METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Winter 2024, Volume 26, Nummber 4

The Effect of Sulfuric Acid Baking Parameters on the Dissolution of Chalcopyrite Concentrate of Sungun

Ramin Ghorbani [1], *Mehdi Ojaghi-Ilkhchi [1], Saead Maknooni Khiabani [1]

1- Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Citation: Ghorbani R, Ojaghi-Ilkhchi M, Maknooni Khiabani S. The Effect of Sulfuric Acid Baking Parameters on the Dissolution of Chalcopyrite Concentrate of Sungun, Metallurgical Engineering, 2024: 26(4): 4-16 https://doi.org/10.22076/me.2023.1989900.1374

doi: https://doi.org/10.22076/me.2023.1989900.1374

ABSTRACT

In this study the effect of sulfuric acid baking process on the leaching behavior of the sulfide concentrates of Sungun copper mines was investigated. The effect of temperature and time of baking and weight ratio of acid to concentrate were studied. The response surface method (RSM) with 3 factors in 5 levels (temperatures of 170, 200, 215, 230 and 260 ℃, times of 30, 90, 120, 150 and 210 minutes and the weight ratio of acid to concentrate of 0.5, 1.5, 2, 2.5 and 3.5) was used in experimental design of baking process. The baked products were leached at distilled water in constant temperature of 60 ℃ for 45 minutes with solid to liquid ratio of 30 g/L. The maximum copper leaching efficiency of 96% was obtained under the following baking conditions: 230 ℃ of baking temperature, 90 min of baking time and 2.5 of the weight ratio of acid to concentrate. The RSM model predicted the maximum copper leaching efficiency of 97% for baked concentrates at 205 ℃ for 177 min. with acid to concentrate ratio of 2.1, which it was confirmed by experiment. Also, the phase analysis using XRD patterns confirmed the converting of insoluble chalcopyrite to water soluble sulfates during acid baking process and showed the elemental sulfur in baked products and leaching residues.

Keywords: Sulfuric Acid Baking, Chalcopyrite, Leaching, Response Surface Method.

Received: February 23, 2023 | Accepted: December 13, 2023

***Corresponding Author:**
Mehdi Ojaghi-Ilkhchi, PhD
Address: Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
Tel: +98 (9144043795)
E-mail: m_ojaghi@sut.ac.ir

تاثیر پارامترهای پخت اسید سولفوریکی بر انحلال کنسانتره کالکوپیریت سونگون

رامین قربانی[۱]، *مهدی اجاقی ایلخچی [۱]، سعید مکنونی خیابانی[۱]

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

چکیده

در این تحقیق تاثیر عملیات پخت اسید سولفوریکی بر انحلال مس کنسانتره سولفیدی معدن مس سونگون مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور دما و زمان پخت و نسبت وزنی اسید به کنسانتره، به عنوان عوامل موثر در نظر گرفته شدند. برای طراحی آزمایش‌های پخت اسیدی از روش رویه پاسخ با ۳ پارامتر هر کدام در ۵ سطح (دماهای ۱۷۰، ۲۰۰، ۲۱۵، ۲۳۰ و ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان‌های ۳۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۱۰ دقیقه و نسبت‌های وزنی اسید سولفوریک به کنسانتره برابر با ۰/۵، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳/۵) استفاده شد. محصولات پخت در شرایط ثابت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه با نسبت جامد به مایع برابر با ۳۰ گرم بر لیتر در آب مقطر لیچ شدند. ملاحظه گردید که بیشترین بازده لیچینگ مس به میزان ۹۶ درصد در کنسانتره پخته شده در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه و نسبت وزنی اسید به کنسانتره برابر با ۲/۵ به دست می‌آید. بر اساس پیش‌بینی مدل رویه پاسخ در شرایط بهینه (دمای ۲۰۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۷۷ دقیقه و نسبت وزنی اسید به کنسانتره برابر ۲/۱)، بازده لیچینگ مس به حدود ۹۷ درصد می‌رسد که با انجام آزمایش در این شرایط، صحت مدل تایید شد. همچنین آنالیز فاز با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس تبدیل کالکوپیریت غیر قابل حل، به سولفات قابل حل در آب را در حین پخت اسیدی تایید کرد و نشان داد که در محصولات پخت و باطله لیچ، گوگرد عنصری وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: پخت اسید سولفوریکی، کالکوپیریت، لیچینگ، روش رویه پاسخ.

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۴ | پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۲۲

۱. مقدمه

به طور کلی استخراج مس از سنگ معدن با روش‌های پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و الکترومتالورژی صورت می‌گیرد. اگر چه تاکنون روش‌های پیرومتالورژی غالب بوده‌اند، اما روش‌های جدید هیدرومتالورژی به دلیل الزامات زیست محیطی برای تولید فلزات از اواخر قرن نوزدهم توسعه یافته‌اند [۳-۱]. کالکوپیریت فراوان‌ترین کانی مس‌دار در طبیعت و مهم‌ترین منبع اولیه برای استخراج مس به شمار می‌رود. انحلال کالکوپیریت در اسید معمولی (بدون عامل اکسیدان) عملی نیست و این مهم به کمک واکنش اکسایش/کاهش ممکن می‌شود [۴و۵]. مشکلات انحلال کالکوپیریت تنها به استفاده از عامل اکسیدان محدود نمی‌شود. واکنش انحلال اکسایشی کالکوپیریت به علت تشکیل لایه نفوذناپذیر از جنس گوگرد عنصری، پلی‌سولفید مس، ترکیبات اکسی هیدروکسید آهن و جاروسیت (Jarosite) پیرامون سطح ذره کالکوپیریت با مانع سینتیکی هم روبروست [۶]. همین عوامل موجب شده که صنعت در بکارگیری روش هیدرومتالورژی برای استحصال مس از کالکوپیریت توفیق چندانی نیابد. اخیرا روش‌های ترکیبی پیرو هیدرومتالورژی برای استخراج مس از کانی‌های سولفیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از این روش‌ها انجام عملیات پیش فرآوری بر روی کنسانتره سولفیدی نامحلول و تبدیل سولفید به ترکیبات دارای حلالیت بالا نظیر سولفات است [۱۱-۷]. در همین راستا روش پخت اسید سولفوریکی - لیچینگ مورد توجه بوده است. ابداع این روش به سال ۱۹۳۳ بر میگردد، زمانی که هری مورگان [۱۲] مشاهده کرد که وقتی سولفید مس به همراه اسید سولفوریک غلیظ حرارت داده

* نویسنده مسئول:
دکتر مهدی اجاقی ایلخچی
نشانی: تبریز، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند
تلفن: (۹۱۴۴۰۴۳۷۹۵) ۹۸+
پست الکترونیکی: m_ojaghi@sut.ac.ir

شود تمام مس و بیشتر آهن موجود در آن به سولفات قابل حل در آب تبدیل می‌شود. در سال‌های بعد پراتر و همکارانش [۱۳] در ۱۹۷۳ نمونه‌های کالکوپیریت، کالکوسیت (Chalcosite)، دیگنیت (Digenite)، بورنیت (Bornite) و پیریت (Pyrite) را با اسید سولفوریک غلیظ در محدوده ۲۶۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد فرآوری کردند که نتیجه آن در مورد کالکوپیریت انحلال ۹۹ درصدی مس در مدت ۱ ساعت پخت در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. پراتر و همکارانش [۱۳] گاز H_2S را مطابق واکنش ۱، یکی از محصولات واکنش پخت معرفی کردند اما فاکس [۱۴] اثری از این گاز مشاهده نکرد و واکنش ۲ را به عنوان واکنش پخت معرفی کرد.

