

شناسایی عوامل مؤثر بر سینتیک سمنتاسیون مس بر روی آهن به روش تاگوچی

نویسنده: میرزاآقا محمدی*، دکتر مهدی سالاری راد** و دکتر مهدی ایران‌نژاد**

Identification of Factors Affecting Kinetics of Copper Cementation on Iron by Taguchi Method

By: M. Mohammadi*, Dr. M. Salari Rad** & Dr. M. Irannejad**

چکیده

در این تحقیق، سینتیک سمنتاسیون مس بر روی آهن با استفاده از روش طراحی آزمایشها (روش تاگوچی) بررسی می‌شود. عوامل با تأثیر معنی دار به ترتیب اهمیت، غلظت مس، زمان، سطح آهن، آشفتگی محیط (شدت همزنی)، برهم کنش pH و غلظت مس و pH شناخته شدند. شرایط بهینه در سطوح انتخاب شده برای این آزمایش غلظت مس 7 g/l، زمان 5 min، سطح آهن 62/4 cm²، شدت همزنی 1/300 S⁻¹، pH= تعیین و عملکرد در این نقطه 427/557 mg با فاصله اطمینان ±6/932 تخمین زده شد.

کلید واژه‌ها: سمنتاسیون مس، آهن، طراحی آزمایشها، روش تاگوچی.

Abstract

In this research the kinetics of copper cementation on iron was investigated by experimental design (Taguchi method). The significant factors in the order of importance were: copper concentration, time, iron surface, agitation intensity, interaction of pH×copper concentration and pH. The optimum conditions for the selected levels were copper concentration = 7 g/l; time=5 min; iron surface= 62.42 cm², agitation intensity= 300 s⁻¹ and pH= 1. Estimated performance and confidence interval at this point were 427.557 mg and ±6.932 respectively.

Key words: Copper cementation, Iron, Kinetics, Experimental Design, Taguchi Method.

مقدمه

از فلزهای مختلف و نمونه گرفته شده از محل انباشت ذکر شده است. ذخیره کانسار با عیار میانگین 3 درصد در حدود 162 هزار تن برآورد شده است.

کانسارهای اکسیدی مس، بیشتر به روش هیدرومتالورژی فرآوری می‌شوند. مرحله نهایی هر فرآیند هیدرومتالورژیکی، بازیابی فلز از محلول لیچ است. برای بازیابی مس از محلول لیچ، روشهای مختلفی از جمله سمنتاسیون، الکتروپینینگ مستقیم، استخراج حلالی- الکتروپینینگ پیشنهاد می‌شود. این کانسار با توجه به ذخیره آن، در رده کانسارهای کوچک مقیاس قرار می‌گیرد بنابراین سمنتاسیون به علت سهولت روش، نیروی کار ارزان، و در دسترس بودن قراضه فراوان آهن در کشور، و همچنین نیاز کم به سرمایه‌گذاری اولیه، از جمله گزینه‌های مورد توجه است.

فلز مس یکی از فلزهای با اهمیت در صنعت است که کاربرد آن به علت گسترش فنون ارتباطی و همچنین افزایش روزافزون استفاده از انرژی الکتریسیته در جهان رو به گسترش است. مهم‌ترین منابع تأمین مس، کانسارهای سولفیدی و اکسیدی هستند.

کانسارهای مس طارم سفلی از مجموعه کانسارهایی است که در زون طارم قرار دارد و یکی از آنها کانسار چیره می‌باشد. کانسار چیره در 19 کیلومتری شمال باختری جاده حصار و 3 کیلومتری جنوب باختری روستای چیره قرار دارد. این کانسار اکسیدی بوده و در تشکیلات توفی واقع شده است. عیار میانگین کانسار در گزارشهای مختلف متفاوت گزارش شده است. در گزارش بازرین (1969) عیارهای 1/2 تا 3/63 برای



برای تهیه محلول، 3 کیلوگرم نمونه با 240 گرم اسید طی دو مرحله لچینگ شد. برای این منظور ابتدا 1/5 کیلوگرم نمونه را با 140 گرم اسید و 1/5 لیتر آب طی 4 ساعت با روش همزنی با 700 دور بر دقیقه لیچ شد، بعد از فیلتر کردن و جداسازی فاز جامد از مایع، به محلول حاصل 140 گرم اسید اضافه کرده و حجم آن به 1/5 لیتر رسانده شد. سپس مرحله دوم با همان شرایط تکرار شد. محلول حاصل از انحلال دو مرحله‌ای، حاوی 45/6 گرم بر لیتر مس و 2/9 گرم بر لیتر آهن است.

