

بررسی قابلیت فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی

سید محمد جواد کلینی^{۱*}؛ وحید رادمهر^۲؛ محمد رضا خالصی^۳؛ محمد رضا توکلی محمدی^۴

۱. دانشیار فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، koleini@modares.ac.ir

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، vahid.radmehr@modares.ac.ir

۳. استادیار فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، mrkhalesi@modares.ac.ir

۴. دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، mr.tavakolimohammadi@modares.ac.ir

چکیده

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۹ تیر ۹۱

دریافت پس از اصلاح: ۱۱ مرداد ۹۲

پذیرش نهایی: ۲۸ مرداد ۹۲

کلمات کلیدی:

فروشویی آمونیاکی

روش سطح پاسخ (RSM)

روش تاگوچی

بهینه‌سازی

سینتیک

آمونیاک و نمک‌های آمونیوم، به علت سمیت پایین، هزینه کم، بازیافت آسان و بازیابی انتخابی بالای فلزات برای سالیان متمادی مورد توجه صنعت فروشویی بوده‌اند، هرچند نسبت به عوامل شیمیایی مورد استفاده در فروشویی اسیدی کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، به مطالعه و بهینه‌سازی روش‌های فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی معدن مسکنی با واکنشگرهای هیدروکسید آمونیوم و کربنات آمونیوم در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته شده است. پارامترهای مورد بررسی در روش فروشویی مخزنی، غلظت هیدروکسید آمونیوم، نسبت مایع به جامد و زمان بوده‌اند که با روش سطح پاسخ مورد طراحی آزمایش و تحلیل نتایج قرار گرفته‌اند. ضریب همبستگی بالا (۰/۹۶)، بیانگر انطباق خوب مدل درجه دو پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاهی است. بازیابی مس تحت شرایط بهینه (غلظت ۸۸ گرم بر لیتر هیدروکسید آمونیوم، نسبت مایع به جامد ۷ و زمان فروشویی ۱۲۰ دقیقه)، ۹۶/۲۲ درصد بدست آمده است. در روش فروشویی ستونی، پارامترهای غلظت هیدروکسید آمونیوم، دبی پاشش، دانه‌بندی و زمان فروشویی انتخاب شدند و در سه سطح با آرایه L_۹ روش تاگوچی، مورد طراحی آزمایش و تحلیل نتایج قرار گرفته‌اند. نتایج بدست آمده نشان داد که مقدار بهینه پارامترهای فوق به ترتیب ۴۰ گرم بر لیتر، ۱۵/۶ لیتر بر متر مربع ساعت، ۴/۷۵-۱ میلی‌متر و ۱۰ روز می‌باشند. همچنین غلظت هیدروکسید آمونیوم، دانه بندی کانسنگ و زمان فروشویی، به ترتیب مهمترین پارامترهای موثر بر فرایند فروشویی ستونی شناخته شدند. بازیابی ۸۰/۶ درصدی مس اکسیدی، نتیجه آزمایش نهایی انجام شده جهت تایید شرایط بهینه بدست آمده از روش تاگوچی بود. در نهایت، سینتیک فروشویی ستونی مس به اجمال مورد بررسی قرار گرفت و مکانیزم نفوذ تطابق بیشتری را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد.

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

امروزه روش معمول برای بازیابی مس، استفاده از اسید سولفوریک در فرآیند فروشویی اسیدی می‌باشد و تحقیقات قابل توجهی در این زمینه توسط محققین صورت گرفته است [۴-۱]. اما در مواردی، برای رعایت ملاحظات اقتصادی و محیط زیستی، از فروشویی آمونیاکی نیز استفاده شده است [۵]. در این روش، عملیات انحلال به سه صورت خنثی، اکسیدی و کاهش انجام می‌شود. در روش خنثی، فلزات بدون هر گونه اکساینده یا کاهنده حل می‌شوند که فروشویی اکسیدهای مس، روی یا مولیبدن از این نوع می‌باشد. در روش اکسیدی، فروشویی نیازمند استفاده از یک اکسیدکننده برای اکسیداسیون فلزات یا کانی‌های سولفیدی می‌باشد و در روش کاهش از یک ماده کاهنده استفاده می‌گردد. روش اکسیدی عمدتاً برای انحلال کانه‌هایی با اکسیداسیون بالا مانند ندول-های منگنز کف اقیانوس‌ها و کانه‌های لاتریتی بکار می‌رود [۶]. روش فروشویی آمونیاکی علی‌رغم قابلیت فروشویی کمتر و کاربرد دشوارتر نسبت به روش فروشویی اسیدی، به دلایلی نظیر کارایی بهتر برای کانه‌های کربناته، عدم خوردگی تجهیزات، بالا بودن قدرت انتخابی، جلوگیری از کاهش نفوذپذیری در هیپ و عدم تشکیل زهاب‌های اسیدی، در سالیان اخیر توجه صنعتگران را به خود جلب کرده است [۵و۶].

اگرچه مطالعات صورت گرفته در گذشته، بر روی انحلال کنسانتره‌های سولفیدی در راکتورها متمرکز بودند و نتایج اکثر آنها به کند بودن سینتیک فرایند و نیاز به دما و فشار بالا منتهی شد، لیکن جهت گیری عمده مطالعات اخیر، به سمت انحلال کانه‌های اکسیدی از جمله مالاکیت بوده است [۶].

جدول ۱، خلاصه‌ای از مطالعات صورت گرفته در دهه اخیر همراه با عوامل شیمیایی و پارامترهای مورد بررسی را نشان می‌دهد. این تحقیقات عمدتاً به روش فروشویی مخزنی در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده‌اند و خصوصاً در ایران تاکنون تحقیقی در زمینه فروشویی ستونی آمونیاکی گزارش نشده است [۷-۱۳].

