

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)





بسمه تعالی



دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

## بازیابی مس از سرباره کوره ریورب به روش هیدرومتالورژی

حسین آقاجانی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته مهندسی متالورژی گرایش استخراج فلزات

اساتید راهنما: دکتر جلیل وحدتی خاکی  
دکتر مسعود گودرزی

آبان ماه ۱۳۸۱

۷۱۸ ع

---

تقدیم به:

همسر عزیزم

که در کلیه مراحل زندگی و تحصیل صمیمانه مرا یاری نموده است.

## چکیده پایان نامه

مس فلزی است که مصارف صنعتی آن بسیار زیاد است. استخراج مس عموماً به روش پیرومتالورژی صورت می‌گیرد. با گسترش روش هیدرومتالورژی، تلاش‌های موفقیت‌آمیزی در زمینه استفاده از این روش برای استخراج مس صورت گرفته‌است. روش‌های هیدرومتالورژی عموماً برای استخراج فلزاتی نظیر اورانیوم و طلا ابداع و به‌کار گرفته شده‌اند و مشخصه اصلی آنها، انجام فرایند در دماهای پایین می‌باشد. از آنجا که استخراج مس از سنگ‌های اکسیدی حاوی ۰/۲ درصد مس نیز دارای صرفه اقتصادی است، استفاده از سرباره کوره ریورب که مس آن حتی تا ۲ درصد هم می‌رسد، امری ضروری به‌شمار می‌آید. ولی به‌دلیل کمبود تحقیقات در این زمینه، استخراج مس از این سرباره در مقیاس صنعتی انجام نمی‌شود. لزوماً پیشبرد پروژه‌های آزمایشگاهی کمکی در نیل به این هدف می‌باشد.

هدف این تحقیق، خارج کردن مس از فاز سرباره و وارد کردن آن به فاز آبی می‌باشد. به‌این‌منظور، از یک حلال ارزان قیمت نظیر اسید سولفوریک استفاده شد. انحلال مس سرباره در اسید سولفوریک به‌دلایلی به‌طور کامل صورت نمی‌گیرد. عدم وجود تخلخل کافی در سرباره و

وجود سولفیدهای مس که در این اسید نامحلول هستند، از جمله این دلایل هستند. لذا، در اولین مرحله سرباره پس از خرد شدن در اندازه‌های  $+60$ ،  $+80$ ،  $+100$ ،  $+120$  و  $-120$  -دانه‌بندی شد. پس از انجام آزمایشات حل‌سازی در اندازه دانه‌ها، زمان‌ها و غلظت‌های مختلف مشاهده شد که بیشترین میزان بازیابی در ذرات دارای اندازه کوچکتر به دست می‌آید. لذا، سرباره به‌حدی خرد و آسیا شد که همه ذرات آن از الک با مش ۱۲۰ عبور کنند. این عمل برای ظاهرشدن حداقل یک سطح از کانه حاوی مس صورت می‌گیرد. سپس سرباره در محلول حاوی اسید حل شد و تاثیر پارامترهایی نظیر زمان، دما، سرعت هم زدن و غلظت اسید مورد بررسی قرار گرفت.

پس از کسب نتایج این مرحله، فرایندهای بهینه‌سازی برای افزایش راندمان بازیابی، انجام شد. از این فرایندها می‌توان به تشویه در حضور سولفات فریک، کلرید سدیم و کربنات سدیم، افزودن یون نقره به عنوان کاتالیزور و استفاده از کار مکانیکی اشاره کرد. درنهایت شرایط بهینه استخراج مس از سرباره کوره ریورب معین و مشخص شد.

## تقدیر و تشکر

با تشکر و سپاس فراوان از پدر و مادر عزیزم که با زحمات خود موجبات رشد و پیشرفت اینجانب را فراهم آوردند.

از زحمات اساتید گرامی و ارجمند آقایان دکتر جلیل وحدتی خاکی و دکتر مسعود گودرزی، که در انجام این تحقیق با راهنمایی‌های ارزشمند خود اینجانب را یاری نموده‌اند، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. از اساتید بزرگوار آقایان دکتر حکمت رضوی‌زاده و دکتر کشاورز علمداری که زحمت بازبینی و رفع اشکالات پایان‌نامه اینجانب را برعهده گرفتند، بسیار متشکرم.

