فصلنامه رویکردهای نوین در تحقیقات علوم پایه، فنی و مهندسی
سال ششم، شماره ۲۲، پاییز ۱۴۰۲
ISSN: ۲٦٤٥-٥٤٣٩
www.jonarbset.ir

بررسی پارامترهای عملیاتی موثر بر فروشویی معدن مس تخت گنبد

علیرضا رازمند [۱] ، ایمان عبادی [۲] ، محمود اسکندری نسب [۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان (نویسنده مسئول)
[۲] دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
[۳] استادیار، بخش مهندسی معدن، فرآوری مواد معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

چکیده

در حال حاضر مصرفی بودن مس در صنعت باعث شده که تاثیر مستقیمی از شرایط اقتصادی در دنیا گرفته و با هر تغییر کوچکی در شرایط اقتصادی و آمار اعلامی از اقتصاد جهان با نوسان روبه رو می¬شود. با توجه به پایین آمدن قیمت مس به صورت جهانی و همچنین اقتصادی نبودن استخراج مس و همچنین وجود کانسنگ کربناته و مصرف بالای اسید باید به دنبال راه کارهایی برای بهبود و به صرفه بودن فرآوری مس بود. بنابراین این پروژه بر شناخت و بررسی پارامترهای موثر بر لیچینگ مس اکسیدی متمرکز شد. عوامل مختلف فروشویی شامل اسید شامل، سولفوریک، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک و کلرید آمونیوم در انحلال مس از کانه اکسیدی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که اسید سولفوریک به دلایل اقتصادی مناسب-ترین عامل فروشویی است. تاثیر پارامترهای عملیاتی مهم شامل غلظت عامل لیچینگ، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن، زمان و دمای لیچینگ بر بازیابی لیچینگ مس با استفاده از اسید سولفوریک به عنوان عامل فروشویی تحت شرایط عملیاتی ثابت بررسی شد. نتایج نشان داد که دور همزنی بر میزان استخراج تاثیر زیادی دارد و با افزایش نرخ همزنی تا ۵۰۰ دور بر دقیقه نرخ لیچینگ مس افزایش و سپس با افزایش بیشتر تا ۷۰۰ دور بر دقیقه، میزان بازیابی مس کاهش می یابد. بازیابی مس با افزایش نسبت مایع به جامد تا ۱۰ ملی لیتر بر گرم افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر کاهش پیدا می کند. دلیل این رفتار می تواند بدلیل تاثیر نسبت مایع به جامد بر مقاومت یونی و ویسکوزیته محلول باشد. نرخ لیچینگ با افزایش غلظت اسید تا یک میزان معینی افزایش و سپس کاهش یافت، به طوریکه بعد از ۷۵ دقیقه لیچینگ، میزان ۷۰/۴۲ درصد مس با غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: فروشویی، بازیابی، مس، اسید سولفوریک، مس تخت گنبد.

۱. مقدمه

امروزه جهت‌گیری و رویکرد صنعت تولید مس به سوی روش‌های هیدرومتالورژی می‌باشد [۱]. این امر با توجه هزینه‌های سنگین مواد اولیه، سرمایه گذاری بالا، نیروی انسانی و وجود مشکلاتی نظیر آلودگی‌های زیست محیطی، مصرف بالای انرژی و عدم امکان استفاده مجدد از مواد مصرفی، روز به روز از اهمیت بیشتری برخوردار می شود [۲]. آمار و اطلاعات گزارش شده نشان می‌دهد که با پیشرفت و توسعه فرآیندهای هیدرومتالورژی در سال‌های اخیر، روند افزایش تولید مس و سایر فلزات پایه از این روش افزایش چشمگیری داشته است [۳].

در روش هیدرومتالورژی، کانسنگ‌های معدنی پس از استخراج از معدن تحت عملیات خردایش و آگلومراسیون قرار گرفته و با انجام عملیات انحلال (لیچینگ) بر روی آن، محلول حاوی عنصر معدنی حاصل می‌شود. در ادامه فلز مس از این محلول به کمک فرآیندهای پالایش (جدایش با حلال یا تبادل یونی و الکتروویننگ) استحصال میشود. روش‌های انحلال عموماً به دو دسته اصلی انحلال بدون کمک میکروارگانیسم و انحلال به کمک میکروارگانیسم‌ها قابل تفکیک می‌باشد [۴].