در این تحقیق، ابتدا روش فروشویی مخزنی آمونیاکی برای ارزیابی میزان انحلال کانه مس اکسیدی معدن مسکنی مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای موثر بر آن بهینه شدند. در ادامه، امکان‌پذیری و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر کارایی روش فروشویی ستونی آمونیاکی در انحلال مس مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

عوامل انحلال در این تحقیق، هیدروکسید و کربنات آمونیوم (MERCK) به صورت توام بودند. استفاده همزمان از این دو واکنشگر قلیایی، باعث کاهش میزان هیدروکسید آمونیوم مصرفی برای انحلال مس به علت به حداقل رسیدن یونیزاسیون آن بود [۸، ۹ و ۱۲]. همچنین میزان کربنات آمونیوم مصرفی در کلیه آزمایش‌ها مقدار ۱۰ گرم بر لیتر انتخاب شد [۸ و ۱۳].

۲-۲- نمونه

برای شناسایی کانی‌های موجود در نمونه و تعیین مشخصات کیفی آن از دستگاه XRD و مقاطع میکروسکوپی استفاده شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. از آنجائیکه عیار مس در نمونه، از حد آستانه تشخیص دستگاه XRD کمتر بود، لذا از مطالعه مقاطع میکروسکوپی جهت شناسایی کانی‌های مس کمک گرفته شد. طبق نتایج بدست آمده، بخش اعظم نمونه از کانی اکسیدی مالاکیت تشکیل شده است و کانی‌های سولفیدی شامل کولیت، کالکوسیت و کالکوپیریت، کمتر از ۱۰ درصد کانه را به خود اختصاص می‌دهند. برای تعیین مشخصات کمی نمونه از روش XRF استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. طبق نتایج بدست آمده، بخش اعظمی از نمونه را سیلیس تشکیل می‌دهد و عنصر آهن به صورت هماتیت در نمونه موجود می‌باشد. نتایج آنالیزهای جذب اتمی نمونه نیز بیانگر عیار ۱/۱۷ درصدی مس اکسیدی در کانسنگ است که از این مقدار به عنوان عیار خوراک در محاسبه بازیابی‌ها استفاده شد.

۲-۳- روش‌ها

۲-۳-۱- روش فروشویی مخزنی

آزمایش‌های فروشویی در یک مخزن (راکتور) ۱ لیتری مجهز به همزن و در دمای محیط انجام شدند. برای هر آزمایش، سرعت همزن انتخابی ۵۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد، زیرا با توجه به مطالعات انجام شده [۵]، در سرعت‌های بیشتر از ۴۵۰ دور در دقیقه، می‌توان تاثیر سرعت همزدن را نادیده گرفت. با رسیدن سرعت به مقدار مذکور، نمونه جامد با دانه بندی زیر ۴۵۰ میکرون به داخل راکتور اضافه شد. بعد از طی زمان‌های انتخابی، نمونه‌ای ۱۰ میلی لیتری از محلول برداشته شد، فیلتر گردید و پس از آماده‌سازی، توسط دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت.

بررسی قابلیت فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی

جدول ۱: مطالعات فروشویی آمونیاکی انجام شده در یک دهه اخیر

سال	عنوان	ماده شیمیایی	پارامترهای بررسی شده	بازایی (%)	مرجع
۲۰۰۳	سینتیک انحلال یک کانه اکسیدی مس (مالاکیت)	کلرید آمونیوم	غلظت کلرید آمونیوم، اندازه ذرات، سرعت همزدن، دما و نسبت جامد به مایع	-	[۷]
۲۰۰۴	فروشویی کانه مالاکیت در آب اشباع شده از آمونیاک	هیدروکسید آمونیوم	غلظت هیدروکسید آمونیوم، اندازه ذرات، دما، سرعت همزدن و نسبت جامد به مایع	-	[۸]
۲۰۰۵	سینتیک انحلال مالاکیت	هیدروکسید آمونیوم / کربنات آمونیوم	غلظت، اندازه ذرات، سرعت همزدن، دما، نسبت جامد به مایع و زمان	۹۸	[۹]
۲۰۰۷	فروشویی یک کانه کمپلکس (Cu-Ni-Co-Fe)	آمونیم / سولفات آمونیوم	-	۹۳/۸	[۱۰]
۲۰۰۹	فروشویی آمونیاکی تحت فشار برای شیل حاوی مس	آمونیم / سولفات آمونیوم	غلظت، دما، سرعت همزدن و فشار جزئی اکسیژن	۹۵	[۱۱]
۲۰۱۰	فروشویی مس از باطله‌ها	کلرید آمونیوم / هیدروکسید آمونیوم	غلظت، دما، زمان، نسبت جامد به مایع	۷۵	[۱۲]
۲۰۱۰	سینتیک انحلال کانه مس کم عیار	کلرید آمونیوم / هیدروکسید آمونیوم	دما، غلظت هیدروکسید آمونیوم و غلظت کلرید آمونیوم	-	[۱۳]

جدول ۲: نتایج مطالعات نمونه با دستگاه XRD و مقاطع میکروسکوپی

نوع کانی	نام کانی	فرمول شیمیایی	نوع کانی	نام کانی	فرمول شیمیایی
اکسیدی	مالاکیت	$Cu_2CO_3(OH)_2$	کانی ثانویه	دولومیت	$CaMg(CO_3)_2$
سولفیدی	کالکوپیریت	$CuFeS_2$	کانی ثانویه	کائولینیت	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
سولفیدی	کالکوسیت	Cu_2S	کانی ثانویه	کلسیت	$CaCO_3$
سولفیدی	کولیت	CuS	کانی ثانویه	سانیدین	$(Na,K)(Si_3Al)O_8$
کانی ثانویه	کوارتز	SiO_2	کانی ثانویه	آنورتیت	$(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$

جدول ۳: نتایج آنالیز نمونه به روش XRF

مقدار (درصد)	اکسید عنصر و عنصر	مقدار (درصد)	اکسید عنصر و عنصر	مقدار (درصد)	اکسید عنصر و عنصر
۰/۹۷	Cl	۴/۱۳	K_2O	۵۷/۸۶	SiO_2
۰/۲	Ba	۱/۲۲	MgO	۱۵/۳۵	Al_2O_3
۰/۸۵	Sr	۰/۹۵۴	TiO_2	۵/۸۸	Fe_2O_3
۱/۱۴	Cu	۰/۴۹۸	P_2O_5	۴/۵۲	CaO
-	-	۰/۰۱	SO_3	۲/۵۵	Na_2O



شکل ۱: نمایی از سامانه فروشویی ستونی

۳- ارائه و تحلیل نتایج

۳-۱- آزمایش‌های فروشویی مخزنی

۳-۱-۱- طراحی و نتایج

روش سطح پاسخ (RSM)، مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که برای مدلسازی و تحلیل مسائلی که پاسخ مطلوب تحت تاثیر چندین متغیر قرار دارد و هدف بهینه سازی این پاسخ است بکار گرفته می‌شود.

