

بهینه‌سازی فرآیند فلوتاسیون انتخابی کانه مس و روی معدن تکنار با استفاده از نرم‌افزار طراحی آماری آزمایش DX7

سید محمد جواد کلینی^{۱*}; فراز سلطانی^۲; محمود عبدالله‌پور^۳

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

۲-دانشجوی دکترای فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس؛ minereng2005@gmail.com

۳-استاد گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس؛ minmabd@modares.ac.ir

(دریافت ۳۰ بهمن ۱۳۹۰، پذیرش ۶ خرداد ۱۳۹۱)

چکیده

در این پژوهش، بهینه‌سازی و مدل سازی فرآیند فلوتاسیون انتخابی کالکوپیریت، اسفالریت و پیریت از کانسنگ مس - روی معدن تکنار با ۲/۹۱٪ روی و ۱/۲۶٪ مس با استفاده از روش طراحی آماری D-Optimal انجام شد. در مرحله اول از فلوتاسیون انتخابی، کالکوپیریت شناور شده و پیریت و اسفالریت بازداشت شدند. در مرحله دوم نیز، اسفالریت فعال شده که موضوع این مقاله نبوده است. در مرحله اول (فلوتاسیون کالکوپیریت) عوامل متغیر فرآیند شامل: (الف) چهار نوع مخلوط کلکتوری شامل: MC1، MC2، MC3 و MC4، (ب) دو نوع سیستم بازدارندگی شامل: سیستم ZnSO₄-CuCN و سیستم دکسترنین- ZnSO₄ و (ج) pH بین ۸ تا ۱۲ بوده اند. مدل‌های درجه دوم، درجه دوم و خطی، به ترتیب بر پاسخ‌های بازیابی مس، روی و میزان پیریت در کنسانتره مس برآش شد. مؤثرترین عوامل برای بازیابی مس و بازیابی روی در کنسانتره مس، نوع مخلوط کلکتوری و برای میزان پیریت، pH بوده اند. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که با بیشینه کردن بازیابی مس و کمینه کردن دو پاسخ دیگر، بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت به ترتیب برابر بود با ۸۹/۰٪، ۲۵/۳٪ و ۲/۰۲٪ با MC2 و دکسترنین به ترتیب به عنوان مخلوط کلکتوری و بازداشت‌کننده پیریت، میزان مصرف سولفات‌رات روی g/t ۵۰۰ و pH برابر با ۱۱/۳۵٪. با کمینه کردن مصرف ZnSO₄ (g/t ۲۰۰)، بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت به ترتیب برابر بود با ۸۸/۹۴٪، ۳۱/۲۴٪ و ۱/۴۵٪ در pH برابر با ۱۱/۹۳٪. با این که در ایجاد حالت انتخابی بین کالکوپیریت - اسفالریت به اندازه MC2 مؤثر نبوده است، اما در بازیابی مس، عملکرد بهتری از MC2 داشته و سبب بهبود بازیابی مس به میزان ۲٪ شده است. علاوه بر این، کلکتور جدید TC1000 (در مخلوط کلکتوری MC3) که در هیچیک از مطالعات قبلی مورد استفاده قرار نگرفته است، سبب بازیابی و ایجاد حالت انتخابی قابل قبولی برای کالکوپیریت نسبت به اسفالریت و پیریت شد.

(MC4=SIPX+X231 و MC3=SIPX+TC1000، MC2=SIPX+Aero238، MC1=SIPX+Aero3477)

کلمات کلیدی

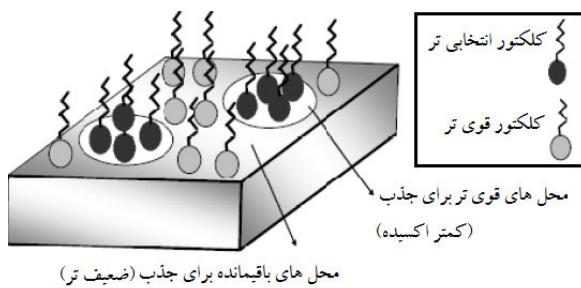
فلوتاسیون انتخابی، کانسنگ مس - روی، تکنار، بهینه‌سازی، D-optimal

*نویسنده مسئول مکاتبات

۱- مقدمه

اغلب در کانسنگ های حاوی اسفالریت و پیریت، سیستم بازدارندگی شامل استفاده از ترکیبی از CuCN و ZnSO_4 است که استفاده از CuCN ، نگرانی های زیست محیطی را سبب شده است [۲]. از این نظر، بازدارنده های غیر سمی همچون پلی ساکاریدها می توانند جایگزین مناسی برای سیانید در بازداشت پیریت و اسفالریت فعال شده با مس باشند. لیو و لاکووسکی (۱۹۸۹)، از دکسترین در جدایش گالن - کالکوپیریت بهره برند [۶]. در زیمala و همکاران (۲۰۰۳)، از دکسترین برای جدایش گالن از کانی های مس و والدیویسو و همکاران (۲۰۰۴)، از آن برای بازداشت پیریت استفاده کردند [۱].

نرم افزارهای طراحی آزمایش، امکان ارائه مدل بر پاسخ های سیستم و همچنین بهینه سازی فرآیندها را میسر می سازند. از جمله روش های پر کاربرد در طراحی آزمایشها می توان به روش های تاگوچی، فاکتوریل و روش سطح - پاسخ (Response Surface Methodology) اشاره نمود [۷]. روش سطح - پاسخ (Surface Methodology) مجموعه ای از تکنیک های ریاضیاتی و آماری است که برای مدل سازی و آنالیز مسائلی که در آن متغیر پاسخ متاثر از چندین متغیر ورودی است، استفاده می شود. هدف RSM بهینه سازی پاسخ یا پاسخ های مورد نظر است [۸].



شکل ۱: پوشش سطحی بهتر ایجاد شده با استفاده از مخلوطی از کلکتورها [۹]

در کنار مزایای روش RSM برای بهینه سازی، ذکر این نکته ضروری است که مدل های ارائه شده به روش سطح - پاسخ، از جمله مدل های غیرسینتیکی (با سینتیک فلوتواسیون ارتباطی ندارند) هستند که برای محدوده ای از متغیرهای ورودی که مورد آزمایش واقع شده است، کاربرد دارند و قابلیت برونو یابی ندارند. علاوه بر این، به علت فقدان اطلاعاتی همچون دانش حاکم بر آزمایشها و ویژگی هایی همچون خواص خوراک در

امروزه بیش از ۹۰٪ از سولفید فلزات پایه به روش فلوتواسیون پر عیار می شوند. روش های فلوتواسیون (تفریقی - تجمعی - نیمه تجمعی)، اغلب برای تولید کنسانترهای مجزای مس، سرب و روی از کانسنگ های سولفیدی مس - سرب - روی استفاده می شوند. در روش فلوتواسیون تفریقی مس - روی که در آن کانی های سولفیدی مس و روی اغلب به صورت کالکوپیریت و اسفالریت هستند، ابتدا مس و سپس روی به طور انتخابی از پیریت و پیروتیت که اصلی ترین کانی مزاحم در این کانسنگ ها هستند، جدا می شوند [۱]. واکنشگرها، بخش مهمی از فرآیند فلوتواسیون هستند. در اولین مرحله در توسعه فرآیند فلوتواسیون، پیشرفت های اصلی به واسطه استفاده از واکنشگرها بهتر حاصل شده است. بنابراین در توسعه فرآیند فلوتواسیون، انتخاب مناسب واکنشگرها برای دستیابی به جدایش مؤثرتر و کنسانتره بیشتر ضروری است. در کارخانجات صنعتی، کنترل مواد شیمیایی افزودنی یک بخش مهم در استراتژی فلوتواسیون است که رسیدن به این هدف مهم می تواند از طریق بهینه سازی نوع و میزان واکنشگرها حاصل شود [۲].

