

استفاده از طراحی آزمایش‌ها برای بررسی قابلیت لیچینگ مس موجود در تخته مدارهای چاپی در محیط سولفاته

شادی آقابابایی^۱، سید محمد سید علیزاده گنجی^{۲*}، محمد حیاتی^۲

۱- کارشناسی ارشد فرآوری موادمعدنی، دانشگاه لرستان، خرم آباد

۲- استادیار، گروه معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه لرستان، خرم آباد

(دریافت ۱۷/۰۲/۱۳۹۷، پذیرش ۰۴/۱۶/۱۳۹۷)

چکیده

تولید ضایعات الکترونیکی با پیشرفت تکنولوژی رو به افزایش است. این پسماندها حاوی فلزات با ارزش از قبیل طلا، نقره و پلاتین علاوه بر فلزات پایه از قبیل مس، سرب، نیکل و روی‌اند، بنابراین بازیابی فلزات با ارزش و پایه از جنبه اقتصادی و زیستمحیطی مهم است. فلزات پایه از قبیل مس و روی در فرآیند سیانوراسیون، مصرف یون سیانید را افزایش می‌دهند که این امر باعث افزایش هزینه فرآیند سیانوراسیون خواهد شد به همین منظور در این تحقیق سعی شده است قبل از فرآیند سیانوراسیون، انحلال فلزات پایه به وسیله اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن به عنوان عوامل لیچینگ و اکسیدکننده به ترتیب، مورد بررسی قرار گیرد. در این راستا از طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کسری برای بررسی و بینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار در لیچینگ شامل: غلظت اسید سولفوریک، نسبت اسید به اکسیدکننده، دما، زمان و درصد جامد پالپ استفاده شد. مدل ریاضی ارایه شده به وسیله نرمافزار برای بازیابی لیچ مس دارای ضریب همبستگی بالا (۹۹/۶ درصد) است، همچنین نتایج نشان دادند که افزایش غلظت اسید سولفوریک و کاهش نسبت اسید به اکسیدکننده و درصد جامد پالپ باعث افزایش بازیابی لیچینگ مس می‌شود و بیشترین تاثیر را در بازیابی دارند. افزایش دما و زمان کمترین تاثیر را در بازیابی مس داشته‌ند و تاثیر آن‌ها منفی بود. در نهایت بیشترین بازیابی لیچینگ مس به میزان ۹۷/۱ درصد تحت شرایط بهینه دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴ ساعت و ۳۵ دقیقه، درصد جامد پالپ ۵ درصد، غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار و نسبت اسید به اکسیدکننده ۴ به دست آمد.

کلمات کلیدی

تخته مدار چاپی، لیچینگ مس، اسید سولفوریک، پراکسید هیدروژن، بینه‌سازی.

۱- مقدمه

مدارهای چاپی به دلیل تولید در کارخانه‌های متفاوت، به کارگیری در وسایل الکتریکی مختلف و همچنین سال ساخت آن‌ها تنوع و گستردگی زیادی دارند [۱۶]. تاکنون تحقیقات متعددی در زمینه بازیابی فلزات پایه مانند مس، سرب، روی و قلع از قراضه‌های الکترونیکی با استفاده از فرآیند لیچینگ انجام شده است که برخی از مهمترین آن‌ها به شرح زیر است. سیلوواس^۰ و همکاران (۲۰۱۵) طی فرآیند لیچ دو مرحله‌ای، از اسید سولفوریک در مرحله نخست برای انحلال آلومینیم و روی و از پراکسید هیدروژن با اسید سولفوریک در مرحله بعد برای انحلال مس از قراضه تخته مدارهای چاپی استفاده کردند [۱۷]. نی^۳ و همکاران (۲۰۱۳) برای بازیابی مس از باطله‌های الکترونیکی ابتدا از طریق پیش فرآوری (شقیل، مغناطیسی و الکترواستاتیکی) آلومینیم و آهن را جدا کرده، سپس برای انحلال دیگر فلزات (غیر از مس) از اسید سولفوریک استفاده کردند و بعد از فیلتراسیون، قسمت فلزی برجای مانده از مرحله قبل، مجدداً از اسید سولفوریک به همراه اکسید کننده (ها) و پراکسید هیدروژن) برای انحلال مس استفاده شده است [۱۸]. کواینت^۴ و همکاران (۲۰۰۵) برای بازیابی فلزات پایه و بالرزش از باطله‌های الکترونیکی تلفن‌های همراه، به ترتیب از اسید سولفوریک، کلریدریک و سیانید استفاده کردند و با بهره‌گیری از روش‌های سمنتاسیون، تهشیینی، تغليظ و تخلیص، نقره، طلا و پالادیم را بازیافت کردند [۱۱]. مس موجود در قراضه‌ها در این تحقیق بررسی و بازیافت نشده است. ژو^۵ و همکاران (۲۰۰۵) فلزات بالرزش را از باطله‌های الکترونیکی حاوی پلاستیک‌ها بازیابی کردند. ابتدا پلاستیک‌های موجود در ضایعات الکترونیکی را به وسیله حرارت سوزانندن و سپس برای انحلال فلزات پایه از اسید کلریدریک و یا اسید سولفوریک استفاده شد و پس از فیلتراسیون برای انحلال نقره موجود در مواد جامد باقی از اسید نیتریک غلیظ و برای لیچینگ طلا و پالادیوم از محلول اسید کلریدریک استفاده شد [۱۹]. یانگ^۶ و همکاران (۲۰۱۱)، برای بازیابی مس از باطله‌های الکترونیکی در مرحله آماده‌سازی ابتدا تخته مدارهای چاپی را در محلول اسید نیتریک غوطه‌ور کردند و از این طریق قطعات الکتریکی و جوشکاری شده از آن جدا شد، سپس آن‌ها را با انبردست به قطعات کوچکتر و با استفاده از آسیای کات میل به ذرات ریزتر تبدیل کردند، سپس با انحلال ذرات در اسید نیتریک، سرب به صورت محلول و قلع به شکل اسید استانیک غیر محلول از هم جدا شدند. در مرحله بعد با افزودن اسید سولفوریک به محلول، سرب به صورت سولفات سرب رسوب می‌کند. مس موجود در

رشد اقتصادی و تکنولوژیکی باعث افزایش چشمگیری در تولید ضایعات الکترونیکی شده است. عمر کوتاه تجهیزات الکترونیکی از یک طرف و تنوع طلبی مردم در استفاده از این تجهیزات جدید، سبب شده است که رفته رفته بحث باطله‌های الکترونیکی به یک معضل بزرگ زیست‌محیطی در دنیا تبدیل شود [۲۰].