برای طراحی و بدست آوردن مدل سطح پاسخ طرح‌های مختلفی معرفی شده است. معروف ترین و پرکاربردترین طرح، طرح مرکب مرکزی (CCD) است که برای برازش مدل‌های مرتبه دو بکار می‌رود و شامل 2^k اجرای فاکتوری، $2k$ اجرای محوری و تعدادی اجرای مرکزی است [۱۶و۱۵].

در این تحقیق، از طرح CCD روش RSM با نرم‌افزار Design-Expert برای بهینه سازی فرآیند فروشویی مس، تحلیل گرافیکی و تعیین نتایج رگرسیون داده‌ها استفاده شد. یک طرح آزمایشی ۲۰ قسمتی برای پارامترهای غلظت آمونیاک، نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی، در ۵ سطح مختلف ۱-، ۱/۶۸۲-، ۰، ۱/۶۸۲+ و ۱+ طراحی شد (جدول ۴ و ۵). شرایط بهینه و مقادیر مطلوب پارامترهای انتخابی با توجه به معادله رگرسیون و همچنین تحلیل نتایج بازیابی مس به دست خواهد آمد.

۳-۲- روش فروشویی ستونی

سامانه مورد استفاده برای اجرای این روش (شکل ۱)، ۶ ستون شیشه ای با قطر ۷ سانتیمتر و ارتفاع ۵۰ سانتیمتر بوده است. برای خروج آسان تر محلول، بخش انتهایی این ستون‌ها مخروطی شکل بود و برای جلوگیری از خروج ذرات کانسنگ، فیلتری در بخش انتهایی آنها تعبیه شده بود. به منظور بهبود قابلیت فیلتر کردن محلول از پشم شیشه روی سطح فیلترها استفاده شد. همچنین جهت پاشش یکنواخت محلول بر سطوح کانسنگ از لایه پشم‌شیشه در بالای ستون استفاده شد. جهت جلوگیری از طبقه بندی مواد در داخل ستون و بروز مشکلات در مسیر حرکت محلول، از ترکیب کانسنگ با ده درصد وزنی آب جهت انتقال به داخل ستون استفاده شد [۱۴]. برای هر آزمایش فروشویی ستونی، ۱/۵ کیلوگرم از نمونه مذکور با دانه بندی مدنظر مورد استفاده قرار گرفت. پس از شروع عملیات پاشش در زمان مشخص، عملیات نمونه گیری در روزهای متوالی تا پایان آزمایش و در همان زمان صورت گرفت. با سنجش میزان مس در نمونه‌های بدست آمده توسط دستگاه جذب اتمی، مقدار بازیابی فرآیند محاسبه گردید.

بررسی قابلیت فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی

جدول ۴: فاکتورها وسطوح آزمایش فروشویی مخزنی مس طراحی شده با روش سطح پاسخ

محدوده و سطوح					علامت	پارامتر
-۱/۶۸۲	-۱	۰	+۱	+۱/۶۸۲		
۲۵	۵۰/۳	۸۷	۱۲۴/۷	۱۵۰	A	غلظت هیدروکسید آمونیوم (گرم بر لیتر)
۳/۰۵	۴/۱	۵/۵	۷	۸	B	نسبت مایع به جامد
۱۰	۳۸/۴	۸۰	۱۲۱/۶	۱۵۰	C	زمان (دقیقه)

جدول ۵: آزمایش‌های طراحی شده فروشویی مخزنی مس به روش سطح پاسخ

شماره آزمایش	غلظت هیدروکسید آمونیوم (گرم بر لیتر)	نسبت مایع به جامد	زمان (دقیقه)	بازیابی (درصد)	شماره آزمایش	غلظت هیدروکسید آمونیوم (گرم بر لیتر)	نسبت مایع به جامد	زمان (دقیقه)	بازیابی (درصد)
۱	۷۱	۳/۱	۸۰	۷۳/۶	۱۱	۷۱	۵/۵	۸۰	۸۵/۷
۲	۱۰۰	۷/۰	۱۲۲	۹۵/۶۶	۱۲	۷۱	۵/۵	۸۰	۸۵/۲۱
۳	۷۱	۸/۰	۸۰	۸۸/۴۵	۱۳	۲۱	۵/۵	۸۰	۵۴/۳۵
۴	۴۱	۷/۰	۳۸	۵۰/۷	۱۴	۱۰۰	۴/۱	۳۸	۶۳/۶
۵	۱۲۰	۵/۵	۸۰	۶۸/۱۸	۱۵	۷۱	۵/۵	۸۰	۸۴/۳
۶	۴۱	۴/۱	۳۸	۴۸/۲	۱۶	۷۱	۵/۵	۸۰	۸۵/۴
۷	۷۱	۵/۵	۸۰	۸۴/۶۶	۱۷	۱۰۰	۷/۰	۳۸	۷۵/۶۲
۸	۷۱	۵/۵	۱۰	۴۵/۵۵	۱۸	۴۱	۴/۱	۱۲۲	۷۱
۹	۷۱	۵/۵	۱۵۰	۹۰/۱	۱۹	۱۰۰	۴/۱	۱۲۲	۸۷/۱
۱۰	۷۱	۵/۵	۸۰	۸۴/۲۵	۲۰	۴۱	۷/۰	۱۲۲	۷۸