در طی فرآیند لیچینگ، کانسنگ حاوی کانی‌های عناصر قابل حل بوسیله‌ی یک عامل شیمیایی (مانند اسید سولفوریک)، با قرار گرفتن در مجاورت محلول آبی حاوی این عامل در شرایط شیمیایی و فیزیکی مناسب، دچار انحلال شده و عناصر مورد نظر در اثر این انحلال به صورت یون درآمده و از آن جدا می شوند [۵]. روش لیچینگ خود به انواع مختلف شامل لیچینگ توده‌ای، لیچینگ درجا، لیچینگ با همزن، لیچینگ حوضچه ای و لیچینگ تحت فشار تقسیم می‌شود[۶]. در روش لیچینگ تودهای یا هیپ لیچینگ، کانسنگ به صورت توده ای در محلی انباشته شده و محلول حاوی عامل شیمیایی از بالا بر روی آن ریخته می‌شود تا در اثر جریان ثقل از میان خلل و فرج موجود در توده کانسنگ عبور کرده و کانی مورد نظر را حل کند [۷].

۲. مواد و روش‌ها

مجموعه معدن مس تخت گنبد در بخش جنوب شرقی ایران در حدود ۱۱۰ کیلومتری جنوب غربی کرمان و در ۸۰ کیلومتری شمال شرق سیرجان جای گرفته است.

۱،۲. خردایش و آماده سازی نمونه

نمونه‌های لازم برای انجام آزمایش ها از معدن مس اکسیدی فریمان تهیه شده است. نمونه پس از دو مرحله خردایش آزمایشگاهی شامل سنگ شکن و آسیا تا رسیدن به ابعاد مورد نظر خرد گردید .ابتدا این نمونه‌ها توسط سنگ شکن فکی خرد شد و سپس با استفاده از آسیا گلوله‌ای چند مرتبه آسیا و سرند شد، تا بالای ۸۵ درصد ذرات کوچکتر از ۷۵ میکرون گردند. سپس نمونه‌ها مخلوط و مورد همگن سازی قرار گرفت. پس از همگن سازی نمونه معرف تهیه شده برای آنالیز شیمیایی ارسال گردید. تجزیه کمی ترکیب شیمیایی نمونه های معرف توسط فلورسانس اشعه ایکس (XRF) انجام و نتایج در جدول ۱ لیست شد.

جدول ۱- نتایج عیاری نمونه معرف مس تخت گنبد

عنصر	Cu	Fe	SiO_2	CaO
عیار	۰/۶۵	۲/۶۷	۰/۶۹	۰/۸۵

۲،۲. مواد و تجهیزات مورد نیاز

مواد، تجهیزات و وسایل مورد استفاده برای انجام آزمایش‌های لیچینگ عبارتند از:

بشر ۲۰۰ میلی لیتری،

صفحه داغ یا همزن مغناطیسی،

ارلن در حجم‌های مختلف،
استوانه مدرج ۱۰۰۰ میلی لیتری،
بالن‌های حجمی ژوژه در حجم‌های مختلف،
پیپت‌های مدرج برای برداشتن نمونه در حجم‌های مختلف،
اسید هیدروکلریک (درصد وزنی ۳۷ ٪)، اسید سولفوریک (درصد وزنی ۹۵-۹۷ ٪)، نیتریک (درصد وزنی ۶۵ ٪) و اسید سیتریک به عنوان عوامل فروشویی.

۳،۲. روش انجام آزمایش فروشویی

آزمایش‌های لیچینگ بر روی نمونه‌های معرف در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتر که با یک هات پلیت (صفحه داغ) مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتالی کنترل شده و یک دماسنج برای کنترل درجه حرارت، گرم می‌شد، تحت شرایط مختلف انجام شد. آزمایش کلی هر تست لیچینگ بدین ترتیب بود که سه گرم نمونه معرف با یک حجم مورد نظر از عوامل لیچینگ بر اساس نسبت جامد به مایع مورد دلخواه به داخل بشر منتقل گردید. سپس بعد از تنظیم دمای محتویات بشر در میزان مورد دلخواه، محلول با یک همزن مغناطیسی با سرعت همزنی مورد نظر در مدت زمان لیچینگ معینی هم زده شد. بعد از پایان زمان لیچینگ، نمونه بوسیله کاغذ فیلتر ۰/۲۲ میکرون فیلتر شد. سپس محلول فیلتر شده به آزمایشگاه جذب اتمی برای تعیین میزان غلظت مس ارسال گردید. پس از اندازه‌گیری محتوی فلز مس وارد شده به فاز مایع بوسیله‌ی طیف سنج جذب اتمی، درصد بازیابی‌های مس با استفاده از فرمول زیر محاسبه شدند.