$$CuFeS_2+2H_2SO_4=CuSO_4+FeSO_4+2H_2S \quad (۱)$$

$$CuFeS_2+2H_2SO_4=CuSO_4+FeSO_4+2S+2SO_2+4H_2O \quad (۲)$$

ورود مقادیر زیاد آهن به محلول لیچ و همچنین آزاد شدن مقادیری SO_2 از جمله محدودیت‌های این روش است. از این روش برای فرآوری کنسانتره‌های غیرآهنی مس نظیر انارژیت (Enargite) [۱۵و۱۶]، آرسنوپیریت (Arsenopyrite)، تنانتیت (Tennantite) و تتراهیدریت (Tetrahedrite) [۱۷]، کانه‌های اکسید مس – کبالت [۱۸] و همچنین فرآوری کنسانتره‌های طلا [۱۹و۲۰]، آهن [۲۱] و مونازیت [۲۲] و کاتالیست‌های مستعمل $Ni\text{-}Mo/Al_2O_3$ [۲۳] استفاده شده است. نتایج بدست آمده در تحقیقات پیشین [۱۳ و ۲۴]، استخراج بالای مس و باقی ماندن مقداری گوگرد عنصری در باطله را نشان می‌دهد. همچنین SO_2 تولیدی در واکنش پخت قابلیت تبدیل به اسید سولفوریک و مصرف مجدد در فرآیند را دارد. اکثر این مطالعات دما و زمان پخت و نیز غلظت و مقدار اسید مصرفی را به عنوان متغیرهای موثر در کارایی فرایند معرفی و بررسی کرده‌اند. در این تحقیق تاثیر شرایط عملیات پخت اسید سولفوریکی بر میزان انحلال کنسانتره سولفیدی معدن مس سونگون با طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در پژوهش حاضر با توجه به عدم مشاهده اثرات گاز H_2S در حین واکنش (بوی نامطبوع)، واکنش ۲ به عنوان واکنش انجام یافته در حین پخت اسیدی کنسانتره پذیرفته شده و مبنای محاسبات و تجزیه و تحلیل نتایج قرار گرفت.

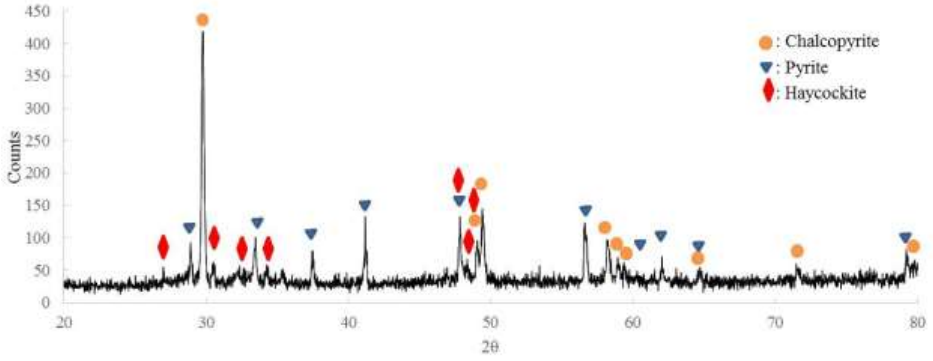
۲. مواد و روش‌ها

مواد اولیه

کنسانتره سولفیدی استفاده شده در این تحقیق، از فاز اول کارخانه تغلیظ مجتمع مس سونگون واقع در استان آذربایجان شرقی با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ و اندازه ذرات زیر ۱۰۰ میکرومتر تهیه شد. الگوی پراش اشعه ایکس کنسانتره (شکل ۱) نشان می‌دهد که ماده عمدتا از کالکوپیریت و پیریت و مقدار جزئی هیکاکیت (Haycockite) با فرمول شیمیایی $Cu_4Fe_5S_8$ تشکیل شده است.
کنسانتره تهیه شده به دلیل آنکه محصول عملیات فلوتاسیون بود، در ابتدا با استون شستشو داده شد تا مواد آلی موجود در سطح آن جدا گردند. با توجه به اینکه نمونه اولیه دارای رطوبت بود، ابتدا در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه در آون خشک شد. نمونه پس از خشک شدن ۱۰/۸۷ درصد کاهش وزن نشان داد. برای سولفاته کردن سولفیدها، از اسید سولفوریک با غلظت ۹۶ درصد، تولید شرکت دکتر مجللی استفاده شد.

طراحی آزمایش

عوامل مختلفی از جمله دما، زمان و نسبت اسید/کنسانتره بر میزان سولفاته شدن سولفید مس اثر می‌گذارد. در روش متداول، بهینه‌سازی با مشاهده اثر یک عامل در پاسخ انجام می‌شود در حالی که عوامل دیگر ثابت هستند. اصلی‌ترین عیب این روش در نظر نگرفتن اثر متقابل بین فاکتورهاست. بنابراین این روش نمی‌تواند به طور کامل اثرات عوامل را در پاسخ نشان دهد. همچنین این روش در مواقعی که تعداد عوامل مورد بررسی زیاد باشد بسیار زمان‌بر و هزینه‌بر است. روش رویه پاسخ (RSM) یک روش بهینه‌سازی است که بیشترین کاربرد را دارد و ترکیبی از فنون ریاضی و آماری است که هدف آن یافتن یک چندجمله‌ای است که با داده‌های آزمایشگاهی تطابق قابل قبول داشته باشد. کاربردی‌ترین روش از خانواده



شکل۱: الگوی پراش اشعه ایکس کنسانتره سولفیدی مس سونگون.

RSM روش طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design) است. این روش برای طراحی و مطالعه فضای آزمایش بسیار مفید است. در این روش هر پارامتر در ۵ سطح تعریف می‌شود [۲۵].

آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 طراحی شد. دمای پخت، مدت زمان پخت و نسبت اسید سولفوریک به کنسانتره، سه پارامتر موثر بر میزان سولفاته شدن سولفید مس انتخاب شدند و درصد استخراج مس پس از لیچینگ به عنوان پاسخ برای ارزیابی میزان سولفاته شدن سولفید مس تعیین شد. در جدول ۲ پارامترهای موثر بر پاسخ و سطوح آن‌ها نشان داده شده است.

عملیات پخت

مقدار ۳ گرم از کنسانتره توزین شد و با نسبت‌های مشخص اسید سولفوریک غلیظ در داخل قایقک آلومینایی ریخته و مخلوط شد. پس از آنکه کنسانتره کاملا با اسید آغشته شد، نمونه در داخل کوره الکتریکی مقاومتی که به دمای مورد نظر رسیده و در آن دما تثبیت شده است، قرار داده شد. پس از مدت زمان معینی نمونه از داخل کوره خارج و جهت بررسی کاهش وزن به دقت توزین شد.

عملیات لیچینگ

جهت ارزیابی حلالیت محصولات پخت اسیدی، نمونه‌های پخته شده تحت عملیات لیچینگ در شرایط یکسان قرار گرفتند. آزمایش‌های لیچینگ در محیط خنثی (آب مقطر با pH=۵/۳۰) در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت جامد به مایع برابر با ۳۰ گرم بر لیتر (۳ گرم کنسانتره پخته‌شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) و دور همزنی ۱۳۰ دور بر دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه انجام گرفت. برای هم زدن پالپ از همزن مغناطیسی استفاده شد. محلول لیچ بلافاصله با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد و محلول و باطله لیچ از هم جدا شدند و pH محلول اندازه‌گیری شد.

