

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی

تاثیر یون کلر در لیچینگ کانسنگ سولفیدی (کالکوپریت) مجتمع

مس سرچشمه

مریم بنی عبدالیوسفی^۱، فرشته بختیاری^۲، اسماعیل دره زرشکی^۳، علی ریاحی^۴

کرمان، بلوار جمهوری اسلامی، دانشکده فنی دانشگاه شهید باهنر کرمان، گروه مهندسی شیمی

Arezu.yosefi@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق تاثیر یون کلر بر بازیابی مس از کانسنگ سولفوری مجتمع مس سرچشمه مورد ارزیابی قرار گرفت. کانسنگ مورد استفاده دارای ۰/۷۲ درصد مس و ۶/۶۱ درصد آهن بوده و مقدار مس اکسیدی آن نیز ۰/۰۴ درصد تعیین شد. برای انجام آزمایش‌ها سه پارامتر دما، pH و غلظت یون کلر انتخاب شد. دما در دو سطح ۲۵ و ۵۰ درجه سانتیگراد، pH در دو سطح ۱/۵ و ۱/۸ و غلظت یون کلر در سه سطح ۰، ۰/۵ و ۲ مولار مورد ارزیابی قرار گرفتند. در ابتدا تاثیر دما بر افزایش بازیابی مس با استفاده از یون کلر بررسی شد. مشاهده شد که با افزایش دما میزان بازیابی مس از حدود ۱۰ درصد در ۲۵ درجه سانتیگراد به ۵۵ درصد در ۵۰ درجه سانتیگراد می‌رسد. با افزایش غلظت یون کلر از ۰ به ۲ مولار بازیابی مس از ۲۰ درصد به ۵۵ درصد در مدت زمان ۶ روز افزایش یافت. تاثیر کاهش pH بر بازیابی مس نیز مثبت بود. در این مرحله مشاهده شد با کاهش pH از ۱/۸ به ۱/۵ بازیابی مس از ۴۰ به ۵۵ درصد در مدت زمان ۶ روز افزایش یافت.

واژه های کلیدی: کانی سولفیدی، کالکوپریت، لیچینگ، یون کلراید

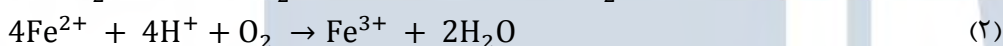
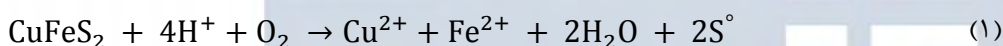
- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه شهید باهنر کرمان
- ۲- استادیار بخش مهندسی شیمی دانشگاه شهید باهنر کرمان
- ۳- مربی پژوهشکده صنایع معدنی دانشگاه شهید باهنر کرمان
- ۴- پژوهشگر بخش هیدرومتالورژی مجتمع مس سرچشمه

۱- مقدمه

عنصر مس در پوسته زمین عموماً به صورت ترکیبی از سه عنصر مس، آهن و گوگرد و یا به صورت سولفید مس یافت می‌شود. در این میان کالکوپیریت ۷۰٪ منابع مس جهان را به خود اختصاص داده است. لذا اهمیت این کانی برای تولید مس مشخص خواهد شد. روش اصلی و عمده تولید مس از کالکوپیریت، پیرومتالورژی است که در این روش با استفاده از فرایندهای ذوب و پالایش مس کاتدی با خلوص بالا تولید می‌شود. امروزه به دلایل مختلف از قبیل کم شدن عیار مس در سنگ معدن، هزینه انرژی و توجه به مسایل زیست محیطی، اهمیت تولید مس به روش هیدرومتالورژی افزایش یافته است [۱].