استفاده از مخلوط های کلکتوری به جای کلکتورهای تکی، سبب پوشش سطحی بهتر کلکتور روی سطح کانی های سولفیدی می شود و اگر پیریت یا پیروتیت جزء کانی های گانگ باشند، مخلوط های کلکتوری سبب ایجاد حالت انتخابی نسبت به آنها می شوند. اغلب کلکتورهای با خاصیت انتخابی بیشتر (مانند دی تیوفسفات ها)، اغلب در ترکیب با گزنتات ها به عنوان مخلوط استفاده می شوند [۳]. دلیل پوشش سطحی بهتر سولفیدها توسط مخلوطی از کلکتورها این است که زمانی که کلکتور ضعیف تر، زودتر از کلکتور دیگر وارد پالپ می شود، در محل های با انرژی بیشتر جذب می شود. جزء دوم مخلوط کلکتوری (کلکتور قوی تر) که به عنوان دومین کلکتور وارد پالپ می شود، روی محل های با قیمانده که بیشتر اکسیده شده اند جذب می شود (شکل ۱). بگسی و همکاران (۲۰۰۷)، از مخلوط سدیم دی ایزو بوتیل دی تیوفسفات و سدیم ایزو پروپیل گزنتات برای فلوتواسیون کالکوپیریت استفاده کردند [۴]. هنگون و همکاران (۲۰۰۵)، از مخلوط تیول های مختلف برای فلوتواسیون کانسنگ حاوی مس بهره برند [۵].

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- کانسنگ سولفید توده ای مس - روی تکنار

پس از تهیی نمونه‌ی معرف از معدن تکنار واقع در ۲۸ کیلومتری شهرستان بردسکن از طریق مجتمع صنعتی ایرانکوه، تجزیه‌های XRF و XRD و جذب اتمی به منظور تعیین عیار نمونه و همچنین تعیین فازهای موجود در نمونه‌ی سولفید توده ای مس - روی انجام شد (جدول ۱ و شکل ۲). داده‌های موجود در شکل ۲ نشان می‌دهد که مهمترین فازهای سولفیدی موجود در نمونه عبارتند از پیریت، کالکوپیریت و اسفالریت به همراه مقادیر ناچیزی از گالن. برای آنالیز میزان مس و روی در نمونه‌های خوارک، کنسانتره و باطله از روش جذب اتمی و برای آنالیز سایر عناصر و ترکیبات نمونه‌ها از آنالیز XRF استفاده شده است. بر این اساس، میزان کل عناصر روی و مس در نمونه به ترتیب ۲/۹۱٪ و ۱/۲۶٪ می‌باشد (درصد عناصر روی و مس توسط روش‌های دقیق تر جذب اتمی و شیمیی تر نیز اندازه گیری شده است). نتایج بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد که ۸۰٪ ذرات کالکوپیریت در ابعاد زیر ۹۵ میکرون آزاد می‌باشند. با توجه به کار ملک زاده و همکاران [۱۸]، نتیجه بررسی مقاطع میکروسکوپی و همانطور که از نتایج XRD (شکل ۲) نیز مشاهده می‌شود، کانسنگ سولفیدی توده ای مس - روی تکنار، نوع جدیدی از کانسنگ‌های سولفیدی توده ای است که غنی از مغنتیت است.

جدول ۱: نتایج آنالیز XRF خوارک فلوتاسیون (%)

ترکیبات		عناصر	
SiO ₂	۴۴/۳۳	Zn	۲/۹۱
Al ₂ O ₃	۱۰/۳۳	S	۶/۳۶
Fe ₂ O ₃	۲۲/۸۵	L.O.I	۵/۴۱
CaO	۰/۲۷	Cu	۱/۲۶۶
Na ₂ O	۰/۸۷	Ba	۳۹۱ ppm
K ₂ O	۲/۶۴	Sr	۸ ppm
TiO ₂	۰/۳۸۱	Pb	۴۷۶ ppm
MnO	۰/۱۵۳	Ni	۴۱ ppm
P ₂ O ₅	۰/۱۳۴	Cr	۲۸ ppm

مدل‌های ارائه شده به این روش، می‌توان بیان نمود که مدل‌های ارائه شده به روش سطح - پاسخ، تفاوت‌های زیادی با مدل‌های پایه‌ای دارند. از این جهت، اطلاق واژه مدل به روابط بین متغیرها نمی‌تواند حکایت از جامعیت مدل داشته باشد [۱۰].

روش‌های استاندارد سطح - پاسخ، CCD (Box-Behken Design) و Composite Design سبب انعطاف در طراحی، به طور گسترده‌ای در مدل سازی و بهینه‌سازی فرآیند‌های مهندسی استفاده شده‌اند. از طراحی BBD در ارزیابی و بهینه‌سازی اثرات متغیرهای فرآیند و برهم کنش‌های آنها در خردایش فسافت استفاده شده است [۱۱]. در بهینه‌سازی عوامل خردایش نمونه‌های زغال از روش BBD استفاده شده است [۱۲]. بهینه‌سازی پارامترهای تولید کنسانتره گرافیت توسط روش CCD انجام شده است [۱۳]. در مدل سازی و بهینه‌سازی فرآیند استخراج اسید بوریک از کلمانیت از روش CCD استفاده شده است [۱۴]. مهربانی و همکاران [۱۵]، برای مدل سازی و بهینه‌سازی فلوتاسیون اسفالریت از کانسنگ کم عیار سرب - روی از روش CCD استفاده نموده‌اند.

روش‌های طراحی آزمایش حاصل از محاسبات یا CGD (Computer Generated Designs)، می‌تواند در مواردی که روش‌های CCD و BBD نیاز آزمایشگر را به علت تعداد آزمایش‌های بالا جهت بهینه‌سازی مرتفع نسازند، روش جایگزین مناسبی باشد. مشخص شده است که از میان روش‌های CGD، روش D-Optimal بیضی پراکنده‌گی مربوط به تخمین ضرایب معادله رگرسیون را کمینه می‌سازد [۱۶].