آقایان مهندس حسین مهرجو مسوول آزمایشگاه‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، مهندس مسیحیان‌پور مسوول آزمایشگاه سرامیک دانشگاه علم و صنعت ایران، مهندس علیرضا کمالی و مهندس یوسف پاینده نیز در انجام این تحقیق با اینجانب همکاری کرده‌اند که از تمامی این افراد کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - مقدمه
۴	فصل دوم - مروری بر منابع
۵	۲-۱- مروری بر فرایندهای استخراج فلزات
۶	۲-۱-۱- فرایندهای پیرومتالورژی
۷	۲-۱-۲- فرایندهای هیدرومتالورژی
۷	۲-۱-۲-۱- فرایند حل کردن
۱۰	۲-۱-۲-۲- انواع حل کردن
۱۱	۲-۲- مروری بر فرایند تولید مس به روش هیدرومتالورژی
۱۱	۲-۲-۱- بررسی ترکیبات مس
۱۳	۲-۲-۲- مبانی شیمیایی حل کردن
۱۴	۲-۲-۳- اکسیداسیون مستقیم توسط $O_2$
۱۵	۲-۲-۴- سرعت حل سازی سولفیدها
۱۵	۲-۲-۴-۱- حل سازی مستقیم کانه‌های سولفیدی مس
۱۷	۲-۲-۵- حلال‌های مورد استفاده در حل کردن کانه‌های مس
۱۷	۲-۲-۵-۱- حلال‌های اسیدی



صفحه	عنوان
۱۸	۲-۲-۵-۲- حلال‌های قلبایی
۱۹	۲-۲-۵-۳- حلال‌های خشی
۲۰	۲-۲-۵-۴- حلال‌های ملع دار
۲۲	۲-۲-۵-۵- گازهای حل شده در محلول
۲۲	۲-۲-۶- عوامل مؤثر در حل کردن
۲۲	۲-۲-۶-۱- خواص ذاتی کانه مس
۲۳	۲-۲-۶-۲- دانه بندی سنگ
۲۵	۲-۲-۶-۳- غلظت حلال
۲۶	۲-۲-۶-۴- درجه حرارت
۲۷	۲-۲-۶-۵- ترکیب مواد باطله موجود در سنگ معدن
۲۷	۲-۲-۶-۶- زمان
۲۸	۲-۳- مروری بر فرایند تولید سرباره در کوره ریورب
۲۸	۲-۳-۱- ذوب مات
۲۸	۲-۳-۱-۱- واکنش‌های ذوب مات
۲۹	۲-۳-۱-۲- اصول تئوری تشکیل مات
۳۱	۲-۳-۲- سرباره کوره ریورب
۳۲	۲-۳-۲-۱- خصوصیات و ساختار سرباره
۳۳	۲-۳-۲-۲- بررسی دباگرام $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$
۳۵	۲-۳-۲-۳- ایجاد عدم حلالیت مابین مات و سرباره

صفحه	عنوان
۳۶	۱-۳-۲-۲-۲- دیاگرام سولفید- اکسید- سیلیس
۳۷	۲-۳-۲-۳-۲- علت عدم حلالیت مات و سرباره در یکدیگر
۳۸	۴-۲-۳-۲- توزیع مس بین مات و سرباره
۴۰	فصل سوم - شرح عملیات تجربی
۴۱	۱-۳- تجهیزات و مواد مصرفی
۴۲	۲-۳- روش انجام آزمایشات
۴۲	۱-۳-۲- آماده سازی نمونه ها
۴۳	۲-۳-۲- روش انجام آزمایش حل کردن
۴۴	۳-۳-۲- روش انجام آزمایش تیتراسیون
۴۵	۴-۳-۲- معیار ارزیابی آزمایش
۴۶	فصل چهارم - نتایج
۴۷	۱-۴- بررسی ساختار سرباره
۴۸	۲-۴- اثر اندازه دانه
۴۸	۱-۴-۲- آنالیز سرباره در اندازه دانه های مختلف
۵۰	۲-۴-۲- تاثیر اندازه دانه در میزان بازیابی مس
۵۱	۳-۴- اثر پارامترهای مختلف در انحلال سرباره
۵۱	۱-۴-۳- اثر دما
۵۵	۲-۴-۳- اثر غلظت
۶۳	۳-۴-۳- اثر سرعت همزدن