$$R = \frac{C1 \times V \times ۱۰۰}{C0 \times m}$$

که در آن R درصد بازیابی فلز مس، C_1 غلظت یون فلز موجود در محلول بعد از فروشویی (g/L)، V حجم محلول فروشویی (L)، m جرم نمونه کانه، C_0 محتوی فلز در نمونه کانه اکسیدی (٪) است.

لازم به ذکر است که، در مرحله فروشویی برای اطمینان به صحت نتایج، تکرارپذیری آزمایش‌ها صورت پذیرفت و برای اطمینان بیشتر به نتایج، برخی از نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی دیگری مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین برای مطالعه بخش سینتیک، نمونه‌ها به وسیله‌ی سرنگ در حجم معینی در مدت زمان فروشویی ۷۵ دقیقه در فواصل زمانی معین هر ۱۵ دقیقه برای آنالیز جذب اتمی برداشت می‌شدند.

۳. نتایج

عوامل متعددی در کیفیت فرآیند فروشویی نقش دارند که شناخت، تعیین و میزان تاثیر آن‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی را درباره سیستم مورد مطالعه بدهد. بدین منظور، تاثیر پارامترهای مهم عملیاتی شامل نوع عامل فروشویی (اسید یا باز)، غلظت عامل فروشویی، نسبت مایع به جامد (L/S) ، سرعت همزدن و دمای فروشویی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۱،۳. بررسی لیچینگ مس با استفاده از اسید و بازهای مختلف

به منظور شناسایی عامل لیچینگ مناسب برای بهینه کردن پارامترهای موثر بر لیچینگ مس یک سری آزمایش‌های اولیه تحت شرایط مطلوب کارهای تحقیقاتی گذشته با استفاده از اسیدها و بازهای مختلف در شرایط عملیاتی به ترتیب دما ۳۰ سانتی‌گراد، سرعت همزن ۵۰۰ (rpm)، زمان لیچینگ ۶۰ (دقیقه) صورت گرفت که نتایج در جدول ۲گزارش شده است.

جدول ۲- شرایط آزمایش‌های لیچینگ با استفاده از اسید و بازهای مختلف

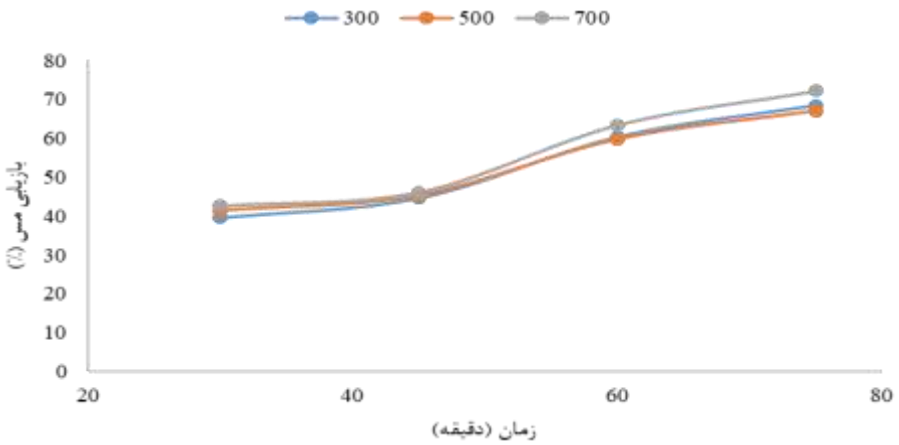
شماره آزمایش	عامل لیچینگ	غلظت عامل فروشویی (٪)	بازیابی (٪)
۱	اسید نیتریک	۱۰ درصد	۷۲/۴۷
۲	اسید سولفوریک	۱۰ درصد	۶۹/۲۳
۳	اسید هیدروکلریک	۱۰ درصد	۶۹/۹۱
۴	اسید سیتریک	۱۰ درصد	۷۰/۴۰
۵	کلرید آمونیوم	۲۰ درصد	۱۱/۹۳

همانطور که از جدول ملاحظه می‌شود، اسید سولفوریک با توجه به ارزان تر بودن نتایج مطلوب‌تری دارد که با تحقیقات پیشین هم در توافق بسیار خوبی است. بنابراین با توجه به تحقیقات پیشین و نیز نتایج بدست امده در جدول ۲، اسید سولفوریک به عنوان عامل لیچینگ مناسب‌تر انتخاب شد.

