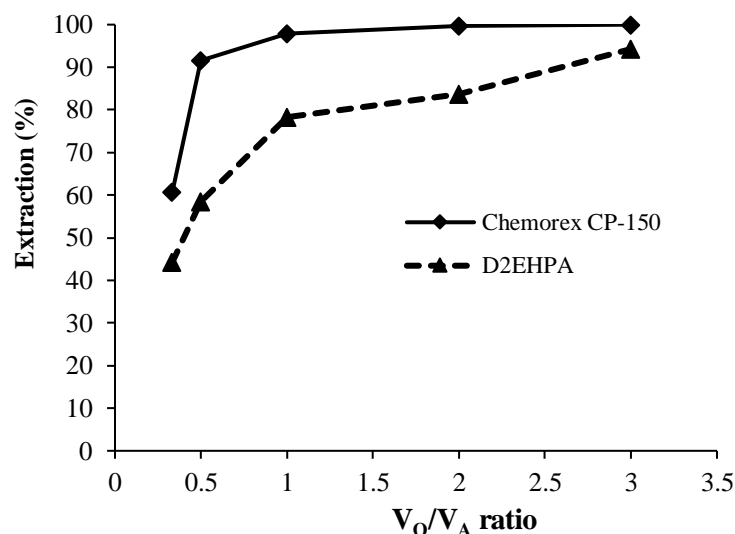


شکل ۴-۱۸. تأثیر غلظت استخراج کننده‌ی چمورکس CP-150 بر درصد استخراج مس و دپا بر درصد استخراج روی

نتایج ارائه شده در شکل (۴-۱۸) نشان می‌دهد که غلظت مناسب استخراج کننده‌های چمورکس و دپا ده درصد (v/v) است و بازیابی با افزایش آن، افزایش چشمگیری ندارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نزدیک به ۹۸ درصد مس با چمورکس و ۷۸ درصد روی با دپا در این غلظت استخراج گردید و کارایی استخراج با افزایش غلظت به ۱۵٪ (v/v) به آرامی افزایش یافت، بطوریکه برای مس به ۹۹/۳ درصد و برای روی به حدود ۸۰ درصد رسید.

#### ۴-۴-۴ اثر نسبت فاز آلی به آبی ( $V_o/V_A$ )

تأثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی در محدوده ۱:۳ تا ۳:۱ در استخراج مس و روی به وسیله‌ی چمورکس دپا در شکل (۴-۱۹) نشان داده شده است.



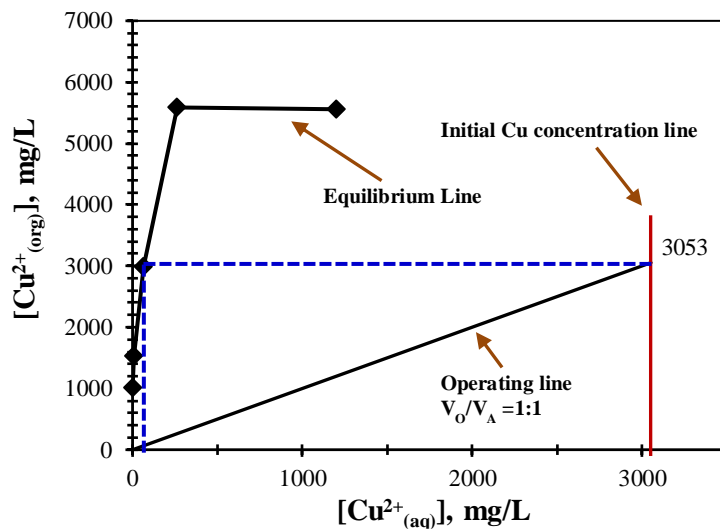
شکل ۴-۱۹. تأثیر غلظت نسبت فاز بر درصد استخراج مس با CP-150 و روی با دپا

واضح است که درصد استخراج فلز روی با افزایش نسبت  $V_O/V_A$  افزایش می‌یابد. آزمایش‌ها با غلظت ۱۰ درصد، دور هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۲ برای دپا و ۲/۵ برای چمورکس، مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در نسبت‌های مختلف طراحی شده فازهای آلی و آبی انجام شدند. نتایج نشان می‌دهد که نسبت فاز آلی به آبی ۳:۱ بالاترین راندمان را دارد، بطوریکه ۱۰۰ مس در نسبت فاز استخراج می‌شود، اما به دلیل هزینه‌های بالای تهیه‌ی استخراج‌کننده‌ها به‌ویژه برای دپا و نتایج عالی در نسبت فاز ۱:۱، این نسبت فاز برای ادامه کار استفاده شد.