جدول۱: آنالیز شیمیایی کنسانتره سولفیدی مس سونگون

عنصر	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی	ترکیب / عنصر	درصد وزنی
Pr	<۰۰/۰۰۰۲	Zr	۰/۰۰۱۳	Fe	۲۷/۱۷۰۰	Na	۳/۲۲۰۰	Na_2O	۳/۲۲۰۰
Nd	<۰۰/۰۰۰۲	Nb	<۰۰/۰۰۰۱	Co	<۰۰/۰۰۰۳	Mg	۲/۱۷۱۰	MgO	۲/۱۷۱۰
Hf	<۰۰/۰۰۰۱	Mo	۰/۰۶۴۲	Ni	۰/۰۲۱۷	Al	۰/۶۴۳۰	Al_2O_3	۰/۶۴۳۰
Ta	۰/۲۷۴۰	Ag	۰/۰۰۳۹	Cu	۲۲/۷۴۰۰	Si	۳/۶۹۹۰	SiO_2	۳/۶۹۹۰
W	۰/۰۵۰۸	Cd	<۰۰/۰۰۰۲	Zn	۰/۲۵۰۷	P	<۰/۰۰۰۶۹	P_2O_5	<۰/۰۰۰۶۹
Hg	۰<۰/۰۰۰۱	Sn	<۰۰/۰۰۰۳	Ga	<۰۰/۰۰۰۰۵	S	۴۴/۷۷۰۰	SO_3	۴۴/۷۷۰۰
Ti	<۰۰/۰۰۰۱	Sb	<۰۰/۰۰۰۳	Ge	<۰۰/۰۰۰۰۵	Cl	۰/۱۲۰۲	Cl	۰/۱۲۰۲
Pb	۰/۰۰۶۰	Te	۰/۰۰۴۰	As	۰/۰۹۱۴	K	۰/۳۲۴۷	K_2O	۰/۳۲۴۷
Bi	<۰۰/۰۰۰۱	I	<۰۰/۰۰۰۳	Se	<۰۰/۰۰۰۰۵	Ca	۰/۱۸۷۵	CaO	۰/۱۸۷۵
Th	۰<۰/۰۰۰۱	Cs	<۰۰/۰۰۰۴	Br	<۰۰/۰۰۰۰۵	Ti	۰/۰۹۳۸	TiO_2	۰/۰۹۳۸
U	<۰۰/۰۰۰۱	Ba	<۰۰/۰۰۰۲	Rb	<۰۰/۰۰۰۰۵	V	۰/۰۰۰۹	V	۰/۰۰۰۹
		La	<۰۰/۰۰۰۲	Sr	۰/۰۰۲۵	Cr	۰/۰۰۴۲	Cr	۰/۰۰۴۲
		Ce	<۰۰/۰۰۰۲	Y	۰/۰۰۲۸	Mn	۰/۰۱۰۳	Mn	۰/۰۱۰۳

جدول۲: پارامترهای مورد بررسی و سطوح مربوط به آن‌ها

پارامتر	واحد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	سطح ۵
کد	-	-3	-1	0	+1	+3
دما	℃	۱۷۰	۲۰۰	۲۱۵	۲۳۰	۲۶۰
زمان	دقیقه	۳۰	۹۰	۱۲۰	۱۵۰	۲۱۰
نسبت وزنی اسید به کنسانتره	-	۰/۵	۱/۵	۲	۲/۵	۳/۵

آنالیز مواد اولیه و محصولات پخت و لیچینگ

به منظور شناسایی فازهای موجود در کنسانتره اولیه، کنسانتره پخته شده و باطله لیچ، الگوهای پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Bruker Advance D8 ساخت کشور آلمان تهیه شد. محدوده زاویه پراش (2θ) برای کنسانتره‌های اولیه و پخته شده ۸۰-۲۰ درجه و اندازه گام زمانی ۰/۰۲ درجه بر ثانیه و برای باطله لیچینگ محدوده ۸۰-۱۰ درجه و سرعت ۰/۰۳ درجه بر ثانیه در نظر گرفته شد و از لامپ مسی با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم ($CuK\alpha$) برای آنالیز استفاده شد. آنالیز شیمیایی کنسانتره اولیه با استفاده از دستگاه فلوئورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل Spectro Xepos ساخت شرکت Ametek انجام شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) مدل Camscan MV2300 و دستگاه EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) همراه آن برای مشاهده مورفولوژی و آنالیز عنصری کنسانتره پخته شده استفاده شد. محلول صاف شده لیچینگ جهت اندازه‌گیری غلظت مس موجود در آن، تحت آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy) با استفاده از دستگاه آنالیز جذب اتمی مدل NOVAA300 تولید شرکت Analytikjena ساخت کشور آلمان قرار گرفت. برای ارزیابی میزان ورود آهن به محلول لیچ، غلظت آهن نیز در تعدادی از محلول‌ها با استفاده از آنالیز جذب اتمی اندازه‌گیری شد. همچنین محلول حاصل از لیچینگ نمونه پخته شده در شرایط بهینه، به روش طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy) با استفاده از دستگاه Agilent series 4500 آنالیز شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از عملیات پخت اسیدی و لیچینگ کنسانتره پخته شده در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: شرایط انجام آزمایش‌ها و نتایج به دست آمده

شماره آزمایش	دما (°C)	زمان (دقیقه)	نسبت اسید به کنسانتره	وزن مخلوط قبل از پخت (g)	وزن مخلوط بعد از پخت (g)	pH محلول حاصل	غلظت مس در محلول (g/L)	درصد لیچینگ مس
۱	۲۱۵	۲۱۰	۲	۹/۲۵	۴/۵۸	۱/۷۴	۴/۲۳	۹۲
۲	۲۳۰	۹۰	۲/۵	۱۰/۵۷	۴/۶۲	۱/۶۸	۴/۱۱	۹۱
۳	۲۰۰	۹۰	۲/۵	۱۰/۱۲	۶/۷۴	۰/۸۸	۲/۶۶	۸۶
۴	۲۳۰	۱۵۰	۲/۵	۱۰/۶۴	۴/۷۵	۱/۷	۴/۲۲	۹۵
۵	۱۷۰	۱۲۰	۲	۹/۱۲	۷/۳۷	۰/۹	۱/۹۸	۸۳
۶	۲۰۰	۱۵۰	۱/۵	۷/۶۲	۴/۹۲	۲/۰۴	۱/۳۱	۹۲
۷	۲۰۰	۹۰	۱/۵	۷/۵۵	۵/۷۲	۰/۸۵	۳/۰۳	۸۲
۸	۲۱۵	۱۲۰	۲	۹/۱۰	۴/۹۳	۱/۳	۳/۶۸	۸۶
۹	۲۳۰	۹۰	۱/۵	۷/۵۷	۴/۲۴	۲/۰۱	۴/۳۸	۸۹
۱۰	۲۱۵	۱۲۰	۳/۵	۱۳/۶۷	۶/۱	۱/۲	۳/۱۲	۹۰
۱۱	۲۰۰	۱۵۰	۲/۵	۱۰/۶۲	۵/۱۱	۱/۴۵	۳/۸۳	۹۳
۱۲	۲۳۰	۱۵۰	۲/۵	۱۰/۶۷	۴/۸۱	۱/۶۲	۴/۱۱	۹۴
۱۳	۲۱۵	۳۰	۲	۹/۱۸	۸	۰/۹	۱/۷۳	۶۶
۱۴	۲۳۰	۱۵۰	۱/۵	۷/۶۸	۴/۲۷	۱/۸۵	۴/۲۲	۸۶
۱۵	۲۶۰	۱۲۰	۲	۹/۱۲	۴/۴۹	۱/۷۴	۴/۱۲	۸۷
۱۶	۲۳۰	۱۵۰	۱/۵	۷/۶۳	۴/۱۴	۱/۹۹	۴/۴۱	۸۶
۱۷	۲۳۰	۹۰	۱/۵	۷/۶۶	۴/۶۱	۱/۷۸	۴/۰۸	۸۹
۱۸	۲۱۵	۱۲۰	۲	۹/۱۱	۴/۵۹	۱/۶۶	۳/۹۶	۸۷
۱۹	۲۳۰	۹۰	۲/۵	۱۰/۶۰	۵/۰۹	۱/۵۹	۳/۹۵	۹۶
۲۰	۲۰۰	۱۵۰	۲/۵	۱۰/۵۸	۴/۹۸	۱/۵۳	۳/۹۲	۹۳
۲۱	۲۰۰	۱۵۰	۱/۵	۷/۶۱	۴/۲۸	۱/۸۳	۴/۵۶	۹۳
۲۲	۲۱۵	۱۲۰	۰/۵	۴/۵۶	۳/۷۱	۲/۳۵	۳/۳۵	۵۸
۲۳	۲۰۰	۹۰	۱/۵	۷/۶۱	۵/۸۱	۱/۲	۳/۱۰	۸۸
۲۴	۲۰۰	۹۰	۲/۵	۱۰/۶۰	۷/۶۸	۰/۸۵	۲/۵۸	۹۴