۲،۳. تاثیر سرعت همزن

تاثیر دور همزن بر میزان استخراج مس موجود در کانه اکسیدی در سه سرعت ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک ۱۰ درصد و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. درصد بازیابی مس به صورت تابعی از زمان در غلظت‌های مختلف اسید در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود دور همزنی بر میزان استخراج تاثیر زیادی دارد و ماکزیمم بازیابی مس برای اسید سولفوریک در دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه به دست می‌آید. تحت این شرایط ماکزیمم انحلال مس برای این اسید ۷۴/۷۳ درصد به دست آمد.

افزایش انحلال مس با افزایش سرعت همزنی به این دلیل است که با افزایش در سرعت اختلاط، مقاومت لایه مرزی برای انتقال جرم کاهش یافته و در نتیجه نفوذ اسید از حجم محلول به داخل ذرات جامد افزایش می‌یابد و در نتیجه نرخ انحلال مس از کانه اکسیدی افزایش می‌یابد . هرچند در افزایش سرعت همزنی بیشتر از حد معین (۵۰۰ دور بر دقیقه)، حرکت نسبی میان ذرات و محلول لیچ افزایش می‌یابد ولی امکان تماس بین ذرات و عامل لیچ کمتر می‌شود و منجر به کاهش بازیابی می-شود. بنابراین با افزایش سرعت همزدن ۵۰۰ دور بر دقیقه به ۷۰۰ دور بر دقیقه در اسید سولفوریک به دلیل کاهش اثر مکانوشیمیایی همزن مغناطیسی بازیابی نیز کاهش می‌یابد.



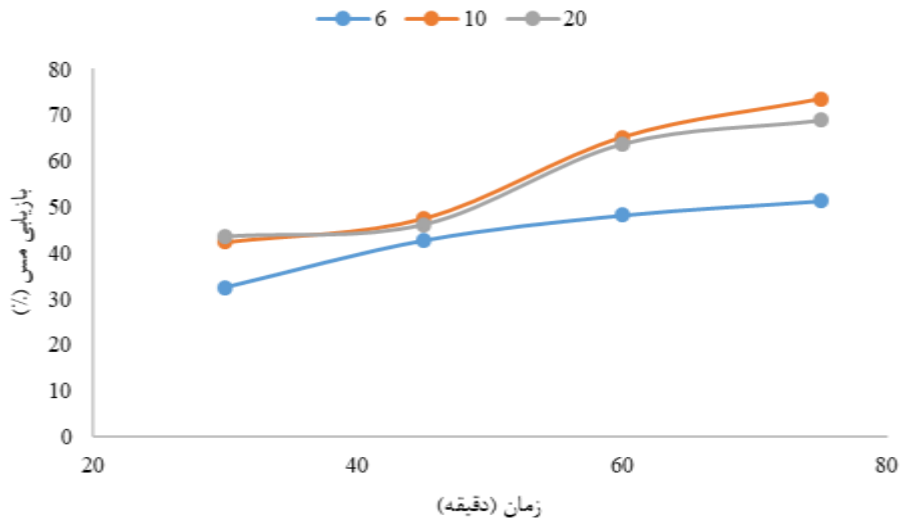
شکل ۱- تاثیر سرعت همزنی بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی

۳،۳. تاثیر نسبت مایع به جامد L/S

اثر نسبت فاز مایع به جامد در سه نسبت فازی ۶، ۱۰، ۲۰ میلی لیتر بر گرم در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و غلظت اسیدی ۱۰ درصد اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. شکل۲ تاثیر نسبت مایع به جامد L/Sبر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که نسبت مایع به جامد اثر قابل ملاحظه‌ای بر انحلال مس به ویژه در زمان‌های طولانی تردارد. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مایع به جامد، انحلال مس تا یک میزان معینی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کاهش پیدا می‌کند. دلیل این تاثیرها می‌تواند بدلیل مقاومت یونی و ویسکوزیته محلول باشد.