3- روش، مواد و تجهیزات

برای آزمایشهای سمنتاسیون، از محلول مادر استفاده شده است. آهن به کار رفته در این آزمایش، ورقه آهنی به ابعاد 07/0*3*5 سانتی‌متر بوده است. ابعاد ظرفی که برای سمنتاسیون استفاده شده دارای قطر 42 و طول 73 میلی‌متر می‌باشد. لرزش این ظرف توسط تکان دهنده اریتهالی مدل IKA انجام شده است.

روش کار به این صورت بوده که ابتدا مقدار مشخصی از محلول مادر را برداشته تا اندازه‌ای به آن آب اضافه کرده سپس pH آن را تنظیم نموده و به حجم 70 سی‌سی رسانده می‌شود. سپس محلول در ظرف سمنتاسیون ریخته شده و به مقدار معین از ورقه آهنی در آن قرار داده می‌شود و با تکان دهنده اریتهالی به مدت معین با شدت مشخص لرزانده می‌شود. سپس محصول فیلتر شده و محلول باقیمانده برای تجزیه مس با جذب اتمی به آزمایشگاه فرستاده می‌شود. با مشخص بودن مقدار مس و آهن اولیه و پس از سمنتاسیون مقدار مس نهشته شده و آهن حل شده مشخص می‌شود.

4- طراحی آزمایش

در این مقاله از روش تاگوچی برای طراحی آزمایش استفاده شد. روش تاگوچی یکی از روشهای فاکتوریل کسری بوده که توسط جنچی تاگوچی دانشمند ژاپنی پایه‌گذاری شد. روش تاگوچی دارای چند مرحله است و در زیر تمام مراحل این آزمایش توضیح داده می‌شود.

1- انتخاب متغیر پاسخ: معیار ارزیابی فرایند، متغیر پاسخ نامیده می‌شود. معیار ارزیابی سمنتاسیون مس معمولاً سینتیک واکنش، بازیابی مس و مصرف آهن است، ولی در این مقاله معیار ارزیابی فقط سینتیک واکنش در نظر گرفته شده است. سینتیک واکنش بر روی حجم راکتور تأثیر دارد، سینتیک بالا باعث کاهش حجم راکتور، و در نتیجه باعث کاهش حجم سرمایه گذاری اولیه می‌گردد، از سوی دیگر، یکی از موارد مصرف آهن اضافی (بیشتر از مقدار استوکیومتری) انحلال آهن توسط اسید است که

برای توسعه فرایند باید ابتدا در مقیاس آزمایشگاهی ناپیوسته، عوامل مؤثر بر فرایند شناسایی و بهینه شوند. سمنتاسیون مس توسط آهن از جنبه‌های مختلف توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است ولی در بیشتر موارد، تحقیقات بر روی محلولهای مصنوعی بوده که پیچیدگی خاص محلولهای واقعی حاصل از لچینگ را دارا نبوده‌اند. افزون بر این، در هیچ یک از تحقیقات انجام شده، از روش طراحی آزمایشها برای بررسی فرایند فوق استفاده نشده و همچنین برهم‌کنشهای بین عوامل نیز در نظر گرفته نشده است [1,2,3,4,5]. در این تحقیق، از طراحی آزمایشها برای شناسایی عوامل و برهم‌کنشهای مؤثر بر سمنتاسیون مس در محلولهای واقعی حاصل از لچینگ استفاده شده است.

1- شناسایی نمونه

بر اساس مطالعات XRD، نمونه معرف به ترتیب اهمیت حاوی کوارتز، الیگوکلاز، کلریت، فلدسپار، مالاکیت و کلسیت است. تجزیه جذب اتمی نیز نشان می‌دهد که نمونه دارای 3/02 درصد مس می‌باشد.

