

تعیین شرایط بهینه لیچینگ احیایی سنگ معدن کبالت تیدر با روش تاگوچی

محمد مهدی دیبند خسروی* و محمود عبدالمهی**

بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۸۲/۷/۲۹ - دریافت نسخه نهایی: ۸۳/۱۰/۱۶)

چکیده - برای انحلال فلزات موجود (کبالت، آهن، منگنز) در سنگ معدن کبالت تیدراقلید فارس به ویژه کبالت از روش لیچینگ احیایی استفاده شد. در این مقاله انحلال نمونه حاوی کبالت در حضور فنل با اسید سولفوریک انجام و تأثیر عوامل مختلف بر لیچینگ تعیین شد. عوامل مورد بررسی شامل دما، غلظت اسید، زمان انحلال، میزان فنل، نسبت مایع به جامد و تأثیر متقابل بعضی از عوامل مذکور بود که در این تحقیق مشخص شد دما بیش از سایر عوامل بر نسبت SN تأثیر گذاشته که تحلیل واریانس، میزان تأثیر آن را برابر ۷۹/۹۸ درصد محاسبه کرد. زمان با سهم ۷/۶۸ درصد و غلظت اسید با ۴/۱۷ درصد از دیگر عواملی بود که بر نسبت SN اثر گذاشت. علی رغم اینکه تأثیر مقدار فنل ناچیز بود ولی آزمایش لیچینگ در غیاب فنل منجر به کاهش بازیابی کبالت شد که نشان داد فنل بر بازیابی کبالت تأثیر مثبت دارد ولی علت کم اثر بودن آن در این تحقیق را می توان میزان سطوح انتخاب شده بیان کرد. این مطلب در مورد تأثیر نسبت مایع به جامد و غلظت اسید نیز صادق بود. در هر حال سه عامل دما، زمان و غلظت اسید به عنوان عاملهای برتر انتخاب شدند که سطوح بالایی این عوامل به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شدند. ولی با توجه به ناچیز بودن اثر دو عامل دیگر سطوح پایین آنها به عنوان سطوح برگزیده انتخاب شد.

واژگان کلیدی: لیچینگ احیایی - روش تاگوچی - کبالت - فنل - معدن تیدر فارس - اسید سولفوریک

Optimization of Reductive Leaching of Tidar Cobalt Ore Using Taguchi Method

M. M. Diband Khosravi and M. Abdollahiy
Faculty of Engineering, Tarbiat Modarres University

Abstract: Reductive leaching was used to dissolve metals, especially cobalt, present in Fars Tidar mine. In this paper, cobalt ore was leached with sulphuric acid in the presence of phenol to determine the effects of various factors on leaching. These factors included temperature, acid concentration, time, phenol content, pulp density, and interaction between some of the parameters. The results indicated that temperature was more effective on SN ratio (Signal to Noise ratio) which was found to be about 80%. The effect of time and acid concentration on SN ratio were also determined at about 8% and 4%, respectively. Although the effect of phenol content on cobalt leaching was too low but dissolution of cobalt decreased in the absence of phenol. Therefore, it was concluded that phenol was one of the factors in effective the leaching process. Anyway, three parameters

* - کارشناسی ارشد ** - دانشیار

including temperature, acid concentration, and time were selected as more effective parameters. Consequently optimum conditions can be obtained with high levels content of temperature, acid concentration, and time with low levels of phenol and pulp density.

Keywords: Reductive leaching, Cobalt, Sulphuric acid, Optimization, Taguchi method, Tidar mine, SN ratio, Phenol

۱- مقدمه

کانسار کبالت تیدر در شمال غرب شهرستان اقلید فارس قرار دارد. این کانسار از نوع ذخایر کوچک و در گروه ذخایر دارای عیار متوسط به بالا طبقه بندی می شود. کانی عمده کبالت در این کانسار هتروژنیت، با فرمول CoO , Co_2O_3 , H_2O است [۱]. نظر به اینکه کانه مورد بررسی از نوع لاتریتی است، لذا روش لیچینگ احیایی مورد بررسی قرار می گیرد [۲].

لیچینگ احیایی بطور گسترده ای برای بازیابی فلزات با ارزش از ندولهای منگنز مورد مطالعه قرار گرفته است. در اصل ندولهای منگنز فرومگنز اکسید شده است که حاوی اکسیدهای مس، نیکل و کبالت است [۳]. این اکسیدها در شبکه آهن و منگنز قرار دارند [۴]. بنابراین شکستن شبکه به وسیله احیای پیرومتالورژیکی یا انحلال احیایی هیدرومتالورژیکی مرحله مهمی برای بازیابی فلزات با ارزش است. بسیاری از روشهای استحصال فلزات با ارزش از ندولها بر فرایندهای هیدرومتالورژیکی استوار است زیرا فرایندهای هیدرومتالورژیکی نسبتاً ساده و انرژی مصرفی برای استحصال نیز پایین است [۵].

بازیابی فلزات با ارزش توسط فرایند لیچینگ اسیدی معمولاً بسیار بالا (بیش از ۹۰٪) است ولی این فرایند چندان انتخابی نیست [۶].

روی، مس و نیکل می توانند به آسانی توسط اسید رقیق ($\sim 1/10 \text{ M}$) حل شوند. اما کبالت و منگنز با این روش قابل انحلال نیستند زیرا در وضعیت اکسیدی قوی قرار دارند [۴]. لذا این دو فلز باید در شرایط احیا حل شوند. فرایند لیچینگ می تواند با استفاده از یک ماده احیاءکننده، در آب، اسید سولفوریک رقیق، اسید کلریدریک رقیق و یا محلولهای آمونیاکی انجام شود. مواد احیا کننده ای که معمولاً به کار

می برند عبارت اند از: سولفیدها، اسید سولفور، سولفیت، کربن، بعضی از الکلها و ... کلیه این معرفها موجب تولید Fe^{2+} در محلول می شوند. Fe^{2+} تولید شده، MnO_2 و Co_2O_3 را به حالت دو ظرفیتی آنها احیا می کند که حلالیت بیشتری دارند؛ بنابراین فرایند لیچینگ را تسریع می کنند [۴].

در یک فرایند لیچینگ احیایی بر روی ندولهای منگنز که از اسید سولفوریک رقیق و فنل استفاده شده است در دمای محیط و نسبت فنل به ندول ۰.۳، بیش از ۹۰ درصد از فلزات با ارزش پس از ۲۰ دقیقه استخراج شده است [۷]. بیش از ۹۰٪ از Ni , Cu , Co , Zn پس از ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد توسط احیا کننده $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ به میزان ۶۰ گرم در لیتر استخراج می شود [۸].

نظر به اینکه کانه مورد بررسی از نوع لاتریتی است و با توجه به مطالعات انجام شده که در انحلال این گونه کانیها از روش لیچینگ احیایی استفاده می شود. لذا در این تحقیق تعیین شرایط بهینه لیچینگ احیایی سنگ معدن کبالت تیدر اقلید فارس شامل تاثیر عوامل غلظت اسید، دما، زمان انحلال، نسبت مایع به جامد و تاثیر میزان فنل بر انحلال کبالت با روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- تهیه نمونه و روش آزمایش

در ابتدا نمونه توسط سنگ شکن فکی و غلتکی خرد شد تا به ابعاد زیر ۱۰ مش برسد. نمونه حاصل از قسمت سنگ شکنی، در آسیای میله ای تر در مدار بسته آسیا شد تا نمونه ای با دانه بندی زیر ۳۰۰ میکرون حاصل شود. نمونه آسیا شده به مدت ۱۰ دقیقه توسط استوب سیکلونی با قطر سرریز ۱۴/۳ و قطر ته ریز ۴/۷ میلی مترو در فشار ۲۰ psi نرمه زدایی شد.