با افزایش نسبت مایع به جامد دانسیته سوسپانسیون و نیز ویسکوزیته کل سیستم کاهش می‌یابد در نتیجه مقاومت انتقال جرم در سطح ذره کاهش می‌یابد. به طور کلی با افزایش نسبت مایع به جامد، بدلیل افزایش حجم اسید در دسترس برای هر ذره ماده معدنی نرخ لیچینگ افزایش می‌یابد، اما افزایش زیاد آن سبب می‌شود تا میزان زیادی اسید برای مقدار کمی ماده مصرف شود. در مقابل افزایش خیلی زیاد چگالی پالپ نیز مشکلاتی برای عملیات اختلاط، پمپ و فیلتراسیون دوغاب ایجاد خواهد کرد. بنابراین یک نسبت مایع به جامد بهینه لازم و ضروری است. همانطور که ملاحظه می‌شود، ماکزیمم بازیابی مس در نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم به‌دست می‌آید.

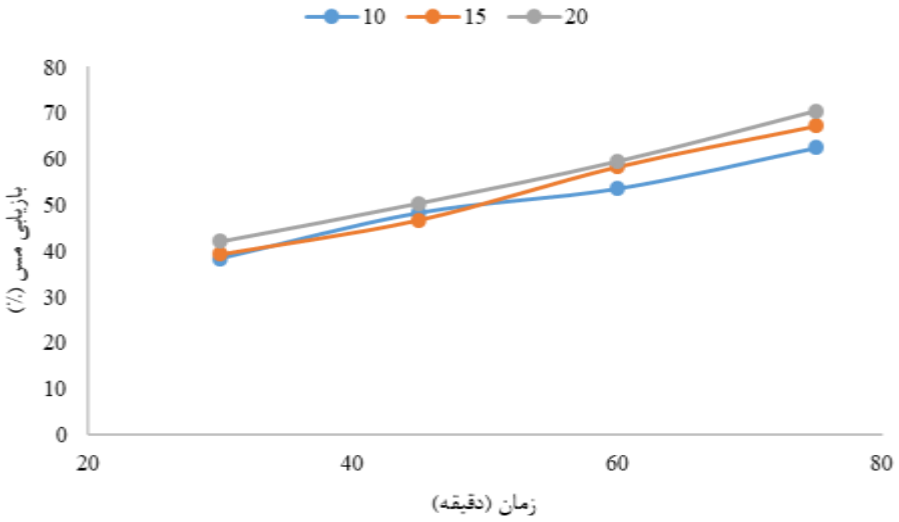


شکل۲- تاثیر نسبت مایع به جامد L/S بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی

۴،۳. تاثیر غلظت اسید

تاثیر غلظت اسید بر نرخ انحلال مس در عامل فروشویی اسید سولفوریک در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلیلیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. درصد بازیابی مس به صورت تابعی از زمان در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، اسید سولفوریک توانایی خوبی در انحلال مس دارد و بعد از ۷۵ دقیقه فروشویی ۷۵/۲۵ درصد مس با غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد

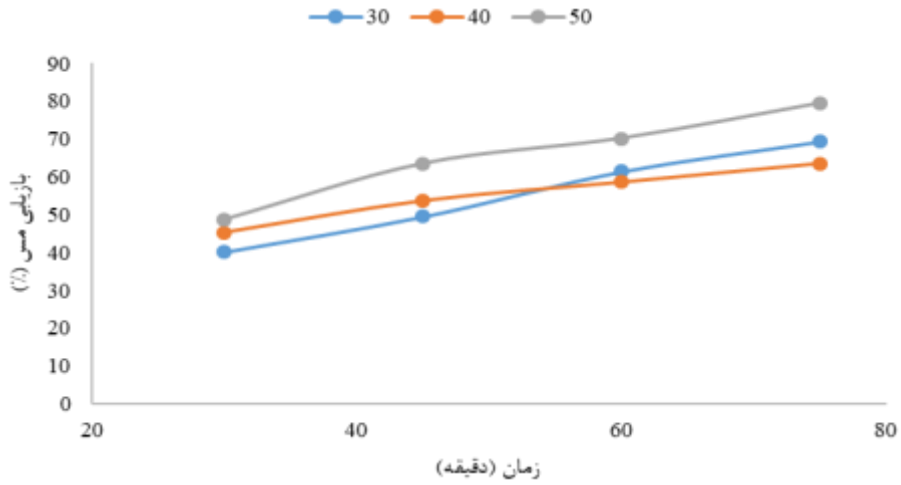
استخراج می‌شود. همچنین نمودار نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید تا حدی میزان انحلال مس افزایش می‌یابد ولی در غلظت های بالاتر این گونه نیست. این رفتار می‌تواند بدلیل تغییر در مکانیسم لیچینگ در اثر تغییر در غلظت اسید باشد. برای مثال ممکن است کنترل نرخ لیچینگ از مدل شیمیایی سطح به مدل نفوذ تغییر کند. همچنین در غلظت‌ها هر چه زمان فروشویی بیشتر می‌شود، مشاهده می‌گردد که لیچینگ مس بهتر صورت گرفته است.