حلالیت کالکوپیریت در آب خیلی پایین ($M = 2.35 \times 10^{-6}$ در $100^\circ C$) است. این واکنش در حضور اسید نیز نرخ واکنش پایینی دارد. در حضور یک عامل اکساینده، کالکوپیریت راحت‌تر حل می‌گردد. فرایندهای هیدرومتالورژی برای کنسانتره‌های کالکوپیریتی مس با توجه به محیط لیچینگ تقسیم‌بندی می‌شوند. مهمترین محیط‌های لیچینگ، کلریدی، نیتراتی، آمینی و سولفاتی هستند. فرایندهای پایه سولفاتی به دلیل ساده‌تر بودن، درک بهتر شیمی لیچینگ، هزینه‌های کمتر، مسائل خوردگی کمتر و بازیابی آسان‌تر مس از محیط با استخراج با حلال و الکترووینینگ، مزایای بیشتری نسبت به دیگر فرایندها دارند. اما علی‌رغم این موضوع لیچینگ کالکوپیریت در فرایندهای سولفاتی جز در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت به دیگر روش‌ها آهسته‌تر است. در این فرایندها نرخ‌های اولیه واکنش، با گذشت زمان سریعاً پایین می‌آید. اکسیداسیون آندی کالکوپیریت منجر به حلالیت آهن و مس و تشکیل سولفور عنصری یا یون‌های سولفات مس می‌شود. همانطور که ذکر شد اغلب محققان لایه غیر فعالی که روی سطح کانی تشکیل می‌شود را عامل اصلی کاهش نرخ انحلال می‌دانند. افزایش انحلال، نشان دهنده تغییر در مورفولوژی گوگرد عنصری تولید شده و تغییر در مکانیزم لیچینگ می‌باشد. موضوعی که در جامد باقی مانده از لیچ کانی سولفیدی با محلول‌های کلریدی دیده شد، متخلخل بودن تمام محصولات گوگرد می‌باشد. در صورتی که در عدم حضور یون‌های کلرید سطح ذره کالکوپیریت توسط لایه ای از گوگرد پوشیده می‌شود [۲].

یو و همکاران (۲۰۱۰) واکنش اکسیداسیون کالکوپیریت در محیط اسیدسولفوریک با اکسیژن حل شده به عنوان اکسید کننده را به صورت زیر پیشنهاد کردند [۳].



کارنیرو و لیو در سال ۲۰۰۷ تاثیر کلرید سدیم را بر انحلال کنسانتره کالکوپیریتی با استفاده از محلول سولفات فریک ۵۰ گرم بر لیتر و ۰/۴۵ لیتر بر دقیقه اکسیژن در فشار اتمسفری و دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۰/۵ بررسی کردند. انحلال در غیاب یون کلر، بسیار کند بود و تنها ۴۵ درصد از مس در طی ۱۰ ساعت استخراج شد. در حالی که در حضور ۱ تا ۲ مول بر لیتر کلرید سدیم بازیابی مس تا ۹۰ درصد رسید [۴]. این محققین علت افزایش سرعت انحلال کالکوپیریت در حضور یون کلر را به این صورت شرح دادند که تشکیل کمپلکس کلرید مس تک ظرفیتی می‌تواند باعث افزایش انحلال مس شود، اما باید توجه داشت که در هنگام لیچینگ مقدار مس تک ظرفیتی (Cu(I)) به علت اکسیداسیون سریع با یون فریک، ناچیز است. شاید بتوان افزایش جریان آندی (چگالی جریان ۷ برابر در حضور ۰/۵ مول بر لیتر نمک طعام افزایش می‌یابد) را به علت وارد شدن زوج Cu(II)/Cu(I) به مکانیزم انحلال در هنگام حضور کلرید سدیم دانست. این زوج،

انحلال سریع تری نسبت به زوج Fe(III)/Fe(II) ایجاد می‌کند. همچنین سطح ویژه و تخلخل در پسماند لیچینگ در حضور نمک طعام بیشتر از حالت بدون استفاده از نمک طعام می‌باشد.

لو و همکارانش در سال ۲۰۰۰ لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی در سیستم سولفات- کلرید را بررسی کردند. در حضور ۰/۸ مول اسید سولفوریک و دمای ۹۵ درجه سانتی گراد فقط ۳۰ درصد مس و آهن در طی ۹ ساعت استخراج شد. در صورتی که در حضور یون کلر، ۹۸ درصد مس و ۹۳ درصد آهن در همین زمان استخراج شد [۵].