این پسماندها علاوه بر فلزات بالرزش از قبیل طلا، نقره و پلاتین حاوی مواد خطرناکی اند که رها کردن آن‌ها در طبیعت می‌تواند مشکلات زیست‌محیطی بسیار جدی ایجاد کند [۴۳]. وجود عنصر سمی و سنگین مانند سرب، جیوه، کادمیم و کروم در این پسماندها منشا اصلی خطرات ناشی از آن‌هاست [۵-۹]. به همین دلیل بازیابی فلزات با ارزش و پایه موجود در باطله‌های الکترونیکی و الکتریکی می‌تواند به عنوان یک فرصت مهم اقتصادی به شمار رود [۱۰]. برای بازیافت فلزات با ارزش روش‌های مختلفی از قبیل فرآیند سیانوراسیون، تیوسولفات، تیواوره و هالید^۷ وجود دارد که می‌توانند کمپلکس‌های قوی (با پایداری زیاد) با طلا، نقره و پلاتین تشکیل دهند و برای انحلال فلزات با ارزش مورد استفاده قرار گیرند [۱۱]. از میان فرآیندهای انحلال، فرآیند سیانوراسیون به خاطر سادگی برای استحصال و بازیافت فلزات بالرزش رایج‌تر است. در این روش، مس طبیعی به سرعت در محلول‌های سیانیدی حل می‌شود و این انحلال در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد کامل می‌شود [۱۲]. با در نظر گرفتن قابلیت انحلال مس در سیانید و نیز وجود درصد قابل توجهی مس در قراضه‌های الکترونیکی، لیچینگ مستقیم سیانید بر روی این قراضه‌ها، به دلیل افزایش مصرف سیانید و کاهش بازیابی فلزات بالرزش، مناسب نیست [۱۳]، بنابراین در اولین مرحله باید بازیابی مس انجام گیرد تا منجر به اقتصادی شدن بازیابی فلزات بالرزش (طلا و نقره) در مراحل بعدی (فرآیند سیانوراسیون) شود. درصد قابل توجهی از قراضه‌های الکترونیکی، تخته مدارهای چاپی‌اند که مجموعه‌ای از مدارهای الکتریکی است و ممکن است یک طرفه (یک لایه مس)، دو طرفه (دو لایه مس) و یا حتی چند لایه باشد، به طوری که قطعات الکترونیکی مانند مقاومت، خازن و آیسی بر روی آن مونتاژ شده است و برای استفاده در تجهیزات الکترونیکی به کار می‌رود. مدارهای چاپی معمولاً شامل ۴۰ درصد فلز، ۳۰ درصد مواد ارگانیک و ۳۰ درصد سرامیک‌اند [۱۴، ۱۵]. با این حال

جدا (۱۳۹۱)، بر روی قطعات الکترونیکی در اندازه 5×5 سانتی‌متر تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل نوع اسید، زمان، نسبت جامد به مایع و غلظت حلال را بر روی انحلال مس، نقره و طلا با استفاده از روش سطح پاسخ^۱ مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار داد و در نهایت در شرایط بهینه مقادیر ۹۶٪/۴۷ درصد مس، ۸۵٪/۶۵ درصد نقره و ۸۲٪/۴۳ درصد طلا را بازیابی کرد[۲۷]. سرور در سال (۱۳۹۲)، برای انحلال مس موجود در باطله‌های الکترونیکی از اسید نیتریک و آمونیاک استفاده کرد و ۹۹ درصد مس موجود در محلول باردار نیتریکی را با استفاده از روش سمنتاسیون با آهن بازیابی کرده و در نهایت طلا و نقره موجود در پسماند لیچینگ نیتریکی را با استفاده از تیزاب سلطانی حل کرده است[۱۶]. بهنام فرد (۱۳۹۲)، تحت شرایط بهینه با استفاده از اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن در دو مرحله انحلال مس را گزارش کرده است. در مرحله اول ۸۵ درصد مس موجود در نمونه حل شده است در پایان مرحله دوم مس باقی‌مانده در پسماند مرحله اول نیز به فاز محلول منتقل شده است و در نهایت با روش سمنتاسیون با آهن، مس موجود در محلول را بازیابی کرده است[۲۸]. با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعات مروری روش هیدرومتالورژی برای استحصال فلزات با ارزش به دلیل بازیابی بالا و دستیابی به فلزات با خلوص بالا برای این تحقیق انتخاب و مورد بررسی قرار گرفت. بازیابی فلز مس قبل از فرآیند سیانوراسیون گام مهمی در زمینه اقتصادی کردن استحصال فلزات با ارزش از قبیل طلا و نقره در فرآیند سیانوراسیون است. مطالعات زیادی در زمینه لیچینگ فلزاتی مانند مس و روی با استفاده از اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن، آمونیاک، اسید کلریدریک و اسید نیتریک انجام گرفته است [۲۹، ۲۰]. اما مرور مطالعات انجام شده نشان داد که سیستم اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن برای لیچینگ مس و دیگر فلزات از تخته مدار چاپی مناسب‌تر است[۱۷، ۳۰-۳۲]. علاوه بر این، کار کردن با پراکسید هیدروژن آسان است و کاربردهای صنعتی زیادی دارد، همچنین از نظر محیط زیستی مشکلی نداشته و در اثر واکنش به آب و اکسیژن تبدیل می‌شود[۱۷]، بنابراین در این تحقیق از سیستم اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن برای لیچینگ مس از تخته مدارهای چاپی استفاده شده است. از دیگر ویژگی‌های این تحقیق در مقایسه با دیگر تحقیقات انجام شده می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

قراضه‌ها به دلیل کنترل غلظت اسید نیتریک حل نشده است، بنابراین در این تحقیق بازیافت مس، مورد بررسی قرار نگرفته است[۲۰]. کوگان^۷ (۲۰۰۶)، برای بازیابی فلزات با ارزش از باطله‌های تجهیزات الکترونیکی از روش هیدرومتالورژی استفاده کرده است. به این صورت که ابتدا از اسید کلریدریک و کلرید منیزیم برای انحلال آلومینیم، قلع، سرب و روی و در ادامه برای بازیابی مس جامد باقی مانده از فیلتراسیون از اسید سولفوریک و کلرید منیزیم استفاده کرده است [۲۱]. شارما^۸ و همکاران (۲۰۱۷)، برای بازیابی مس از تخته مدار چاپی از اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن با نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۰ در مدت زمان ۳ ساعت و در دمای اتاق، ۹۶ درصد مس را بازیابی کردند [۲۲]. داس سنتو^۹ و همکاران (۲۰۱۱)، برای بازیابی مس از تخته مدار چاپی از هیپوکلریت سدیم و سولفات مس به عنوان اکسیدکننده به همراه اسید سولفوریک استفاده کردند و نتایج قابل توجهی در بازیابی مس مشاهده نکردند [۲۳].