چرنگ (۲۰۱۱)، برای مدل‌سازی جریان میکرو کانال با ۳ متغیر عددی در ۵ سطح و یک متغیر اسمی در ۲ سطح، از روش d-optimal استفاده کرده است [۱۷]. اهداف اصلی این تحقیق به شرح زیر می‌باشند: (الف) یافتن رابطه بین متغیرهای ورودی فرآیند (نوع مخلوط کلکتوری، نوع سیستم بازدارندگی پیریت - اسفالریت، میزان سولفات روی و pH) و متغیرهای پاسخ (بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت در کنسانتره مس)، (ب) یافتن فاکتورهای معنادار و مؤثر بر فرآیند فلوتاسیون و (ج) بهینه‌سازی نوع و مصرف واکنشگرهای از طریق بیشینه کردن پاسخ‌های فلوتاسیون و کمینه کردن مصرف واکنشگرهای.

پیریت و اسفالریت استفاده شد. زمان آماده‌سازی برای سیانید سدیم، سولفات روی و دکسترنین سفید به عنوان بازداشت کننده به ترتیب، ۸، ۸ و ۴ دقیقه بوده است. همچنین زمان آماده‌سازی برای کلکتور اولیه و ثانویه به ترتیب ۵ و ۳ دقیقه بوده است. برای بازدارندگی گانگ آبران نیز از محلول ۵٪ CMC (کربوکسی متیل سولولز) استفاده شده است. گستره pH در آزمایش‌ها بین ۸ تا ۱۲ متغیر بوده است [۲].

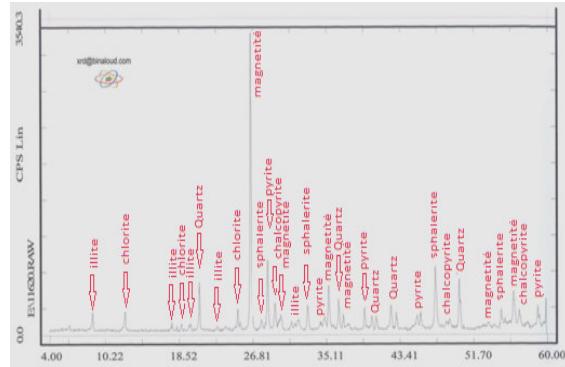
۳-۲- طراحی آزمایش D-Optimal

از میان روش‌های طراحی سطح - پاسخ CGD، روش طراحی آزمایش زمانی از نوع D-Optimal است که حجم بیضی پراکندگی تخمین ضرایب معادله رگرسیون کمینه شود. ویرگی طراحی G-Optimal در جهت حداقل کردن ماکریتم تغییرات مقادیر پاسخ‌های پیش‌بینی شده در ناحیه‌ی مورد تحقیق است. اغلب سه وضعیت وجود دارد که روش D-Optimal مورد استفاده قرار می‌گیرد: الف) زمانی که محدوده مورد مطالعه برای آزمایش، استاندارد (مکعب یا کره) نباشد (مثلاً حداقلی را برای میزان مصرف کلکتور+کفساز در شروط اولیه اعمال نموده باشیم که مطمئنیم کمتر از این مقدار بازیابی بسیار کم خواهد بود). در چنین شرایطی روش‌های طراحی RSM کمتر کاربرد دارند. ب) مدل غیر استاندارد (مثلاً مدل درجه دوم کاهشی یافته - با جملات کمتر) باشد. زمانیکه آزمایشگر تشخیص داده باشد که مدل‌های تجربی از درجات یک یا دو برای پاسخ مناسب نباشند. در این شرایط، آزمایشگر دارای دانش خاصی در مورد فرآیند مورد مطالعه است. ج) محدودیت در تعداد آزمایش‌ها. زمانی که آزمایشگر تشخیص می‌دهد که تعداد آزمایش‌ها با توجه به فاکتورهای موجود بسیار هزینه بروز زمان بر است [۷].

دلیل استفاده از طراحی آزمایش D-optimal در این پژوهش، ترکیبی از دلایل ب و ج بوده است. علاوه براین، کاربرد این روش طراحی در موقعی که فاکتورهای اسمی (نوع واکنشگرها) وجود دارند، بهتر از سایر روش‌های RSM است.

رابطه عمومی مدل‌های مورد استفاده در روش‌های سطح - پاسخ بصورت رابطه‌ی ۱ است. در این مدل، y ، ماتریس پاسخ X ، ماتریس مشاهدات یا سطوح متغیرهای ورودی، β ، خطای محاسبه شده در مدل و ϵ ماتریس ضرایب مدل است [۷].

$$y = X\beta + \epsilon \quad (1)$$



شکل ۲: آنالیز XRD

علاوه بر اسفالریت، کالکوپیریت، پیریت و مگنتیت، کانی‌های کلریت، ایلیت و کوارتز نیز در کانسنگ موجود می‌باشند.

۲-۲- آزمایش‌های فلوتوسیون

بر اساس نوع و درصد کانی‌ها و همچنین وجود نداشتن کانی‌های ثانویه‌ی مس در نمونه، پر عیارسازی نمونه توسط روش فلوتوسیون تفریقی کالکوپیریت - اسفالریت - پیریت انجام شده است. پس از تنظیم دور روتور روی ۹۰۰ دور در دقیقه، ۵۵۰ گرم از نمونه‌ی خوراک (درصد جامد ۳۰٪ وزنی)، به آرامی به سلول ۱/۶ لیتری که حاوی حدود ۱۲۸۰ میلی لیتر آب است، اضافه شد. پس از آن مراحل تنظیم pH، افزودن بازداشت کننده‌ها و در نهایت افزودن کلکتورها انجام شد (ابتدا کلکتور انتخابی تر و سپس کلکتور قوی تر افزوده شده اند). کف فلوتوسیون پس از جمع آوری توسط کاردک مخصوص و باطله فیلتر شده و در دستگاه خشک کن، خشک و سپس توزین و عیار سنجی شده اند که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. از ۴ نوع کلکتور انتخابی شامل: Aero3477 (دی ایزو بوتیل دی تیوفسفات سدیم)، Aero238 (دی بوتیل ثانویه دی تیوفسفات سدیم)، TC1000 (تیونوکربامات اصلاح شده) و X231 (اتیل ایزونوبروپیل تیونوکربامات سدیم) در ترکیب با SIPX (سدیم ایزوپروپیل گزنتات) به عنوان کلکتور قوی با نسبت ۲ به ۱ برای کلکتور انتخابی نسبت به کلکتور قوی و مجموع مصرف مخلوط ۱۵، ۴۸، ۳۰ و ۳۵ گرم بر تن به ترتیب برای (SIPX+Aero3477)، (SIPX+Aero238)، (SIPX+TC1000) و (SIPX+X231) به عنوان ۴ نوع مخلوط کلکتوری استفاده شد. دو سیستم بازدارندگی سیانید سدیم (g/t ۶۰ - سولفات روی g/t ۲۰۰ - ۵۰۰) و دکسترنین (g/t ۳۰۰ - سولفات روی g/t ۳۰۰) - سولفات روی، بعنوان بازداشت کننده

$$L = \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i^2$$

(۲)

تحمین پارامترهای مدل نیز، از طریق کمینه کردن حداقل مربعات خط (L) در رابطه ۲ است [۷].