مدل پیشنهادی درصد استخراج

از روش طراحی مرکب مرکزی، برای طراحی و ارائه یک مدل ریاضی به منظور پیش‌بینی درصد استخراج مس بر حسب پارامترهای دما، زمان و نسبت اسید/کنسانتره و اثر متقابل آن‌ها استفاده شد. از مدل درجه دوم (Quadratic Model) برای تحلیل نتایج استفاده شد که نتایج حاصل از روش تحلیل پراکندگی (ANOVA) درجه اطمینان مدل را تا ۹۹ درصد برآورد می‌کند (با توجه به مقدار P =۰/۰۰۱۷). این نتایج در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها، مدل تجربی درجه دوم به صورت رابطه ۳ برای تعیین مقدار استخراج مس ارائه شد. در این مدل که فقط در محدوده مشخص شده پارامترهای مورد بررسی (دما، زمان و نسبت اسید) قابل استفاده است، متغیرها بر اساس مقادیر کد شده نشان داده شده‌اند.
که در آن A، B و C به ترتیب مشخص کننده دما، زمان و نسبت اسید به کنسانتره می‌باشند. طبق این مدل نسبت اسید به کنسانتره بیشترین اثر را بر استخراج مس داشته است. این واقعیت در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود. در این شکل نمودارهای A، B و C به ترتیب مربوط به دما، زمان و نسبت اسید به کنسانتره می‌باشند. نمودار C شیب بیشتری دارد و این به معنی تاثیر بیشتر این عامل بر میزان استخراج مس است. مطابق این نمودار دما هم کمترین تاثیر را در پاسخ داشته است.
نمودار نتایج واقعی در برابر نتایج پیش‌بینی شده در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نقاط با ضریب هم‌بستگی حدود ۰/۹۳ در مجاورت خط رسم شده (y=x) قرار دارند و مقادیر واقعی با مقادیر پیش بینی شده اختلاف جزئی دارند.

تاثیر دما و زمان

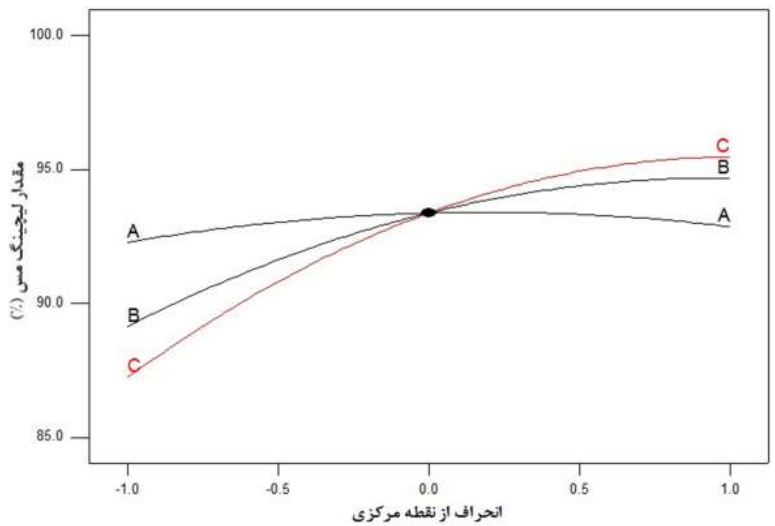
شکل ۴ نمودار تاثیر متقابل دو عامل دمای پخت و مدت زمان پخت را در مقدار ثابت نسبت اسید به کنسانتره برابر با ۲، بر مقدار استخراج مس نشان می‌دهد. مقادیر بالای ۹۰ درصد استخراج مس که با رنگ قرمز مشخص شده است، در مدت زمان‌های بالای ۱۲۰ دقیقه بدست آمده است. این نمودار همچنین نشان می‌دهد که طولانی‌تر شدن زمان پخت در دماهای پایین‌تر، باعث افزایش و در دماهای بالاتر باعث کاهش درصد استخراج مس می‌شود. به عبارت دیگر، افزایش همزمان دما و زمان پخت تاثیر منفی بر واکنش سولفاته شدن سولفیدها و در نتیجه بازده انحلال مس دارد که نشان‌دهنده برهم‌کنش منفی این دو عامل در این شرایط است. به نظر می‌رسد اعمال دماهای بالا به مدت زمان طولانی باعث تبخیر بیشتر اسید و در نتیجه کاهش مقدار اسید به کمتر از مقدار لازم برای ادامه واکنش سولفاته شدن می‌شود.

رابطه (۳)

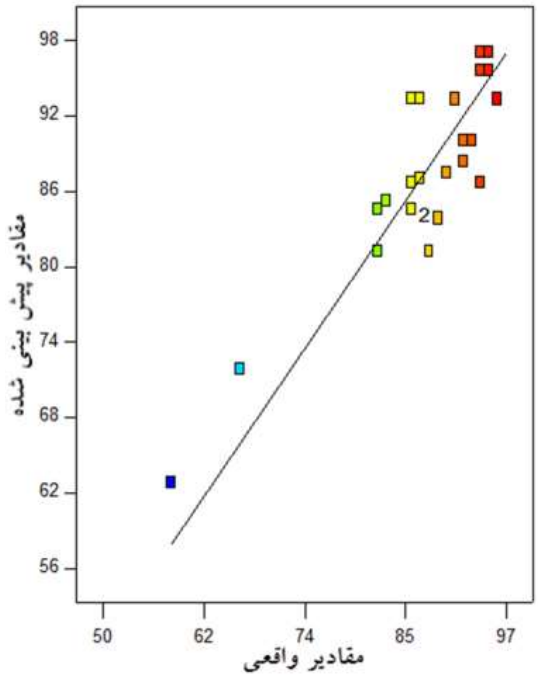
$$Extraction=39/93+29/0A+76/2B+12/4C-2AB+1AC+38/0BC-8/0A^2-47/1B^2-03/2C^2$$

جدول۴: آنالیز واریانس مدل پیشنهادی برای درصد استخراج مس

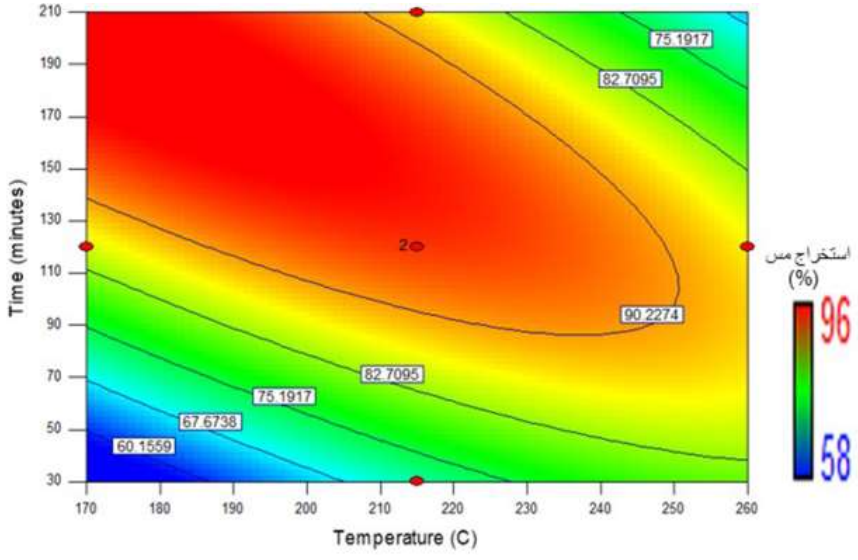
	مجموع مربعات	درجه آزادی	متوسط مجموع مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۴۴۶	۹	۵/۱۲	۵/۹۵	۰/۰۰۱۷
باقی‌مانده	۳۷۸/۱۰	۱۴	۵/۶۰	-	-



شکل۲: نمودار میزان مشارکت هر یک از عوامل در پاسخ.