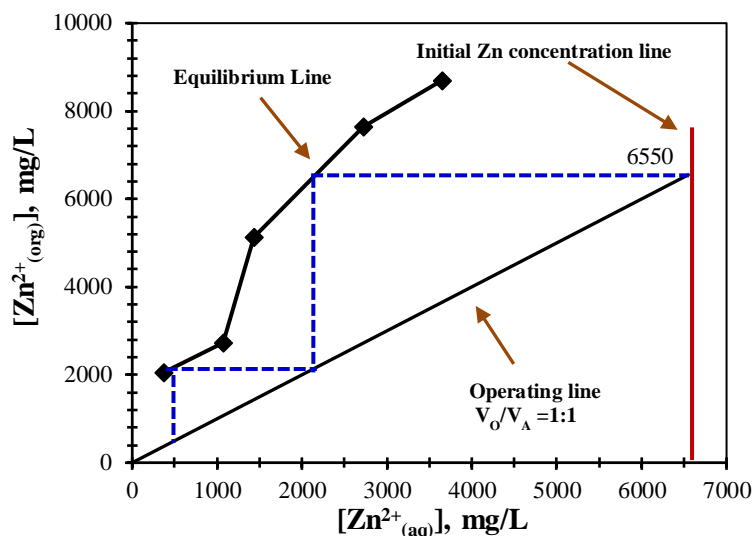
#### ۴-۴-۵- ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیب تیل

استخراج کامل یک ماده حل شده وقتی در یک مرحله امکان پذیر است که حجم بزرگی از حلال به کار گرفته شود. استخراج چند مرحله‌ای به همین دلیل استفاده می‌شود زیرا با استفاده از یک حجم محدود از ماده حلال بازیابی کامل میسر می‌شود (اسعدی، ۱۳۹۶). بنابراین دیاگرام‌های مک کیب-تیل (McCabe-Thiele) که شامل ایزوترم‌های استخراج و خط بهره‌برداری است، برای تعیین تعداد مراحل به‌طور تئوریکی فرآیند استخراج مس و روی با هدف دستیابی به بیشینه کارایی استخراج در نسبت فاز یک به یک ساخته شدند. برای رسم دیاگرام مک کیب تیل حجم معینی از محلول لیچ اولیه (فاز آبی که حاوی مقدار مشخصی

از یون فلز است) با حجم معینی از فاز آلی (چمورکس یا دپا) در نسبت‌های فاز مختلف ۱:۳ تا ۳:۱ (در ۵ نوبت) تحت شرایط عملیاتی ثابت شامل غلظت ۱۰ درصد استخراج کننده‌ها، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۲ برای دپا و ۲/۵ برای چمورکس و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه مخلوط و به هم زده شدند تا دو فاز به حالت تعادل برسند، سپس غلظت یون‌های فلز در هر دو فاز تعیین شدند. شکل‌های (۴-۲۰) و (۴-۲۱) دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج مس و دپا نشان می‌دهند.



شکل ۴-۲۰. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج مس از محلول فروشویی با CP-150 ۱۰ درصد در pH ۲/۵، دمای  $25 \pm 2$  درجه و زمان تماس ۱۰ دقیقه



شکل ۴-۲۱. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج روی از محلول فروشویی با دپا ۱۰ درصد در pH ۲، دمای  $25 \pm 2$  درجه و زمان تماس ۱۰ دقیقه

همان طور که در شکل (۲۰-۴) مشاهده می شود و انتظار می رفت برای استخراج مس از محلول لیچ با چمورکس CP-150 نیاز به یک مرحله استخراج است و حدود ۹۸ درصد مس در یک مرحله تحت شرایط بهینه پارامترها (غلظت ۱۰ درصد (v/v)، دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۲/۵، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه) استخراج می شود. دیاگرام مک کیب تیل در شکل (۴-۲۱) نیز نشان می دهد، دو مرحله استخراج لازم است تا بیشتر میزان روی موجود در نسبت فاز آلی به آبی یک، غلظت دپا ۱۰ درصد (v/v)، pH ۲، دمای محیط (۲۵ درجه سانتی گراد) و مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه استخراج شود.

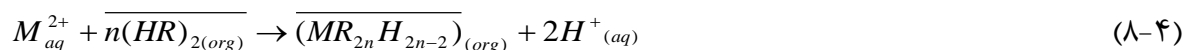
#### ۴-۴-۶- اثر دما و مطالعه ترمودینامیک

تأثیر دما بر استخراج مس و روی از محلول لیچ باردار (فاز آبی) به ترتیب در pH ۲/۵ و ۲ به وسیله حلال های Chemorex CP-150 و D2EHPA تحت شرایط غلظت استخراج کننده ی ۱۰ درصد، سرعت همزدن ۵۰۰ دور در دقیقه، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ و زمان تماس ۱۰ دقیقه در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد مطالعه شد. درصدهای استخراج مس به وسیله حلال چمورکس برای دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵



درجه سانتی گراد به ترتیب برابر ۹۷/۸۸، ۹۸/۹۰ و ۹۹/۵۹ درصد اندازه گیری شد، که بیانگر افزایش ناچیز کارایی استخراج در محدوده‌ی دمایی آزمایش شده است و درصدهای استخراج روی به‌وسیله دپا به ترتیب ۷۸/۱۸، ۷۱/۳۷ و ۶۹/۰۸ درصد به دست آمد و با کاهش اندک کارایی استخراج همراه بود. با توجه تأثیر اندک دما، برای ادامه بررسی‌ها دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد انتخاب شد. همچنین برای درک مکانیزم و امکان پذیری استخراج، ثابت تعادلی K، و پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییر آنتالپی ( $\Delta H$ )، تغییر انژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) تعیین شدند. ثابت تعادلی K و پارامترهای ترمودینامیکی با روش‌هایی که در ادامه توصیف می‌شوند، اندازه‌گیری شدند.