سرریز استوب سیکلون، با ابعاد کوچکتر از ۱۵ میکرون، جدا شده و ته‌ریز آن توسط جدا کننده مغناطیسی تر شدت بالا با جریان ۲۹ آمپر و ولتاژ ۱۸۰ ولت فراوری گردید. پس از سه بار شستشو بخش غیر مغناطیسی با ۰/۰۳ درصد کبالت به عنوان باطله از مدار خارج شد. محصول مغناطیسی با ۰/۱۸ درصد کبالت در آسیای گلوله‌ای تر در مسیر بسته آسیا شد تا به دانه‌بندی زیر ۷۴ میکرون برسد. سپس محصول خرد شده با سرریز استوب سیکلون مخلوط شد و به عنوان خوراک قسمت لیچینگ مورد استفاده قرار گرفت که حاوی ۱۳/۱ درصد کبالت، ۱۹/۲۳ درصد آهن و ۸/۰ درصد منگنز به عنوان فلزات با ارزش و حدود ۴۵ درصد سیلیس، ۵ درصد آلومینیم و مقدار ناچیزی نیکل است. با توجه به پیشینه تحقیق، فنل به عنوان احیا کننده انتخاب شد و پنج عامل به عنوان عوامل اصلی مؤثر بر بازیابی در نظر گرفته شد. این عوامل عبارت اند از:

غلظت فنل، غلظت اسید سولفوریک، دما، زمان لیچینگ و نسبت مایع به جامد.

کلیه آزمایشها با ۲۰ گرم نمونه و در زیر هود انجام گرفت. برای انجام آزمایش ۲۰ گرم نمونه با مقدار لازم اسید سولفوریک در بشر ریخته شد و روی هات پلیتی که همزن مغناطیسی دارد قرار گرفت. پس از آنکه پالپ کاملاً مخلوط شد و فنل به آن اضافه و در یک مدت مشخص به هم زده شد و بلافاصله فیلتر شد. سپس جامد باقیمانده روی فیلتر شسته و خشک شد. محلول لیچ به دست آمده با روش جذب اتمی برای کبالت عیار سنجی می شود (ppm) و در نتیجه وزن کبالت موجود در محلول به دست می آید سپس از تقسیم وزن کبالت موجود در محلول بر وزن اولیه کبالت موجود در نمونه جامد قبل از انحلال (۱۰۰/۲۰×۱۳/۱) میزان بازیابی کبالت به دست می آید. برای کنترل نتایج، میزان عناصر در باطله بعضی آزمایشها هم اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

عوامل مؤثر بر بازیابی کبالت در فرایند لیچینگ احیایی که به روش تاگوچی در دو سطح تعیین شده، شامل دما، غلظت اسید،

زمان، نسبت مایع به جامد و مقدار فنل است. آزمایشهای مرحله غربال کردن نشان می دهد که تمامی عوامل اصلی در سطح اعتماد ۹۵٪ بر بازیابی کبالت مؤثر است. تأثیر چهار اثر متقابل دما و زمان، غلظت اسید و دما، نسبت مایع به جامد و دما و غلظت اسید و زمان نیز در همین سطح اعتماد معنی دار تشخیص داده شد [۹].

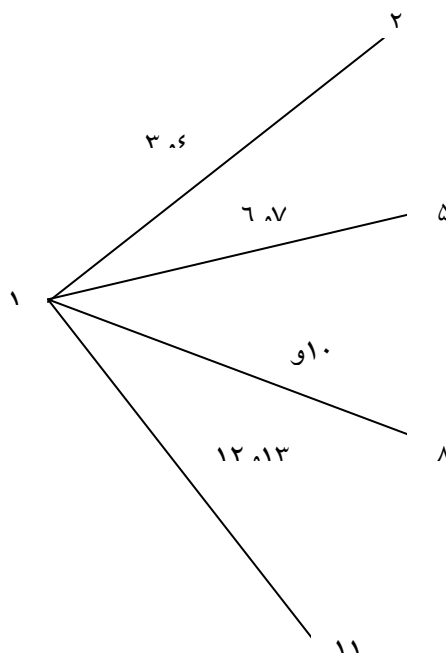
به منظور بهینه‌سازی شرایط، آزمایشهایی در سه سطح طراحی شد. مطالعات زانگ و همکارانش [۷] برای انتخاب سطوح آرایه مد نظر قرار گرفته است. در این آزمایشها سطوح بهینه آزمایش دو سطحی به عنوان سطح بالای عوامل در مرحله بهینه سازی (سه سطحی) انتخاب شد (به استثنای عامل زمان). سطح بهینه عامل زمان در مرحله غربال کردن به عنوان سطح میانی این مرحله برگزیده شد (۶۰ دقیقه) تا در صورت امکان اثر سایر عوامل کاهش یابد و بتوان از سطوح پایینتر آنها استفاده کرد. استفاده از سطوح پایین این عوامل از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. سطوح انتخابی برای عوامل اصلی مؤثر بر بازیابی کبالت در جدول (۱) آمده است.

به دلیل موجود نبودن آرایه مناسب برای پوشش دادن چهار اثر متقابل مؤثر بر بازیابی و اندک بودن تأثیر اثر متقابل زمان و غلظت اسید بر بازیابی [۹]، این عامل حذف شد. لذا با توجه به تعداد عوامل مؤثر بر بازیابی (۵ عامل اصلی و ۳ اثر متقابل) و تعداد سطحهای این عوامل، آرایه مناسب برای مرحله بهینه سازی آرایه L_{27} تشخیص داده شد. با مراجعه به نمودار خطی این آرایه که در شکل (۱) آمده است، محل قرار گرفتن عوامل در ستونهای آرایه مذکور مشخص شد. جدول (۲) آرایه انتخابی و محل ظاهر شدن اثر هر یک از عوامل را نشان می دهد.

با توجه به آرایه طرح ریزی شده، آزمایشهای لازم انجام گرفت و یک بار نیز تکرار شد. محلولهای حاصل از آزمایشها برای عناصر آهن، کبالت و منگنز عیار سنجی شد. جدول (۳) نتایج مربوط به بازیابی این عناصر را نشان می دهد. داده‌های حاصل

جدول ۱- سطوح انتخابی برای عوامل اصلی مؤثر بر بازیابی کبالت در مرحله بهینه سازی

عامل اصلی	واحد	علامت اختصاری	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم
میزان فنل	گرم بر گرم نمونه	Ph	۰/۲۰	۰/۲۵	۰/۳۰
غلظت اسید	%	A	۲۰	۲۵	۳۰
نسبت مایع به جامد	میلی لیتر بر گرم	S	۶	۷	۸
دما	درجه سانتیگراد	Te	۴۵	۶۰	۷۵
زمان	دقیقه	t	۳۰	۶۰	۹۰



شکل ۱- نمودار خطی آرایه L₂₇

است و تأثیر عوامل اصلی را بر بازیابی نشان می‌دهد. در تمام این شکلهای منحنی بازیابی آهن در پایینترین سطح قرار دارد و بر روی آن منحنیهای کبالت و منگنز به ترتیب قرار گرفته است که نشان می‌دهد بازیابی منگنز بیش از سایر عناصر و بازیابی آهن کمتر از آنهاست.

از شکل (۲) پیداست که با افزایش دما انحلال سه عنصر منگنز، کبالت و آهن افزایش می‌یابد. تاثیر تغییرات غلظت اسید بر انحلال فلزات مورد بحث اندک است شکل (۳). همچنین

از آزمایشها توسط نرم‌افزار Qualitek-4 تحلیل شد. نرم‌افزار Qualitek-4 قادر است طراحی آزمایش به روش تاگوچی را انجام دهد و داده‌های حاصل از آزمایش را تحلیل کند [۱۰ و ۱۱].