شکل۳: نمودار مقادیر واقعی در برابر مقادیر پیش‌بینی شده.



شکل۴: نمودار تغییرات مقدار لیچینگ مس با تغییرات دما و زمان پخت در نسبت اسید به کنسانتره برابر ۲.

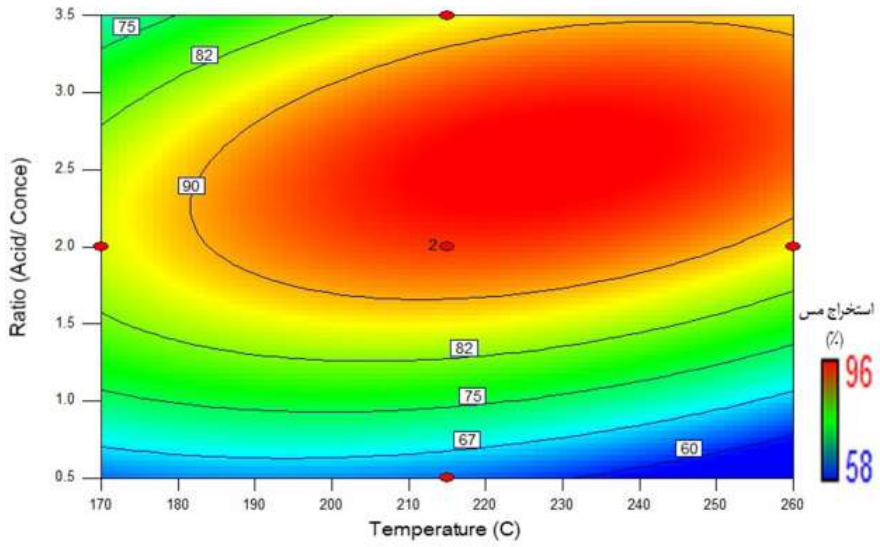
اثر دما و مقدار اسید

مطابق نمودار نمایش داده شده در شکل ۵ ناحیه قرمز رنگ که نشان‌دهنده بیشترین مقدار استخراج مس است، در مقادیر نسبت اسید به کنسانتره بالاتر از ۱/۵ به دست آمده است. در این ناحیه بیش از ۸۵ درصد مس موجود در کنسانتره اولیه وارد محلول لیچ شده است. در مقادیر کم نسبت اسید به کنسانتره (زیر ۱) کاهش شدید مقدار مس لیچ شده ملاحظه می‌شود که با رنگ‌های سبز و آبی مشخص شده است (۷۰-۵۸ درصد). این کاهش در مقدار استخراج مس به این دلیل است که در مقادیر کم اسید سولفوریک، اسید همه کنسانتره را خیس نمی‌کند و اسید کافی برای واکنش با تمام کنسانتره موجود نمی‌باشد. در نتیجه مقداری از کنسانتره به شکل سولفید واکنش نکرده باقی می‌ماند و در مرحله لیچینگ نیز وارد محلول لیچ نشده و به باطله لیچ می‌رود. از روی شکل مشخص است که

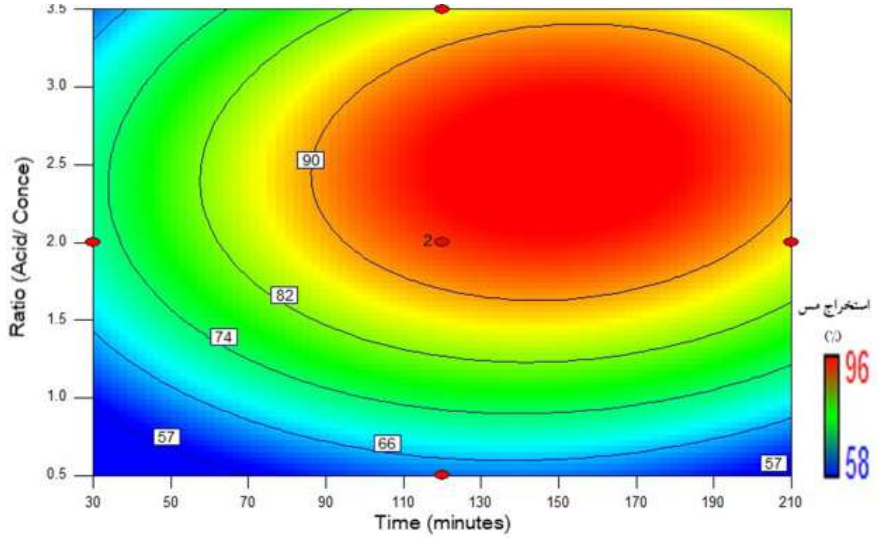
هـر چـه مقـدار اسـید بیشـتر شـده ناحیـه قرمـز رنـگ بـه سـمت دماهـای بالاتـر کشـیده شـده اسـت. دلیـل ایـن امـر ایـن اسـت کـه در مقادیـر بیشـتر اسـید، مخلـوط پختـه شـده دارای مقـداری اسـید واکنـش نکـرده می‌باشـد و در نتیجـه بـا توجـه بـه ثابـت بـودن مقـدار کنسـانتره پختـه شـده در همـه آزمایش‌هـای لیـچ، جـرم کمتـری از مـواد دارای مـس بـه محلـول لیـچ اضافـه شـده اسـت. بنابرایـن مقـدار مـس ورودی بـه محلـول کاهـش پیـدا کـرده اسـت و بـا توجـه بـه اینکـه در محاسـبه درصـد اسـتخراج مـس، مقـدار مـس اولیـه بـا لحـاظ درصـد مـس کنسـانتره اولیـه در نظـر گرفتـه می‌شـود، درصـد اسـتخراج در مقادیـر اسـید بـالا کاهـش می‌یابـد. دمـای بـالا موجـب تبخیـر رطوبـت و خشـک شـدن مخلـوط می‌شـود و افزایـش مقـدار اسـتخراج مـس در دماهـا و مقادیـر بـالای اسـید مشـاهده شـده اسـت.

اثر زمان و مقدار اسید

شـکل ۶ نمـودار دو بعـدی تاثیـر متقابـل دو پارامتـر زمـان و نسـبت اسـید بـه کنسـانتره را بـر روی مقـدار اسـتخراج مـس نشـان می‌دهـد. مقادیـر اسـتخراج مـس بـالای ۹۰ درصـد (ناحیـه‌ی قرمـز رنـگ) در زمان‌هـای بـالای ۹۰ دقیقـه و نسـبت‌های اسـید بـه کنسـانتره بـالای ۱/۵ بدسـت آمـده اسـت. بـه دلیـل آنکـه در زمان‌هـای کـم فرصـت کافـی بـرای واکنـش تمـام اسـید بـا کنسـانتره وجـود نداشـته اسـت، اسـتخراج مـس نیـز در ایـن زمان‌هـا بـه کمتریـن مقـدار رسـیده و در زمان‌هـای زیـر یـک سـاعت و مقادیـر کـم اسـید (کمتـر از ۱/۵) اسـتخراج مـس بـه کمتریـن مقـدار خـود و در حـدود ۶۵- ۵۰ درصـد رسـیده اسـت.