جدول ۲: آزمایش های طراحی شده و پاسخ های متناظر با آن

Std	اجرا	فاکتور ۱ میزان سولفات روی	فاکتور ۲ pH : B	فاکتور ۳ نوع مخلوط کلکتوری	فاکتور ۴ نوع بازداشت کننده پیریت	پاسخ ۱ بازیابی مس	پاسخ ۲ بازیابی روی	پاسخ ۳ پیریت
۵	۱	۲۵۰	۱۰/۹	SIPX+Aero3477	سیانید	۸۶/۷۳	۳۰/۵	۳
۱۳	۲	۳۱۵	۹/۷	SIPX+ Aero 3477	سیانید	۸۷/۲۱	۳۰/۱	۳/۵
۲۵	۳	۲۰۰	۹	SIPX+TC 1000	دکسترن	۸۹/۹۱	۴۰/۱	۲/۵
۲۳	۴	۳۵۰	۸	SIPX+ Aero 238	دکسترن	۹۰/۹	۳۳/۰۹	۳/۵
۱۴	۵	۳۵۵	۱۰/۶	SIPX+ Aero 238	سیانید	۸۸/۸۷	۲۹/۲	۲
۲۱	۶	۲۰۵	۱۱/۵	SIPX+ Aero 3477	سیانید	۸۶/۳	۲۹/۹	۳
۱۶	۷	۳۶۰	۱۲	SIPX+TC 1000	سیانید	۹۰/۳۳	۳۶/۸	۱/۵
۴	۸	۳۴۵	۱۰	SIPX+TC 1000	دکسترن	۹۰/۲	۳۸/۱۶	۲/۵
۱۹	۹	۳۸۵	۱۰/۱	SIPX+X 231	دکسترن	۸۹	۳۷/۷۲	۳/۵
۶	۱۰	۲۶۰	۸/۵	SIPX+ Aero 238	سیانید	۸۹/۸۸	۳۴/۱۲	۲/۵
۱۵	۱۱	۴۷۰	۱۰/۵	SIPX+X 231	سیانید	۸۹/۲	۳۵/۳۳	۳
۳۰	۱۲	۳۵۵	۱۰/۶	SIPX+ Aero 238	سیانید	۸۸/۱۳	۲۸/۹۸	۲
۲۴	۱۳	۵۰۰	۸	SIPX+X 231	دکسترن	۸۸/۸	۳۵/۸۲	۴
۹	۱۴	۳۳۰	۹/۶	SIPX+ Aero 3477	دکسترن	۸۸/۳۵	۳۲/۳۱	۴
۸	۱۵	۵۰۰	۸	SIPX+TC 1000	سیانید	۸۸/۸۷	۳۸	۳
۷	۱۶	۲۸۰	۹/۸	SIPX+X 231	سیانید	۸۹/۹	۳۸/۳۳	۳
۲	۱۷	۵۰۰	۹/۳	SIPX+ Aero 238	دکسترن	۹۱/۱۳	۳۰/۲	۲/۵
۲۰	۱۸	۴۶۰	۹	SIPX+TC1000	دکسترن	۸۹/۸۹	۳۷/۳	۲/۵
۲۶	۱۹	۴۹۵	۹/۳	SIPX+ Aero 3477	سیانید	۸۷	۲۷/۱۶	۳/۵
۳۱	۲۰	۴۷۰	۱۰/۵	SIPX+X 231	سیانید	۸۸/۹۸	۳۵/۱۴	۲/۵
۱۰	۲۱	۲۶۰	۹/۹	SIPX+ Aero 238	دکسترن	۹۰/۵	۳۵/۳	۲/۵
۱۱	۲۲	۲۵۰	۱۲	SIPX+X231	دکسترن	۸۷/۹	۳۵/۵	۲
۲۹	۲۳	۳۶۰	۱۲	SIPX+TC1000	سیانید	۹۰/۲۸	۳۶/۶۹	۱/۵
۲۷	۲۴	۵۰۰	۸	SIPX+TC 1000	سیانید	۸۹/۰۱	۳۷/۷۸	۳
۱	۲۵	۳۹۰	۱۰/۵	SIPX+ Aero 3477	دکسترن	۸۶/۹	۲۹/۲۳	۴
۱۸	۲۶	۲۹۰	۱۰	SIPX+ Aero 238	دکسترن	۹۰/۴۶	۳۴/۴	۲/۵
۳	۲۷	۳۳۵	۹/۵	SIPX+X 231	دکسترن	۸۹/۷	۳۹/۲۸	۳
۱۷	۲۸	۵۰۰	۱۱/۵	SIPX+ Aero 3477	دکسترن	۸۶/۳۲	۲۵/۱۳	۳/۵
۲۸	۲۹	۲۶۰	۸/۵	SIPX+ Aero 238	سیانید	۸۹/۷۹	۳۴/۰۴	۲/۵
۲۲	۳۰	۲۰۰	۸	SIPX+ Aero 3477	دکسترن	۸۹/۳	۳۵/۸	۴
۱۲	۳۱	۴۳۰	۱۱/۲	SIPX+TC 1000	دکسترن	۹۰/۵	۳۷	۲

$$\text{Pyrite Content}(\%) = 2.88 + 0.18A - 0.69B + 0.87C[1] - 0.55 C[2] - 0.49 C[3] + 0.14D - 0.22A_2 \quad (7)$$

در مدل‌های فوق، تمامی فاکتورها بصورت کددار بوده و A، B، C و D به ترتیب عبارتند از میزان سولفات‌روی، pH، نوع مخلوط کلکتوری و نوع بازداشت کننده پیریت. همچنین AB، AC، BC، CD و AD برهم کنش بین پارامترهای اصلی هستند. نتایج آنالیز واریانس مدل‌های ساخته شده در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که مدل‌ها در سطح اطمینان ۹۵٪ (مقادیر P کمتر از ۰/۰۵) معنادار هستند. در هریک از مدل‌ها، معنادار نبودن آماری نقصان در برآش (Lack Of Fit) نشانگر تکرارپذیر بودن آزمایش‌ها می‌باشد.

۱-۱-۱ اعتبار سنجی مدل‌ها

یکی از ابزارهای سنجش مدل‌های برآش شده، نمودار مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در مقابل مقادیر حقیقی است که در شکل ۳ (بخش‌های الف، ب و ج) به ترتیب برای مدل‌های بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت در کنسانتره مس نشان داده شده است. نتایج بررسی این اشکال، مناسب بودن برآش‌ها را تأیید می‌کند. در این اشکال همچنین مقادیر R^2 (ضریب همبستگی داده‌ها) و Adjusted R^2 (ضریب همبستگی داده‌ها) از مناسب بودن برآش‌ها است.