صفحه	عنوان
۶۳	۴-۳-۴- اثر زمان
۶۴	۴-۴- نتایج تیتراسیون
۶۶	فصل پنجم - بررسی و تحلیل نتایج
۶۷	۱-۵- تعیین ترکیب سرباره
۶۷	۲-۵- بررسی اثر اندازه دانه
۶۹	۳-۵- بررسی اثر دما
۷۱	۴-۵- بررسی اثر غلظت
۷۵	۵-۵- بررسی اثر سرعت همزدن
۷۶	۶-۵- بررسی اثر زمان
۷۶	۷-۵- بررسی سینتیک انحلال
۸۴	۸-۵- محاسبه میزان اسید مصرف شده
۸۷	فصل ششم - نتیجه گیری
۹۰	فصل هفتم - پیوست
۹۱	پیوست ۱
۹۳	پیوست ۲
۹۹	پیوست ۳
۱۰۱	فصل هشتم - مراجع و منابع

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲۴	شکل (۲-۱): عیار مس باقیمانده در قسمت‌های مختلف سنگ معدن
۳۰	شکل (۲-۲): خطوط لیکوئیدوس در سیستم $\text{Cu-Fe-S}$
۳۲	شکل (۲-۳): دیاگرام فازی $\text{Cu-Fe-S}$
۳۴	شکل (۲-۴): منحنی تغییرات ویسکوزیته سرباره‌های حاوی $\text{O}$ ، $\text{Fe}$ و $\text{SiO}_2$
۳۵	شکل (۲-۵): بخشی از دیاگرام فازی تعادلی سیستم سه تایی $\text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$
۳۷	شکل (۲-۶): دیاگرام فازی سیستم $\text{Fe-O-S-SiO}_2$
۳۸	شکل (۲-۷): نمایش شماتیک میزان مس موجود در سرباره کوره ذوب مات و مات.
۴۵	شکل (۳-۱): شمای روش تحقیق
۴۹	شکل (۴-۱): نتیجه آنالیز XRD سرباره کوره ریورب
۶۸	شکل (۵-۱): منحنی میزان مس حل شده در مش‌ها و غلظت‌های مختلف
۶۸	شکل (۵-۲): منحنی میزان مس حل شده در مش‌ها و زمان‌های مختلف
۶۹	شکل (۵-۳): منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان
۷۰	شکل (۵-۴): منحنی درصد بازیابی مس برحسب دما
۷۲	شکل (۵-۵): منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان، دما ۲۷ درجه سانتی‌گراد
۷۲	شکل (۵-۶): منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد
۷۳	شکل (۵-۷): منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان، دما ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

صفحه	عنوان
۷۴	شکل (۵-۸) : منحنی درصد بازیابی مس برحسب غلظت
۷۵	شکل (۵-۹) : منحنی درصد بازیابی برحسب سرعت همزدن
۷۹	شکل (۵-۱۰) : منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان و منحنی مربوط به حالت کنترل توسط نفوذ در محلول
۸۰	شکل (۵-۱۱) : منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان و منحنی مربوط به حالت کنترل توسط واکنش شیمیایی
۸۰	شکل (۵-۱۲) : منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان و منحنی مربوط به حالت کنترل توسط نفوذ در قشر پسماند
۸۳	شکل (۵-۱۳) : منحنی $\ln K$ بر حسب $\frac{1}{T}$
۸۵	شکل (۵-۱۴) : منحنی درصد بازیابی مس برحسب زمان
۸۵	شکل (۵-۱۵) : منحنی تغییرات غلظت محلول برحسب زمان
۹۲	شکل (۷-۱) : تغییرات میزان بازیابی مس با افزودن یون نقره به محلول
۱۰۰	شکل (۷-۲) : تغییرات میزان بازیابی مس با افزایش زمان کار مکانیکی