شکل۵: نمودار تغییرات درصد استخراج مس با دما و نسبت اسید/کنسانتره در پخت به مدت ۱۲۰ دقیقه.



شکل۶: نمودار تغییرات درصد لیچینگ مس با تغییر زمان و نسبت اسید/کنسانتره در دمای پخت ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد.

پیش‌بینی شرایط بهینه

شرایط رسیدن به بیشترین مقدار استخراج مس، طبق پیش‌بینی نرم‌افزار در جدول ۵ مشخص شده است. در اینجا هدف حصول بیشترین مقدار استخراج مس بوده است و هیچ محدودیتی برای عوامل موثر بر استخراج مس لحاظ نشده است. در جدول ۵ تنها سه مورد با بیشترین مقدار مطلوبیت آورده شده است. به منظور صحت‌سنجی این پیش‌بینی، آزمایش پخت اسیدی در شرایط ردیف اول جدول ۵ انجام شد و محصول پخته‌شده تحت شرایط مندرج در بخش ۲-۴ در آب لیچ شد. غلظت عناصر در محلول لیچ حاصل بر اساس آنالیز ICP در جدول ۶ گزارش شده است. درصد استخراج مس نیز ۹۷ درصد به دست آمد که با پیش‌بینی مدل کاملا مطابقت دارد.
جدول ۶ همچنین نشان می‌دهد که مهمترین ناخالصی محلول حاصل از لیچینگ کنسانتره پخته شده، آهن است که به دلیل حضور آن در ساختار کالکوپیریت و تشکیل سولفات آهن همراه با سولفات مس در حین عملیات پخت اسیدی، وارد محلول لیچ می‌شود.
در استخراج مس به روش پخت اسید سولفوریکی شرایط بهینه اقتصادی شرایطی است که با کمترین مقدار صرف هزینه، بیشترین میزان استخراج مس حاصل شود. به همین منظور شرایطی که در آن با کمترین دمای ممکن و در کمترین زمان پخت و با مصرف کمترین مقدار اسید، بیشترین درصد استخراج مس به دست آید، به عنوان شرایط بهینه اقتصادی در نظر گرفته شد. مطابق پیش‌بینی مدل این شرایط با پخت در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت حدود ۱۳۵ دقیقه با نسبت اسید به کنسانتره ۱/۷ حاصل می‌شود و درصد استخراج مس حداکثر به حدود ۸۷ درصد می‌رسد.

جدول۵: شرایط لازم برای بیشترین مقدار استخراج مس

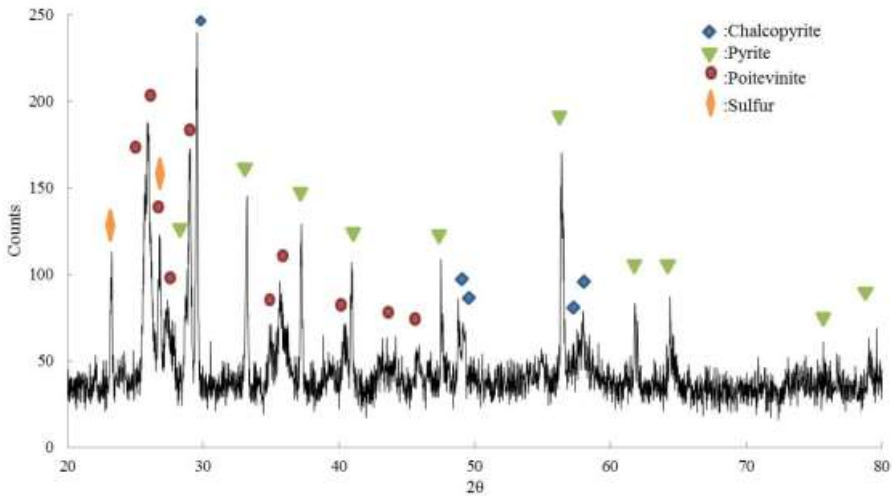
درصد استخراج مس پیش‌بینی شده	نسبت اسید/کنسانتره	زمان (دقیقه)	دما (°C)
۹۶/۷۸	۲/۱۲	۱۷۷/۲۵	۲۰۵/۲۹
۹۷/۳۱	۲/۶۹	۱۳۰/۴۲	۲۲۸/۷۸
۹۷/۷۳	۲/۷۵	۱۶۵/۸۱	۲۱۰/۲۴

جدول۶: آنالیز ICP محلول حاصل از لیچینگ کنسانتره کالکوپیریت پخته شده در شرایط بهینه

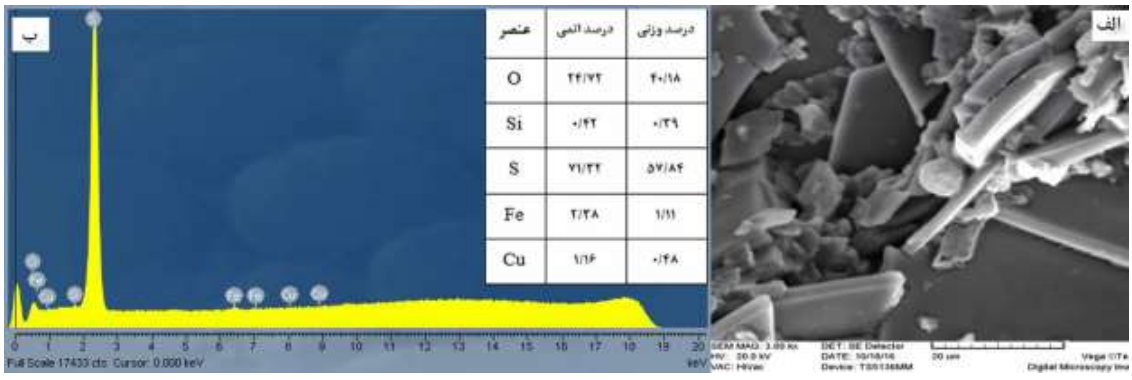
عنصر	غلظت در محلول (mg/L)	عنصر	غلظت در محلول (mg/L)	عنصر	غلظت در محلول (mg/L)
Ag	۰/۱	K	۹/۶	Sc	<۰/۰۵
Al	۲۱/۷	La	۰/۳	Si	۵/۲
As	۲۳/۱	Li	<۰/۰۵	Sn	۰/۲
Ba	۰/۱	Mg	۵/۹	Sr	۰/۵
Be	<۰/۰۵	Mn	۰/۹	Th	۰/۷
Bi	۰/۴	Mo	۰/۷	Ti	۱/۶
Ca	۳۰/۴	Na	۹/۷	U	۱/۳
Cd	۰/۳	Ni	۱/۵	V	۰/۱
Ce	۰/۲	P	۱۳/۶	W	۰/۴
Co	۰/۴	Pb	۵/۹	Y	<۰/۰۵
Cr	۰/۴	Rb	<۰/۰۵	Zn	۲۵/۲
Cu	۳۱۳۰	S	۵۱۵۰		
Fe	۲۱۱۶	Sb	۴/۷		