پذیرفته شده است که مکانیزم کلی فرآیند استخراج یون‌های فلزی دو ظرفیتی از قبیل مس و روی از محلول‌های سولفات‌ها با استخراج‌کننده‌های آلی مانند دپا و چمورکس CP-150 می‌تواند به‌وسیله‌ی واکنش زیر مشخصه‌یابی شود.



که  $M$  یون فلزی دو ظرفیتی (در اینجا مس یا روی)،  $HR$  نشان دهنده‌ی استخراج‌کننده و  $(\overline{MR}_{2n}H_{2n-2})_{(org)}$  فاز آلی باردار شده است. با توجه به واکنش (۸-۴)، ثابت تعادل از روابط زیر به دست می‌آید.

$$K_{ex} = \frac{[MR_{2n}H_{2n-2}]_{(org)} [H^+]_{(aq)}^2}{[M^{+2}]_{(aq)} [(HR)_2]_{org}^n} \quad (۹-۴)$$

از طرفی نسبت توزیع  $D$  نیز به صورت  $D = \frac{[MR_{2n}H_{2n-2}]_{(org)}}{[M^{+2}]_{(aq)}}$  تعریف می‌شود. بنابراین معادله‌ی (۹-۴)

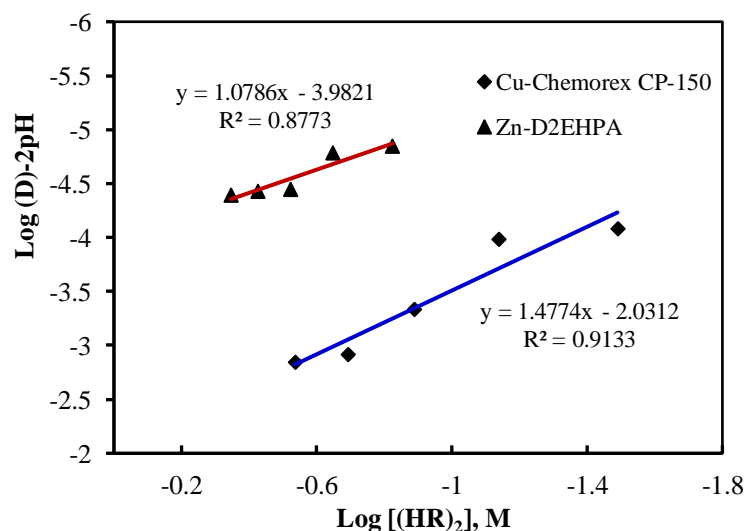
می‌تواند به‌صورت معادله ذیل خلاصه شود:

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_{(aq)}^2}{[(HR)_2]_{org}^n} \quad (۱۰-۴)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله‌ی فوق و مرتب سازی معادله‌ی (۱۱-۴) به دست می‌آید.

$$\log(D) - 2pH = \log(K_{ex}) + n \log[(HR)_2]_{(org)} \quad (11-4)$$

همان طور که در معادله (۱۱-۴) ملاحظه می شود، نمودار  $\log D-2pH$  در مقابل  $\log [(HR)_2]$  منجر به یک راست با  $n$  شیب می گردد. بنابراین تعداد مول های چمورکس و دپا شرکت کننده در فرآیند استخراج مس و روی می تواند با این روش تعیین گردد. همان طور که در شکل (۴-۲۲) مشاهده می شود، میزان  $n$  (شیب خط) برای مس و روی به ترتیب  $1/48$  و  $1/08$  به دست می آید. این مشاهدات نشان دهنده ی مشارکت حدود  $1/5$  و  $1$  مول چمورکس و دپا در فرم دیمر به ترتیب برای استخراج یک مول مس و روی است. بعد از تعیین تعداد مول های استخراج کننده ها، مقادیر لگاریتم برای هر استخراج کننده در دو شرایط مختلف به وسیله معادله ی (۱۱-۴) تعیین شد (Asadi et al., 2018). در حالت اول pH برای دپا در مقدار ۲ و چمورکس در مقدار  $2/5$  ثابت نگه داشته شد و غلظت استخراج کننده ها از  $5$  تا  $15\%$  ( $v/v$ ) تغییر یافت. در حالیکه در حالت دوم غلظت استخراج کننده ها در مقدار  $10\%$  ( $v/v$ ) ( $0/36$ ) مول بر لیتر برای چمورکس و  $0/3$  مول بر لیتر برای دپا) ثابت و میزان pH در بازه  $1$  تا  $3$  متغیر بود. میزان متوسط لگاریتم ثابت تعادل برای دو حالت محاسبه شد که برای مس  $1/7227 - (K=0/0189)$  و برای روی  $3/1208 - (K=0/0008)$  تعیین شد.