مطالعاتی نیز در ایران در زمینه بازیابی فلزات با ارزش از باطله‌های الکترونیکی انجام گرفته است که در ادامه به طور مختصر شرح داده می‌شود. ذوالفاری (۱۳۸۸)، ابتدا نمونه قراضه‌های الکترونیکی (در ابعاد 5×5 سانتی‌متر)، را در محلول پرسولفات پتابسیم ۲۰ درصد حل کرده و پس از فیلتراسیون، مس و دیگر فلزات پایه را از محلول حذف کرد و با چندین بار شستشوی رسوب باقی‌مانده در اسید نیتریک گرم و غلیظ، رسوب به دست آمده در تیزاب سلطانی حل شد و در نهایت به یک محلول ۲۸ پی‌پی ام از طلا دست یافت[۲۴]. بهبودی (۱۳۸۸)، بر روی قراضه‌های الکترونیکی و مدارهای چاپی اسقاطی در ابعاد 5×5 سانتی‌متر توانست ۹۲ درصد نقره و ۸ درصد کلرید نقره را استحصال کند، بدین‌گونه که ابتدا با انحلال قراضه‌ها در اسید نیتریک، نقره و فلزات پایه را از طلا و گروه پلاتین جدا کرد و سپس به کمک کلرید سدیم، نیترات نقره را به رسوب کلرید نقره تبدیل کرد و در نهایت با افزودن هیدروکسید پتابسیم و پراکسید هیدروژن به نقره دست یافت [۲۵]. زارعی (۱۳۸۷)، ابتدا با خردایش دور ریزه‌های صفحات مدارهای چاپی تا ابعاد کمتر از ۲۰،۵ میلی‌متر و با استفاده از جدایش الکترواستاتیکی و مغناطیسی و حذف آهن و آلومینیوم، یک کنسانتره غنی از مس را تهییه کرد و به کمک طراحی آزمایش تاگوچی شرایط بهینه انحلال را به دست آورد و پس از بهینه‌سازی شرایط استخراج حلالی به کمک تاگوچی قادر به بازیابی ۹۹٪/۱ درصد مس شد[۲۶]. ناصری

۲-۲- تجزیه سرندي

برای مطالعه توزیع ابعادی ذرات، از دستگاه تجزیه سرندي موجود در آزمایشگاه کانه‌آرایی دانشگاه لرستان با سایز سرندهای استاندارد ASTM^{۱۱} به ترتیب ۱۶، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰ و ۱۴۰ مش استفاده شد. محدوده دانه‌بندی ذرات مورد آزمایش بعد از دو مرحله خردایش، بین ۱۰۶ تا ۸۵۰ میکرون بود و با تجزیه سرندي و رسم نمودار d_{80} نمونه معرف ۶۷۱,۵ میکرون به دست آمد.

۳-۲- شناسایی نمونه

برای شناسایی کمیت عنصری نمونه‌ها از دستگاه TXRF موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه لرستان ساخت شرکت ایتالیایی (GNR) مدل TX2000 استفاده شد. روش طیف‌ستجی پرتو ایکس بر روی نمونه جامد و محلول قابل اندازه‌گیری است، اما دقت آن بر روی نمونه محلول بیشتر است. روش اندازه‌گیری به این صورت است که پرتو اشعه ایکس به وسیله دستگاه به نمونه محلول یا جامد مجھول تابیده می‌شود و در اثر این بمباران، الکترون‌های موجود در مدارهای داخلی اتم خارج می‌شود و در ترازهای بالاتر، در حالت برانگیخته قرار می‌گیرد که سبب بازتابش پرتو ایکس ثانویه می‌شود. طول موج اشعه ایکس بازتابیده (ثانویه) شده برای هر عنصر شیمیایی متفاوت است، بنابراین می‌توان با اندازه‌گیری طول موج اشعه ایکس، عناصر موجود در نمونه مورد بررسی مجھول را شناسایی کرد. همچنین با اندازه‌گیری شدت اشعه ایکس بازتابیده می‌توان غلظت عنصر را بطور تقریبی اندازه‌گیری کرد.

- استفاده از تخته مدارهای تجهیزات مختلف الکترونیکی با برندهای مختلف

- پیچیده نبودن و سادگی فرآیند بازیابی مس

- استفاده از پارامترهای مهم و بررسی میزان تاثیرگذاری آن‌ها به طور جداگانه و هم‌زمان بر میزان بازیابی مس با استفاده از روش طراحی آزمایش

- ارایه مدل ریاضی با دقت و اعتبار زیاد برای بازیابی مس بر حسب پارامترهای موثر و در نهایت تعیین شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین بازیابی

۲- مواد و روش

۱-۲- آماده‌سازی و خردایش نمونه معرف

برای تهیه نمونه معرف، از تخته مدارهای چاپی مربوط به کامپیووترهای اسقاطی که از منطقه نعمت آباد تهران خریداری شده است، استفاده شد و آماده‌سازی، خردایش و عملیات لیچینگ بر روی آن انجام گرفت. ابتدا برای جدا کردن قطعات موجود در نمونه‌ها، جدایش دستی انجام شد و قطعات موجود بر روی آن که از جنس سرامیکی و فاقد فلزات پایه و یا فلزات ارزشمند بودند به عنوان دورریز جدا شدند. پس از جدایش دستی، عملیات خردایش اولیه و ثانویه به ترتیب با استفاده از سنگ‌شکن چکشی و آسیای پین میل موجود در شرکت دانش فرآوران واقع در شهرک صنعتی پرند تهران انجام شد و در نهایت ابعاد ذرات به زیر یک میلی‌متر کاهش یافت. دستگاه‌های به کار رفته برای خردایش تخته مدارهای چاپی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: خردایش اولیه نمونه و دستگاه سنگ‌شکن چکشی

۲۵^۱ با در نظر گرفتن ۲ بار تکرار در مجموع ۱۸ آزمایش، طراحی شد. شرایط انجام ۱۸ آزمایش و نتایج مربوط به بازیابی لیچینگ مس به عنوان پاسخ، در جدول ۳ درج شده است.

جدول ۲: پارامترها و سطوح انتخاب شده

سطح بالا	میانگین	سطح پایین	نماد	واحد	پارامتر
۴	۳	۲	A	مولار	غلظت اسید سولفوریک
۱۰	۷	۴	B	حجم به حجم	نسبت اسید به اکسید کننده
۹۰	۷۰	۵۰	C	سانتی گراد	دما
۸	۶	۴	D	ساعت	زمان
۱۰	۷/۵	۵	E	درصد	درصد جامد

۳- تحلیل آزمایش‌ها و بررسی نتایج

۳-۱- آنالیز واریانس

آنالیز واریانس (ANOVA) تکنیکی است که برای غربال کردن فاکتورهای با اهمیت (معنادار) روی پاسخ استفاده می‌شود. در واقع تکنیکی است که از آزمایش‌هایی بر اساس نسبت‌های واریانس، برای تعیین معنادار بودن یا نبودن اختلاف‌های موجود بین میانگین‌های چند گروه از مشاهدات استفاده می‌شود [۳۳]. نتایج آنالیز واریانس برای بازیابی لیچینگ مس، در جدول ۴ آورده شده است. مطابق این جدول مدل انتخاب شده معنی‌دار است و همه پارامترها موثراند، اما موثرترین پارامتر به دلیل مقدار F بالاتر و P-value کمتر، درصد جامد پالپ (E) است. دیگر پارامترها از قبیل دما (C) و زمان (D) کمترین تاثیر را در انحلال مس دارند.