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که برای مدل‌های بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت، مقادیر F به ترتیب عبارتست از ۳۹/۷۳، ۳۹/۹۱ و ۵۸۷/۳۱.

در روش‌های طراحی آزمایش سطح – پاسخ، عموماً از معادلات ۳ و ۴ جهت بدست آوردن معادلات استفاده می‌شود که رابطه ۳ مربوط به فرآیندی است که تعییرات در آن به صورت خطی باشد. اگر در سیستم اتحاد وجود داشته باشد، چندجمله ای از درجات بالاتر مانند آنچه که در رابطه ۴ برای مدل درجه دوم نشان داده شده است، استفاده می‌شود [۷].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (3)$$

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

۳- بحث و نتایج

۱-۳-۱ ساخت معادلات مدل‌ها

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، تعداد ۳۱ آزمایش شامل ۵ تکرار (۲۳-۷، ۲۹-۱۰، ۲۰-۱۱، ۱۲-۵، ۱۵-۲۴)، برای فلوتواسیون کالکوپیریت به روش D-Optimal طراحی شده است. نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها در نرم افزار طراحی آزمایش 7 (Design Expert 7) DX7 (Design Expert 7) DX7 موجود، مدل درجه دوم برای بازیابی مس و بازیابی روی در کنسانتره مس و همچنین مدل خطی برای میزان پیریت در کنسانتره مس انتخاب شد. مدل‌های حاصله در روابط ۵ تا ۷ نشان داده شده است.

$$\text{Cu Recovery}(\%) = 89.19 - 0.33A - 0.7B - 1.77C[1] + 1.16C[2] + 0.49C[3] + 0.22D - 0.71BC[1] + 1.42BC[2] - 0.68BC[3] + 0.2C[1]D - 0.31C[2]D + 0.49 C[3]D + 0.29A_2 - 0.79B_2 \quad (5)$$

$$\text{Zn Recovery}(\%) = 34.61 - 2.72A - 2.07B - 4.44C[1] + 4.51C[2] - 3.14C[3] + 0.5D - 1.12AC[1] + 2AC[2] - 1.01AC[3] - 0.52AD + 2.01BC[2] - 1.74BC[3] + 0.66C[1]D - 1.29C[2]D + 0.36C[3]D + 1.2A_2 - 3.08B_2 \quad (6)$$

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های ساخته شده

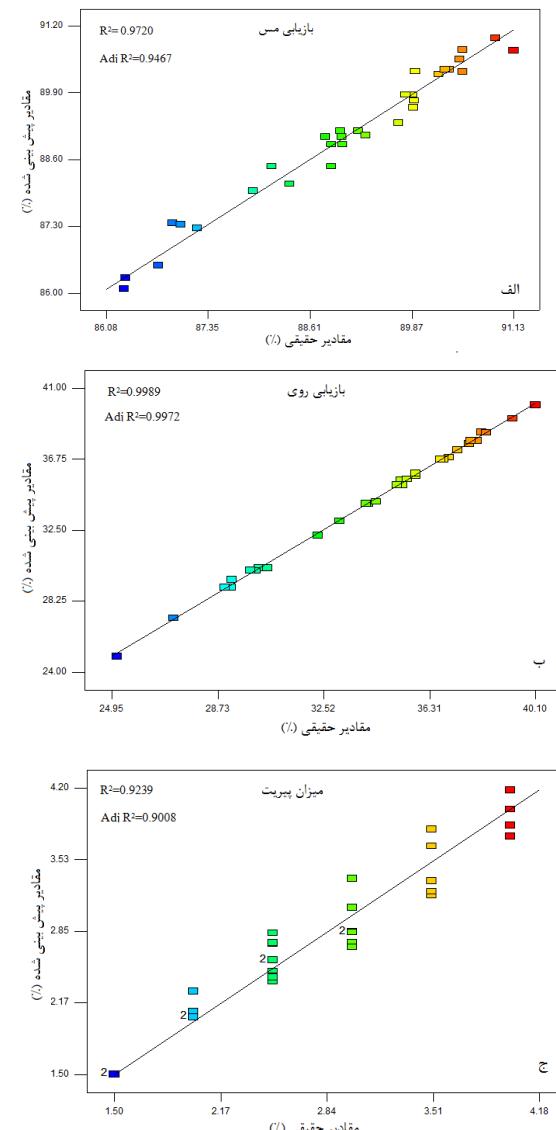
مدل	مجموع مربعات		درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	P مقدار
بازیابی مس	مدل	۵۶/۱۱	۱۴	۴/۰۱	۳۹/۷۳	<۰/۰۰۰۱
	باقیمانده	۱/۶۱	۱۶	۰/۱		
بازیابی روی	مدل	۴۵۱/۶۸	۱۸	۲۵/۰۹	۵۸۷/۳۱	<۰/۰۰۰۱
	باقیمانده	۰/۵۱	۱۲	۰/۰۴۳		
میزان پیریت	مدل	۱۴/۰۴	۷	۲/۰۱	۳۹/۹۱	<۰/۰۰۰۱
	باقیمانده	۱/۱۶	۲۳	۰/۰۵		