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۲	جدول (۲-۱): معرفی کانه‌های مس
۳۱	جدول (۲-۲): خصوصیات فیزیکی مات، سرباره و برخی ترکیبات موجود در آن‌ها
۳۳	جدول (۲-۳): ترکیب و ساختار سرباره‌های سیلیکاتی
۳۶	جدول (۲-۴): ترکیب دو فاز سرباره و مات در سیستم $\text{Fe-O-S}$ اشباع از $\text{SiO}_2$
۴۳	جدول (۳-۱): توزیع اندازه دانه در سرباره کوره ریورب پس از خرد کردن در آسیای فکی
۴۷	جدول (۴-۱): آنالیز XRF سرباره کوره ریورب
۵۰	جدول (۴-۲): آنالیز XRF دانه بندی‌های مختلف سرباره کوره ریورب
۵۰	جدول (۴-۳): درصد مس حل شده در مش‌های مختلف و غلظت‌های اسید مختلف
۵۱	جدول (۴-۴): درصد مس حل شده در مش‌های مختلف و زمان‌های مختلف
۵۲	جدول (۴-۵): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۱۵ دقیقه
۵۲	جدول (۴-۶): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۳۰ دقیقه
۵۳	جدول (۴-۷): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۴۵ دقیقه
۵۳	جدول (۴-۸): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۶۰ دقیقه
۵۴	جدول (۴-۹): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۹۰ دقیقه
۵۴	جدول (۴-۱۰): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۱۰۵ دقیقه
۵۵	جدول (۴-۱۱): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در زمان ۱۲۰ دقیقه

۵۶	جدول (۴-۱۲): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس زمان ۱۵ دقیقه
۵۷	جدول (۴-۱۳): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در زمان ۳۰ دقیقه
۵۸	جدول (۴-۱۴): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در زمان ۴۵ دقیقه
۵۹	جدول (۴-۱۵): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در زمان ۶۰ دقیقه
۶۰	جدول (۴-۱۶): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در زمان ۹۰ دقیقه
۶۱	جدول (۴-۱۷): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در زمان ۱۰۵ دقیقه
۶۲	جدول (۴-۱۸): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در زمان ۱۲۰ دقیقه
۶۳	جدول (۴-۱۹): میزان بازیابی مس در سرعت همزدن‌های مختلف
۶۵	جدول (۴-۲۰): جدول نتایج تیتراسیون و محاسبه غلظت محلول باقیمانده
۷۹	جدول (۵-۱): مقادیر $K$ برای حالات مختلف کنترل سرعت فرایند
۸۱	جدول (۵-۲): مقادیر $K'_m$ در زمان‌های مختلف برای حالت نفوذ در قشر پسماند
۸۲	جدول (۵-۳): مقادیر $K'_m$ برای حالت نفوذ در قشر پسماند
۹۱	جدول (۷-۱): تاثیر افزودن یون نقره به حلال در میزان بازیابی مس
۹۸	جدول (۷-۲): میزان بازیابی مس پس از تشویع در حضور مواد مختلف

# فصل اول

## مقدمه



مس یکی از پر مصرف ترین فلزات است که به دلیل خواص مناسبی نظیر هدایت حرارتی و الکتریکی زیاد، مقاومت به خوردگی و قابلیت ماشینکاری مناسب، افزایش استحکام با اعمال کار سرد، قابلیت ساخت، غیر مغناطیسی بودن، رنگ دلپذیر و قابلیت مناسب برای جوشکاری و لحیم کاری، استفاده فراوانی در صنایع نظامی، مخابراتی، شیمیایی و متالورژی یافته است [۱].

معمولاً فلزات در طبیعت به صورت ترکیباتی نظیر کمپلکس‌های پیچیده سولفیدی، اکسیدی، کربناتی و سیلیکاتی وجود دارند. معمولاً سنگهای معدنی دارای عیار پایین هستند و آنها را باید توسط فرایندهای پر عیار کردن، به صورت کنسانتره درآورد. بخشی از سنگ معدن به عنوان ماده‌ای بی‌ارزش دور ریخته می‌شود و از مابقی به صورت کنسانتره تحت روش‌های پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی، فلز موردنظر استخراج می‌شود [۲].

در روش‌های پیرومتالورژیکی از دماهای بالا و عملیات کوره‌ای برای جداسازی فلز استفاده می‌شود. مواد باطله موجود در کنسانتره عموماً به صورت سرباره جمع‌آوری و دورریخته می‌شود. در استخراج هیدرومتالورژیکی، از حل سازی سنگ معدن در یک حلال آبی استفاده می‌شود. عموماً در این روش فلز در حلال حل شده و مابقی به صورت باطله و نامحلول باقی می‌ماند.

یکی از راه‌های اتلاف مس در حین فرایند تولید این فلز، اتلاف از طریق سرباره کوره ریورب می‌باشد که حدود ۱ تا ۲ درصد کل مس تولید شده به وسیله کوره ذوب را دربرمی‌گیرد. به عنوان مثال در فرایند تولید مات مس در کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه، روزانه حدود هزار تن سرباره تولید می‌شود و بدون هیچ استفاده‌ای دور ریخته می‌شود. این سرباره حاوی حدود یک درصد مس می‌باشد و با توجه به ارزش بالای اقتصادی این فلز، بازیابی مس موجود در سرباره ضروری به نظر می‌رسد [۳].