جداول (۴) تا (۶) متوسط بازیابی محاسبه شده، توسط این نرم‌افزار، برای سطوح مختلف عوامل مؤثر بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز را نشان می‌دهد. داده‌های جداول (۴) تا (۶) در شکلهای (۲) تا (۶) رسم شده

جدول ۲- آرایه L_{27} طراحی شده برای تعیین مقادیر بهینه

	Te	A	A×Te	t	t×Te	S	S×Te	Ph	۱۲	۱۳			
۱	۴۵	۲۰	۱	۱	۳۰	۱	۱	۶	۱	۴	۰	۰	
۲	۴۵	۲۰	۱	۱	۶۰	۲	۲	۷	۲	۵	۰	۰	
۳	۴۵	۲۰	۱	۱	۹۰	۳	۳	۸	۳	۶	۰	۰	
۴	۴۵	۲۵	۲	۲	۳۰	۱	۱	۷	۲	۶	۰	۰	
۵	۴۵	۲۵	۲	۲	۶۰	۲	۲	۸	۳	۴	۰	۰	
۶	۴۵	۲۵	۲	۲	۹۰	۳	۳	۶	۱	۵	۰	۰	
۷	۴۵	۳۰	۳	۳	۳۰	۱	۱	۸	۳	۵	۰	۰	
۸	۴۵	۳۰	۳	۳	۶۰	۲	۲	۶	۱	۶	۰	۰	
۹	۴۵	۳۰	۳	۳	۹۰	۳	۳	۷	۲	۴	۰	۰	
۱۰	۶۰	۲۰	۲	۳	۳۰	۲	۳	۶	۲	۴	۰	۰	
۱۱	۶۰	۲۰	۲	۳	۶۰	۳	۱	۷	۳	۵	۰	۰	
۱۲	۶۰	۲۰	۲	۳	۹۰	۱	۲	۸	۱	۶	۰	۰	
۱۳	۶۰	۲۵	۳	۱	۳۰	۲	۳	۷	۳	۱	۶	۰	۰
۱۴	۶۰	۲۵	۳	۱	۶۰	۳	۱	۸	۱	۴	۰	۰	
۱۵	۶۰	۲۵	۳	۱	۹۰	۱	۲	۶	۲	۵	۰	۰	
۱۶	۶۰	۳۰	۱	۲	۳۰	۲	۳	۸	۱	۵	۰	۰	
۱۷	۶۰	۳۰	۱	۲	۶۰	۳	۱	۶	۲	۶	۰	۰	
۱۸	۶۰	۳۰	۱	۲	۹۰	۱	۲	۷	۳	۱	۴	۰	۰
۱۹	۷۵	۲۰	۳	۲	۳۰	۳	۲	۶	۳	۲	۴	۰	۰
۲۰	۷۵	۲۰	۳	۲	۶۰	۱	۳	۷	۱	۵	۰	۰	
۲۱	۷۵	۲۰	۳	۲	۹۰	۲	۱	۸	۲	۶	۰	۰	
۲۲	۷۵	۲۵	۱	۳	۳۰	۳	۲	۷	۱	۶	۰	۰	
۲۳	۷۵	۲۵	۱	۳	۶۰	۱	۳	۸	۲	۴	۰	۰	
۲۴	۷۵	۲۵	۱	۳	۹۰	۲	۱	۶	۳	۵	۰	۰	
۲۵	۷۵	۳۰	۲	۱	۳۰	۳	۲	۸	۲	۵	۰	۰	
۲۶	۷۵	۳۰	۲	۱	۶۰	۱	۳	۶	۳	۶	۰	۰	
۲۷	۷۵	۳۰	۲	۱	۹۰	۲	۱	۷	۱	۴	۰	۰	

جدول ۳- درصد بازیابی کبالت، آهن و منگنز

شماره آزمایش	Co در آزمایش		Mn(%)
	اول (%)	دوم (%)	
۱	۴۴/۷۲	۴۵/۹۲	۵۳/۱۲
۲	۴۸/۱۵	۴۷/۵۹	۶۲/۵۰
۳	۴۷/۸۹	۴۹/۳۵	۶۰/۹۴
۴	۴۸/۶۱	۴۷/۷۷	۵۶/۲۵
۵	۴۸/۹۵	۵۰/۹۲	۶۰/۹۴
۶	۵۱/۲۰	۴۹/۶۳	۵۹/۳۷
۷	۵۲/۱۳	۴۴/۴۴	۵۶/۵۶
۸	۴۹/۸۳	۴۵/۳۶	۶۰/۳۱
۹	۵۱/۱۵	۴۸/۱۵	۶۰/۰۰
۱۰	۵۲/۶۵	۶۳/۵۲	۶۲/۸۱
۱۱	۵۹/۶۳	۵۱/۴۸	۷۵/۹۴
۱۲	۵۹/۶۱	۷۶/۱۱	۸۰/۳۱
۱۳	۵۷/۹۷	۶۰/۱۸	۷۰/۶۲
۱۴	۶۰/۳۰	۵۲/۷۸	۷۷/۵۰
۱۵	۶۷/۲۵	۶۷/۹۶	۸۰/۰۰
۱۶	۶۳/۳۳	۵۹/۰۸	۷۵/۰۰
۱۷	۶۷/۹۶	۷۵/۳۸	۸۲/۵۰
۱۸	۶۹/۶۷	۶۷/۴۰	۸۲/۱۹
۱۹	۶۸/۶۳	۷۰/۵۵	۸۳/۷۵
۲۰	۷۸/۸۳	۷۸/۸۹	۹۰/۳۱
۲۱	۸۹/۸۲	۸۱/۱۱	۹۰/۹۴
۲۲	۷۳/۱۱	۷۱/۷۰	۸۵/۰۰
۲۳	۸۲/۴۶	۹۵/۲۱	۸۹/۶۹
۲۴	۹۰/۹۳	۸۳/۱۵	۹۰/۶۲
۲۵	۸۸/۳۴	۷۹/۶۶	۹۲/۸۷
۲۶	۸۰/۹۴	۸۹/۲۶	۹۰/۹۰
۲۷	۹۶/۷۵	۸۵/۳۷	۹۶/۲۵
	۶۴/۸۴	۶۴/۳۷	۷۵/۰۴

بازیابی متوسط

جدول ۴- مقدار بازیابی متوسط منگنز برای سطوح مختلف عوامل مؤثر

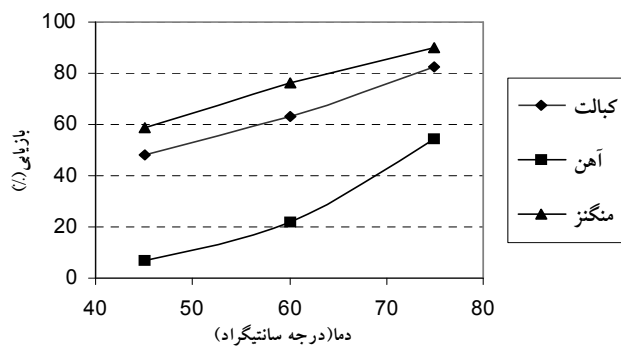
عوامل مؤثر	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم	حداکثر اختلاف در بازیابی
دما	۵۸/۸۸۵	۷۶/۳۱۸	۸۹/۹۲۵	۳۱/۰۴
غلظت اسید	۷۳/۴۰۲	۷۴/۴۴۳	۷۷/۲۸۶	۳/۸۸۴
اثر متقابل اسید و دما	۷۵/۷۲۸	۷۴/۹۵۹	۷۴/۴۴۳	-۱/۲۸۵
اثر متقابل اسید و دما	۷۵/۹۶۶	۷۵/۶۹۴	۷۳/۴۷۱	-۲/۴۹۵
زمان	۷۰/۵۵۳	۷۶/۷۳۲	۷۷/۸۴۶	۷/۲۹۳
اثر متقابل زمان و دما	۷۵/۴۸۱	۷۴/۴۴۳	۷۵/۲۰۷	-۱/۰۳۸
اثر متقابل زمان و دما	۷۵/۵۱۹	۷۶/۳۱۸	۷۳/۲۹۳	-۳/۰۲۵
نسبت مایع به جامد	۷۳/۷۰۸	۷۵/۴۵۱	۷۵/۹۷۲	۲/۲۶۴
اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما	۷۵/۲۴۱	۷۵/۱۷۳	۷۴/۷۱۷	-۰/۵۲۴
اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما	۷۴/۸۹۴	۷۵/۲۰۳	۷۵/۰۳۴	۰/۳۰۹
مقدار فنل	۷۴/۰۲۷	۷۵/۷۹۶	۷۵/۳۰۷	۱/۷۶۹