۲-۳- بررسی اثرات متغیرها

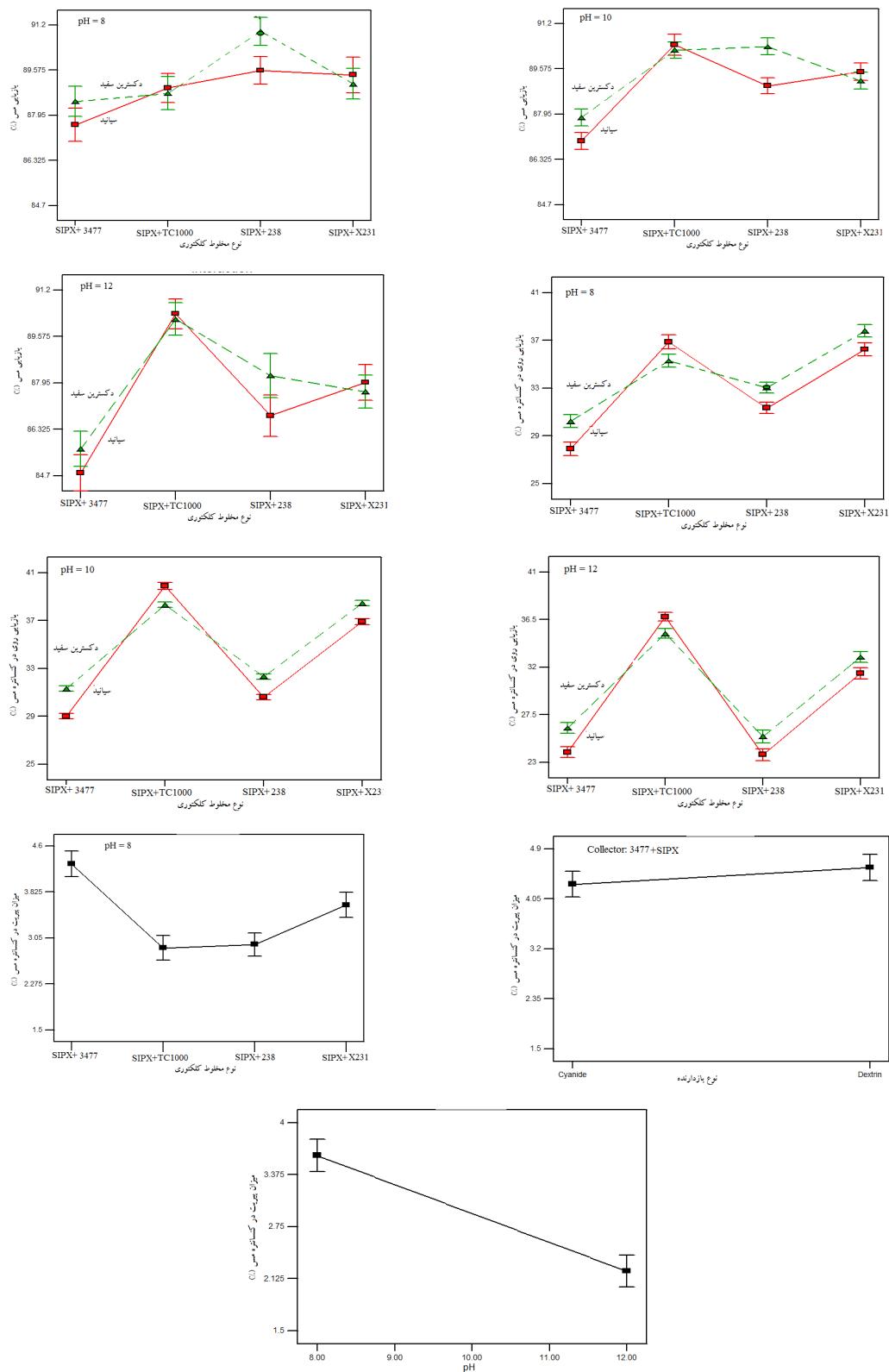
با توجه به اثرات بهتر مخلوطهای کلکتوری در پوشش سطحی کانه های سولفیدی از مخلوطهای کلکتوری استفاده شده است [۱۹]. در شکل ۴، اثر نوع واکنشگر (مخلوطهای کلکتوری و سیستم های بازدارندگی) بر بازیابی مس و همچنین بازیابی روی و میزان پیرویت در کنسانتره مس نشان داده شده است. اثر مخلوطهای کلکتوری در pH های مختلف متفاوت بوده است به طوریکه مخلوطهای کلکتوری SIPX+Aero238 و SIPX+TC1000 و SIPX+TC1000 بوده است به ترتیب در pH های ۸، ۱۰ و ۱۲ بهترین بازیابی مس را حاصل نموده اند. گونه های مسئول آبرانی سطحی کالکوپیریت در ارتباط با کلکتورهای بکار رفته در پژوهش حاضر، شامل: گزنتات مس (CuX)، دی گزنتوژن (X_2)، فسفوژن ($Cu(DTP)_2$) و دی تیوکربامات مس ($Cu(DTC)$) هستند که گونه های دی تیولات در مقادیر pH های بالا (به ویژه بیشتر از ۱۱) پایدار نیستند [۲]. باید تأکید نمود که گونه های مسئول آبرانی کلکتور TC1000، که کلکتوری جدید برای فلوتاسیون سولفیدهای فلزات پایه است، هنوز به طور کامل شناخته شده نیست.

با زداشت پیرویت در فلوتاسیون تفریقی کانسنگ تکنار، علاوه بر اینکه می تواند از طریق استفاده از بازدارنده های مناسب حاصل شود، از طریق استفاده از مخلوطهای کلکتوری نیز می تواند بهبود یابد. استفاده از سیانید سدیم به منظور بازداشت پیرویت در مقایسه با دکسترین سفید به علت حساسیت کالکوپیریت و پایداری بهتر سیانید مس نسبت به ترکیب کلکتور - فلز [۱۹]، سبب کاهش بازیابی مس شده است. این کاهش به نوع مخلوط کلکتوری مورد استفاده بستگی داشته است. نتایج نشان داد که، عملکرد مخلوط کلکتوری کننده سیانید سدیم و دکسترین سفید، در گستره وسیعی از pH مطلوب بوده است. مکانیسم بازداشت پیرویت توسط سیانید، تشکیل گونه فروسیانید، به ویژه در pH های بالا بوده و مکانیسم بازداشت اسفالریت توسط ترکیبات سیانیدی، حل شدن مس موجود در سطح اسفالریت و همچنین حل شدن گزنتات توسط سیانید است [۲]، در حالیکه، مکانیسم بازداشت کنندگی دکسترین به علت برهم کنش گروه های هیدروکسیل و هیدروکسید فلز روی سطح کانی سولفیدی می باشد.

مقدار بالای F و همچنین پایین بودن مقدار P، بیانگر معتبر بودن مدل های ارائه شده است. مجموع مربعات باقیمانده پیش بینی شده (PRESS)، که مناسب بودن برآورش مدل ها به داده های حاصل از آزمایش را نشان می دهد عبارتست از: ۱۰/۶۷ برای بازیابی مس، ۹۲/۸۹ برای بازیابی روی و ۲۴/۹۹ برای میزان پیرویت در کنسانتره مس.



شکل ۳: نمودار مقادیر حقیقی در برابر مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای مدل های ساخته شده ی پاسخ ها: الف : بازیابی مس، ب: بازیابی روی، ج: میزان پیرویت



شکل ۴: اثر نوع واکنشگر در بازیابی مس و همچنین بازیابی روی و مقدار پیریت در کنسانتره مس

دوم بدست آمده برای دو متغیر x_1 و x_2 به صورتی که در رابطه ۸ نشان داده شده است، عنوان مثال ذکر شده است [۱۵]. در این پژوهش، روش بهینه‌سازی پیوسته جهت بهینه‌سازی سه پاسخ موجود (بازیابی مس و بازیابی روی و میزان پیریت در کنسانتره مس) توسط نرم افزار طراحی آزمایش DX7 انجام شده است. هدف بهینه‌سازی می‌تواند در برای بهینه کردن پاسخها همزمان با کاهش میزان مصرف واکنشگرها (در اینجا میزان سولفات روی) یا صرفاً بهینه کردن پاسخها باشد که هردو حالت در جدول ۵ نشان داده شده است.

$$\begin{aligned} y &= b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \\ \partial y / \partial x_1 &= b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 = 0 \\ \partial y / \partial x_2 &= b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