شکل ۴-۲۲. نمودار لگاریتم دیاگرام  $D-2pH$  در مقابل لگاریتم  $[(HR)_2]$  برای استخراج مس و روی با چمورکس CP-150 و دپا

بعد از تعیین ثابت تعادل، پارامترهای ترمودینامیکی از طریق معادلات وانت هوف مطابق معادلات (۴-۱۲) تا (۴-۱۵) محاسبه شدند.

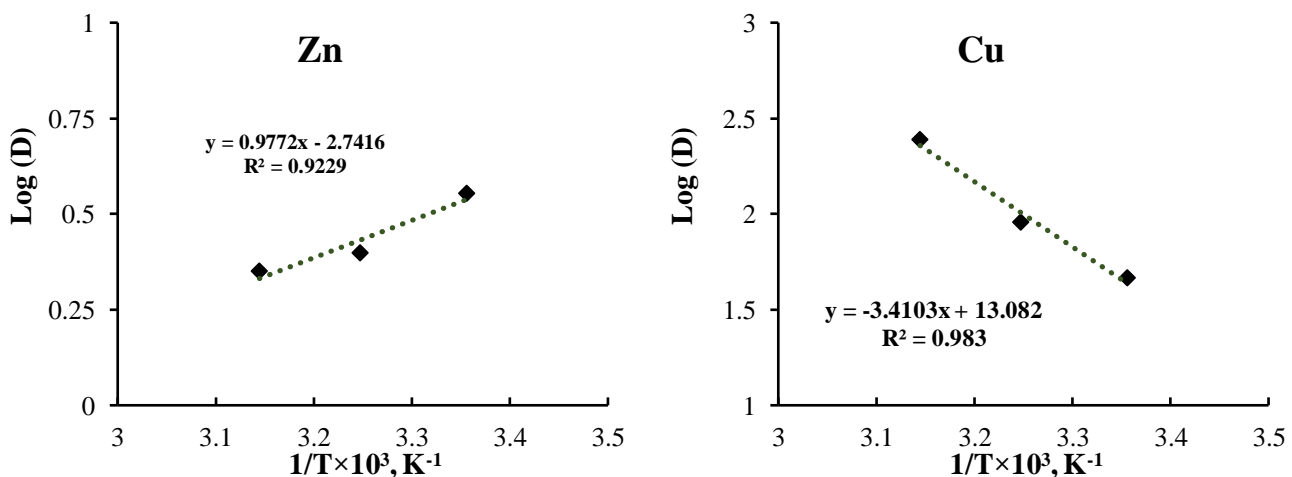
$$\log D = \frac{-\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} + C \quad (۱۲-۴)$$

$$\frac{\Delta \log D}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (۱۳-۴)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (۱۴-۴)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (۱۵-۴)$$

برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، ابتدا طبق معادله (۴-۱۳) از روی شیب نمودارهای شکل (۴-۲۳) که برابر با  $\frac{-\Delta H}{2.303R}$  است، تغییرات آنتالپی و سپس مطابق معادلات ۴-۱۴ و ۴-۱۵ تغییرات انرژی آزاد گیبس و آنتروپی در دمای ۲۹۸ کلوین (۲۵ درجه سانتی گراد) اندازه‌گیری شدند که نتایج در جدول (۴-۷) آورده شده‌اند. مقادیر منفی و مثبت تغییرات آنتالپی نشان می‌دهد که فرآیند استخراج مس به‌وسیله حلال چمورکس فرآیندی گرماگیر و فرآیند استخراج روی با دپا فرآیندی گرمازا است. همچنین هر دو فرآیند غیرخودبخودی هستند.



شکل ۴-۲۳. ارتباط بین نسبت توزیع (D) و دما (T) برای استخراج مس و روی

جدول ۴-۷. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای فرآیند استخراج مس و روی

پارامترهای ترمودینامیکی	فرآیند استخراج مس با چمورکس	فرآیند استخراج روی با دپا
ثابت تعادل (K)	۰/۰۱۸۹	۰/۰۰۰۸
$\Delta H$ (کیلوژول بر مول)	۶۵/۲۹	-۱۸/۷۱
$\Delta G$ (کیلوژول بر مول)	۹/۸۳	۱۷/۸
$\Delta S$ (ژول بر مول کلوین)	۱۸۶/۱۴	-۱۲۲/۵