در حضور کلرید سدیم انحلال آهن افزایش یافت اما به علت حضور یون سدیم قسمت اعظم آن در مراحل پایانی لیچینگ به صورت جاروسیت سدیم رسوب کرد. بنابراین انحلال اولیه آهن باعث عدم نیاز به اضافه کردن یون فریک به سیستم شد و رسوب نهایی باعث حذف آهن از محلول شد [۵].

هریوس و همکاران (۲۰۰۵) اثر منفی افزایش سطح کلرید در محدوده ۰/۵۶ تا ۱/۴۳ مولار Cl^- را بر روی سرعت و مقدار انحلال مس فلزی گزارش دادند. این اثر به کاهش اکتیویته Cu^{2+} آزاد در محلول نسبت داده شد. در این حالت محاسبات ترمودینامیکی اثبات کرد که اکتیویته Cu^{2+} با افزایش غلظت کلر از ۰/۷ تا ۲ مولار در شرایط آزمایشگاهی ($[HCl]: 1 M, [Cu^{2+}]_{Total}: 31 mM, 80 ^\circ C$) از ۱۲ به ۷/۱ کاهش یافت. به عبارت دیگر افزایش غلظت کلرید باعث کاهش در پتانسیل استاندارد شد [۶].

در این پژوهش به منظور مطالعه تأثیر یون کلر بر بازیابی مس از کانی سولفیدی کالکوپیریت در مجتمع مس سرچشمه، آزمایش‌های لیچینگ با اسید سولفوریک با اضافه کردن نمک طعام انجام گرفت و تأثیر شرایط عملیاتی بررسی گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مصرفی

جهت تهیه نمونه از کانسنگ کالکوپیریتی مجتمع مس سرچشمه نمونه‌های ۳ کیلوگرمی به مدت ۲۵ روز متوالی از نوار نقاله خروجی از کارخانه تغلیظ (نوار شماره ۱۳) گرفته شد. نمونه‌های اخذ شده جمع‌آوری و پس از اختلاط و همگن‌سازی مناسب به نمونه‌های ۵ کیلوگرمی به روش تقسیم هرمی تقسیم‌بندی شد. بعد از پودر کردن و تقسیم‌بندی، یک نمونه معرف ۵۰ گرمی برای آنالیز شیمیایی و مینرالورژی به آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه فرستاده شد. آنالیز شیمیایی و مینرالورژی نمونه مورد نظر در جدول ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی کانه سولفیدی مجتمع مس سرچشمه

%Fe	%CuO	%Cu
۶/۶۱	۰/۰۴	۰/۷۲

جدول ۲- مینرالورژی کانه سولفیدی مجتمع مس سرچشمه

نوع مینرال	کالکوسیت	کالکوپیریت	پیریت	اسفالریت	هماتیت
ترکیب	Cu_2S	$CuFeS_2$	FeS_2	ZnS	Fe_2O_3
درصد وزنی	۰/۰۴۴	۱/۸۶۲	۱۲/۷۴۵	۰/۰۲۴	۰/۱۵۲

با استفاده از نرم افزار Mini tab ، یک طراحی آزمایش به روش فول فاکتوریل بر روی پارامترهای دما، غلظت یون کلر و pH انجام شد. جدول ۳ این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.
 در هر آزمایش ۲۰۰ میلی‌لیتر آب و نمک طعام با مولاریته مورد نظر تهیه و ۳/۳ گرم خاک به منظور تهیه پالپ ۱۵٪ وزنی- وزنی به آن اضافه شد و به منظور تنظیم اسیدیته پالپ از اسید سولفوریک ۹۸ درصد، ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید. سپس، آزمایش‌های لیچینگ در دستگاه شیک فلاسک با سرعت ۱۴۵ دور بر دقیقه انجام شد.
 جهت اندازه‌گیری میزان استخراج مس، از ۱ تا ۶ روز از محلول لیچینگ نمونه‌گیری شد و برای آنالیز مس و آهن به روش جذب اتمی (AA) ارسال گردید.