مشخصه‌یابی محصول پخت و باطله لیچینگ

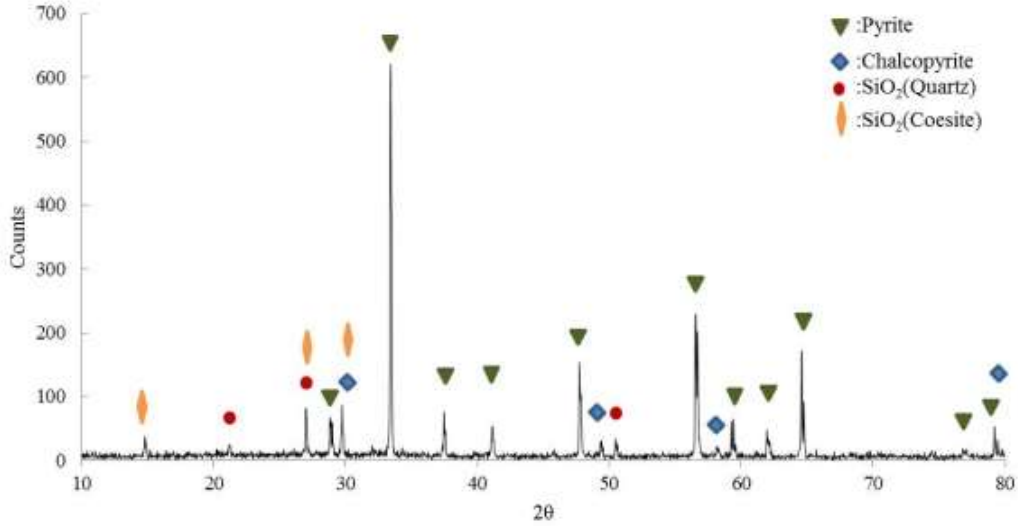
شکل ۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پخته شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد و با نسبت اسید/کنسانتره برابر ۲ را نشان می‌دهد.
چنانکه ملاحظه می‌شود پیریت یکی از ترکیبات عمده موجود در نمونه پخته شده می‌باشد و انتظار می‌رود بخش قابل توجهی از آهن به شکل پیریت در نمونه باقی‌مانده باشد. همچنین مقداری فاز پویتونیت (Poitevinite) با فرمول شیمیایی $(Cu,Fe)SO_4.H_2O$ در اثر پخت تشکیل شده که در مرحله بعدی (لیچینگ) به سادگی در آب حل خواهد شد. وجود کالکوپیریت واکنش نکرده در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه، با توجه به مقدار استخراج پایین مس (۶۶ درصد) چندان دور از انتظار نیست. نکته حائز اهمیت در این نمودار، شناسایی مقداری گوگرد عنصری است که این فرآیند را از نظر زیست-محیطی در شرایط مناسبی قرار می‌دهد.
به منظور مشاهده مورفولوژی و شناسایی عناصر موجود در محصولات پخت، تصویر SEM و آنالیز EDS نمونه شماره ۲۴ که درصد استخراج بالایی (۹۴ درصد) داشته است در شکل ۸ آورده شده است. تیغه‌های پیریت و کره گوگرد عنصری در شکل مشخص‌اند.
طبق الگوی پراش اشعه ایکس باطله حاصل از عملیات لیچینگ نمونه شماره ۱ با مقدار استخراج مس ۹۲ درصد (شکل ۹) در این باطله عمدتا پیریت و مقدار کمی سیلیس و کالکوپیریت شناسایی شد. اما در باطله نمونه شماره ۱۳ با ۶۶ درصد لیچینگ مس (شکل ۱۰) با وجود غالب بودن فاز پیریت، با توجه به افزایش شدت پیک‌های مربوط به کالکوپیریت مقدار آن نسبت به باطله نمونه ۱ افزایش یافته است که همین امر منجر به کم شدن درصد استخراج مس شده است.



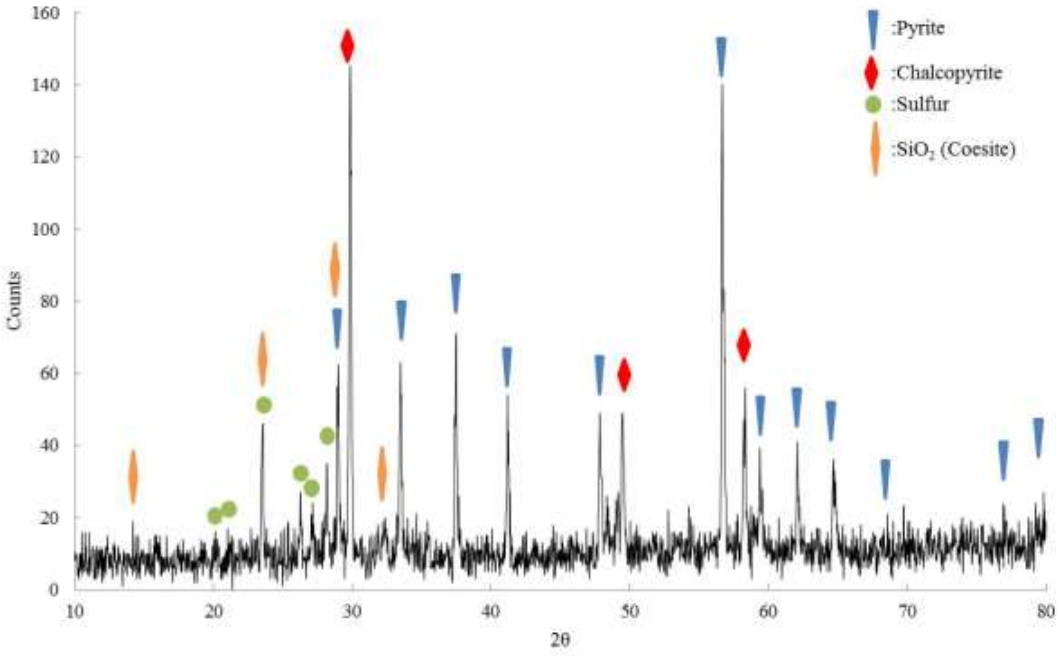
شکل۷: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پخته شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد با نسبت اسید/کنسانتره ۲ با استخراج مس ۶۶ درصد.



شکل۸: الف) تصویر SEM و ب) آنالیز EDS نمونه پخته شده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت اسید/کنسانتره ۲/۵ با استخراج مس ۹۴ درصد.



شکل۹: الگوی پراش اشعه ایکس باطله لیچینگ نمونه شماره ۱ پخته شده در ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۱۰ دقیقه با نسبت اسید/کنسانتره ۲ با استخراج مس ۹۲ درصد.



شکل۱۰: الگوی پراش اشعه ایکس باطله حاصل از لیچینگ نمونه شماره ۱۳ پخته شده در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه با نسبت اسید/کنسانتره ۲ با استخراج مس ۶۶ درصد.

جدول۷: مقایسه مقادیر استخراج مس و آهن در تعدادی از نمونه‌ها

شماره نمونه	غلظت مس (g/L)	غلظت آهن (g/L)	استخراج مس (٪)	استخراج آهن (٪)
۷	۳/۰۳	۲	۸۲	۴۷
۸	۳/۶۸	۲/۳۵	۸۶	۴۷
۵	۱/۹۸	۱/۸	۸۳	۵۶
۱۵	۴/۱۲	۴/۱۲	۸۷	۷۵
۱۹	۳/۹۵	۴/۶۲	۹۶	۹۶
۱۳	۱/۷۳	۱/۶۲	۶۶	۵۳
۱۰	۳/۱۲	۳/۲۵	۹۰	۸۰
۱	۴/۲۳	۴/۷۵	۹۲	۸۸

بررسی میزان آهن ورودی به محلول لیچ

همان طور که اشاره شد، در روش پخت اسید سولفوریکی، بخش عمده‌ی مس و مقادیری از آهن موجود در کنسانتره سولفیدی اولیه به سولفات تبدیل شده و لذا وارد محلول لیچ می‌شوند. ورود مقدار زیاد آهن به محلول لیچ یکی از محدودیت‌های این روش است. به منظور بررسی میزان ورود آهن به محلول لیچ، غلظت آهن در تعدادی از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. در جدول ۷ مقادیر غلظت و درصد استخراج آهن و مس برای ۸ نمونه آورده شده است.