شکل ۳- تاثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی

۵،۳. تاثیر دما

برای مشخص کردن میزان تاثیرگذاری دما، آزمایش‌های فروشویی در سه دمای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم انجام شد که نتایج بررسی تاثیر دما در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود دمای فروشویی نقش بسیار مهمی بر انحلال مس دارد. نتایج نشان می‌دهد که در دمای ۵۰ درجه با افزایش زمان فروشویی بازیابی بهتر شده و در ۷۵ دقیقه به بازیابی ۸۷/۰۲ درصد می‌رسد. مسلماً افزایش نرخ لیچینگ به این دلیل است که با افزایش دما، سرعت انحلال افزایش، ویسکوزیته محیط کاهش، ضریب نفوذ عامل لیچینگ افزایش و در مجموع نرخ واکنش افزایش می‌یابد.



شکل ۴- تاثیر دما بر انحلال اسیدی مس در شرایط عملیاتی

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، استحصال مس اکسیدی معدن مس تخت گنبد با استفاده از روش‌های فروشویی مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مختلف فروشویی شامل اسید شامل، سولفوریک، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک و کلرید آمونیوم در انحلال مس از کانه اکسیدی به کار گرفته شد. که اسید سولفوریک به دلایل اقتصادی مناسب‌ترین عامل فروشویی است.

نتایج نشان داد که دور همزنی بر میزان استخراج تاثیر زیادی دارد و با افزایش نرخ همزنی تا ۵۰۰ دور بر دقیقه نرخ لیچینگ مس افزایش می‌یابد.

بازیابی مس با افزایش نسبت مایع به جامد تا ۱۰ ملی لیتر بر گرم افزایش می‌یابد.

نرخ لیچینگ با افزایش غلظت اسید تا یک میزان معینی افزایش و سپس کاهش یافت، به طوری که بعد از ۷۵ دقیقه لیچینگ، میزان ۷۰/۴۲ درصد مس با غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد بدست آمد.

منابع و مراجع

۱. حبشی، فتحی؛ (۱۳۷۸)، "*هیدرومتالورژی*"؛ ترجمه: شفایی، سید ضیاءالدین، عبدالهی، محمود؛ انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود؛ جلد اول.

2. Bogdanović, G. D., Stanković, V. D., Trumić, M. S., Antić, D. V., & Trumić, M. Ž. (2016) "*Leaching of low-grade copper ores: A case study for'Kraku Bugaresku-Cementacija'deposits*" (Eastern Serbia). Journal of Mining and Metallurgy A: Mining, 52(1), 45-56.

3. Clotilde Apua,M., Kime, M.B., Mubiayi, Mukuna P.,(2013) "*A Studi of leaching of copper oxide ore by sulphuric Acid*" proceedings of the 52nd conference of metallurgists, montreal, quebec, canada,pp.83-91.

4. Ekmekyapar A., Demirkıran N., Künkül A., Aktaş E.,(2015) " *Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide*", Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32 (1), 155-165.

5. Habbache N., Alane N., Djerad S., Tifouti L.,(2009) " *Leaching of copper oxide with different acid solutions*", Chemical Engineering Journal, 152 (2–3), 503–508.

6.Tanda, B. C., Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2017). " *An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions*". Hydrometallurgy, 167, 153-162.

7. Liu, M., Wen, J., Tan, G., Liu, G., & Wu, B. (2016). " *Experimental studies and pilot plant tests for acid leaching of low-grade copper oxide ores at the Tuwu Copper Mine*". Hydrometallurgy, 165, 227-232.