جدول ۵- مقدار بازیابی متوسط آهن برای سطوح مختلف عوامل مؤثر

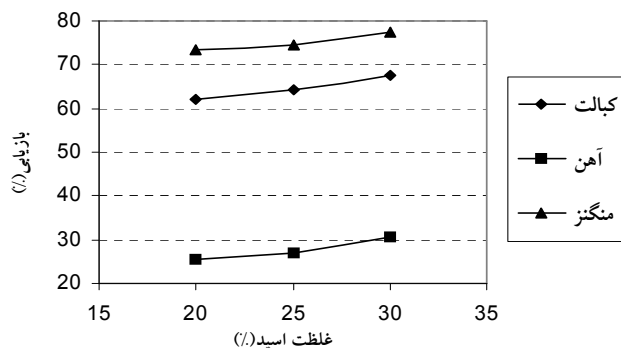
عوامل مؤثر	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم	حداکثر اختلاف در بازیابی
دما	۶/۸۱۱	۲۱/۶۴۳	۵۴/۳۶۴	۴۷/۵۵۳
غلظت اسید	۲۵/۴۶۱	۲۶/۹۰۵	۳۰/۴۵۲	۴/۹۹۱
اثر متقابل اسید و دما	۲۸/۲۹۱	۲۷/۹۲۶	۲۶/۶۱۱	-۱/۶۸۰
اثر متقابل اسید و دما	۲۷/۸۰۵	۲۷/۹۱۸	۲۷/۰۹۴	۰/۸۲۴
زمان	۱۹/۶۶۵	۲۸/۶۳۰	۳۴/۵۲۳	۱۴/۸۵۸
اثر متقابل زمان و دما	۳۰/۹۳۷	۲۷/۹۷۹	۲۳/۹۰۱	-۷/۰۳۶
اثر متقابل زمان و دما	۳۰/۵۱۷	۲۶/۰۴۱	۲۶/۲۶۰	-۴/۴۷۶
نسبت مایع به جامد	۲۶/۶۴۵	۲۷/۸۵۳	۲۸/۳۱۹	۱/۶۷۴
اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما	۲۷/۶۶۸	۲۸/۷۲۱	۲۶/۴۲۸	-۲/۲۹۳
اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما	۲۴/۴۸۳	۲۶/۵۶۹	۲۷/۷۶۵	۳/۲۸۲
مقدار فنل	۲۷/۹۷۹	۲۸/۲۱۷	۲۶/۶۲۱	-۱/۵۹۶

جدول ۶- مقدار بازیابی متوسط کبالت برای سطوح مختلف عوامل مؤثر

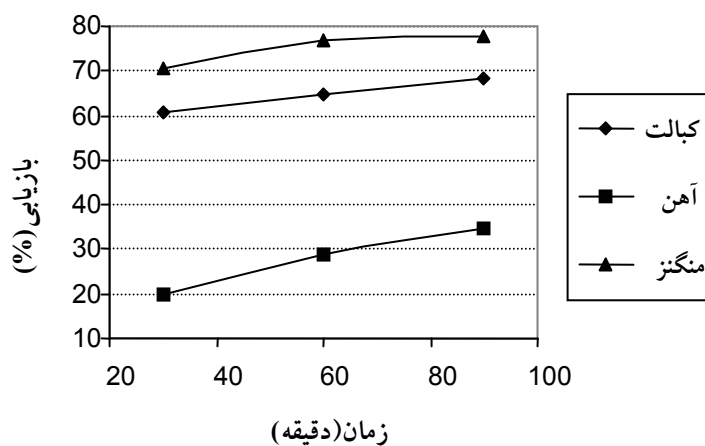
عوامل مؤثر	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم	حداکثر اختلاف در بازیابی
دما	۴۸/۴۳۱	۶۲/۹۰۳	۸۲/۴۸۳	۳۴/۰۵۲
غلظت اسید	۶۱/۹۱۳	۶۴/۴۴۸	۶۷/۵۵۵	۵/۶۴۲
اثر متقابل اسید و دما	۶۵/۷۲۲	۶۵/۵۷۷	۶۵/۵۱۸	-۰/۲۰۴
اثر متقابل اسید و دما	۶۵/۰۲۱	۶۴/۸۷۳	۶۳/۹۲۳	-۱/۰۹۸
زمان	۶۰/۶۸۳	۶۴/۶۶۲	۶۸/۴۷۲	۷/۷۸۹
اثر متقابل زمان و دما	۶۶/۵۱۰	۶۵/۲۵۸	۶۲/۰۴۹	-۴/۴۶۱
اثر متقابل زمان و دما	۶۵/۴۵۸	۶۳/۹۳۲	۶۴/۴۲۷	-۱/۵۵۳
نسبت مایع به جامد	۶۴/۷۱۳	۶۳/۴۶۶	۶۵/۶۳۸	۲/۱۷۲
اثر متقابل نسبت جامد/مایع و دما	۶۳/۴۷۳	۶۶/۸۱۸	۶۳/۵۲۶	-۳/۳۴۵
اثر متقابل نسبت جامد/مایع و دما	۶۴/۹۷۷	۶۳/۶۷۱	۶۵/۱۶۹	۱/۴۹۸
مقدار فنل	۶۴/۱۷۲	۶۴/۵۳۷	۶۵/۱۰۸	۰/۹۳۶



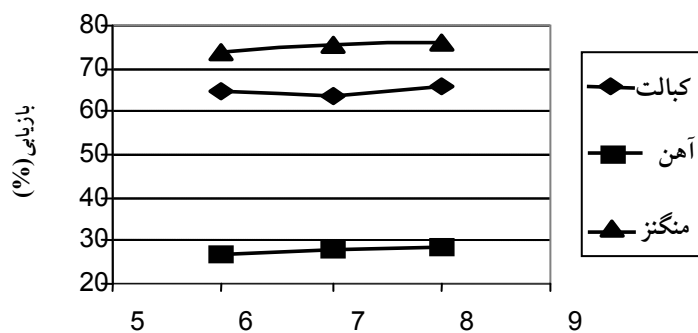
شکل ۲- اثر دما بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز



شکل ۳- اثر غلظت اسید بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز

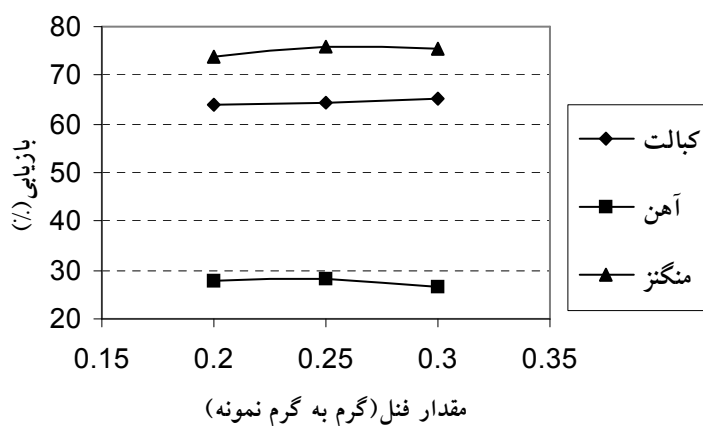


شکل ۴- اثر زمان بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز



نسبت مایع به جامد (میلی لیتر بر گرم)

شکل ۵- اثر نسبت مایع به جامد بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز



شکل ۶- اثر مقدار فنل بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز

$$MSD_L = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}$$

اگر سیستم با کوچکتر شدن پاسخ بهینه شود، MSD از معادله ذیل به دست می‌آید:

$$MSD_S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2$$

و اگر کاهش تغییرپذیری در اطراف مقدار هدف (y_0) مد نظر باشد، MSD از معادله ذیل به دست می‌آید:

$$MSD_N = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2$$

هنگام استفاده از نسبت‌های SN_L و SN_N (مقدار SN متناظر با MSD_L و MSD_N)، برای بهینه کردن هدف، باید سطوحی را انتخاب کرد که این دو نسبت را ماکزیمم کند و هنگام استفاده از نسبت SN_S (مقدار SN متناظر با MSD_S)، باید سطوحی را برگزید که SN را مینیمم کند. مقدار پاسخ در شرایط بهینه (y_{opt}) نیز از معادله زیر به دست می‌آید:

$$y_{opt} = \sqrt{MSD}$$

$$y_{opt} = \frac{1}{\sqrt{10^{(-SN)/10}}}$$

محدوده اطمینان پاسخ از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$C.I. = \pm \sqrt{\frac{F(\alpha, l, f) \times V_e}{n_e}}$$