همچنین مدل ریاضی ارایه شده به وسیله نرمافزار برای پیش‌بینی بازیابی لیچ مس طبق رابطه ۲ پیشنهاد شده است.

(۲)

$$R_{Cu} = 82.14 + 47.21A - 19.60B - 1.69C + 29.55D - 12.08E + 3.12AB - 6.44AD - 2.84AE + 0.12BC - 1.64BD + 1.11BE + 0.08CE$$

جدول ۱ آنالیز عنصری نمونه معرف را نشان می‌دهد. آنالیز انجام گرفته با دستگاه TXRF با دقت ۹۵ درصد بوده و برای ۴۳۹۰، ۲۶۲±۱۳۴۴۹ مس به صورت پی‌پی ام گزارش شده است. از تقسیم انحراف معیار به میانگین عیار، خطای نسبی به دست می‌آید که حدود ۰، ۱۵۳ درصد است که دقت نسبی بالایی دارد.

جدول ۱: آنالیز عنصری نمونه معرف

عنصر	مس	آهن	روی	نیکل	نقره	سربر
ترکیب (درصد)	۱۰، ۴۵	۳، ۰۵	۱، ۱۰	۱۲۰ ppm	۸۴ ppm	۷، ۹۵

۴-۲- آزمایش‌های لیچینگ

آزمایش‌های لیچینگ بر روی نمونه‌های ۵ گرمی انجام گرفت. از اسید سولفوریک (خلوص ۹۵ درصد و چگالی ۱،۸۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب) به عنوان عامل لیچینگ به همراه پراکسید هیدروژن (۳۵ درصد وزنی) به عنوان عامل اکسید کننده از شرکت مرک آلمان استفاده شد از دستگاه همزن مغناطیسی که مجهز به کنترل دما بود برای انجام این آزمایش‌ها استفاده شد. در ادامه از دستگاه فیلتراسیون خلا آنالیز قرار گرفت. برای محاسبه بازیابی لیچینگ مس از رابطه ۱ استفاده شده است:

$$R = \frac{V \cdot c}{F \cdot f} \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

 V : حجم محلول F : وزن خوارک c : عیار یون فلزی در محلول f : عیار فلز در خوارک است.

۵- طراحی آزمایش لیچینگ

طراحی شیوه انجام آزمایش‌های لیچینگ مس به کمک نرمافزار طراحی آزمایش DX₇ انجام گرفت. برای این منظور تعداد ۵ پارامتر تاثیرگذار انتخاب شد (جدول ۲)، سپس با استفاده از روش فاکتوریل کسری، تعداد ۱۶ آزمایش با طرح

جدول ۳: شرایط و نتایج انجام آزمایش‌های لیچینگ مس

استاندارد	آزمایش	غلظت اسید(مولار)	اسید/اکسید کننده	°C دما	زمان(h)	درصد جامد	بازیابی مس(درصد)
۱	۷	۲	۴	۵۰	۴	۱۰	۱۳
۲	۱۷	۴	۴	۵۰	۴	۵	۹۸
۳	۱۸	۲	۱۰	۵۰	۴	۵	۱۴
۴	۸	۴	۱۰	۵۰	۴	۱۰	۴۶
۵	۳	۲	۴	۹۰	۴	۵	۳۰
۶	۱	۴	۴	۹۰	۴	۱۰	۱۰۶
۷	۱۵	۲	۱۰	۹۰	۴	۱۰	۱۵
۸	۱۳	۴	۱۰	۹۰	۴	۵	۹۱
۹	۴	۲	۴	۵۰	۸	۵	۹۷
۱۰	۱۲	۴	۴	۵۰	۸	۱۰	۱۵
۱۱	۲	۲	۱۰	۵۰	۸	۱۰	۳
۱۲	۹	۴	۱۰	۵۰	۸	۵	۳۵
۱۳	۱۴	۲	۴	۹۰	۸	۱۰	۴۳
۱۴	۱۰	۴	۴	۹۰	۸	۵	۵۶
۱۵	۱۰	۲	۱۰	۹۰	۸	۵	۱۰۵
۱۶	۱۶	۲	۱۰	۹۰	۸	۱۰	۱۸
۱۷	۵	۳	۷	۷۰	۶	۷/۵	۶۲
۱۸	۶	۳	۷	۷۰	۶	۷/۵	۶۵

جدول ۴: نتایج آنالیز واریانس برای پاسخ بازیابی لیچینگ مس

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	P-value	معنی دار
مدل	۱۶۰۶۱,۳۰	۱۲	۱۳۳۸,۴۴	۸۱,۱۰	۰,۰۰۰۳	معنی دار
A	۱۳۱۶,۲۴	۱	۱۳۱۶,۲۴	۷۹,۷۵	۰,۰۰۰۹	-
B	۱۱۰۷,۵۶	۱	۱۱۰۷,۵۶	۶۷,۱۱	۰,۰۰۱۲	-
C	۱۵۵,۵۰	۱	۱۵۵,۵۰	۹,۴۲	۰,۰۳۷۳	-
D	۱۰۵,۶۸	۱	۱۰۵,۶۸	۶,۴۰	۰,۰۶۴۶	-
E	۴۵۸۶,۰۰	۱	۴۵۸۶,۰۰	۲۷۷,۸۶	<۰,۰۰۰۱	-
AB	۱۴۰۴,۰۰	۱	۱۴۰۴,۰۰	۸۵,۰۷	۰,۰۰۰۸	-
AD	۲۶۵۵,۳۴	۱	۲۶۵۵,۳۴	۱۶۰,۸۹	۰,۰۰۰۲	-
AE	۸۱۰,۵۴	۱	۸۱۰,۵۴	۴۹,۱۱	۰,۰۰۲۲	-
BC	۹۴۳,۷۲	۱	۹۴۳,۷۲	۵۷,۱۸	۰,۰۰۱۶	-
BD	۱۵۵۷,۸۸	۱	۱۵۵۷,۸۸	۹۴,۳۹	۰,۰۰۰۶	-
BE	۱۱۲۰,۲۴	۱	۱۱۲۰,۲۴	۶۷,۸۸	۰,۰۰۱۲	-
CE	۲۹۸,۶۰	۱	۲۹۸,۶۰	۱۸,۰۹	۰,۰۱۳۱	-
انحنا	۱۲۱۲,۶۶	۱	۱۲۱۲,۶۶	۷۳,۴۸	۰,۰۰۱۰	-
باقی مانده	۶۶,۰۲	۴	۱۶,۵۰	-	-	بی معنی
نقصان در برازش	۶۱,۵۲	۳	۲۰,۵۱	۵۶,۴	۰,۳۲۸۶	بی معنی
خطای خالص	۴,۵۰	۱	۴,۵۰	-	-	-
کل	۱۷۳۳۹,۹۸	۱۷	-	-	-	-