جدول ۳- پارامترها و سطوح مورد آزمایش در طراحی آزمایش

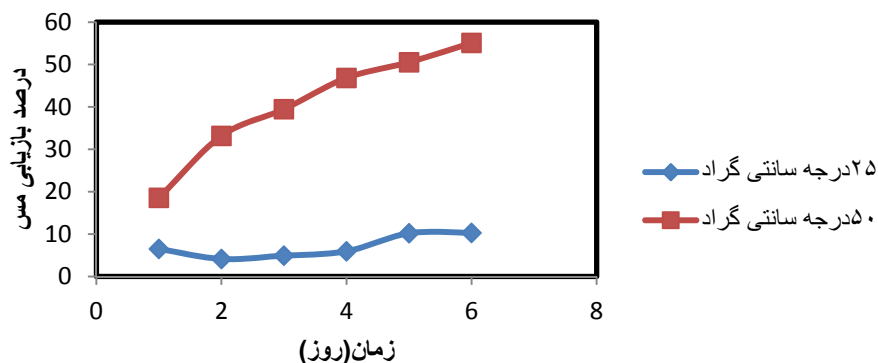
شماره تست	دما (درجه سانتی گراد)	pH	غلظت یون کلر (مولار)
۱	۲۵	۱/۵	۰
۲	۲۵	۱/۵	۰/۵
۳	۲۵	۱/۵	۲
۴	۲۵	۱/۸	۰
۵	۲۵	۱/۸	۰/۵
۶	۲۵	۱/۸	۲
۷	۵۰	۱/۵	۰
۸	۵۰	۱/۵	۰/۵
۹	۵۰	۱/۵	۲
۱۰	۵۰	۱/۸	۰
۱۱	۵۰	۱/۸	۰/۵
۱۲	۵۰	۱/۸	۲

۳- ارائه و تحلیل نتایج

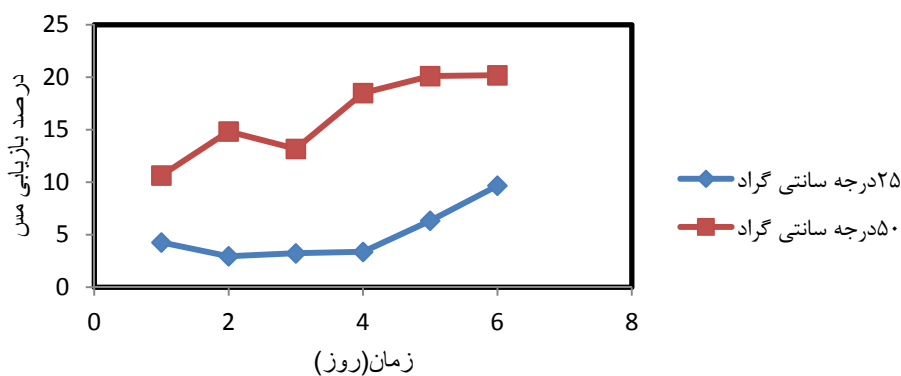
۳-۱- تاثیر دما

در شکل ۱، نمودار تغییرات بازیابی مس بر حسب زمان، در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتیگراد رسم شده است. نمودار شکل ۱ براساس تست های ۳ و ۹ جدول ۳ رسم گردیده است. همچنین شکل ۲ بر اساس تست های شماره ۱ و ۷ رسم شده است. همان طور که مشاهده می‌شود میزان بازیابی مس با افزایش دما، افزایش می‌یابد. همچنین سرعت انحلال کالکوپیریت در دمای ۵۰ درجه نسبت به دمای محیط افزایش چشمگیری پیدا کرده است.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
 www.Processconf.ir



شکل ۱ - اثر دما بر استخراج مس (pH=1.5، غلظت NaCl ۲ مولار، درصد جامد ۱۵٪)