که در آن α ریسک، V_e واریانس خطا، f درجه آزادی خطا و n_e تعداد تکرارهای مؤثر است که می‌توان آن را از معادله زیر به دست آورد:

$$n_e = \frac{\text{تعداد کل آزمایشها}}{\text{مجموع درجه آزادی عوامل مؤثر} + 1}$$

در انتها آزمایش تأییدی در شرایط بهینه انجام می‌شود تا اطمینان حاصل شود که متغیر پاسخ در داخل دامنه به دست آمده قرار می‌گیرد. در صورتی که پاسخ به دست آمده از این آزمایش در دامنه اطمینان قرار نگیرد، احتمالاً یک یا چند اثر متقابل محاسبه نشده‌اند و باید آنها را در ادامه بررسیها در نظر گرفت

انحلال منگنز، کبالت و آهن در اثر افزایش زمان لیچینگ از ۳۰ تا ۹۰ دقیقه کمی افزایش می‌یابد که بیشترین افزایش متعلق به آهن است شکل (۴). تغییرات نسبت مایع به جامد و نیز مقدار فنل بر انحلال فلزات مذکور تاثیر ندارند شکلهای (۵) و (۶). ضمناً تحلیل واریانس نیز این نتایج را تایید می‌کند.

بیشتر بودن شیب منحنی بازیابی آهن نسبت به شیب منحنی بازیابی منگنز و کبالت در شکل (۲) بیانگر این نکته است که تأثیر دما بر بازیابی آهن بیش از تأثیر آن بر بازیابی منگنز و کبالت است. همان طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، بازیابی آهن، منگنز و کبالت با افزایش غلظت اسید به صورت خطی افزایش می‌یابد که شیب منحنیهای بازیابی تقریباً نزدیک به هم است، این امر نشان می‌دهد که تأثیر غلظت اسید بر بازیابی فلزات مورد نظر یکسان است. شکل (۴) نیز تأثیر مشابه زمان بر بازیابی کبالت، آهن و منگنز را نشان می‌دهد و در نهایت از شکلهای (۵) و (۶) مشخص می‌شود که تغییر در نسبت مایع به جامد و مقدار فنل (در سطوح آزمایش شده) تأثیر چندانی بر میزان بازیابی فلزات مذکور ندارند.

۳-۱- محاسبه نسبت SN

علاوه بر عوامل قابل کنترل در فرایند که به‌سادگی توسط آزمایشگر قابل تغییرند متغیرهای دیگری به نام عوامل اغتشاش نیز در آزمایشها تأثیر می‌گذارند. مقاوم بودن سیستم به متغیرهای اغتشاش هدف دیگری است که در یک آزمایش می‌تواند مطرح باشد. تاگوچی با کمک معیارهای اجرایی مناسب (نسبت SN) سطوحی از پارامترهای طرح را می‌یابد که تغییر یا حساسیت را نسبت به فاکتورهای مزاحم مینیمم می‌کند. وقتی آزمایشها چند بار تکرار شوند، به جای متوسط‌گیری از تکرارها از نسبت‌های SN استفاده می‌شود. نسبت SN از معادله زیر محاسبه می‌شود [۱۲ و ۱۱]:

$$SN = -10 \log(MSD)$$

MSD با توجه به نوع پاسخ تعریفهای متفاوتی دارد. اگر سیستم با بزرگتر شدن پاسخ بهینه شود، MSD از معادله ذیل به دست می‌آید:

جدول ۷- مقادیر SN محاسبه شده برای کبالت

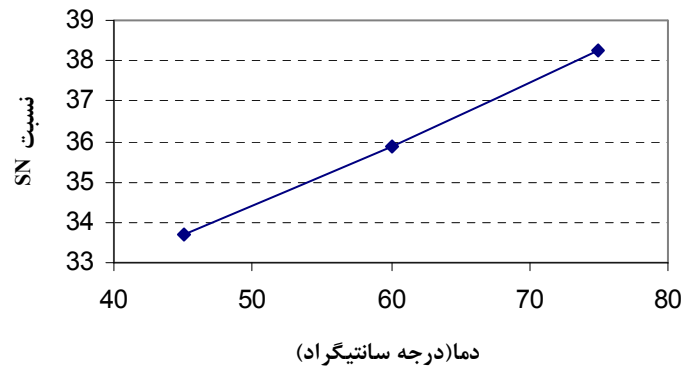
شماره آزمایش	نسبت SN	شماره آزمایش	نسبت SN	شماره آزمایش	نسبت SN
۱	۳۳/۱۲۳	۱۰	۳۵/۱۶۷	۱۹	۳۶/۸۴۸
۲	۳۳/۶۰۰	۱۱	۳۴/۸۲۴	۲۰	۳۷/۹۴۰
۳	۳۳/۷۳۳	۱۲	۳۶/۴۳۹	۲۱	۳۸/۶۰۱
۴	۳۳/۶۵۸	۱۳	۳۵/۴۲۳	۲۲	۳۷/۱۹۴
۵	۳۳/۹۶۳	۱۴	۳۴/۹۸۹	۲۳	۳۸/۹۰۴
۶	۳۴/۰۴۸	۱۵	۳۶/۵۹۹	۲۴	۳۸/۷۶۸
۷	۳۳/۵۹۳	۱۶	۳۵/۷۲۰	۲۵	۳۸/۴۵۰
۸	۳۳/۵۲۲	۱۷	۳۷/۰۷۱	۲۶	۳۸/۵۶۷
۹	۳۳/۹۰۶	۱۸	۳۶/۷۱۴	۲۷	۳۹/۱۳۵

جدول ۸- مقدار نسبت SN متوسط کبالت برای سطوح مختلف عوامل مؤثر

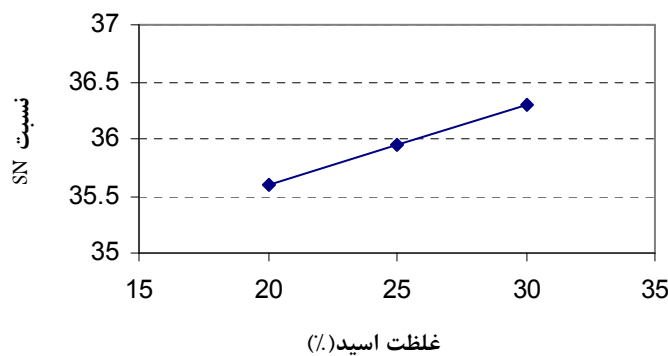
عوامل مؤثر	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم	حداکثر اختلاف در بازیابی
دما	۳۳/۶۸۳	۳۵/۸۸۳	۳۸/۲۶۷	۴/۵۸۴
غلظت اسید	۳۵/۵۸۶	۳۵/۹۴۹	۳۶/۲۹۸	۰/۷۱۲
اثر متقابل اسید و دما	۳۶/۰۹۲	۳۶/۰۲۸	۳۵/۷۱۳	-۰/۳۷۹
اثر متقابل اسید و دما	۳۵/۹۵۸	۳۶/۰۶۲	۳۵/۸۱۳	-۰/۲۴۹
زمان	۳۵/۴۶۴	۳۵/۹۳۱	۳۶/۴۳۸	۰/۹۷۴
اثر متقابل زمان و دما	۳۶/۱۷۱	۳۵/۹۸۹	۳۵/۶۷۴	-۰/۴۹۷
اثر متقابل زمان و دما	۳۵/۹۷۴	۳۵/۹۲۵	۳۵/۹۳۴	-۰/۰۴۹
نسبت مایع به جامد	۳۵/۹۶۸	۳۵/۸۲۲	۳۶/۰۴۳	۰/۲۲۱
اثر متقابل نسبت مایع به جامد	۳۵/۷۹۰	۳۶/۲۱۷	۳۵/۸۲۶	۰/۴۲۷
و دما				
اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما	۳۵/۹۵۷	۳۵/۸۳۳	۳۶/۰۴۴	۰/۲۱۱
مقدار فنل	۳۵/۸۶۱	۳۵/۹۴۹	۳۶/۰۲۳	۰/۱۶۲

درصد تأثیر هر یک از عوامل بر بازیابی کبالت، تحلیل واریانس و اثر اصلی عوامل مختلف با استفاده از نسبت SN_L [۱۱ و ۱۲] و با به کارگیری نرم افزار Qualitek-4 محاسبه شد. نتایج حاصل از این

تحلیل در جداول (۷) و (۸) نشان داده شده است. شکل‌های (۷) تا (۱۷) اثر عوامل مختلف بر SN_L کبالت را نشان می‌دهد. شکل (۱۸) درصد تأثیر هر یک از عوامل بر بازیابی را نشان می‌دهد.