۴-۳- بررسی تاثیر پارامترها و اندرکنش آن‌ها بر بازیابی لیچینگ مس

برای تعیین پارامترهای موثر بر بازیابی لیچینگ مس، از جدول آنالیز واریانس استفاده شد و پارامترهای: غلظت اسید (A)، نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن (B)، دما (C)، زمان (D)، درصد جامد (E)، همچنین اندرکنش غلظت اسید با نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن (AB)، اندرکنش غلظت اسید با زمان (AD)، اندرکنش غلظت اسید با درصد جامد (AE)، اندرکنش نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن با دما (BC)، اندرکنش نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن با زمان (BD)، اندرکنش نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن با درصد جامد (CE) و اندرکنش دما با درصد جامد (BE) به عنوان پارامترهای موثر بر بازیابی لیچینگ مس (مقدار P-value کمتر از ۰,۰۵) شناخته می‌شوند. مطابق جدول ۴ از میان پارامترهای موثر، درصد جامد، غلظت اسید، نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن، دما و زمان به ترتیب موثرترین پارامترهایند. همچنین بیشترین اندرکنش‌ها مربوط به پارامترهای غلظت اسید با دیگر پارامترها و نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن با دیگر پارامترها است. در ادامه مهمترین پارامترهایی که بر

۲-۳- اعتبارسنجی مدل

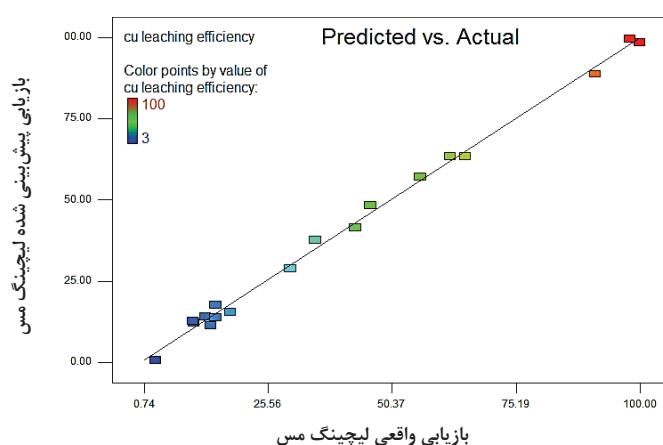
مشخصات آماری مدل برآش شده در جدول ۵ نشان می‌دهد، مدل به خوبی بر داده‌ها برآش شده است و عدم نقصان در برآش نیز درستی این امر را تایید می‌کند. اگر اختلاف مقادیر Pre R Squared (ضریب همبستگی خط برآش شده به نقاط) و Adj-R squared کمتر از ۰,۲ باشد مدل ارایه شده به وسیله نرمافزار مدلی مناسب است که این اختلاف در این تحقیق، ۰,۰۸۴ به دست آمد. همچنین مقدار Adequate Precision باید بیشتر از ۴ باشد [۳۴] که پاسخ مربوط به بازیابی لیچینگ مس ۲۷,۵۵ به دست آمد.

۳-۳- نمودار مقادیر پاسخ واقعی نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده

از این نمودار برای شناسایی مقادیری استفاده می‌شود که به آسانی به وسیله مدل پیش‌بینی نمی‌شوند. شکل ۲ مقادیر پاسخ واقعی نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده برای بازیابی لیچینگ مس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر پیش‌بینی شده به کمک مدل، نزدیک به مقادیر واقعی است. قرار گرفتن این مقادیر بر روی نیمساز ۴۵ درجه این واقعیت را نشان می‌دهد.

جدول ۵: مشخصات آماری مدل برآش شده برای پاسخ (بازیابی لیچینگ مس)

PRESS	Adequate Precision	Pre-R Squared	Adj-R squared	R squared
۱۷۶۷,۸۴	۲۷,۵۵۸	۰,۸۹۸۰	۰,۹۸۳۶	۰,۹۹۵۹



شکل ۲: نمودار مقادیر بازیابی واقعی نسبت به مقادیر پیش‌بینی شده

همان طور که مشاهده می‌شود، هنگامی که پارامترها در سطح میانی خود باشند، با افزایش نسبت اسید به اکسیدکننده از ۴ به ۱۰ میزان بازیابی مس کاهش می‌یابد به عبارت دیگر میزان اکسیدکننده موجود در محیط لیچینگ کمتر می‌شود. با توجه به این که در نمونه مورد مطالعه، مس به صورت نیتو (فلزی) است، اسید سولفوریک به تنها‌ی قابلی قادر به انحلال مس فلزی نیست و برای انتقال آن از فاز جامد به فاز محلول نیاز به یک اکسیدکننده قوی برای انجام فرآیند اکسایش است، بنابراین افزایش نسبت اسید به اکسیدکننده باعث کاهش مقدار اکسید کننده می‌شود که این امر می‌تواند عاملی برای کاهش بازیابی لیچینگ مس به حساب آید. مس برای انحلال نیاز به یک ماده اکسیدکننده قوی دارد و پراکسید هیدروژن در محیط اسیدی

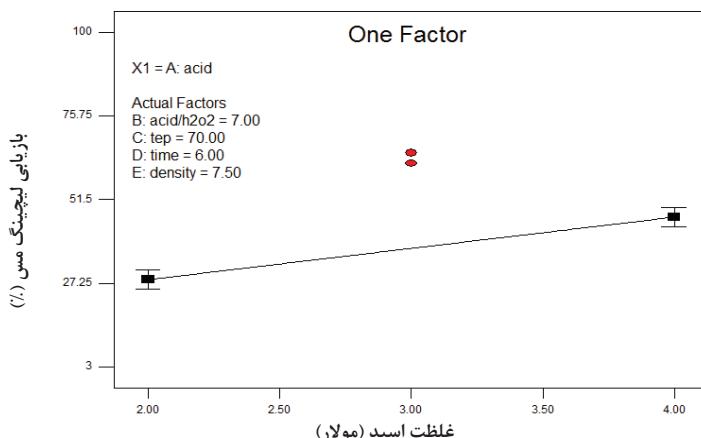
بازیابی لیچینگ مس تاثیر گذارند شرح داده شده است.