در این پژوهش میزان بازیابی مس موجود در سرباره کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه با استفاده از حل کردن سرباره در اسید سولفوریک، مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر پارامترهای

مختلف نظیر اندازه دانه، غلظت اسید، دما، زمان، سرعت همزدن و میزان اسید مصرفی ارزیابی شد.

مبانی نظری سرباره‌ها و حل کردن کانی‌های حاوی مس در فصل دوم با عنوان مروری بر منابع علمی آورده شده است و در فصل سوم با ذکر مواد و تجهیزات مصرفی، روش انجام آزمایشات ذکر شده است. در فصل چهارم نتایج به دست آمده در این تحقیق ارائه شده و در فصل پنجم این نتایج، مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است و در فصل‌های شش، هفت و هشت، به ترتیب نتیجه‌گیری، پیوست‌ها و مراجع ذکر شده است.

## فصل دوم

## مروری بر منابع

## ۱-۲- مروری بر فرایندهای استخراج فلزات

فرایندهای استخراج فلز برای بازیابی و تولید فلزات تصفیه شده و دارای خلوص بالا، از سنگ معدن و کنسانتره توسعه یافته‌اند. فلزات در طبیعت به صورت ترکیب یافت می‌شوند. این فلزات به صورت کمپلکس‌های پیچیده سولفیدی، اکسیدی، کربناتی و سیلیکاتی وجود دارند. ممکن است بتوان سنگ معدنی یافت که دارای خلوص و عیار بالا باشد و به فراوری اولیه چندان نیاز نداشته باشد، ولی معمولاً سنگ‌های معدنی دارای عیار پایین هستند و آن‌ها را باید توسط فرایندهای پر عیار کردن، به صورت کنسانتره درآورد. این مراحل پر عیار کردن عموماً شامل خرد کردن - آسیا کردن سنگ معدن تا اندازه‌های کوچک - می‌شود. این عمل به منظور آزاد کردن کریستال‌های کانه از زمینه سنگ‌های باطله انجام می‌گیرد. در این مرحله جمع آوری کانه به روش‌های مختلف انجام می‌گیرد. روش‌های جمع آوری عبارتند از: استفاده از نیروی ثقلی ویژه، نفوذ پذیری مغناطیسی و فلوتاسیون. بخشی از سنگ معدن به عنوان ماده‌ای بی ارزش دور ریخته می‌شود و از مابقی به صورت کنسانتره با استفاده از روش‌های پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی، فلز مورد نظر استخراج می‌شود [۴].

در روش‌های پیرومتالورژیکی از دماهای بالا و عملیات کوره‌ای برای جداسازی فلز استفاده می‌شود. مواد باطله موجود در کنسانتره عموماً به صورت سرباره جمع آوری و دورریخته می‌شود. در استخراج هیدرومتالورژیکی، از حل سازی سنگ معدن در یک حلال آبی استفاده می‌شود. عموماً در این روش فلز در حلال حل شده و مابقی به صورت باطله و نامحلول باقی می‌ماند [۵].

معمولاً ترکیب حاوی فلز طی یک مرحله استخراج نمی‌شود و برخی فرایندهای شیمیایی برای آماده سازی و استخراج آن لازم است. به عنوان مثال سولفیدها را به اکسید، سولفات و کلرید، اکسیدها را به سولفات و کلرید و کربنات‌ها را به اکسید تبدیل می‌کنند [۱].

اگر فلزات را به دو دسته فلزات فعال و فلزات غیرفعال تقسیم کنیم، مس، نیکل، سرب، کبالت، طلا و نقره در دسته اول و آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم، روی و اورانیوم در دسته دوم قرار می‌گیرند. با توجه به دسته بندی مذکور، روش‌های استخراج این فلزات نیز شامل مراحل گوناگونی می‌شود [۵].