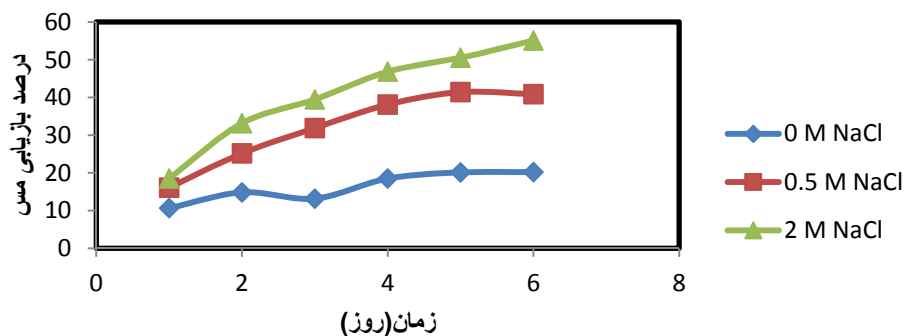


شکل ۲ - اثر دما بر استخراج مس (pH=1.5، بدون حضور NaCl، درصد جامد ۱۵٪)

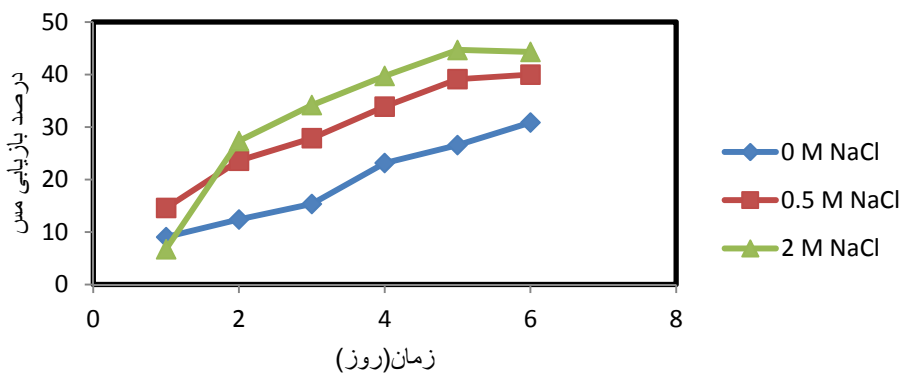
۲-۳- تاثیر غلظت یون کلر

شکل ۳ تاثیر غلظت یون کلر را بر میزان بازیابی مس نشان می‌دهد که با توجه به تست های ۷، ۸ و ۹ جدول ۳ رسم شده است. همچنین شکل ۴ و ۵، نمودار غلظت های مختلف یون کلر در pH=1.8 را نشان می‌دهند که بترتیب بر اساس تست های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ و تست های ۴، ۵ و ۶ جدول ۳ است. همانطور که در این شکل ها مشخص است بازیابی مس با افزایش غلظت یون‌های کلراید از صفر به ۰/۵ مولار و سپس ۲ مولار افزایش می‌یابد.

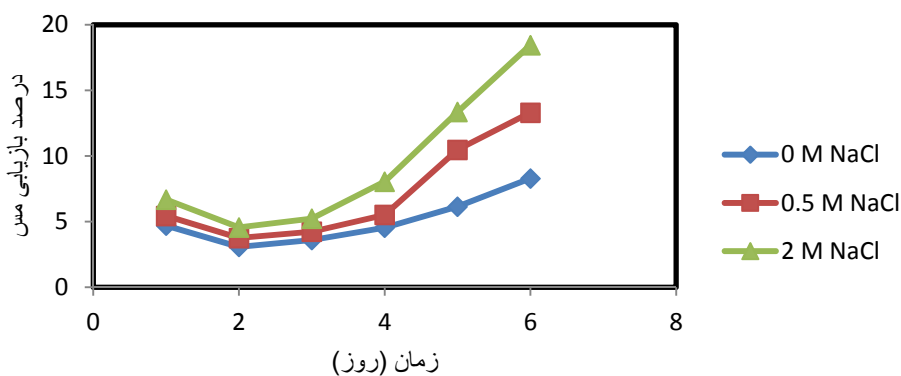
مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶-۰۲۱
 www.Processconf.ir