## فصل پنجم:

### نتیجه گیری و پیشنهادها

## ۵-۱- نمای کلی تحقیق

هدف نهایی این تحقیق بر امکان سنجی استخراج همزمان روی و مس از باطله‌های اکسیدی موجود در معدن سنگ چینی حسن آباد و بویه به روش فروشویی با اسید سولفوریک و سپس استخراج انتخابی فلز روی و مس از محلول لیچ تهیه شده به روش استخراج با حلال بود. بنابراین برای دستیابی به این هدف برنامه تحقیقاتی در سه فاز کاری انجام شد. ابتدا نمونه معرف از باطله اکسیدی معدن تهیه گردید و آماده‌سازی و شناسایی ترکیبات مهم انجام شد. سپس بر مبنای مطالعات و نتایج قسمت الف، فاز دوم عملیات یعنی آزمایش‌های لیچینگ مس و روی بر نمونه مورد مطالعه به منظور بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر و رسیدن به حداکثر بازیابی طراحی و انجام شد. اسید سولفوریک به عنوان عامل لیچینگ انتخاب و فاکتورهای مؤثر از قبیل غلظت اسید سولفوریک، نسبت مایع به جامد، سرعت همزنی، دما، و مدت زمان لیچینگ مورد بررسی قرار گرفتند و شرایط بهینه‌ی فاکتورها تعیین گردیدند. در نهایت در مرحله سوم آزمایش‌های استخراج با حلال بر روی محلول لیچ به دست آمده از نمونه تحت شرایط بهینه، طراحی و انجام شدند.

## ۵-۲- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی بهینه‌سازی پارامترهای فروشویی

مدل‌سازی فرآیند فروشویی مس و روی از نمونه‌ی باطله اکسیدی سنگ چینی، ارتباط ریاضی بین پارامترها و نرخ فروشویی، تعیین اثر متقابل فاکتورها جهت پیشینه کردن بازیابی روی و مس انجام شد. از روش‌های سطح پاسخ-طرح مرکب مرکزی برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ استفاده شد. نتایج نشان داد که:

(۱) یک مدل ریاضی  $2F1$  (شامل اثرات خطی و متقابل) با مقادیر  $R^2$  بالا برای پیش‌بینی نرخ لیچینگ مس و روی و ارتباط ریاضی بین پارامترها با نرخ لیچینگ پیشنهاد شد. میزان  $R^2$  برای مس و روی به ترتیب  $0/9341$  و  $0/8693$  به دست آمد. بعلاوه بررسی بیشتر صحت مدل‌های برآزش شده بر بازیابی لیچینگ مس و روی (از قبیل نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها)، نشان داد که مدل رگرسیون پیشنهادی، بازیابی‌های مس

و روی را در محدوده‌ی پارامترهای مورد بررسی به‌خوبی پیش‌بینی می‌کند.

۲) نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ و منحنی‌های تراز برای بررسی رفتار فاکتورها استفاده شدند. نتایج نشان دادند که بازیابی‌های مس و روی به شدت به برهم کنش بین فاکتور وابسته‌اند. ضمناً بازیابی‌ها با افزایش تقریباً همه فاکتورها افزایش می‌یابند.

۳) آنالیز واریانس (ANOVA) برای تعیین درجه تأثیر فاکتور بکار گرفته شد و نتایج نشان داد که اثر خطی دما، اثر متقابل بین نسبت مایع به جامد و زمان لیچینگ و اثر متقابل غلظت اسید سولفوریک با سرعت هم‌زنی به ترتیب بیشترین تأثیر را بر بازیابی لیچینگ مس دارند. از طرفی اثر خطی دما و اثرات متقابل دما با دور هم‌زنی و نسبت مایع/جامد مهم‌ترین فاکتورهای تأثیر گذار بر نرخ لیچینگ روی بودند. همچنین سرعت هم‌زنی تأثیر اندکی بر بازیابی‌ها داشت که نشان‌دهنده‌ی آن است که نرخ واکنش یا سینتیک لیچینگ است به‌طور شیمیایی کنترل می‌شود.

۴) بهینه‌سازی فاکتورها با استفاده از نرم افزار DX و با روش تابع مطلوبیت انجام گرفت. یافته‌ها نشان داد که حدود ۷۴ درصد مس و ۸۱ درصد روی تحت شرایط بهینه شامل غلظت اسید ۱۰ درصد، سرعت هم‌زنی ۳۰۰ دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۷۵ دقیقه با مطلوبیت ۰/۹۲ به دست می‌آید.

### ۵-۳- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال آلی

استخراج با حلال نمونه باطله اکسیدی روی و مس با حلال‌های آلی دپا و چمورکس رقیق شده در کروژین انجام شد. در این مرحله pH، دما، غلظت حلال و نسبت فاز آلی به فاز آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که:

۱) بهترین زمان تماس برای رسیدن به حداکثر درصد استخراج (استخراج تعادلی) برای هر دو استخراج کننده، مدت زمان ۱۰ دقیقه است.