۳-۱-۴-۳- تاثیر غلظت اسید بر میزان بازیابی لیچینگ مس

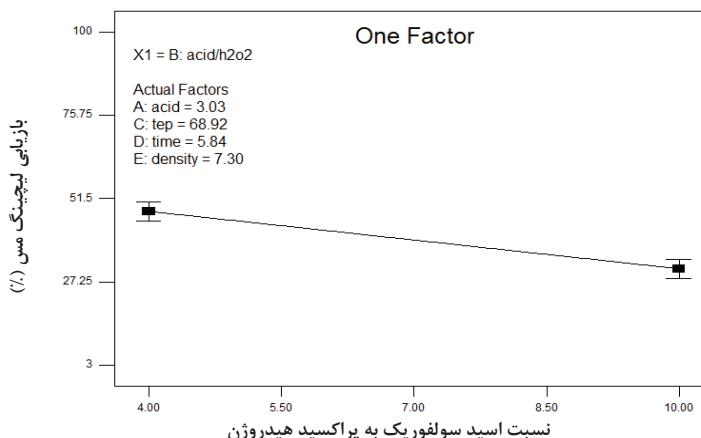
هنگامی که دیگر پارامترها در سطح میانی خود باشند، با افزایش غلظت اسید سولفوریک میزان بازیابی لیچینگ مس افزایش می‌یابد زیرا میزان یون هیدروژن موجود در محیط بیشتر می‌شود و در نتیجه میزان انحلال افزایش می‌یابد (شکل ۳).

۳-۲-۴-۳- تاثیر نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن بر بازیابی لیچینگ مس

تاثیر نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن بر بازیابی لیچینگ مس در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳: تاثیر غلظت اسید بر بازیابی لیچینگ مس

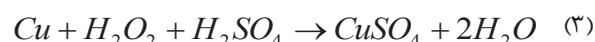


شکل ۴: تاثیر نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن بر بازیابی لیچینگ مس

۴-۴-۳- تاثیر اندرکنش غلظت اسید با درصد جامد بر بازیابی لیچینگ مس

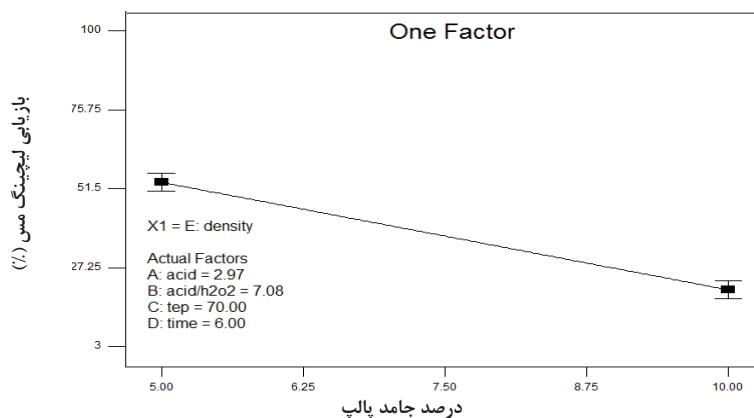
تأثیر اندرکنش غلظت اسیدسولفوریک با درصد جامد پالپ در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هنگامی که پارامترها در سطح میانی خود باشند، در سطح پایین درصد جامد با افزایش غلظت اسید بازیابی لیچینگ مس افزایش می‌یابد و افزایش غلظت اسید اثر مثبتی بر روی بازیابی مس دارد در حالی که در سطح بالای درصد جامد، غلظت اسید بر بازیابی لیچینگ مس می‌یابد تاثیر است، زیرا در درصد جامد بالا به دلیل کاهش رقت، محلول لیچینگ قابلیت قابلیت یونیزه شدن و تولید یون H^+ را به طور کامل ندارد، به طوری که غلظت اسید منجر به افزایش بازیابی لیچینگ مس نمی‌شود.

این عمل را انجام می‌دهد (رابطه ۳).

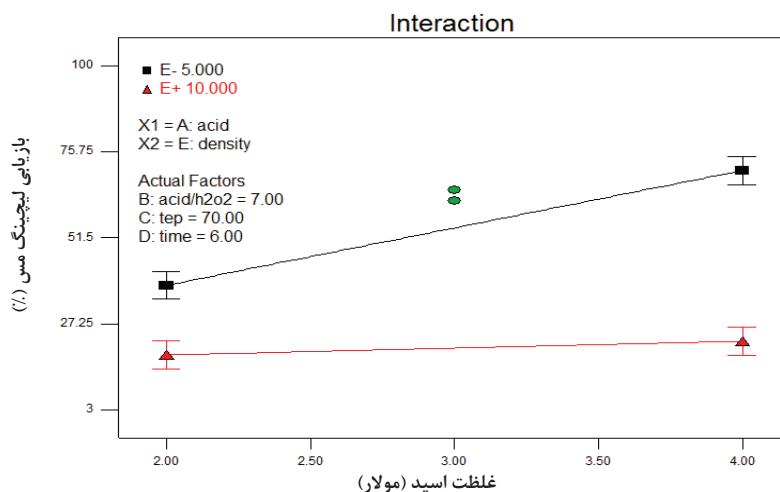


۴-۴-۳- تاثیر پارامتر درصد جامد بر بازیابی لیچینگ مس

تأثیر درصد جامد بر بازیابی لیچینگ مس در شکل ۵ نشان داده شده است. هنگامی که دیگر پارامترهای تاثیرگذار در سطح میانی خود هستند، با کاهش درصد جامد پالپ، بازیابی لیچینگ مس افزایش می‌یابد زیرا در این حالت جامد با مقدار بیشتری از عامل لیچینگ در تماس قرار می‌گیرد و در نتیجه میزان اتحلال مس افزایش می‌یابد.



شکل ۵: تاثیر پارامتر درصد جامد بر بازیابی لیچینگ مس



شکل ۶: تاثیر اندرکنش غلظت اسید با درصد جامد بر بازیابی لیچینگ مس

باشد، نمودار دمای ۵۰ درجه سانتی گراد بازیابی لیچینگ مس بیشتری در مقایسه با دمای ۹۰ درجه سانتی گراد دارد. در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد با افزایش نسبت اسید به اکسید کننده به دلیل تجزیه سریع پراکسید هیدروژن و حداقل شدن اکسیژن محلول، با افزایش دما تاثیری در بازیابی لیچینگ مس مشاهده نمی شود اما در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد با افزایش این نسبت به دلیل کاهش مقدار پراکسید هیدروژن در محیط لیچینگ، کاهش بازیابی لیچینگ مس مشاهده می شود [۳۶].