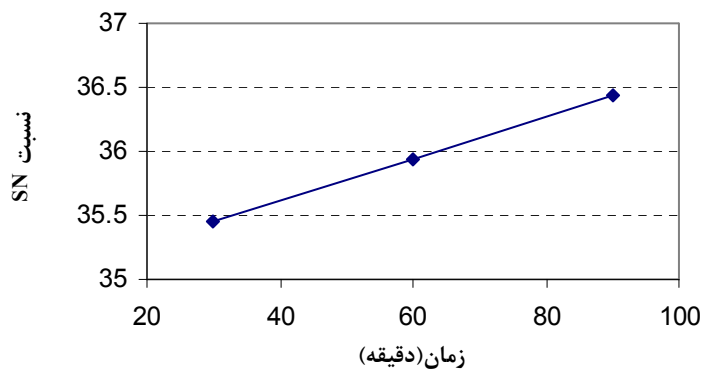
شکل ۷- اثر دما بر نسبت SN



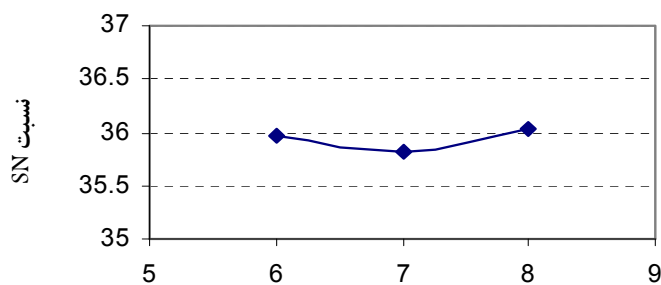
شکل ۸- اثر غلظت اسید بر نسبت SN

می توان از اثرات متقابل پارامترها صرف نظر کرد منحنیهای SN نشان می دهند که دما بیش از عاملهای دیگر بر نسبت SN تأثیر می گذارد که تحلیل واریانس، جدول (۹) میزان تأثیر این عامل را برابر $79/98\%$ محاسبه کرده است. زمان با سهم $7/68\%$ و غلظت اسید با $4/17\%$ تأثیر از دیگر عواملی اند که بر نسبت SN اثر گذارند. دو اثر متقابل دما-زمان و دما-نسبت مایع به جامد به ترتیب با $1/69$ و $1/57$ درصد تأثیر تا حدی بر SN مؤثرند، لذا سه عامل دما، زمان و غلظت اسید به عنوان عاملهای برتر انتخاب شدند که سطوح بالایی این عوامل به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه تغییرات نسبت مایع به جامد و مقدار فنل تأثیر چندانی بر SN ندارد، سطوح پایینی این دو متغیر به عنوان سطوح برگزیده در نظر گرفته شد. شکل (۱۸) میزان تأثیر عوامل مختلف بر بازیابی کبالت را نشان می دهد.

روند تغییرات نسبت SN ناشی از افزایش دما، غلظت اسید و زمان صعودی است شکلهای (۷) تا (۹) یعنی سه عامل فوق بر نسبت SN تأثیر مثبت دارند که میزان تأثیر آنها در جدول (۹) (دما با حدود 80%) آورده شده است. در حالی که تغییرات پارامترهای نسبت مایع به جامد و مقدار فنل بر نسبت SN ناچیز است، شکلهای (۱۰) و (۱۱) البته همان طور که در بخش نتیجه گیری آمده است فنل بر بازیابی این فلزات تأثیر مثبت دارد، هرچند این میزان تأثیر در سطوح انتخابی آشکار نیست. شکلهای (۱۲) تا (۱۷) نیز تأثیر متقابل پارامترهای غلظت اسید-دما، اثر متقابل زمان-دما و اثر متقابل نسبت مایع به جامد-دما را نسبت به SN نشان می دهند که از روند یکسانی برخوردار نیستند. دو اثر متقابل دما-زمان و دما-نسبت مایع به جامد به ترتیب با $1/69$ و $1/57$ درصد تأثیر تا حدی بر SN مؤثرند، وسایر اثرات متقابل در این حد هم بر نسبت SN اثر ندارند و

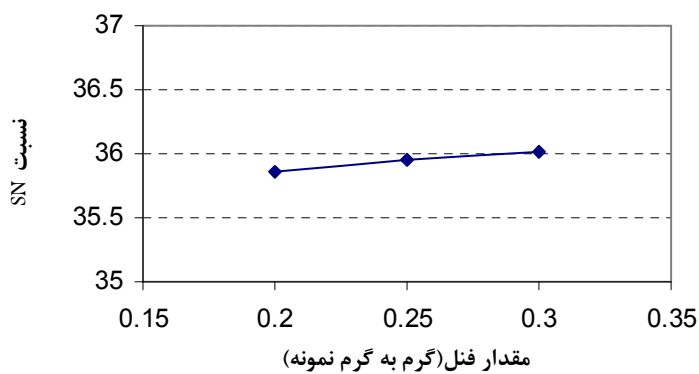


شکل ۹- اثر زمان بر نسبت SN



نسبت مایع به جامد (میلی لیتر بر گرم)

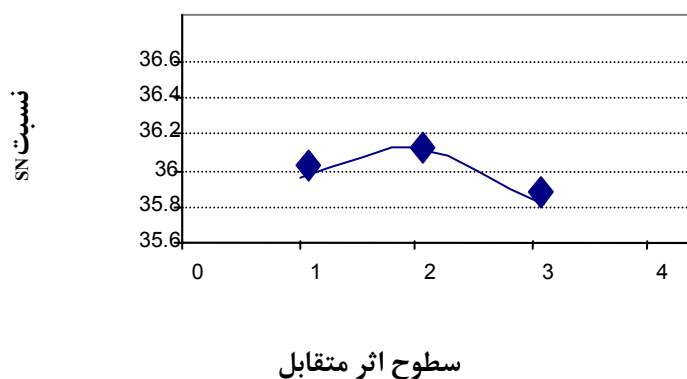
شکل ۱۰- اثر نسبت مایع به جامد بر نسبت SN



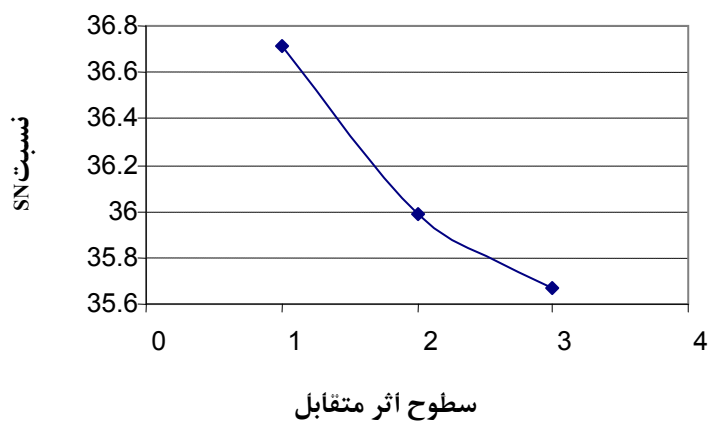
شکل ۱۱- اثر مقدار فنل بر نسبت SN



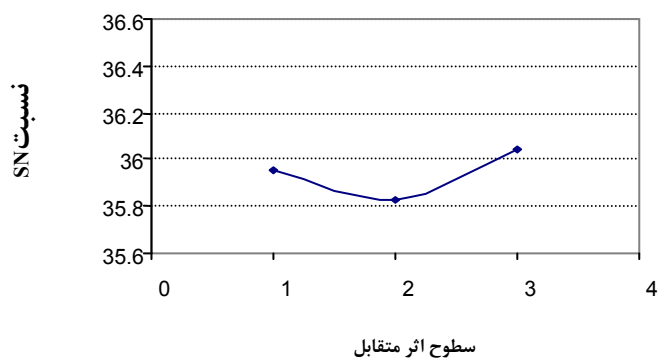
شکل ۱۲- تأثیر اثر متقابل غلظت اسید و دما، ظاهر شده در ستون سوم آرایه بر نسبت SN