۲) نتایج حاصل از آزمایش‌های استخراج با حلال روی با دپا نشان داد که حدود ۷۸/۲ درصد روی در یک فرآیند استخراج تک مرحله‌ای در pH ۲ در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، غلظت ۱۰ درصد (V/V) (۰/۳) مول بر لیتر، نسبت فاز آلی به آبی یک، دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۱۰ دقیقه استخراج گردید.

۳) نتایج حاصل از آزمایش‌های استخراج تک مرحله‌ای مس با چمورکس (Chemorex CP-150) نشان داد که بیشترین درصد استخراج مس (حدود ۹۷/۸۸ درصد) در pH ۲/۵، دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، غلظت ۱۰ درصد (V/V) (۰/۳۶) مول بر لیتر و نسبت فاز یک، دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس ۱۰ دقیقه حاصل شد.

۴) دیاگرام مک کیب-تیل برای تعیین تعداد مراحل تئوریک استخراج مس و روی رسم شد و نشان داد که برای مس به یک مرحله و برای روی به دو مرحله برای دستیابی به ماکزیمم کارایی استخراج نیاز است.

۵) مطالعه مکانیزم استخراج با استفاده از نمودار  $\log D-2pH$  در مقابل  $\log [(HR)_2]$  انجام شد و تعداد مول‌های شرکت کننده در فرآیند استخراج مس با چمورکس و روی با دپا تعیین شدند. نتایج نشان داد که برای استخراج یک مول مس و یک مول روی به ترتیب به حدود ۱/۵ و ۱ مول چمورکس و دپا در فرم دیمر نیاز است.

۶) پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از معادلات وانت هوف اندازه‌گیری شدند و نشان دادند که فرآیند استخراج مس به‌وسیله حلال چمورکس فرآیندی گرماگیر و بلعکس فرآیند استخراج روی با دپا فرآیندی گرمازا است. همچنین هر دو فرآیند غیرخودبخودی هستند.

## ۴-۵ - پیشنهادها

۱) با توجه به نتایج مطلوب به دست آمده در این تحقیق، لیچینگ اسیدی با اسید سولفوریک و استخراج متعاقب روی و مس با فرآیند استخراج با حلال با استخراج کننده‌های دپا و چمورکس تحت شرایط بهینه در سطح نیمه صنعتی و سپس صنعتی پیشنهاد می‌شود.



۲) بعد از فرآیند فروشویی نمونه مورد نظر، با توجه به اینکه دپا در pH پایین از چمورکس منجر به نتایج بهتر شد، ابتدا با استفاده از دپا تحت شرایط بهینه‌ی به دست آمده، فلز روی استخراج و سپس با افزایش pH با استفاده از چمورکس فلز مس استخراج گردد. هر چند این پیشنهاد باید به‌طور کامل با در نظر گرفتن همه جوانب مورد ارزیابی قرار گیرد.

۳) بعد از فرآیند فروشویی با اسید سولفوریک، پیشنهاد می‌شود که ترسیب یکی از فلزات مس و روی با سمناسیون و دیگری با استخراج با حلال (که در این مطالعه بررسی شد) مورد ارزیابی قرار گیرد تا بتوان یکی از فلزات را با ترسیب و دیگری را به‌وسیله‌ی پروسه‌ی استخراج با حلال بازیابی نمود.

## منابع

اسعدی ط. (۱۳۹۶)، استحصال روی از محلول فروشویی کانه کم عیار منطقه ایران کوه با استفاده از استخراج با حلال، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

آقازاده و. و نبی‌زاده ع.، (۱۳۹۴)، مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره تپه، نشریه مهندسی معدن، ۱۰(۲۸): ۳۵-۴۲.

بلورفروشم ر.، اولیازاده م. و غریبی خ.ک.، (۱۳۸۶)، بررسی عوامل مؤثر بر استخراج حلالی (SX) روی از محلول حاوی یون‌های آهن و منگنز با استفاده از D2EHPA، نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن ۲(۴): ۲۱-۲۸.

بیاتی ب. (۱۳۹۶)، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن فریمان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

سید قاسمی س.م. (۱۳۹۵)، استحصال روی از کانه‌های کم عیار اکسید روی معدن باما (گوشفیل) اصفهان با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی و بازی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

شفائی ض. و عبداللهمیم. (۱۳۸۰)، هیدرومتالورژی (تألیف فتحی حبشی)، جلد اول. دانشگاه صنعتی شاهرود. صدری پور ن. (۱۳۹۳)، معرفی روش استخراج با حلال آلی برای استحصال فلز روی از کانه یا کنسانتره کم عیار روی، دومین کنفرانس ملی سرب و روی ایران، زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان.