۳-۱-۲- تحلیل پاسخها

پس از طراحی آزمایش‌ها با طرح CCD روش RSM و انجام آنها، نتایج مربوط به هر آزمایش جهت بررسی‌های آماری به نرم افزار Design-Expert داده شد. این نرم افزار قابلیت محاسبه و ارائه آزمون آماری ANOVA، درجه آزادی، معادله رگرسیون، تصاویر ۲ بعدی و ۳ بعدی و تاثیر هر یک از پارامترها و تعیین موقعیت بهینه آنها را دارد [۱۵]. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که متغیرهای مورد بررسی دارای برهمکنش معنی دار آماری نیستند و از یکدیگر مستقل هستند. با در نظر گرفتن متغیرهای موثر در رگرسیون درجه دو، رابطه زیر برای تعیین بازیابی مس بدست آمد:

$$R = 84/09 + 7/12A - 4/04B + 12/34C - 7/83A^2 - 5/51C^2 \quad (1)$$

که در آن A، B و C به ترتیب بیانگر پارامترهای غلظت آمونیاک، نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی می‌باشند. شکل ۲ مقادیر پیش‌بینی شده و مشاهده شده برای هر یک از پاسخ‌ها را نشان می‌دهد که در اکثر قسمت‌های نمودار حاصله، بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده اختلاف اندکی وجود دارد.

آنالیز واریانس مربوط به رگرسیون معادله ۱ در جدول ۶ آمده است. روابط منطبق بر داده‌های تجربی در بازه اطمینان ۹۵ درصد ($P\text{-value} < 0.0001$) برای همه پاسخ‌ها با اهمیت می‌باشند. معنی‌دار بودن تک تک پارامترها در مدل، بیانگر آن است که پارامترهای انتخابی بر روی سیستم تاثیر گذار بودند و به درستی انتخاب شدند. اختلاف ناچیز بین مقادیر R^2 و R^2_{adj} نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

۳-۱-۳- بهینه‌سازی فرایند

با استفاده از مدل رگرسیون معادله (۱) می‌توان مقادیری از متغیرها را یافت که میزان پاسخ (بازیابی) بیشینه شود. نتایج چنین بهینه‌سازی در جدول ۷ نمایش داده شده است. بر اساس مقادیر متغیرهای پیشنهادی از بهینه‌سازی با نرم افزار، آزمایشی ترتیب داده شد تا مقدار پیش‌بینی معادله (۱) برای نقطه بهینه چک شود. نتایج این آزمایش نیز در جدول ۷ آمده است. نزدیکی نتایج بدست آمده بیانگر تطابق مناسب مدل ارائه شده توسط نرم افزار با شرایط حاکم بر آزمایش می‌باشد

جدول ۶: آنالیز واریانس مدل انتخابی توسط نرم افزار

مرجع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value Prob > F
مدل	۴۲۲۴/۰۸	۵	۸۴۴/۸۲	۷۶/۷۱	<۰/۰۰۰۱
غلظت هیدروکسید آمونیوم (A)	۶۹۲/۳۶	۱	۶۹۲/۳۶	۶۲/۸۷	<۰/۰۰۰۱
نسبت جامد به مایع (B)	۲۲۲/۷۵	۱	۲۲۲/۷۵	۲۰/۲۳	۰/۰۰۰۵
زمان (C)	۲۰۷۸/۰۸	۱	۲۰۷۸/۰۸	۱۸۸/۶۹	<۰/۰۰۰۱
A ²	۸۹۲/۳۲	۱	۸۹۲/۳۲	۸۱/۰۲	<۰/۰۰۰۱
C ²	۴۴۱/۹۸	۱	۴۴۱/۹۸	۴۰/۱۳	<۰/۰۰۱
باقیمانده	۱۵۴/۱۹	۱۴	۱۱/۰۱	-	-
R ²	۰/۹۶				
R ² _{adj}	۰/۹۵				

جدول ۷: اعتبارسنجی مدل معادله (۱) در نقطه بهینه پیشنهادی توسط نرم افزار

زمان (دقیقه)	نسبت جامد به مایع	غلظت هیدروکسید آمونیوم (گرم بر لیتر)	بازیابی مس (درصد)	
			آزمایشگاهی	مدل
۱۲۰	۷	۸۸	۹۵/۴۱	۹۶/۲۲

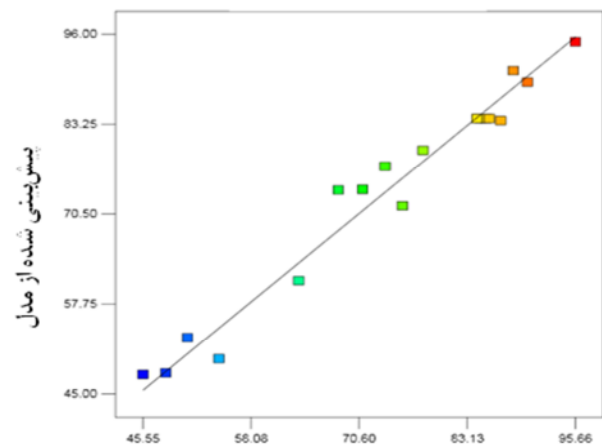
پارامترهای مورد بررسی، غلظت هیدروکسید آمونیوم، دبی پاشش، دانه بندی و زمان فروشویی بودند که در سه سطح مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای موثر، محدوده تغییرات و نتایج بازیابی آنها در جدول ۸ و ۹ آمده است.