2- آماده سازی محلول مادر

یکی از عوامل مؤثر بر فرایند سمنتاسیون، ترکیب محلول است که در آن pH و غلظت مس از عوامل مهم می‌باشد. تهیه محلول با pH و غلظتهای مس مختلف به روش لچینگ کاری بسیار سخت و حتی ناممکن می‌باشد. بنابراین بهترین راه حل این است که ابتدا محلولی با غلظت مس بالا و pH بالا تهیه نمود، سپس در مراحل بعد محلول فوق را تا غلظت مورد نظر رقیق کرده و pH آن را با اسید سولفوریک تنظیم نمود. عکس این موضوع، یعنی افزایش غلظت مس با تبخیر و یا خنثی سازی اسید و افزایش pH با آهک، ممکن است اثر نامطلوبی در فرایند داشته باشد. فرایند لچینگ نشان می‌دهد که غلظت دیگر یونها محلول نیز تابعی از غلظت مس است. بنابراین ترکیب محلول حاصل از رقیق شدگی با ترکیب محلول حاصل از فرایند لچینگ یکسان خواهد بود. شرایط برای تهیه محلول مادر یعنی مقدار اسید مصرفی دانه بندی و زمان لچینگ با شرایط عملیات لچینگ یکسان در نظر گرفته شده است.

بعد از تقسیمات متوالی خردایش و آماده سازی اولیه، از نمونه اولیه حدود 6 کیلوگرم نمونه گرفته شد، سپس توسط سنگ‌شکن غلظتی به زیر 6 مش رسانده شد. محصول به دست آمده طی خردایش مرحله‌ای با زمان 40 دقیقه با آسیای گلوله‌ای به زیر 45 مش تبدیل شد. خروجی آسیا، توسط ریفل به 4 نمونه 1/5 کیلوگرمی تقسیم شد.





Pooling برای این منظور استفاده می‌شود. در این روش، عواملی که تأثیر ناچیز دارند به عنوان منبع خطا در نظر گرفته می‌شوند. برای این منظور به ستون S یا P در جدول ANOVA مراجعه کرده و با یک قانون سرانگشتی، عواملی که کمتر از ده درصد تأثیر داشته باشند، Pool می‌شوند. پس از هر مرحله Pooling، جدول ANOVA اصلاح شده و فاصله اطمینان محاسبه می‌شود. در صورتی که فاصله اطمینان محاسبه شده از فاصله اطمینان مطلوب کوچک‌تر باشد، عمل Pooling ادامه پیدا کرده در غیر این صورت متوقف می‌شود. بدین ترتیب عواملی که Pool نشده‌اند، به عنوان عوامل با تأثیر معنی‌دار معرفی می‌شوند.

در مورد آزمایش فوق، با توجه به جدول 4، برهم‌کنش CuCon*stirring کمترین تأثیر را دارد و همچنین درصد تأثیر آن کمتر از ده درصد بیشترین مقدار تأثیرات است و به همین علت Pool می‌شود. سطح اطمینان مطلوب 90 درصد در نظر گرفته شده است. در مرحله دوم، سطح اطمینان محاسبه شده 100 درصد می‌گردد. بنابراین در این مرحله، عمل Pooling متوقف می‌شود. جدول 5، نتایج این عمل را نشان می‌دهد. این جدول عوامل با تأثیر معنی‌دار و ترتیب اهمیت و درصد آن را نشان می‌دهد.

تعیین شرایط بهینه، محاسبه عملکرد در نقطه بهینه و فاصله اطمینان برای آن

برای تعیین شرایط بهینه با توجه به نمودار تأثیر عوامل و جدول ANOVA، تمام عوامل با تأثیر معنی‌دار در سطوحی انتخاب می‌شوند که متغیر پاسخ در بالاترین مقدار باشد. شرایط بهینه و مقدار مس رسوب شده در نقطه بهینه به شرح جدول 6 است. مقدار مس رسوب یافته در شرایط بهینه، 475/234 میلی‌گرم است. پس از محاسبه مقدار بهینه، باید فاصله اطمینان برای آن محاسبه شود. محاسبات مربوط به آن به شرح جدول 7 است.

انجام آزمایش تأییدی: در این مرحله آزمایشی در نقطه بهینه انجام می‌شود، پاسخ به دست آمده با پاسخ برآورد شده مقایسه می‌شود. اگر در فاصله اطمینان مطلوب قرار گیرد، طرح آزمایش درست بوده و طراحی آزمایش به پایان می‌رسد. به همین خاطر آزمایشی با شرایط زیر انجام شد و پاسخ نیز در آن درج می‌باشد.

CuCon	PH	stirring	Time	Iron surface	Response
7	1	300	10	62/4	468/3

همان گونه که از جدول مشخص است، پاسخ به دست آمده در فاصله اطمینان مطلوب قرار گرفته است.

رابطه مستقیم با زمان ماند در راکتور دارد. بنابراین، افزایش سینتیک باعث کاهش زمان ماند، در نتیجه کاهش مصرف آهن خواهد شد. این موضوع، خود باعث کاهش هزینه عملیاتی خواهد شد. با توجه به مطالب بالا، سینتیک معیار مناسبی برای ارزیابی سم‌تاسیون مس است.