عبداللهمیم. و شفائی ض. (۱۳۸۰)، هیدرومتالورژی (تألیف فتحی حبشی)، جلد دوم. دانشگاه صنعتی شاهرود. قراباغی م.، ایران نژادم. و آزادمهر ا.ر. (۱۳۹۰)، بهینه‌سازی استحصال مس از کانسنگ طارم با استفاده از لیچینگ و استخراج حلالی، اولین همایش ملی مس، کرمان، پژوهشکده صنایع معدنی دانشگاه شهید باهنر کرمان.

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

- Abdel-Aal E.A., Rashad M.M., El-Shazly A.N., Ibrahim I.A. and El-Shahat M.F. (2016), Hydrometallurgical treatment of non-sulfide zinc ore for precipitation of zinc oxide nanoparticles, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 52(2): 729–737.
- Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harabsheh M.S., Rashchi F. and Naazeri M. (2014), Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores, *Hydrometallurgy* 149: 153–167.
- Agarwal S., Ferreira A E., Santos S.M.C., Reis M.T.A., Ismael M.R.C., Correia M.J.N. and Carvalho J.M.R. (2010), Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640, *Int. J. Miner. Process.* 97: 85–91.
- Ahmadipour M., Rashchi F., Ghafarizadeh B. and Mostoufi N. (2011), Synergistic effect of D2EHPA and Cyanex 272 on separation of zinc and manganese by solvent extraction, *Sep. Sci. Technol.* 46: 2305–2312.
- Asadi Kafshgari L., Ghorbani M., Azizi A., Agarwal S. and Gupta V.K. (2017), Modeling and optimization of Direct Red 16 adsorption from aqueous solutions using nanocomposite of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs: RSM-CCRD model, *J. Mol. Liq.* 233: 370–377.
- Asadi T., Azizi A., Lee J.C. and Jahani M. (2018), Solvent extraction of zinc from sulphate leaching solution of a sulphide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272, *J. Disper. Sci. Technol.* 39(9): 1328-1334
- 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): 965-977.
- Bidari E., Irannejad M. and Gharabaghi M. (2013), Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 1(4): 1269-1274.
- Chen T., Lei C., Yan B. and Xiao X. (2014), Metal recovery from the copper sulfide tailing with leaching and fractional precipitation technology, *Hydrometallurgy* 147-148: 178-182.
- Daryabor M., Ahmadi A. and Zilouei H. (2017), Solvent extraction of cadmium and zinc from sulphate solutions: comparison of mechanical agitation and ultrasonic irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 34: 931-937.
- Feizollahi S. and Azizi A. (2018), Solvent extraction of copper from an industrial sulfate liquor using Chemorex CP-150, *JME* 9: 905-916.

- Golshani T., Jorjani E., Chelgani S. Ch., Shafaei S.Z. and Nafechi Y. H. (2013), Modeling and process optimization for microbial desulfurization of coal by using a two-level full factorial design, *Int. J. Min. Sci. Technol.* 23: 261-265.
- Habashi F. (1968), *Extractive metallurgy, Volume 1: General Principle*, Gordon & Breach, Science Publishers, Inc. New York.
- Hursit M., Lacin O. and Sarac H. (2009), Dissolution kinetics of smithsonite ore as an alternative zinc source with an organic leach reagent, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 40: 6-12.
- Khalid M.K., Hamuyuni J., Agarwal V., Pihlasalo J., Haapalainen M. and Lundström M. (2019), Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag, *J. Clean. Prod.* 215: 1005-1013.
- Kongolo K., Mwema M.D., Banza A.N. and Gock E. (2003), Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction, *Miner. Eng.* 16(12): 1371–1374.
- Lan Z., Hu Y., Liu J. and Wang J. (2005), Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solutions with LIX984 and D2EHPA, *J. Cent. South. Univ. T.* 12: 45-49.
- Li L., Wang Y., An W., Bao S. (2017), Effect of the structure of Alkyl salicylaldoxime on extraction of copper(II), *Minerals* 7: 61, DOI:10.3390/min7040061.
- Liu M., Wen J., Tan G., Liu G. and Wu B. (2016), Experimental studies and pilot plant tests for acid leaching of low-grade copper oxide ores at the Tuwu Copper Mine, *Hydrometallurgy* 165: 227-232.
- Mellah A. and Benachour D. (2006), The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl pHOspHoric acid in kerosene diluent, *Chem. Eng. Process.* 45(8): 684–690.
- Mishra S. and Devi N. (2011), Extraction of copper(II) from hydrochloric acid solution by Cyanex 921, *Hydrometallurgy* 107: 29-33.
- Montgomery D.C. (2001), *Design and Analysis of Experiments*, New York: John Wiley & Sons.
- Myers R.H. and Montgomery D.C. (2002), *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York.
- Oediyani S., Ariyanto U. and Febriana E. (2019), Effect of concentration, agitation, and temperature of Pomalaa limonitic nickel ore leaching using hydrochloric acid. *IOP Conf Ser: Mater. Sci. Eng.* 478: 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/478/1/012013>