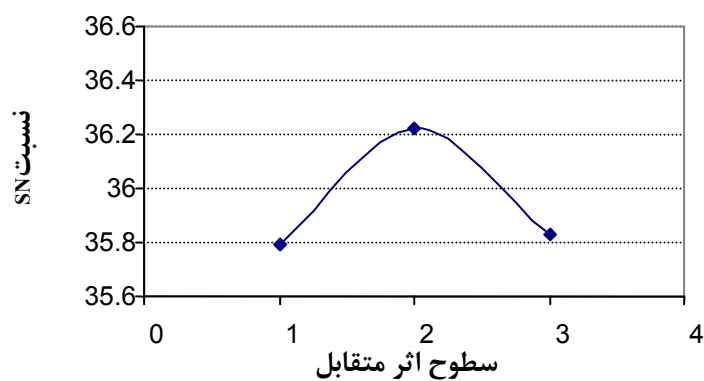
شکل ۱۳- تأثیر اثر متقابل غلظت اسید و دما، ظاهر شده در ستون چهارم آرایه بر نسبت SN



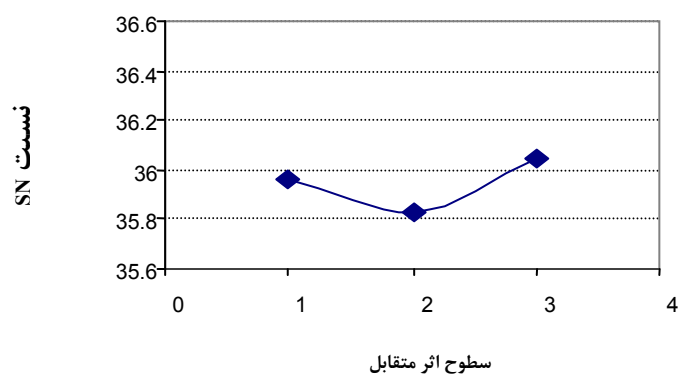
شکل ۱۴- تأثیر اثر متقابل زمان و دما، ظاهر شده در ستون ششم آرایه بر نسبت SN



شکل ۱۵- تأثیر اثر متقابل زمان و دما، ظاهر شده در ستون هفتم آرایه بر نسبت SN



شکل ۱۶- تأثیر اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما، ظاهر شده در ستون نهم آرایه بر نسبت SN



شکل ۱۷- تأثیر اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما، ظاهر شده در ستون دهم آرایه بر نسبت SN

جدول ۹-تحلیل واریانس مقادیر SN کبالت

عوامل مؤثر	f	S	V	F	S'	P(%)
۱ دما	۲	۸۵/۰۱۳۶	۴۲/۵۰۷	۲۳۱/۰۷۸	۸۴/۶۰۲	۷۹/۹۸
۲ غلظت اسید	۲	۴/۸۲۰	۲/۴۱۰	۱۳/۱۰۱	۴/۴۰۹	۴/۱۷
۳ اثر متقابل دما و غلظت اسید	۰			Pooled		
۴ اثر متقابل دما و غلظت اسید	۰			Pooled		
۵ زمان	۲	۸/۷۲۱	۴/۳۶۰	۲۳/۷۰۵	۸/۳۰۹	۷/۸۶
۶ اثر متقابل دما و زمان	۲	۲/۱۹۹	۱/۰۹۹	۵/۹۷۷	۱/۷۸۷	۱/۶۹
۷ اثر متقابل دما و زمان	۰			Pooled		
۸ نسبت مایع به جامد	۰			Pooled		
۹ اثر متقابل دما و نسبت مایع	۲	۲/۰۷۵	۱/۰۳۸	۵/۶۴۱	۱/۶۶۴	۱/۵۷
به جامد						
۱۰ اثر متقابل دما و نسبت مایع	۰			Pooled		
به جامد						
۱۱ فنل	۰			Pooled		
خطا	۱۶	۲/۹۴۳	۰/۱۸۴	-	-	۴/۷۳
کل	۲۶	۱۰۵/۷۷۲				۱۰۰

$$C.I. = \pm \sqrt{\frac{F_{(\alpha,1,f)} \times V_e}{n_e}} = \pm \sqrt{\frac{0.184 \times 4.49}{3.86}} = \pm 0.437$$

پس سطح مؤثر SN برابر است با:

$$SN \in (38.944, 39.818)$$

بازیابی ماکزیمم و فاصله اطمینان آن از معادله زیر [۱۲] محاسبه

می‌شود و برابر است با:

$$y_{opt} = \frac{1}{\sqrt{10^{(-39.381)/10}}} = 93.121$$

$$C.I. = \pm 1.051$$

پس سطح مؤثر بازیابی برابر است با: $y_{opt} = (92.070, 94.172)$

مرحله بعد یک آزمایش تأییدی در شرایط بهینه انجام گرفت.

بازیابی کبالت در این آزمایش برابر با $92/63$ بود که در داخل

سطح مؤثر بازیابی قرار دارد. این امر صحت طراحی و نتایج به

دست آمده را تأیید می‌کند. بازیابی آهن و منگنز در این شرایط

با توجه به نمودارهای میانگین حاشیه‌ای SN و نتایج تحلیل

واریانس، شرایط بهینه به صورت زیر انتخاب شد:

دما: ۷۵ درجه سانتیگراد،

غلظت اسید: ۳۰ درصد،

زمان: ۹۰ دقیقه،

اثر متقابل زمان و دما (ستون ششم آرایه L_{27}): سطح اول و

اثر متقابل دما و نسبت مایع به جامد (ستون نهم آرایه L_{27}):

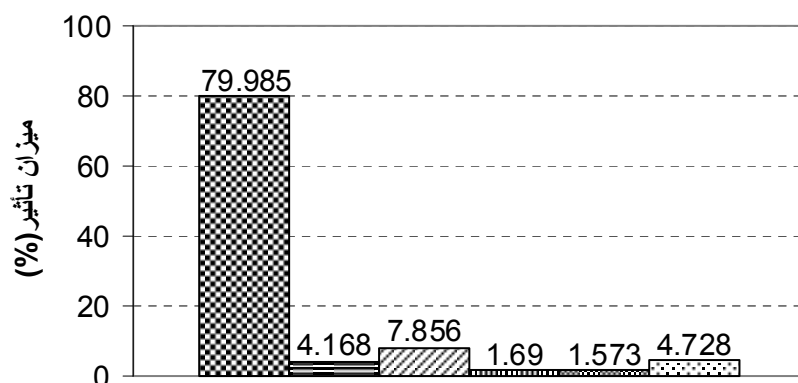
سطح دوم

که مقدار SN در این شرایط برابر با $39/38$ است. به منظور

محاسبه فاصله اطمینان پاسخ، نسبت فیشر از جداول آماری به

دست آمد $(F_{(0.05,1,16)} = 4.49)$ و فاصله اطمینان به صورت زیر

محاسبه شد:



خطا □ دما×نسبت جامد ▨ دما×زمان ▩ زمان ▤ غلظت اسید ▥ دما

شکل ۱۸- درصد تأثیر عوامل مختلف بر نسبت SN

۴- نتیجه گیری

درخصوص بهینه سازی فرایند لیچینگ کانه پیش فراوری شده کبالت از کانسار تیدر اقلید فارس نتایج ذیل حاصل شد. آزمایشهای مرحله بهینه سازی نشان داد که سطح بازیابی منگنز همواره بالاتر از بازیابی کبالت و آهن است و مشخص کرد آهن کمترین سطح بازیابی را دارد. با افزایش دما بازیابی کبالت، منگنز و آهن افزایش می یابد که تأثیر افزایش دما بر بازیابی کبالت بیشتر است. غلظت اسید بر بازیابی هر سه فلز تأثیر یکسانی دارد و با افزایش غلظت اسید بازیابی تقریباً به صورت خطی افزایش می یابد. این مطلب درمورد زمان نیز صدق می کند. نسبت مایع به جامد و مقدار فنل در سطوح آزمایش شده، بر بازیابی فلزات تأثیر چندانی ندارند. منحنیهای SN مربوط به بهینه سازی نشان می دهند که دما بیش از عاملهای دیگر بر نسبت SN تأثیر می گذارد که تحلیل واریانس میزان تأثیر این عامل را برابر ۷۹/۹۸٪ محاسبه کرده است. زمان با ۷/۶۸٪ و غلظت اسید با ۴/۱۷٪ تأثیر از دیگر عوامل اصلی اند که بر نسبت SN اثرگذارند. دو اثر متقابل دما-زمان و دما-نسبت مایع به جامد به ترتیب با ۱/۶۹ و ۱/۵۷ درصد تأثیر تا حدی بر SN مؤثرند، لذا سه عامل دما، زمان و غلظت اسید به عنوان عاملهای برنده انتخاب شدند.

به ترتیب برابر با ۶۵/۸۱ و ۹۶/۳۴ بود.

با توجه به این نکته که تغییرات بازیابی فلزات به ازای تغییر مقدار فنل در آزمایشهای انجام شده ناچیز بود و این مسئله می تواند بیانگر عدم تأثیر فنل بر بازیابی و زائد بودن آن باشد، لذا تصمیم گرفته شد، آزمایشی در شرایط بهینه ولی بدون حضور فنل انجام گیرد. بازیابی کبالت، آهن و منگنز در آزمایش انجام شده، به ترتیب برابر با ۵۴/۲۹، ۶۱/۵۰ و ۴۸/۲۵ درصد بود. این نتایج تأیید می کند که فنل بر بازیابی این فلزات تأثیر مثبت دارد ولی دلیل ناچیز بودن اثر فنل بر بازیابی را می توان در سطوح انتخاب شده جستجو کرد. همان طور که قبلاً گفته شد، مطالعات زانگ و همکارانش [۶] برای انتخاب سطوح مد نظر قرار گرفته است. سطوح انتخاب شده برای مقدار فنل از بین سطوح بهینه مطالعات این دانشمندان انتخاب شد که شیب منحنی بازیابی در این قسمت کم است و به خط افقی نزدیک می شود و می توان گفت، میزان تأثیر فنل بر بازیابی فلزات در پژوهش حاضر با مطالعات زانگ و همکارانش همخوانی دارد. این مطلب در مورد اثر نسبت مایع به جامد و غلظت اسید نیز صادق است. به دلیل کم بودن اثر این عوامل بر بازیابی فلزات، اثر دما به صورت برجسته ای ظاهر شده است.

آزمایشی در شرایط بهینه ولی بدون حضور فنل انجام گرفت که بازیابی کبالت، آهن و منگنز در آزمایش انجام شده، به ترتیب برابر با ۵۴/۲۹، ۶۱/۵۰ و ۴۸/۲۵ درصد بود. این نتایج تأیید می‌کند که فنل بر بازیابی این فلزات تأثیر مثبت دارد، هرچند این میزان تأثیر در سطوح انتخابی آشکار نیست.

درصد تأثیر عوامل مؤثر بر نسبت SN در شرایط بهینه عبارت بودند از: دما: ۷۹/۹۸٪، غلظت اسید: ۴/۱۷٪، زمان: ۷/۸۶٪، اثر متقابل نسبت مایع به جامد و دما: ۱/۵۷٪، اثر متقابل دما و زمان: ۱/۶۹. درصد تأثیر خطا در این مرحله برابر ۴/۷۳٪ بود.

قدردانی

لازم است از دانشگاه تربیت مدرس به خاطر تهیه مواد و وسایل مورد نیاز برای آزمایشها و انجام عیار سنجی و همچنین از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به دلیل پشتیبانی مالی این تحقیق تشکر و قدر دانی شود.

با توجه به نمودارهای میانگین حاشیه‌ای SN و نتایج تحلیل واریانس، شرایط بهینه به صورت زیر انتخاب شد: دما: ۷۵ درجه سانتیگراد، غلظت اسید: ۳۰ درصد، زمان: ۹۰ دقیقه، اثر متقابل زمان و دما (ستون ۶): سطح اول و اثر متقابل دما و نسبت مایع به جامد (ستون ۹): سطح دوم که مقدار SN در این شرایط برابر با ۳۹/۳۸ است.

مقدار بازیابی کبالت در شرایط بهینه ۹۳/۱۲٪ محاسبه شد که با در نظر گرفتن سطح اعتماد ۹۵٪، فاصله اطمینان آن برابر ۱/۰۵۱ ± است. لذا بازیابی کبالت در شرایط بهینه باید در محدوده (۹۲/۰۷، ۹۴/۱۷) قرار بگیرد.

آزمایش تأییدی در شرایط بهینه انجام گرفت. بازیابی کبالت در این آزمایش برابر با ۹۲/۶۳ بود که در داخل سطح مؤثر بازیابی قرار دارد. این امر صحت طراحی و نتایج به دست آمده، را تأیید می‌نماید. بازیابی آهن و منگنز در این شرایط به ترتیب برابر با ۶۵/۸۱ و ۹۶/۳۴ بود.

مراجع

۱. شرکت تیدر معدن، "گزارش زمین شناسی و معدنی پتانسیل کبالت دره تیدر-اقلید فارس"، ۱۳۷۴.
2. Richardson, J.M., Stevens L.G., and Kuhn M.C., "The Recovery of Metal Values from Nickel-Bearing Laterite Ores by Reductive Roast/Ammonia Leach Technology," Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems, SME, New York, 1981.
3. Fuerstenau, D.W., and Han, K.N., "Metallurgy and Processing of Marine Manganese Nodules," *Mineral Processing and Technology Review*, 1, pp. 1-83, 1983.
4. Kanungo, S.B., and Das, R.P., "Extraction of Metals from Manganese Nodules of Indian Ocean Origin in Dilute hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, Vol. 21, pp. 41-58, 1988.
5. Agarwal, J. C., Beecher, N., Davis, D.S., Hubred, G.L., Kakaria, V.K., and Kust, R.N., "Processing of Ocean Nodules: a Technical and Economic Review," *Journal of Metals*, Vol. 28, pp. 24-31, 1976.
6. Jana R.K., Pandey B.D., Premchand, "Ammoniacal Leaching of Roast Reduced Deep Sea Manganese Nodules," *Hydrometallurgy*, Vol. 53, pp. 55-56, 1999.
7. Zhang Y., Liu Q., and Sun C., "Sulfuric Acid Leaching of Ocean Manganese Nodules Using Phenols as Reducing Agents," *Minerals Engineering*, 14(5), pp. 525-537, 2001.
8. Acharya, R., Ghosh M.K., Anand S., and Dus R.P., "Leaching of Metals from Indian Ocean Nodules in SO₂-H₂O-H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ Medium," *Hydrometallurgy*, Vol. 53, pp. 169-175, 1999.
۹. عبدالهی، م.، صراف مأموری، و.، دینند خسروی م. م.؛ بررسی عوامل مؤثر در لیچینگ کانه پیش‌فراوری شده کبالت از کانسار تیدر اقلید فارس به روش تاگوچی "مجله علمی - پژوهشی فنی و مهندسی مدرس، شماره نهم، پائیز ۸۱، ص ۱-۱۳.
10. Taguchi, G., *System of Experimental Design*, Vol. 1, KRAVS International Publication, 1987.
11. Taguchi, G., *System of Experimental Design*, Vol. 2, KRAVS International Publication, 1987.
12. Phadke, M.S., *Quality Engineering Using Robust Design*, Prentice-Hall International inc, 1989.