انتخاب عوامل و سطوح: عوامل زیادی بر بازیابی و سینتیک واکنش سم‌تاسیون تأثیرگذار هستند، اما آنچه به طور اقتصادی قابل کنترل است، پنج عامل شدت آشفتگی، pH، غلظت مس، زمان و سطح آهن هستند. سطوح عوامل با مطالعه و تحقیقات قبلی، به شرح جدول زیر انتخاب شدند. سطوح عوامل در محدوده‌ای انتخاب شده که در آن محدوده تغییرات عوامل یکنوا باشد.

انتخاب آرایه متعامد مناسب: با در نظر گرفتن دو برهم‌کنش غلظت مس * pH و غلظت مس * شدت آشفتگی (تلاطم)، درجه آزادی کل عوامل، 7 خواهد شد. چون عوامل در دو سطح آزمایش می‌شوند، بهترین آرایه برای این منظور L8 است. طرح این آرایه به شرح جدول 2 می‌باشد. انجام آزمایشها و وارد کردن نتایج متغیر پاسخ در ستون متغیر پاسخ: آزمایشها طبق شرایط آرایه متعامد به طور تصادفی انجام شده و مقدار متغیر پاسخ رو به روی آن در ستون متغیر پاسخ درج می‌شود.

تحلیل داده‌ها: در این مرحله ابتدا اثر میانگین (mean effect) عوامل اصلی و برهم‌کنشها (جدول 3) محاسبه سپس از روی آن نمودار تأثیرات عوامل و برهم‌کنشها (شکل 1) تهیه می‌گردد.

پس از محاسبه تأثیر عوامل، جدول ANOVA (جدول 4) تشکیل می‌گردد. پس از تشکیل جدول فوق برای تعیین عوامل مؤثر، باید آزمون معنی‌داری انجام داد. برای این منظور دو روش وجود دارد. در روش اول، نسبت F محاسبه شده با F استاندارد مقایسه می‌شود، که بیشتر در روش دستی کاربرد دارد. در روش دوم، سطح اطمینان محاسبه شده با سطح اطمینان مورد انتظار (مطلوب) مقایسه می‌شود، این تکنیک در نرم‌افزار استفاده می‌شود. برای محاسبه فاصله اطمینان، از تابع گاما استفاده می‌شود. این تابع پیچیده بوده و محاسبه دستی آن سخت است. به همین علت بیشتر در نرم‌افزارها (مثل Qualitek-4) از آن استفاده شده است. برای آزمون معنی‌داری، در هر دو روش به واریانس خطا نیاز است، ولی همان طور که از جدول 4 مشخص است، به علت اینکه آزمایشها تک تکراری بوده و تمام ستونهای آرایه L8 توسط عوامل اصلی و برهم‌کنشها اشغال شده است، بنابراین محاسبه خطا ناممکن است. برای محاسبه خطا در آزمایشهای تک تکراری در طراحی آزمایشها از روشهای مختلفی استفاده می‌شود، در روش ناگویی از تکنیک





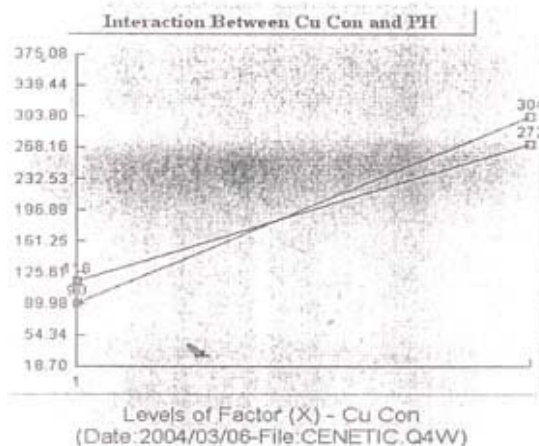
5- تحلیل نتایج

از نمودار تأثیر عوامل و جدول ANOVA می‌توان نتایج زیر را استنباط کرد:

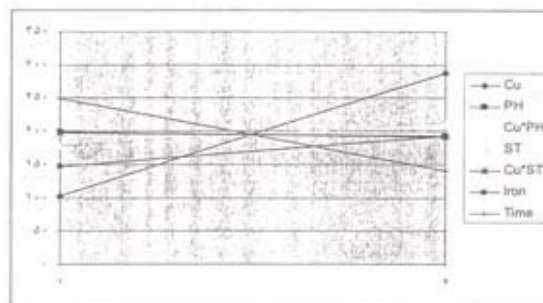
- 1- با افزایش غلظت مس سینتیک واکنش افزایش می‌یابد. بر اساس تحقیقات قبلی [4] مس از قبل رسوب داده شده، باعث افزایش سینتیک سمناسیون می‌شود. طبق همین نظریه، افزایش غلظت مس باعث رسوب بیشتر مس در واحد زمان و در نتیجه باعث افزایش سطح مس قابل دسترس شده و باعث افزایش سینتیک واکنش می‌شود.
- 2- افزایش سطح آهن به علت افزایش سطح قابل واکنش سینتیک سمناسیون افزایش داده است.
- 3- افزایش pH باعث کاهش سینتیک واکنش می‌شود.
- 4- سینتیک واکنش با گذشت زمان کاهش می‌یابد. علت آن را می‌توان به کاهش غلظت مس در طی زمان نسبت داد.
- 5- افزایش شدت همزنی باعث افزایش سینتیک واکنش شده است، اما در فاصله انتخاب شده تأثیر آن کم بوده است. این مطلب نشان می‌دهد که اولاً سینتیک واکنش به وسیله انتشار کنترل می‌شود، از سوی دیگر هنگامی که شدت همزنی از مقداری معین فراتر می‌رود، تأثیر آن کم می‌شود که حاکی از این است که پس از مقداری معین از شدت همزنی، سینتیک واکنش توسط واکنش شیمیایی کنترل می‌شود.
- 6- برهم‌کنش بین pH و غلظت مس، معنی‌دار بوده و نمودار آن به صورت شکل 2 است. همان طور که مشاهده می‌شود،

نتیجه گیری

- 1- روش طراحی آزمایشهای تحلیل آماری و قابل اطمینانی از نتایج آزمایشهای ارائه می‌دهد.
- 2- روش تاگوجی یکی از روشهای کارآمد در طراحی آزمایش است به گونه‌ای که با این روش، تعداد آزمایشها از 32 (25) آزمایش به هشت آزمایش کاهش یافت. این عمل، خود باعث کاهش هزینه و زمان آزمایشها شده است.
- 3- عوامل با تأثیر معنی دار به ترتیب اهمیت غلظت مس، زمان سطح آهن، تلاطم محیط (شدت همزنی)، برهم‌کنش pH و غلظت مس و pH شناخته شد.
- 4- افزایش غلظت مس، سطح آهن و شدت همزنی باعث افزایش سینتیک واکنش و افزایش pH و زمان باعث کاهش آن می‌شود.
- 4- شرایط بهینه برای این آزمایش غلظت مس 7 گرم بر لیتر، pH 1، شدت همزنی 300، زمان 5 دقیقه و سطح آهن 62/4 سانتی‌متر مربع تعیین شد. همچنین عملکرد (مس رسوب یافته) برای این شرایط 427/557 با فاصله اطمینان $\pm 6/932$ برآورد شد.
- 5- آزمایش در نقطه بهینه با عملکرد 429/8 درستی طرح را ثابت کرد.



شکل 2- نمودار برهم‌کنش pH و غلظت مس



شکل 1- نمودار تأثیر عوامل



جدول 1- عوامل و سطوح آنها

عوامل	شدت تلاطم (دور بر دقیقه)	PH	غلظت مس (گرم بر لیتر)	زمان (دقیقه)	سطح آهن (سانتی متر مربع)
سطح پایین	150	1	3	5	31/2
سطح بالا	300	2/5	7	10	62/4

جدول 2- طرح آرایه L8

Factors treatment	CuCon (mg)	P H	*CuCon PH	Stirring (S-1)	*CuCon stirring	Iron Surfac e (cm ³)	Time (min)	Response
								Cemented Cu(mg)at 5 min
1	1	1	1	1	1	1	1	86.1
2	1	1	1	2	2	2	2	98.35
3	1	2	2	1	1	2	2	93.45
4	1	2	2	2	2	1	1	138.6
5	2	1	2	1	2	1	2	184.8
6	2	1	2	2	1	2	1	429.8
7	2	2	1	1	2	2	1	348.6
8	2	2	1	2	1	1	2	183.4

جدول 3- اثرات میانگین عوامل و برهم کنشها

Factors	Level1	Level2	L2-L1
CuCon	103	286/649	183/649
PH	198/637	191/012	-7/625
Inter 1*2	177/987	211/662	33/675
Stirring	177/112	212/537	35/425
Inter 1*4	197/062	192/587	-4/476
Iron Surface	147/1	242/549	95/449
Time	249/649	140	-109/65