شکل ۳- اثر غلظت یون کلر در استخراج مس (دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، pH= 1.5, درصد جامد ۱۵٪)



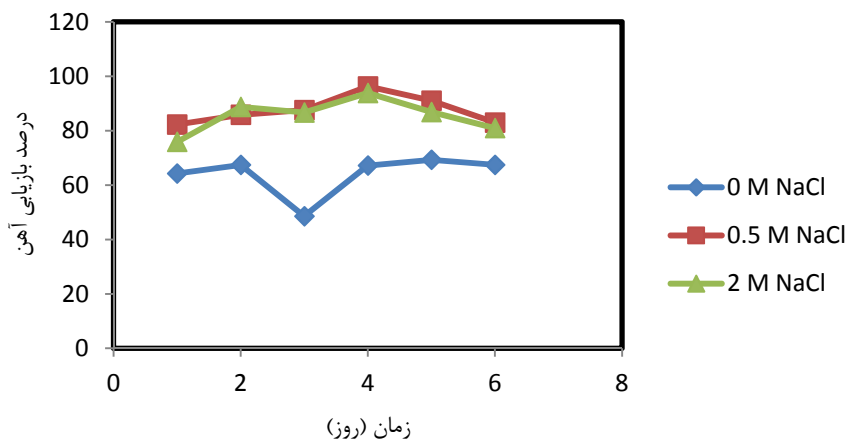
شکل ۴- اثر غلظت یون کلر در استخراج مس (دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، pH= 1.8, درصد جامد ۱۵٪)



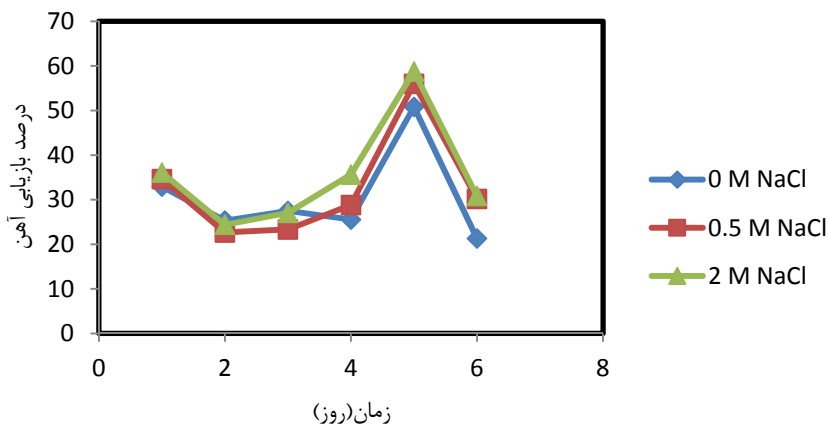
شکل ۵- اثر غلظت یون کلر در استخراج مس (دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH= 1.8, درصد جامد ۱۵٪)

شکل های ۶ و ۷ درصد بازیابی آهن در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها، بازیابی آهن نیز همانند بازیابی مس افزایش می‌یابد اما بازیابی آهن بعد از گذشت مدتی کاهش می‌یابد.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
 www.Processconf.ir



شکل ۶- اثر غلظت یون کلر در استخراج آهن (دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، pH= 1.5، درصد جامد ۱۵٪)