جدول ۸: پارامترهای موثر و محدوده تغییرات آنها در طراحی آزمایش تاگوچی

پارامتر	سطح		
	۱	۲	۳
A غلظت هیدروکسید آمونیوم (گرم بر لیتر)	۲۰	۴۰	۶۰
B دبی پاشش هیدروکسید آمونیوم (لیتر بر مترمربع ساعت)	۱۰/۴	۱۵/۶	۳۱/۲
C دانه بندی نمونه (میلیمتر)	۱-۴/۷۵	۴/۷۵-۷	۷-۹/۳۷۵
D زمان (روز)	۱۰	۱۵	۲۰

۲-۲-۳- تحلیل پاسخها

پس از طراحی و انجام آزمایشها، نتایج جهت بررسیهای آماری به نرم افزار DX7 وارد گردید. از آنجائیکه عامل دبی، کمترین مقدار مجموع مربعات را داشت، جهت بدست آوردن معادله بازیابی توسط نرم افزار در نظر گرفته نشد. علت تاثیر کم دبی بر بازیابی، احتمالاً ناشی از نزدیکی سطوح انتخاب شده برای دبی پاشش بود. نتایج تحلیل آماری انجام شده توسط نرم افزار در جداول ۱۰ و ۱۱ آمده اند



شکل ۲: ارتباط بین مقادیر واقعی و پیش بینی شده.

۲-۳- آزمایشهای فروشویی ستونی

۱-۲-۳- طراحی و نتایج

با توجه به عدم وجود برهمکنش بین متغیرهای اصلی فروشویی مخزنی در بخش قبل، در این تحقیق از روش طراحی آزمایش تاگوچی (آرایه L₉) برای آزمایشهای فروشویی ستونی استفاده شد. ذکر این نکته ضروری است که هدف این آزمایشها صرفاً امکان سنجی روش فروشویی ستونی آمونیاکی بوده است و لذا در مطالعات پیشرفته تر می بایست حتماً از طرحهای آزمایشی استفاده نمود که امکان بررسی برهمکنش بین متغیرها را داشته باشند.

بررسی قابلیت فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی

جدول ۹: مقادیر بازیابی مس در هر ستون

شماره ستون	غلظت هیدروکسید آمونیوم (گرم بر لیتر)	دبی (لیتر بر مترمربع ساعت)	اندازه ذره (میلیمتر)	زمان (روز)	بازیابی (درصد)
۱	۲۰	۱۰/۴	۱-۴/۷۵	۱۰	۶۴/۲۷
۲	۲۰	۱۵/۶	۴/۷۵-۷	۱۵	۶۹
۳	۲۰	۳۱/۲	۷-۹/۳۷۵	۲۰	۵۷
۴	۴۰	۱۰/۴	۴/۷۵-۷	۲۰	۸۳/۷
۵	۴۰	۱۵/۶	۷-۹/۳۷۵	۱۰	۶۸
۶	۴۰	۳۱/۲	۱-۴/۷۵	۱۵	۸۱/۶
۷	۶۰	۱۰/۴	۷-۹/۳۷۵	۱۵	۶۵/۴۳
۸	۶۰	۱۵/۶	۱-۴/۷۵	۲۰	۸۲/۷۱
۹	۶۰	۳۱/۲	۴/۷۵-۷	۱۰	۷۶

جدول ۱۰: آنالیز واریانس برای فاکتورهای مدل بازیابی مس

مرجع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Value	p-value (Prob>F)
مدل	۶۹۶/۹۱	۶	۱۱۶/۱۵	۲۷/۰۹	۰/۰۳۶۰
غلظت (A)	۳۳۷/۲۵	۲	۱۶۶/۶۲	۳۹/۳۲	۰/۰۲۴۸
ابعاد (C)	۳۱۶/۱۴	۲	۱۵۸/۰۷	۸۶/۳۶	۰/۰۲۶۴
زمان (D)	۴۳/۵۲	۲	۲۱/۷۶	۵/۰۷	۰/۱۶۴۶
باقیمانده	۸/۵۸	۲	۴/۲۹	-	-
کل	۷۰۵/۴۹	۸	-	-	-

سیگنال به اغتشاش (S/N) است به علت بیشتر بودن از ۴، مطلوبیت معادله بازیابی را نشان می‌دهد. مقادیر واقعی و پیش-بینی شده برای هر یک از پاسخها در شکل ۳ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، انطباق خوبی بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده وجود دارد. مقادیر R^2 و R^2_{adj} حاصله (به ترتیب ۰/۹۸۸ و ۰/۹۵۱) برای بازیابی مس نیز موید این مطلب هستند.

۳-۲-۳- آزمایش تحت شرایط بهینه

بر اساس نتایج نرم افزار، شرایط بهینه‌ای که به ازای آن، مدل بیشترین بازیابی مس را ارائه می‌کند به ازای غلظت هیدروکسید آمونیوم ۴۰ گرم بر لیتر، دانه‌بندی ۱-۴/۷۵ میلیمتر، دبی ۱۵/۶ لیتر بر مترمربع ساعت و زمان ۱۰ روز بدست آمد. تحت این شرایط آزمایشی صورت گرفت که نتایج آن در جدول ۱۲ است. در جدول ۱۳، مقادیر بازیابی مس واقعی و پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار ارائه شده‌اند. نزدیکی نتایج بدست آمده، بیانگر انطباق خوب مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار با شرایط حاکم در آزمایشگاه می‌باشد.