مشاهده می‌شود که آهن نیز از نظر انحلال تقریبا رفتار مشابهی با مس دارد و در هر موردی که انحلال مس بیشتر بوده، آهن بیشتری نیز وارد محلول شده است. مقایسه دو نمونه ۸ و ۱ که در آنها تمامی شرایط پخت به جز زمان پخت یکسان است، نشان می‌دهد که زمان‌های طولانی‌تر پخت موجب سولفاته شدن و انحلال بیشتر آهن می‌شود در حالی که این دو نمونه از لحاظ استخراج مس شرایط تقریبا یکسانی دارند. برای حذف آهن از محلول حاصل از لیچینگ از روش‌های ترسیب و استخراج حلالی می‌توان استفاده کرد که با توجه به کم بودن غلظت مس برای استفاده به عنوان الکترولیت، انجام عملیات استخراج حلالی ضروری است.

نتیجه‌گیری

تاثیر عملیات پخت اسید سولفوریکی در شرایط مختلف از نظر دما، زمان و نسبت اسید/کنسانتره بر رفتار انحلال کنسانتره کالکوپیریتی سونگون با طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی نشان داد که:

۱- در روش پخت اسید سولفوریکی، استخراج مس در دماهای بالای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است و در دمایی در حدود ۲۳۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، تقریبا تمام مس موجود در ماده معدنی قابل استخراج است.

۲- مقدار قابل ملاحظه‌ای از گوگرد موجود در ماده معدنی به شکل گوگرد عنصری، در کنسانتره پخته شده و باطله لیچ مشاهده شد که این به معنی کاهش آلایندگی با گاز SO_2 می‌باشد.

۳- در اکثر آزمایش‌ها، استخراج بالای ۸۰ درصد مس به دست آمد که در مقایسه با سایر روش‌های هیدرومتالورژیکی بسیار مطلوب است.

۴- مقداری از آهن موجود در کنسانتره در حین پخت سولفاته شده و در مرحله لیچینگ وارد محلول می‌شود که مطلوب نیست. به نظر می‌رسد سینتیک استخراج آهن در این روش آهسته‌تر از مس است و در زمان‌های بالاتر به دلیل سولفاته شدن پیریت، ورود آهن به محلول لیچ بیشتر می‌شود.

۵- در شرایط پخت در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه و با نسبت اسید به کنسانتره برابر ۲، ۸۶ درصد مس و ۴۷ درصد آهن وارد محلول می‌شود که هم از نظر استخراج مس و هم از نظر استخراج آهن شرایط مطلوب‌تری دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه صنعتی سهند استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی نمایند.

References

۱. رضوی‌زاده ح، وقار ر. متالورژی مس. چاپ سوم. تهران: انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران؛ ۱۳۸۲.
2. Schlesinger ME, King MJ, Sole KC, Davenport WG. Extractive metallurgy of copper. 5th ed. Elsevier; 2011.
3. Burkin AR. Chemical hydrometallurgy: theory and principles. London: Imperial Collage Press (ICP); 2001.
4. Terry BS, Riveros G. Lime concentrate process for roasting of copper bearing sulfides-Part 1: Analysis of optimum roasting conditions. Trans. Inst. of Min. Metal. 1994;103:C193-C200.
5. Bartlett RW, Haung HH. The lime-concentrate pellet roast process for treating copper sulfides concentrate. JOM. 1993;25:28-34.
6. Klauber C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. Int. J. Miner. Process. 2008;86:1-17.
7. Zhao Y, Hou Y, Cui Y, Liang H, Li L. Recovery of copper from copper sulfide concentrate by sulfation roasting. International Journal of Nonferrous Metallurgy. 2015;4:9-13.
8. Sönmez İ, Şahbudak K, Kartal L, Alkan B. Optimization of sulfuric acid leaching of roasted chalcopyrite concentrate with Box–Wilson experimental design. SN Appl. Sci. 2020;2:1557.
9. Sargsyan LY, Hovhannisyan AM. Activated sulfating roasting of the chalcopyrite concentrate for sulfuric-acid leaching. Russ. J. Non-ferr. Met. 2010;51:386-388.
10. Tumen-Ulzii N, Garnaad A, Silam A, Tumendelger A, Gunchin B, Shirchinnamjil N, et al. Copper recovery from chalcopyrite concentrate by oxidative roasting and acid leaching. Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour. 2022 Apr;25(1):56-62.
11. Bahar N. Copper recovery from roasted chalcopyrite concentrate by using hydrochloric acid or water leaching method. Int. J. Pure Appl. Sci. 2015;1(1):1-8.
12. Morgan H. Process for Treating Ores. US1895811, (Patent 1933).
13. Prater JD, Queneau PB, Hudson TJ. The sulfation of copper-iron sulfides with concentrated sulfuric acid. JOM. 1970;22(12):23-27.
14. Fuchs W. Process of leaching sulfide containing materials with hot, strong sulfuric acid. US3726667, (Patent 1973).
15. Safarzadeh MS, Moats MS, Miller JD. Acid bake-leach process for the treatment of enargite concentrates. Hydrometallurgy. 2012;119:30-39.
16. Safarzadeh MS, Miller JD, Petersen EU. Effects of sulfuric acid dosage on the baking of an enargite concentrate. Mining Metall. Explor. November 2014;31(4):193-199.
17. Safarzadeh MS, Miller JD. Acid bake–leach process for the treatment of arsenopyrite, tennantite and tetrahedrite. Int. J. Miner. Process. 2013;124:128-131.
18. Mwamba P, Masinja JH, Manchisi J, Kabondo L. Sulphuric Acid Bake-Leach Process for the Treatment of Mixed Copper-Cobalt Oxide Ores. J. Miner. Mater. Charact. Eng. 2022;10:174-184.
19. Kim B, Park C, Cho K, Kim J, Choi N, Lee S. Sulfuric Acid Baking-Water Leaching for Gold Enrichment and Arsenic Removal from Gold Concentrate. Minerals. 2021;11(12):1332.
20. Ko CS, Togtokhmaa B, Park C-Y. Application of Sulfate Solvent in Acid Bake-Water Leaching System for Valuable Metal Leaching from Sulfide Mineral. J. Miner. Soc. Korea. 2018;31(2):67-73.
21. Silva LM, Nascimento M, Oliveira EM, Queiroz AV, Fernandes MT, Castro JA. Evaluation of the Acid Baking Technique to Decrease the Phosphorus Content of the Iron Ore. Mater. Res. 2019;22(4):e20190249.
22. Demol J, Ho E, Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C. Hydrometallurgy. August 2018;179:254-267.
23. Kim HI, Park KH, Mishra D. Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni–Mo/Al2O3 hydro-processing catalyst. Hydrometallurgy. August 2009;98(1-2):192-195.
24. Prasad S, Pandey BD. Alternative processes for treatment of chalcopyrite - a review. Miner. Eng. 1998;11(8):763-781.
۲۵. باغبان صالحی م، وفایی سفتی م، موسوی مقدم، ع، دادوند کوهی ا. استفاده از روش طراحی مکعب ترکیب مرکزی به منظور بهینه‌سازی زمان‌بندش ژل‌های پلیمری در انسداد آب تولیدی از چاه‌های نفتی. اولین همایش ملی توسعه تکنولوژی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی؛ ۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۰؛ اهواز، ایران.