جدول 4- ANOVA

Col# / Factor	DOF (F)	Sum of Sqrs. (S)	Variance (V)	F - Ratio (F)	Pure Sum (S')	Percent P(%)
1 Cu Con	1	67454.634	67454.634	-----	67454.634	58.831
2 PH	1	116.298	116.298	-----	116.298	.101
3 INTER COLS 1 x 2	1	2268.007	2268.007	-----	2268.007	1.978
4 Stirring	1	2509.857	2509.857	-----	2509.857	2.189
5 INTER COLS 1 x 4	1	40.045	40.045	-----	40.045	.034
6 Iron Surface	1	18221.392	18221.392	-----	18221.392	15.892
7 Time	1	24046.236	24046.236	-----	24046.236	20.972
Other/Error	0					
Total:	7	114656.496				100.00%

جدول 5- نتایج عمل Pooling

Col# / Factor	DOF (F)	Sum of Sqrs. (S)	Variance (V)	F - Ratio (F)	Pure Sum (S')	Percent P(%)
1 Cu Con	1	67454.634	67454.634	1684.453	67414.589	58.797
2 PH	1	116.298	116.298	2.904	76.253	.066
3 INTER COLS 1 x 2	1	2268.007	2268.007	56.635	2227.962	1.943
4 Stiring	1	2509.857	2509.857	62.675	2469.812	2.154
5 INTER COLS 1 x 4	(1)	(40.045)		POOLED (CL= +NC+)		
6 Iron Surface	1	18221.392	18221.392	455.018	18181.346	15.857
7 Time	1	24046.236	24046.236	600.474	24006.19	20.937
Other/Error	1	40.068	40.068			.246
Total:	7	114656.496				100.00%

جدول 7- فاصله اطمینان برای مقدار بهینه

Expression : C.I. = $\text{sqrt. Root}((F(1,n2) * V_e) / N_e)$
 Where: $F(n1, n2) = 1.6$ (Computed Value)
 $n1 = 1$ Error DOF, $n2 = 1$
 $V_e =$ Error Variance = 40.04541
 $N_e =$ Effective Number of Replications = 1.33
 [Factor DOF's Included in the Estimate = 5]
 Confidence Level = 90.
 Confidence Interval = +/- 6.932
 Expected Results at Optimum = 427.557 +/- 6.932
 (420.625, 434.489)

جدول 6- شرایط بهینه و مقدار مس رسوب یافته در نقطه بهینه

Column # / Factor	Level Description	Level	Contribution
1 Cu Con	7	2	91.824
2 PH	1	1	3.812
3 INTER COLS 1 x 2	-----	2	16.837
4 Stiring	300	2	17.712
6 Iron Surface	62.4	2	47.724
7 Time	5	1	54.824
Total Contribution From All Factors...			232.733
Current Grand Average Of Performance...			194.824
Expected Result At Optimum Condition...			427.557

کتابنگاری

محمدی، م.، 1381- پیشرفتهای اخیر در زمینه استخراج حلالي و سمناسیون مس و مقایسه این دو روش در واحدهای کوچک صنعتی، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه امیر کبیر، دانشکده معدن.

References

- Biswas, A.K. et al. ,1972- "Investment Of The Cementation Of Copper On Iron", prc.Aust.inst.min.met , pp. (37-45).
- Schlitt,W.J. & Richrds,k.J.,1973- "Cemical Aspects Of Copper Cementation", Sympesium Of Solution Mining, pp. (401- 421).
- Jacobi , J.S.,1963- "The Recovery Of Copper From Dilute", Mining Engineirg Journal , pp.(56 - 62) .
- Miller, J. & Becksted , W.,1973- "Surface Deposit Effect In The Kinetics Of Copper Cementation By Iron" , Metallurgical Transactions , pp. (1967-1973) .
- Stefanowicz , Tadeusz1997- "Copper Recovery by the Cementation Method" , Hydrometallurgy, pp. (69-90).

* دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری دانشکده معدن دانشگاه امیر کبیر، تهران، ایران
 ** عضو هیئت علمی دانشگاه امیر کبیر، دانشکده معدن، تهران، ایران

*M.S Student, Mineral Processing Department, Amir Kabir University of Technology.

**Reader, Mineral Processing Department, Amir Kabir University of Technology.