۳-۵- پهینه سازی پارامترهای موثر در بازیابی لیچینگ مس

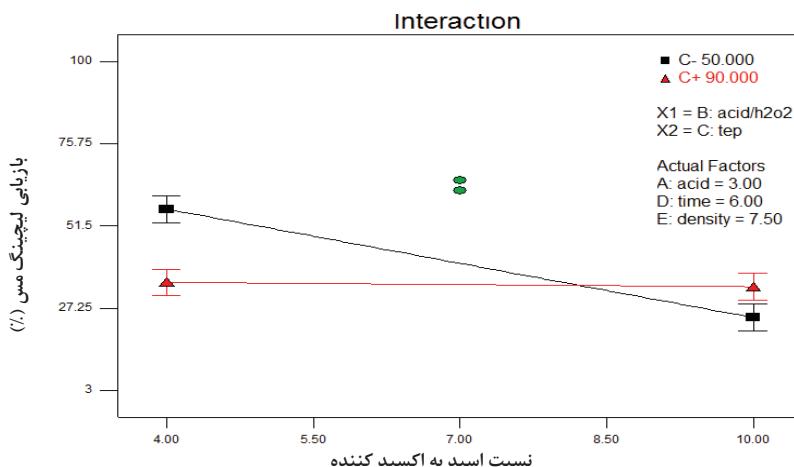
با استفاده از نرم افزار DX₇ بهینه سازی پارامترهای موثر برای دست یابی به حداکثر بازیابی لیچینگ مس به مقدار ۹۷/۵۲ درصد، انجام گرفت. برای اعتبارسنجی نتایج طراحی آزمایش، ۳ آزمایش تحت شرایط بهینه پیشنهادی، در آزمایشگاه تکرار شد (جدول ۶). همان طور که مشاهده می شود اختلاف مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده به طور میانگین

۴-۵- تاثیر اندرکنش نسبت اسید به پراکسید هیدروژن با دما بر بازیابی لیچینگ مس

تاثیر اندرکنش نسبت اسید به پراکسید هیدروژن با دما بر بازیابی لیچینگ مس در شکل ۷ مشاهده می شود. هنگامی که پارامترها در سطح میانی خود باشند و پارامترهای نسبت اسید به اکسید کننده و دما در سطح بالا قرار گرفته باشد، بازیابی لیچینگ مس با افزایش نسبت اسید به اکسید کننده بدون تغییر باقی می ماند، زیرا دمای بالا، باعث افزایش سرعت تجزیه اکسید کننده طبق رابطه ۴ و کاهش میزان اکسیژن موجود در محلول می شود [۳۵].



بنابراین در دمای بالا، افزایش نسبت اسید به اکسید کننده در بازیابی لیچینگ مس بی تاثیر است. هنگامی که پارامترهای نسبت اسید به اکسید کننده و دما در سطح پایین قرار گرفته



شکل ۷: تاثیر اندرکنش نسبت اسید سولفوریک به پراکسید هیدروژن با دما بر بازیابی لیچینگ مس

جدول ۶: نتایج اعتبارسنجی شرایط بهینه مدل پیشنهادی

مقدار اختلاف (واقعی - پیش‌بینی)	مقدار بازیابی مس (درصد)		درصد جامد پالپ	زمان	دما	اسید/ اکسید کننده	غلظت اسید	شماره آزمایش
	واقعی	پیش‌بینی شده						
۰.۶۲	۹۶.۹	۹۷.۵۲	۵	۴:۳۵	۵۰	۴	۴	۱
۰.۴۲	۹۷.۱	۹۷.۵۲	۵	۴:۳۵	۵۰	۴	۴	۲
۰.۲۲	۹۷.۳	۹۷.۵۲	۵	۴:۳۵	۵۰	۴	۴	۳
۰.۴۲	۹۷.۱	۹۷.۵۲	۵	۴:۳۵	۵۰	۴	۴	میانگین

جدول ۷: نتایج آنالیز فلزات در شرایط بهینه

نمونه خوارک	وزن (گرم)	عيار (درصد)	مقدار فلز در خوارک	توزيع (درصد)
مس	۵	۱۰/۴۸	۰/۵۲	۱۰۰
آهن		۳/۰۵	۰/۱۵	
روی		۱/۱۰	۰/۰۵	
نیکل		ppm۱۲۰	۰/۶	
نمونه محلول	۰/۰۸۴	حجم محلول (لیتر)	غلظت فلز (گرم/لیتر)	مقدار فلز در محلول (گرم)
مس		۵/۹۴۴	۰/۴۹	۹۶/۰۱
آهن		۰/۷۷۸	۰/۰۶۵	۴۳/۵۶
روی		۰/۰۹۶	۰/۰۰۰۸	۱۶/۱۳
نیکل		۰/۴۱۸	۰/۰۳۵	۵/۸

۵- مراجع

- [1] Tian, G., Chu, J., Hu, H., and Li, H. (2014). "Technology innovation system and its integrated structure for automotive components remanufacturing industry development in China". *Journal of Cleaner Production*, 85(15): 419-432.
- [2] Kumar, M., Lee, J., Kim, M. S., Jeong, J., and Yoo, K. (2014). "Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids". *Engineering Management Journal*, 13(10): 2601-2607.
- [3] Li, G. C., and Lu, J. Y. (2010). "Experimental study on gold leaching with sodium hypochlorite-iodide". *Mining & Metallurgical Engineering*, 30(1): 44-46.
- [4] Xu, Q., Chen, D. H., Chen, L., and Huang, M. H. (2009). "Iodine leaching process for recovery of gold from waste PCB". *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 3(5): 911-914.
- [5] Barbieri, L., Giovanardi, R., Lancellotti, I., and Michelazzi, M. (2010). "A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste". *Environmental Chemistry Letters*, 8: 171-178.
- [6] Jadhav, U., Su, C., and Hocheng, H. (2016). "Leaching of metals from large pieces of printed circuit boards using citric acid and hydrogen peroxide". *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(23): 24384-24392.
- [7] Zeng, X. L., Yang, C. R., Chiang, J. F., and Li, J. H. (2017). "Innovating e-waste management: From macroscopic to microscopic scales". *Science of the Total Environment*, 575: 1-5.
- [8] Tan, Q. Y., Dong, Q. Y., Liu, L. L., Song, Q. B., Liang, Y. Y., and Li, J. H. (2017). "Potential recycling availability

۰/۴۲ است که نشان‌دهنده دقت بالای مدل پیشنهادی برای پیش‌بینی بازیابی مس است. در نهایت تحت شرایط بهینه، بازیابی دیگر فلزات از قبیل آهن، روی و نیکل در فرآیند لیچینگ مطابق جدول ۷ به دست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