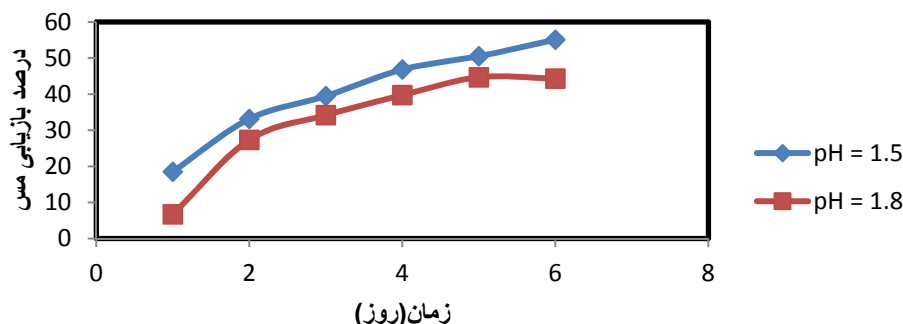


شکل ۷- اثر غلظت یون کلر در استخراج آهن (دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH= 1.5، درصد جامد ۱۵٪)

۳-۳- تاثیر pH

آزمایش‌ها در دو pH، ۱/۵ و ۱/۸ انجام شد که نتایج در شکل ۸ آورده شده است (تست های شماره ۹ و ۱۲ جدول ۳). همانطور که در شکل مشخص است، در pH = 1.5 مس بیشتری وارد محلول می‌شود و با افزایش pH محیط، بازیابی مس کاهش می‌یابد.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی
 ۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
 www.Processconf.ir



شکل ۸- اثر pH محلول در استخراج مس. شرایط دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، غلظت NaCl ۲ مولار، درصد جامد ۱۵٪

۴- نتایج

✓ انحلال کالکوپیریت در دماهای پایین، به کندی صورت می‌گیرد. با افزایش دما می‌توان سرعت و میزان انحلال را افزایش داد.
 ✓ یون کلر یکی از افزودنی‌های مهم در لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات می‌باشد و تاثیر قابل توجهی در افزایش انحلال کالکوپیریت دارد.
 ✓ در حضور یون کلرید انحلال آهن نیز افزایش یافته است اما افزایش کلر بیش از ۰/۵ مولار تاثیر قابل توجهی بر انحلال آهن ندارد که نتیجه مفیدی است. چون در مراحل بعدی جداسازی یعنی مرحله استخراج با حلال و الکترووینینگ آهن عامل مزاحم است پس بهتر است در مرحله لیچینگ کمتر وارد محلول شود.
 ✓ با توجه به نتایج آزمایشات انجام شده در دو pH برابر با ۱/۵ و ۱/۸، بازیابی مس در pH=1.8 نسبت به pH=1.8 بیشتر بوده است.
 ✓ با توجه به آزمایشات انجام شده می‌توان شرایط بهینه را دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، pH = 1.5 و غلظت ۲ مولار کلر در نظر گرفت.

منابع

- [1] J. E. Dutrizac, The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media, Metallurgical Transaction: 9, (1978), 431-439
- [2] M. Lundstrom, J. Aromaa, O. Forsen, O. Hyvarinen, M. H. Barker, Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution, Hydrometallurgy: 77 (2005) 89-95.
- [3] K. Yoo, S. Kim, J. Lee, M. Ito, M. Tsunekawa, N. Hiroyoshi, Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite, Minerals Engineering: 23 (2010) 471-477
- [4] M.F.C. Carneiro, V.A. Leão, The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate, Hydrometallurgy: 87 (2007) 73-82.
- [5] Z.Y. Lu, M.I. Jeffrey, F. Lawson, The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, Hydrometallurgy: 56 (2000) 189-202.
- [6] O. Herreros, J. Vinals, Leaching of sulfide copper ore in a NaCl-H₂SO₄-O₂ media with acid pre-treatment, Hydrometallurgy 89 (2007) 260-268.

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه

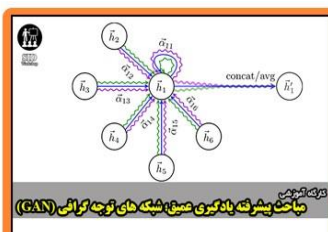


فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو



مباحث پیشرفته یادگیری عمیق؛ شبکه های توجه گرافی (Graph Attention Networks)



کارگاه آنلاین مقاله نویسی IEEE و ISI ویژه فنی و مهندسی