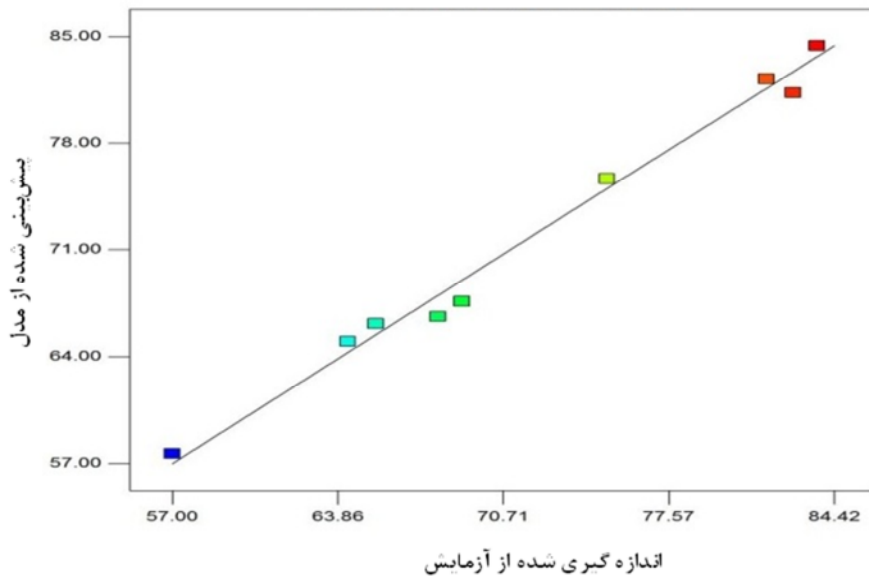
جدول ۱۱: بررسی فاکتورهای اولیه اعتباربخشی مدل بازیابی مس

Std. Dev.	۲/۰۷	R-Squared	۰/۹۸۷۸
Mean	۷۱/۸۶	Adj R-Square	۰/۹۵۱۴
C.V.%	۲/۸۸	Pred R-Square	۰/۷۵۳۸
Press	۱۷۳/۶۷	Adeq Precision	۱۴/۶۵۶

در این مطالعه، معادله رگرسیون حاصل از آنالیز واریانس، برای پیش‌بینی میزان بازیابی مس که تحت تاثیر متغیرهای غلظت هیدروکسید آمونیوم، دانه بندی و زمان فروشویی قرار دارد به صورت معادله ۲ بدست آمد:

$$C + 4.04 \times A + 5.91 \times B + 71.86 \times C = \text{بازیابی مس (درصد)} + 0.15 \times D \quad (2)$$

که در آن A، C و D به ترتیب فاکتورهای غلظت هیدروکسید آمونیوم، دانه‌بندی ذرات و زمان فروشویی می‌باشند. طبق جدول ۱۱، مقدار Adq-Precision (۱۴/۷) که معادل نسبت



شکل ۳: مقایسه داده‌های واقعی و پیش بینی شده توسط مدل رگرسیون معادله (۲).

جدول ۱۲: نتایج آزمایش فروشویی ستونی تحت شرایط بهینه

شماره روز	حجم محلول خروجی (لیتر)	مقدار مس در محلول (گرم بر لیتر)	بازیابی تجمعی مس (درصد)	pH
۱	۱/۲۰	۲	۱۳/۶۸	۹/۸۶
۲	۱/۵۲	۱/۹۷	۳۰/۷۴	۹/۹۵
۳	۱/۴۰	۱/۸۸	۴۵/۷۳	۱۰/۱۲
۴	۱/۳۸	۱/۴۵	۵۷/۱۴	۱۰/۲۳
۵	۱/۴۶	۰/۹۶	۶۵/۱۲	۱۰/۱۸
۶	۱/۳۸	۰/۵۵	۶۹/۴۵	۱۰/۵۵
۷	۱/۳۳	۰/۵۶	۷۳/۶۹	۱۰/۵۶
۸	۱/۴۰	۰/۴۲	۷۷/۰۴	۱۰/۶۱
۹	۱/۳۵	۰/۳۳	۷۹/۵۸	۱۰/۶۰
۱۰	۱/۴۵	۰/۲۵	۸۰/۶۵	۱۰/۶۰

جدول ۱۳: اعتبارسنجی شرایط مدل و آزمایشگاه

زمان (روز)	دبی (لیتر بر مترمربع ساعت)	غلظت (گرم بر لیتر)	دانه بندی (میلیمتر)	بازیابی مس حاصل از مدل (درصد)	بازیابی مس حاصل از آزمایش (درصد)
۱۰	۱۵/۶	۴۰	۱-۴/۷۵	۸۲	۸۰/۶۵

در زمان فرآیند تشکیل نشود، فرآیند با مدل ذره کوچک شونده بیان می‌گردد. بنابراین، طبق این مدل، در هر لحظه یک هسته مرکزی تشکیل شده از مواد ترکیب نشده در جسم جامد وجود خواهد داشت که ضمن واکنش کوچک می‌شود [۱۷-۱۹]. در مدل هسته کوچک شونده، فرآیند انحلال را می‌توان با معادله ۳ توصیف نمود [۱۷-۱۹]:

$$aA_{(solid)} + bB_{(fluid)} = products \quad (3)$$

۳-۲-۴- مکانیسم سینتیک فروشویی

معمولا سینتیک فروشویی کانی‌های اکسیدی، توسط مدل هسته کوچک شونده قابل تفسیر است [۱۴]. بر اساس فرضیات این مدل، واکنش ابتدا از پوسته خارجی جسم جامد آغاز شده و سپس حوزه واکنش به سمت داخل جسم حرکت می‌کند و به دنبال خود مواد به طور کامل تبدیل شده و اجسام جامد بدون اثر (خاکستر) را باقی می‌گذارد. اما اگر چنین خاکستری

بررسی قابلیت فروشویی مخزنی و ستونی کانه مس اکسیدی با واکنشگرهای آمونیاکی

قرار گرفتند. از آنجائیکه تغییرات انحلال مس در محلول‌های آمونیاکی، از زمان مشخصی به بعد تقریباً ثابت بودند، بنابراین در بررسی سینتیک، غلظت خروجی مس تا زمان ۱۲ روز مورد بررسی قرار گرفت. ستون‌های یک، پنج، هفت و هشت برای این منظور در نظر گرفته شدند و نمودار مربوط به دو مکانیسم نفوذ و واکنش شیمیایی، به ترتیب در اشکال ۴ و ۵ برای آنها نشان داده شده است. برازش داده‌های آزمایشگاهی به دو مدل فوق الذکر و مقادیر R^2 حاصله، بیانگر همخوانی بیشتر سینتیک فروشویی ستونی با مکانیسم نفوذ می‌باشد و از این جهت با فرضیات مدل هسته/ذره کوچک شونده با کنترل واکنش از طریق نفوذ که معمولاً برای فروشویی ستونی در نظر گرفته می‌شود همخوانی دارد.