ضایعات الکترونیکی علاوه بر فلزات پایه از قبیل مس، سرب، نیکل، آهن و روی حاوی فلزات با ارزش از قبیل طلا، نقره و پلاتین‌اند. مس و روی در فرآیند سیانوراسیون، مصرف یون سیانید را افزایش می‌دهند که این امر باعث افزایش هزینه فرآیند می‌شود، به همین منظور در ابتدا سعی شد با حذف مس به وسیله لیچینگ اسیدی تحت شرایط اکسیدکننده، تا حد زیادی مصرف سیانید سدیم کاهش یابد. در ادامه از طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کسری برای بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر در لیچینگ مس شامل: غلظت اسید سولفوریک، نسبت اسید به اکسیدکننده، دما، زمان و درصد جامد پالپ استفاده شد. نتایج نشان دادند که افزایش غلظت اسید سولفوریک و کاهش نسبت اسید به اکسیدکننده و درصد جامد پالپ باعث افزایش بازیابی لیچینگ مس می‌شود و بیشترین تاثیر را در بازیابی دارد. پارامترهای دما و زمان کمترین تاثیر را در بازیابی مس دارد، اما تاثیر آن‌ها منفی است. در نهایت ضمن مشخص شدن شرایط بهینه برای پارامترهای، دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۴ ساعت و ۳۵ دقیقه، درصد جامد پالپ ۵ درصد، غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار و نسبت اسید به اکسیدکننده ۴، بیشترین بازیابی لیچینگ مس ۹۷/۱ به دست آمد.

- CN1603432A (C22B 11/00).
- [20] Yang, H., Liu, J., and Yang, J. (2011). "Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards". Journal of Hazardous Materials, 187(1): 393-400.
- [21] Kogan, V. (2006). "Process for the recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical technique". International Patent, WO/2006/013568 (C22B 11/00), WIP Organization.
- [22] Sharma, A. K., Sharma, S., Bagdi, U., and Gautam, P. (2017). "Copper extraction from the discarded printed circuit board by leaching". International Journal of Advanced Research (IJAR), 3(3): 634-637.
- [23] Dos Santos, F., de Souza, C., Peixoto, R., and da Rocha, P. (2011). "Copper extraction from electronic scraps by an oxidative acid leaching process". 6th International Seminar on Cooper Hydrometallurgy, 6-8 July, Chile, 6-16.
- [۲۴] ذوالفاری، س؛ "بازیابی طلا از قراضه‌های الکترونیکی و مدارهای چاپی اسقاطی به روش هیدرومتوالورژی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مواد، ص ۳۳.
- [۲۵] بهبودی، س؛ "بازیابی نقره از قراضه‌های الکترونیکی و مدارهای چاپی اسقاطی به روش هیدرومتوالورژی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مواد، ص ۲۹.
- [۲۶] زارعی، م؛ "بازیابی مس از دور ریزهای صفحات مدارچاپی کامپیووتر". پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مواد، ص ۳۳.
- [۲۷] ناصری جد، ن؛ "بازیابی فلزات از قراضه‌های الکترونیکی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، دانشکده مواد، ص ۶۶.
- [28] Behnamfard, A., Salarirad, M. M., and Veglio, F. (2013). "Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation". Waste Management, 33(11): 2354-2363.
- [29] Long Le, H., Jeong, J., Lee, J. C., Pandey, B. D., Yoo, J. M., and Huyunh, T. H. (2011). "Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs)". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 32: 9-18.
- [30] Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., and Vegliò, F. (2013). "Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery". Waste Management, 33: 935-941.
- [31] Deveci, H., Yazıcı, E. Y., Aydin, U., and Akçıl, A. U. and capacity assessment on typical metals in waste mobile phones: A current research study in China". Journal of Cleaner Production, 148: 509-517.
- [9] Liu, X., Tan, Q., Li, Y., Xu, Z., and Chen, M. (2017). "Copper recovery from waste printed circuit boards concentrated metal scraps by electrolysis, Front". Environmental Science & Engineering, 11(5): 10-17.
- [10] Yazici, E. Y., and Deveci, H. (2013). "Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in $H_2SO_4-CuSO_4-NaCl$ solutions". Hydrometallurgy, 139: 30-38.
- [11] Quinet, P., Proost, J., and Van Lierde, A. (2005). "Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes". Minerals Metallurgical Process, 22: 17-22.
- [12] Marsden, J. O., and House, C. I. (2006). "The Chemistry of Gold Extraction". second ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Colorado, pp. 651.
- [13] Montero, R., Guevara, A., and De la Torre, E. (2012). "Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using the column leaching technique". Journal of Earth Science and Engineering, 2: 590-595.
- [14] Ghosh B., Ghosh M. K., Parhi P., Mukherjee P. S., and Mishra B. K. (2015). "Waste Printed Circuit Boards Recycling: An Extensive Assessment of Current Status". Journal of Cleaner Production, 94: 5-19.
- [15] Canal Marques, A., Cabrera, J. -M., and Malfatti, C. D. F. (2013). "Printed circuit boards: a review on the perspective of sustainability". Journal of Environmental Management, 131: 298-306.
- [۱۶] سور، م؛ "طراحی فرآیند بازیافت مس و فلزات گران‌بها از مدارهای چاپی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، ص ۴۸.
- [17] Silvas, F. P. C. (2015). "Jiménez Correa M.M, Caldas M.P.K., de Moraes V.T., Espinosa, D.C.R, Tenório J.A.S., Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching". Waste Management, 46: 503-510.
- [18] Ni, K., Lu, Y., Wang, T., Kannan, K., Gosens, J., Xu, L., and Liu, S. (2013). "A review of human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China". International Journal of Hygiene and Environmental Health, 216(6): 607-623.
- [19] Zhou, P., Zheng, Z., and Tie, J. (2005). "Technological process for extracting gold, silver and palladium from electronic industry waste". Chinese Patent,

- [36] Kumar, M., Lee, J. C., Kim, M. S., Jeong, J., and Yoo, K. (2014). “Leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric and nitric acid”. Environmental Engineering and Management Journal, 10: 2601-2607.
-
- ^۱ Halide
^۲ Silvas
^۳ Ni
^۴ Quinet
^۵ Zhou
^۶ Yung
^۷ Kogan
^۸ Sharma
^۹ Dos santos
^{۱۰} Response Surface
^{۱۱} American Standard Test Sieve Series
- (2010). “Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions”. Paper No.: 045, Going Green-CARE INNOVATION, Vienna, Austria, 60-68.
- [32] Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydin, U., Yazıcı, R., and Akcil, A. (2010). “Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions”. In: Proceedings of Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference, 8–11 November, Vienna, Austria, 45-55.
- [33] Montgomery, D. (2001). “Design and Analysis of Experiments”. 8th Edition, New York City: John Wiley & Sons, 101-105.
- [34] Anderson, M. J., and Whitcomb, P. J. (2007). “DOE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation”. Second Edition, New York City: Productivity Press, 147-160.
- [35] Gates, W. J. (1998). “The Decommissioning of the Haddam Neck Nuclear Plant”. Nuclear Plant Journal, 16(4): 55-65.