- Pospiech B. and Chagnes A. (2015), Highly selective solvent extraction of Zn(II) and Cu(II) from acidic aqueous chloride solutions with mixture of Cyanex 272 and Aliquat 336, *Sep. Sci. Technol.* 50: 1302-1309.
- Prakash Maran J., Vigna Nivetha C., Priya B., Al-Dhabi N.A., Ponmurugan K. and Jony Blessing Manoj J. (2016), Modeling of polysaccharide extraction from *Gossypium arboreum* L. seed using central composite rotatable design, *Int. J. Biol. Macromol.* 86: 857-864.
- 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, *Miner. Eng.* 20: 694-700.
- Rao S., Devi N.B., Reddy B.R. (2000), Solvent extraction of copper from sulphate medium using MOC 45 as extractant, *Hydrometallurgy* 57: 269–275.
- 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  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$  solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents, *Hydrometallurgy* 158: 101-106.
- Sadat A.S., Ahmadi A. and Zilouei H. (2016), Separation of Cu from dilute Cu-Ni-Co bearing bioleach solutions using Solvent Extraction with Chemorex CP-150, *Sep. Sci. Technol.* 51: 2903-2912.
- Saranghi K., Parhi P.K., Padhan E., Palai A.K., Nathsarma K.C. and Park K.H. (2007), Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923, *Sep. Purif. Technol.* 55: 44-49.
- Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C. and Davenport W.G. (2011), Hydrometallurgical copper extraction: introduction and leaching, In: *Extractive Metallurgy of Copper (5E)*, pp. 281- 322.
- 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 (ICSEEE 2015), Published by Atlantis Press, pp. 398–403.
- Tobiasz A., Walas S., Landowska L. and Konefał-Góral J. (2012), Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldoxime complex trapped in polymer matrix, *Talanta* 96: 82–88.

- Turan M.D., Arslanoğlu H. and Altundoğan H.S. (2015), Optimization of the leaching conditions of chalcopyrite concentrate using ammonium persulfate in an autoclave system, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 50: 49-55.
- Vahidi E., Rashchi F. and Moradkhani D. (2006), Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA, *Miner. Eng.* 22: 204-206.
- Zhang Q., Wen S., Wu D., Feng Q. and Li S. (2019), Dissolution kinetics of hemimorphite in trichloroacetic acid solutions, *J. Mater. Res. Technol.* 8(2): 1645-1652.

## **Abstract**

Copper and zinc are as the most important non-ferrous metals and play a significant role in the commercial-industrial different fields. In recent years, the increasing demand for metals has led to the rapid reduction of primary resources and high-grade ores and consequently the low grade ores, tailings and secondary resources have regarded as a metal significant source. Hence, this research was focused in the work phases including the leaching behavior of zinc and copper from a tailings sample of porcelain stone and then their recovery from leach solution using solvent extraction process. In first phase, the main and interactive effects of five important factors such as liquid/solid ratio, sulfuric acid concentration, agitation speed, temperature and leaching time were examined on the leaching rate of copper and zinc using response surface methodology. The results indicated that the leaching process was strongly influenced by the interactive effects between factors. Also, the leaching recoveries increased by increasing all factors in the range studied. However, the recoveries were nearly independent of the agitation rate, indicating surface chemical reaction as the leaching kinetics controlling step. The highest leaching recoveries of copper (73.95%) and zinc (81.02%) were obtained under condition of the acid concentration of 10%, 300rpm agitation rate, 10mL/g liquid/solid ratio, 35°C temperature and 75 minutes leaching time. In second phase, the extraction behavior of copper and zinc from sulfate leach solution obtained from the tailings sample of porcelain stone was investigated using Chemorex CP-150 and D2EHPA diluted in kerosene. Chemorex CP-150 demonstrated the higher ability and selectivity for extraction of copper, while D2EHPA had the greater capability for extraction of zinc. About 97.88% copper and 78.2% zinc were extracted at 10 minutes contact time, 1:1 aqueous/organic ratio, 10% (v/v) extractant concentration and ambient temperature respectively with Chemorex and D2EHPA at pH of 2.5 and 2. Meanwhile, McCabe-Thiele diagram was drawn and that it was needed one single-step extraction for copper and a two-stage process for zinc to achieve the highest extraction efficiency. Additionally, the mechanism of extraction process was studied in detail and the findings demonstrated the association of ~1.5 and 1 mole of Chemorex CP-150 and D2EHPA for the extraction of one mole of Cu and Zn from leach solution. Meanwhile, thermodynamic parameters were obtained, indicating that the extraction process was endothermic for copper and exothermic for zinc.

**Keywords:** Porcelain stone tailings sample, Copper and zinc recovery, Leaching, Solvent extraction, McCabe-Thiele diagram



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

**Feseabilty of recovery and selective separation of copper and zinc  
from an oxide ore sample by acidic leaching and solvent  
extraction**

**By: Ramezan Ali Nozhati**

**Supervisor: Dr. Asghar Azizi**

**September 2019**