که در آن، کنترل واکنش با یکی از دو معادله ۴ یا ۵ قابل توصیف است:

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

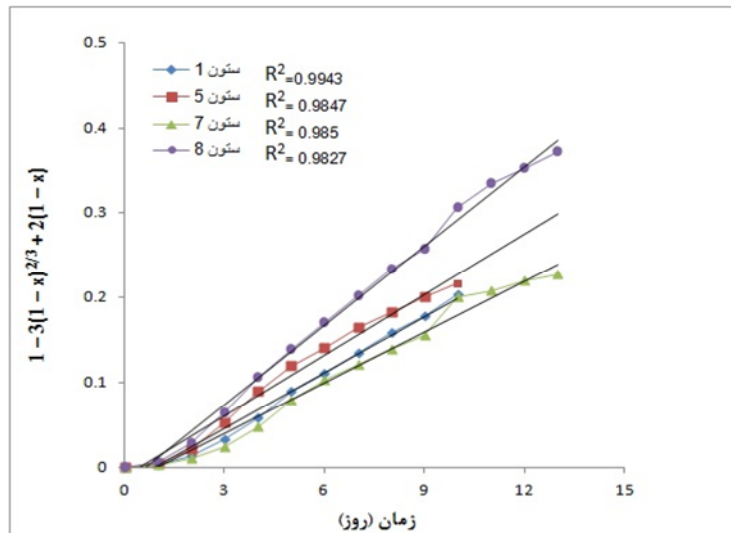
الف) اگر سرعت واکنش توسط نفوذ (دیفیوژن) سیال از لایه تولید کنترل شود، معادله زیر می‌تواند بیانگر نرخ انحلال باشد:

ب) اگر سرعت واکنش از طریق مقاومت واکنش شیمیایی سطحی کنترل شود، معادله زیر می‌تواند بیان کننده نرخ انحلال واکنش باشد.

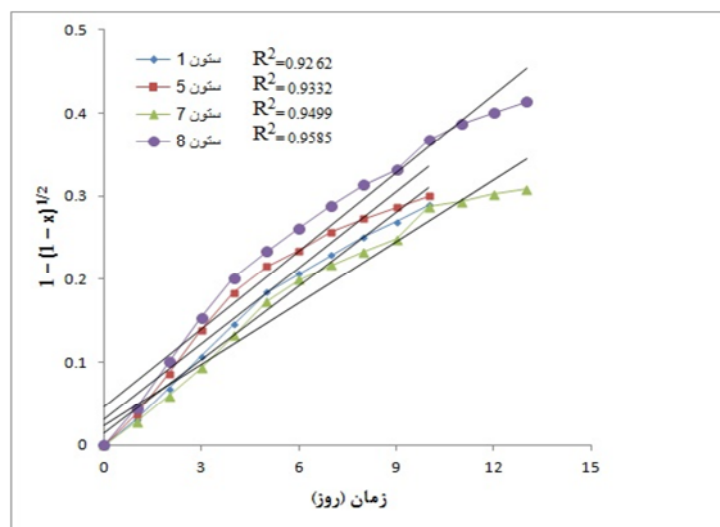
$$1 - (1-x)^{1/2} = Kt \quad (5)$$

که در آن، X ، کسر جامد حل شده، K ، ثابت سینتیک و t زمان واکنش است.

در این تحقیق، برای بررسی سینتیک فروشویی ستونی، تعدادی ستون به صورت تصادفی انتخاب گردیده و مورد مطالعه



شکل ۴: برازش داده‌های آزمایشگاهی بر مدل واکنش با مکانیسم نفوذ.



شکل ۵: برازش داده‌های آزمایشگاهی بر مدل واکنش با مکانیسم کنترل شیمیایی.

۴- نتایج

در این تحقیق، امکانپذیری روشهای فروشویی مخزنی و ستونی آمونیاکی برای کانه مس اکسیدی معدن مسکنی مورد مطالعه قرار گرفتند و پارامترهای موثر بر آن در مقیاس آزمایشگاهی بهینه شدند. در مرحله اول، پارامترهای غلظت هیدروکسید آمونیوم، نسبت مایع به جامد و زمان بازیابی فروشویی مخزنی بررسی شدند و فرآیند با استفاده از روش سطح پاسخ بهینه گردید. آزمایشهای این مرحله، تحت شرایط ثابت دمای محیط، سرعت همزدن ۵۰۰ دور بر دقیقه و دانه بندی ۴۵۰- میکرون انجام شدند. نرم افزار Design-Expert، مدل درجه دومی با ضریب همبستگی ۰/۹۶ پیشنهاد داد که انطباق خوبی با دادههای آزمایشگاهی دارد. شرایط بهینه بدست آمده توسط این مدل، غلظت ۸۸ گرم بر لیتر هیدروکسید آمونیوم، نسبت مایع به جامد ۷ و زمان فروشویی ۱۲۰ دقیقه بود که تحت این شرایط، مقدار بیشینه بازیابی مس (۰/۹۶/۲۲) بدست آمد.

در مرحله دوم، مطالعه فروشویی ستونی آمونیاکی کانه مذکور با روش طراحی آزمایش تاگوچی (با آرایه L_۹) انجام شد. با ۹ آزمایش فروشویی ستونی انجام شده، شرایط بهینهای که تحت آن، حداکثر بازیابی مس حاصل می شود به ازای غلظت ۴۰ گرم بر لیتر، دانه بندی ۴/۷۵-۱ میلیمتر، دبی ۱۵/۶ لیتر بر متر مربع ساعت و زمان ۱۰ روز بدست آمد. در آزمایش نهایی صورت گرفته به ازای مقادیر پارامترهای فوق، بازیابی مس اکسیدی ۸۰/۶۵ درصد بدست آمد. تحلیل نتایج حاصل از آزمایشها نشان داد که غلظت هیدروکسید آمونیوم، دانه بندی کانسنگ و زمان فروشویی، به ترتیب مهمترین پارامترهای موثر بر فرایند فروشویی بودند. در نهایت، با مدل هسته کوچک شونده به مطالعه سینتیک فرآیند فروشویی ستونی پرداخته شد. با بررسی دو مکانیسم مدل هسته کوچک شونده (نفوذ و کنترل شیمیایی) مشخص شد که دادههای آزمایشگاهی تطابق بیشتری با مدل نفوذ نشان می دهند.