نتایج بهینه‌سازی پاسخها در جدول ۵ نشان داده شده است. حداقل میزان بازیابی مس در حالت اول برابر با ۸۹/۰٪ با استفاده از مخلوط کلکتوری SIPX+Aero238، دکسترین به عنوان بازداشت کننده پیریت، میزان ۵۰۰ گرم بر تن مصرف سولفات روی جهت بازداشت اسفالریت و pH برابر با ۱۱/۳۵ (بازیابی روی و میزان پیریت در کنسانتره مس به ترتیب برابرند با ۲۵/۳٪ و ۲۰/۲٪). در حالت دوم که میزان مصرف سولفات روی کمینه شده (۲۰۰ گرم بر تن)، حداقل بازیابی مس برابر با ۸۸/۹٪ با استفاده از دکسترین و SIPX+Aero238، به ترتیب به عنوان بازداشت کننده پیریت و مخلوط کلکتوری در pH برابر با ۱۱/۹٪ حاصل شده است (بازیابی روی و میزان پیریت در کنسانتره مس به ترتیب برابرند با ۳۱/۲۴٪ و ۱/۴۵٪).

انجام آزمایش‌های تأیید شرایط حاصل از بهینه‌سازی را تأیید می‌نماید (به ترتیب در حالات ۱ و ۲ بهینه‌سازی در جدول ۵، نتایج آزمایش‌های تأیید عبارت بود از: ۸۸/۵٪ - ۸۸/۵٪ برای بازیابی مس، ۳۱/۷٪ - ۳۱/۷٪ برای بازیابی روی و ۱/۱٪ برای میزان پیریت).

همانطور که در شکل ۴ به خوبی مشاهده می‌شود، SIPX+Aero238 بهترین مخلوط کلکتوری در تمامی pH‌ها درجهت عدم بازیابی روی در کنسانتره مس (ایجاد حالت انتخابی بین کالکوپیریت و اسفالریت) بوده است. در مورد سایر مخلوط‌های کلکتوری، اثر دکسترین سفید عنوان بازداشت کننده برای اسفالریت، بهتر از سیانید سدیم بوده است. مخلوط کلکتوری SIPX+X231 سبب بیشترین بازیابی برای روی و کمترین حالت انتخابی بین کالکوپیریت - اسفالریت شده است. برای تمامی پاسخ‌ها، مقادیر F و P مربوط به هریک از فاکتورهای اصلی، در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به این مقادیر مشخص شده است که نوع مخلوط کلکتوری مؤثرترین فاکتور (مقدار F بالا و P کم) بر میزان بازیابی مس و بازیابی روی در کنسانتره مس بوده است. همچنین برای پاسخ پیریت، نوع مخلوط کلکتوری، بعد از فاکتور pH مهمترین فاکتور بوده است.

با بررسی عوامل مؤثر در بازداشت پیریت در شکل ۴، می‌توان به این نتیجه رسید که مخلوط‌های کلکتوری SIPX+Aero238 و SIPX+TC1000 به ترتیب سبب کمترین بازیابی پیریت در کنسانتره مس شده اند. سیانید سدیم نسبت به دکسترین سفید بازداشت کننده بیشتری برای پیریت بوده است. افزایش pH اثر مشخصی در بازداشت پیریت دارد چراکه افزایش pH (به ویژه pH بیش از ۱۰/۵) سبب عدم پایداری گونه‌های دی‌تیولات می‌شود [۲۰].

۳-۳- بهینه‌سازی

نظر به اینکه بهینه‌سازی در روش‌های سطح - پاسخ، یافتن شرایط بهینه برای پاسخها در فضای طراحی است، بنابراین بهینه‌سازی نسبت به اهداف می‌تواند در جهت کمینه یا بیشینه کدن یک یا چند پاسخ باشد [۱۶]. برای مدل‌ها، نقاط بیشینه و کمینه از میان نقاط بحرانی بدست می‌آیند که نقاط بحرانی از طریق مشتق اول معادلات مدل حاصل می‌شوند. مدل درجه

جدول ۴: مقادیر F و P برای متغیرهای اصلی پاسخها

فاکتور	میزان پیریت		بازیابی روی		بازیابی مس	
	مقدار P	مقدار F	مقدار P	مقدار F	مقدار P	مقدار F
نوع مخلوط کلکتوری	<۰/۰۰۰۱	۶۲/۶۱	<۰/۰۰۰۱	۲۴۱۱/۶	<۰/۰۰۰۱	۹۵/۳
بازداشت کننده پیریت	۰/۰۱۹	۱۲/۲۴	<۰/۰۰۰۱	۱۵۶/۷۲	۰/۰۰۰۹	۱۶/۶۵
میزان سولفات روی	۰/۰۲۹۹	۵/۳۶	<۰/۰۰۰۱	۱۷۳۹/۳۶	۰/۰۱۱۸	۸/۰۷
pH	<۰/۰۰۰۱	۸۸/۶۷	<۰/۰۰۰۱	۶۳۱/۹۹	۰/۰۰۰۲	۲۲/۷۲

جدول ۵: شرایط بهینه انجام آزمایش‌ها

شماره	پاسخ	اهداف	ZnSO ₄ (g/t)	نوع بازداشت کننده پیریت	نوع مخلوط کلکتوری	pH	بازیابی مس (%)	بازیابی روی در کنسانتره مس (%)	میزان پیریت در کنسانتره مس (%)	عيار مس (%)
۱	بازیابی مس	بیشینه	۵۰۰	دکسترین	SIPX+Aero238	۱۱/۳۵	۸۹/۰۴	۲۵/۳	۲/۰۲	۱۰/۲۵
	بازیابی روی	کمینه								
	میزان پیریت	کمینه								
۲	بازیابی مس	بیشینه	۲۰۰	دکسترین	SIPX+Aero238	۱۱/۹۳	۸۸/۹۴	۳۱/۲۴	۱/۴۵	۹/۴۷
	بازیابی روی	کمینه								
	میزان پیریت	کمینه								
	واکنشگر	کمینه								

کنسانتره مس بعد از pH مؤثرترین فاکتور بوده است. بهینه‌سازی فرآیند فلوتاسیون در دو حالت انجام شد. در حالت اول با بیشینه کردن بازیابی مس و کمینه کردن دو پاسخ دیگر نتایج زیر حاصل شده است. بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت به ترتیب برابر بود با ۸۹/۰۴٪، ۲۵/۳٪ و ۲۰٪. با SIPX+Aero238 و دکسترین به ترتیب به عنوان مخلوط کلکتوری و بازداشت کننده پیریت با میزان مصرف سولفات روی ۵۰۰ گرم بر تن و در pH برابر با ۱۱/۳۵. در حالت دوم بهینه‌سازی که میزان مصرف سولفات روی کمینه شد، پاسخ‌ها به ترتیب برابر با ۸۸/۹۴٪، ۳۱/۲۴٪ و ۱/۴۵٪ بود. SIPX+Aero238 و دکسترین به ترتیب به عنوان مخلوط کلکتوری و بازداشت کننده پیریت با میزان مصرف سولفات روی ۲۰۰ گرم بر تن و در pH برابر با ۱۱/۹۳ متغیرهای ورودی در شرایط بهینه بودند. مخلوط کلکتوری SIPX+TC1000، با این که در ایجاد حالت انتخابی بین کالکوپیریت و اسفالریت به اندازه مخلوط SIPX+Aero238 مؤثر نبوده است، اما در بازیابی مس، عملکرد بهتری از SIPX+Aero238 داشته و سبب بهبود بازیابی مس به میزان ۲٪ شده است.