۵- تقدیر و تشکر

نگارندگان از دانشگاه تربیت مدرس، برای فراهم ساختن شرایط اجرای این تحقیق تشکر و قدردانی می نمایند.

مراجع

- [2] Koleini S.M.J.; Jafarian M.; Abdollahy M.; Javadian S.; Agazadeh V (2011) "Galvanic dissolution of chalcopyrite in sulphate media in the presence of ferric ion and using pyrite as a catalyst", *Iranian Journal of Separation Science and Engineering*, 2, 2.
- [3] Koleini S.M.J.; Aghazadeh V.; Sandstrom A (2011) "Acid sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite", *Minerals Engineering* 24, 381-386.
- [4] Khodadadi A.; Koleini S.M.J.; Rabieh A.; Shikzadeh G.; Hasani M (2009) "Study of mathematical model and developed appropriate software for the heap leaching oxide copper minerals", *Iranian Journal of Mining Engineering*, 4, 7.
- [5] Meng, X.; Kenneth, N (1996) "The principles and applications of ammonia leaching of metals—a review", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16, 1, 23-61.
- [6] http://www.metaleach.com/ammleach/technical_details.
- [7] Ekmekyapar, A.; Oya, R (2003) "Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution", *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 17, 4, 261-266.
- [8] Arzutug, M.E.; Kocakerim, M.M (2004) "Leaching of Malachite Ore in NH₃-Saturated Water", *Industrial & engineering chemistry research*, 43, 15, 4118-4123.
- [9] Bingol, D., Canbazoglu, M., (2005), "Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonates leaching", *Hydrometallurgy*, 76, 1-2, 55-62
- [10] Park, K.H.; Mohapatra, D (2007) "A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte", *Hydrometallurgy*, 86, 3-4, 164-171.
- [11] Mineralurgii, F.P (2009) "Ammonia pressure leaching for Lubin shale middlings", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 43, 5-20.
- [12] Guo-dong, Z.; Qing, L (2010) "Leaching of copper from tailings using ammonia/ammonium chloride solution and its dynamics", *International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCE)*.
- [13] Liu, W.; Tang, M.T (2010) "Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 5, 910-917.
- [۱۴] آقازاده، والچ (۱۳۸۱) "لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس سونگون"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.
- [15] Myers Raymond, H.; Montgomery, D.C (2002) "Response Surface Methodology: process and product optimization using designed experiment", A Wiley-Interscience Publication.
- [16] Montgomery, D.C (2001) "Design and Analysis of Experiments", John Wiley and Sons, New York, 684 p.

- [1] Koleini S.M.J.; Jafarian M.; Abdollahy M.; Agazadeh V (2010) "Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulphate media: kinetic and surface studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 5997-6002.

[19] Levenspiel, O (2005), "*Chemical reaction engineering*", 2nd Edition, John Wiley, New York.

[17] Aydogan, S.; Aras, A.; Canbazolu, M (2005) "Oxidative ammonia leaching of sphalerite_concentrate", *Selcuk Univ Eng Arc Fac*, 20, 55.

[18] Crundwell, F.K (1988) "Effect of iron impurity in zinc sulphide concentrates on the rate of dissolution", *AIChEJ*, 34, 1128.

Investigation on tank and column leaching capability of a copper oxide ore by Ammonia reactants

S.M.J. Koleini^{1*}, V. Radmehr², M.R. Khalesi³ & M.R. Tavakoli Mohammadi⁴

1 Assoc. prof. of mineral processing, Tarbiat Modares University, koleini@modares.ac.ir

2 Msc student of mineral processing, Tarbiat Modares University

3 Assist. prof. of mineral processing, Tarbiat Modares University

4 PhD student of mineral processing, Tarbiat Modares University

ABSTRACT

Ammonia and Ammonium salts have been focused by the researchers of leaching process for several years due to low toxicity and cost, easy recovery and high selective recovery of metal, although the extent of researches were less than the chemical agents used in acid leaching. In this research, tank and column leaching methods of Meskani mine copper oxide ore using ammonium hydroxide and ammonium carbonate reagents have been studied. For the tank leaching experiments, response surface methodology (RSM) with input parameters as the ammonium hydroxide concentration, liquid to solid ratio and time was used. The high correlation coefficient obtained (0.96) indicates a good conformity of the proposed quadratic model with experimental data. Copper recovery under optimal conditions (88 g/L ammonium hydroxide concentration, liquid to solid ratio of 7 and leaching time of 120 minutes) was found to be 96.22 percent. For the column leaching experiments, selected parameters were ammonium hydroxide concentration, flow rate, size and leaching time, designed and analyzed in three levels using L9 array of Taguchi method. According to the results, the optimum value of abovementioned parameters were estimated at 40 gr/L, 15.6 L/m²h, 1-4.75 mm and 10 days, respectively. Also the most important parameters influencing leaching process were identified as ammonium hydroxide concentration, size and leaching time, respectively. Recovery of 80.6 percent was obtained at the proposed optimum conditions confirming the model obtained from the regression. Finally, kinetics of copper column leaching was studied briefly and it was found that the diffusion mechanism shows a good conformity with experimental data.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 9 July 2012

Revised: 2 Aug 2013

Accepted: 19 Aug 2013

Key words:

Ammonia Leaching

Taguchi Method

Response Surface Methodology (RSM) Optimization

Kinetics