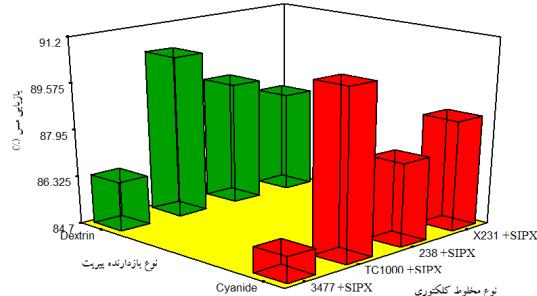
۵- تقدير و تشكر

محققین بدینوسیله از آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی دانشگاه تربیت مدرس و مجتمع صنعتی ایرانکوه بهدلیل حمایت‌های ایشان و در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی تشکر می‌کنند.

مراجع

[1] Soltani, F; 2011; "Investigation of reagent type effect on the selective flotation of Cu-Zn sulphide ore". MSc. Thesis, Tarbiat Modares University.

با بررسی عملکرد سایر مخلوط‌های کلکتوری (مطابق آنچه که در شکل ۵ نشان داده شده است)، در شرایط بهینه از نظر pH و میزان مصرف سولفات روی، مخلوط کلکتوری SIPX+TC1000 حتی عملکرد بهتری نسبت به مخلوط SIPX+Aero238 داشته است. همچنین این مخلوط کلکتوری حساسیت کمتری نسبت به نوع بازداشت کننده پیریت داشته و بازیابی مس در حضور SIPX+TC1000 سیانید سدیم با استفاده از مخلوط کلکتوری به میزان ۲٪ نسبت به مخلوط SIPX+Aero238 بیشتر بوده است.



شکل ۵: انثر نوع واکنشگر (مخلوط کلکتوری و بازداشت کننده) بر بازیابی مس در شرایط بهینه

۴- نتیجه‌گیری

براساس نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، سه مدل بر پاسخ‌های بازیابی مس، بازیابی روی و میزان پیریت در کنسانتره مس برازش شده است. مدل درجه دوم برای پاسخ‌های بازیابی مس و روی و مدل خطی برای پاسخ میزان پیریت انتخاب شده اند. نوع مخلوط کلکتوری برای پاسخ‌های بازیابی مس، بازیابی روی در کنسانتره مس مؤثرترین فاکتور و برای میزان پیریت در

pp. 35-42.

- [12] Aslan, N. and Cebeci, Y.; 2007; “Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals”, Fuel, No. 86, pp. 769-776.
- [13] Aslan, N., Cifci, A. and Yanb, D.; 2008; “Optimization of process parameters for pruducting graphite concentrate using response surface methodology”, Separ. Purif. Technol, No. 59, pp. 9-16.
- [14] Ekinci, Z., Sayan, E., Bese, A. V. and Nuri Ata, O.; 2007; “Optimization and modeling of boric acid extraction from colemanite in water saturated with carbon dioxide and sulphur dioxide gases”, Int. J. Miner. Process, No. 82, pp. 187-194.
- [15] Mehrabani, J. V., Noaparast, M., Mousavi, S. M., Dehghan, R. and Ghorbani, A.; 2010; “Process optimization and modeling of sphalerite flotation from a low – grade Zn-Pb ore using response surface methodology”, Separ. Purif. Technol, No. 72, pp. 242-249.
- [16] Iazic, R.; 2004; *Design of Experiments in Chemical Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [17] Chen, C. C.; “The application of D-optimal design for modeling micro channel flow with different dispensing pattern”, No. 38, pp. 1061-1066.
- [18] Malekzadeh Shafaroudi, A. and Karimpour, M.H.; 2005; “Taknar Polymetal (Cu-Zn-Au-Ag-Pb) Deposit: A New Type Magnetite-Rich VMS Deposit, Northeast of Iran. Iranian Journal of Sciences”, Vol. 3. pp. 239-254.
- [19] Loter, N. O. and Bradshaw, D.J.; 2010; “The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation”, Minerals Engineering, No. 23, pp. 945-951.
- [20] Fuerstenau, M. C.; Martin, J. D. and Kuhn, C; 1985; “Chemistry of flotation”, Society for Mining Metallurgy.
- [2] Bulatovic, S. M.; 2007; *Handbook of Flotation reagents: chemistry, Theory and practice: Flotation of sulphide ores*, Vol. 1, ELSEVIER.
- [3] Gu'lera, T., Hic,yVlmazb, C., Gfkag`ac, G. and Ekmekc,i, Z.; 2005; “Electrochemical behaviour of chalcopyrite in the absence and presence of dithiophosphate”, Int. J. Miner. Process, No. 75, pp. 217–228.
- [4] Bicak, O., Ekmekci, Z., Bradshaw, d. J. and Haarris, P. J.; 2007; “Adsorption of guar gum and CMC on pyrite”; Minerals Engineering, No. 20, pp. 996-1002.
- [5] Hangone, G., Bradshaw, D. J. and Ekmekci, Z.; 2005; “Flotation of a copper sulphide ore from Okiep using thiol collectors and their mixtures”; The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy, No. 105, pp. 199-206.
- [6] Liu, Q. and Lakowski, J. S.; 1989; “The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II. Chalcopyrite – galena separations in the presence of dextrin”; Int. J. Miner. Process, No. 27, pp. 147-155.
- [7] Montgomery, D. C.; 2001; *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, New York.
- [8] Aghaie, E., Pazouki, M., Hosseini, M.R., Ranjbar, M. and Ghavipanjeh, F.; 2008; “Response Surface Methodology (RSM) analysis of organic acid production for kaolin benificiation by Aspergillus niger”; Chemical Engineering Journal, No. 147, pp. 17-28.
- [9] Bagci, E., Ekmekci, Z. and Bradshaw, D.; 2007; “Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite”; Minerals Engineering, No. 20, pp. 1047–1053.
- [10] Tuteja, R. K., Spottiswood, D. J. and Misra, V. N.; 1994; “Mathematical models of the column flotation process : A review”; Minerals Engineering, Vol. 7, No. 12, pp. 1459–1472.
- [11] Chen, G. L., Tao, D. and Parekh, B. K.; 2006; “A laboratory study of high chromium alloy wear in phosphate grinding mill”, Int. J. Miner. Process, No. 80,