برای فلزات فعال این مراحل عبارتند از:

- روش پیرومتالورژی: تشویه، ذوب، تبدیل کردن<sup>۱</sup> و تصفیه

- روش هیدرومتالورژی: تشویه، حل‌سازی، رسوب دهی و تصفیه

و برای فلزات فعال، این مراحل عبارتند از:

- روش پیرومتالورژی: تشویه، ذوب و تصفیه

- روش هیدرومتالورژی: تشویه، حل‌سازی، تغلیظ، تخلیص، رسوب دهی و تصفیه

### ۱-۲-۱- فرایندهای پیرومتالورژی [۵]

فرایندهای پیرومتالورژی قدیمی‌ترین و معمول‌ترین روش‌های استخراج و تخلیص فلزات می‌باشند. عموماً فلزات مس، نیکل، سرب و کبالت از این طریق استخراج می‌شوند و در فرایند استخراج آن‌ها از فرایندهای تشویه، ذوب، تبدیل، تصفیه شعله‌ای، تصفیه الکترولیتی و تصفیه شیمیایی استفاده می‌شود.

عمل تشویه برای تغییر ترکیبات فلزی به کار می‌رود. در این فرایند ترکیبات به نحوی تغییر می‌کنند که امکان فراوری آن‌ها ساده‌تر گردد. در برخی موارد می‌توان ناخالصی‌های فرار را طی مرحله تشویه و با فراوری جریان گاز خروجی، از ماده جدا کرد. در فرایندهای ذوب و تبدیل، با ذوب ترکیبات فلزی و تشکیل ترکیبات جدید در حالت مایع، می‌توان سرباره‌ای فاقد از فلز موردنظر به دست آورد و آن را از فاز غنی از فلز موردنظر جدا کرد. سپس با استفاده از فرایندهای تصفیه شعله‌ای، الکترولیتی و یا شیمیایی، فلز تصفیه می‌شود.

<sup>۱</sup> - converting

## ۲-۱-۲- فرایندهای هیدرومتالورژی [۶]

فراوری به روش‌های هیدرومتالورژی تقریباً جدید است و احتمالاً جایگزینی برای فرایندهای پیرومتالورژی در استخراج و بازیابی فلزات خواهد بود. این توسعه فزاینده هیدرومتالورژی به میزان زیادی تحت تاثیر این حقیقت است که با توجه به تقاضای رو به رشد برای به کار گیری فلزات، نیاز به استفاده از منابع دیگری احساس می‌شود. به دلایل تخصصی و اقتصادی، برخی از این منابع به روش‌های هیدرومتالورژی استخراج می‌شوند.

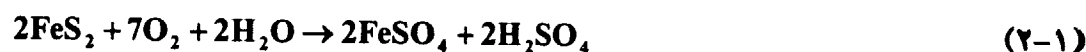
عموماً فلزات مس، نیکل، کبالت، طلا و نقره را می‌توان با روش‌های هیدرومتالورژی بازیابی کرد. با توجه به تفاوت‌های اجرایی هر فرایند، فراوری عمومی ابتدا با تشویه و به منظور تبدیل ترکیبات فلزی موجود به ترکیبات فلزی محلول در حلال مورد استفاده، انجام می‌شود. سپس ماده تشویه شده در یک حلال، حل شده و پسماند غیر محلول از آن جدا می‌شود. این عمل به وسیله ته‌نشین کردن<sup>۱</sup> و یا فیلتر کردن انجام می‌گیرد. در صورت لزوم محلول تصفیه می‌شود و بعد از آن به روش‌های شیمیایی و یا الکترولیتی، فلز و یا نمک‌های فلزی موجود در محلول رسوب داده می‌شوند.

۲-۱-۲-۱- فرایند حل کردن<sup>۲</sup>

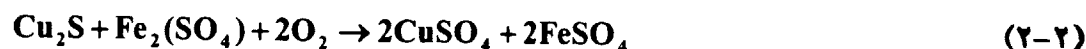
فرایندهای حل کردن در هیدرومتالورژی به عنوان انحلال شیمیایی ماده اولیه و تولید یک محلول حاوی فلز و یا فلزات مورد نظر می‌باشد. حل کردن فلز مورد نظر به صورت انتخابی انجام می‌گیرد و در نتیجه فلز مورد نظر از توده ماده خارج شده و مابقی ماده به صورت غیر محلول برجای می‌ماند. دلایلی نظیر سهولت بازیابی فلز، قابلیت بازیابی کانه‌های کم عیار و کم هزینه بودن فرایند، استفاده از فرایند حل کردن را موجه می‌سازد.

<sup>۱</sup> - decanting<sup>۲</sup> - leaching

برای حل کردن سنگ معدن و یا کنسانتره، از حلال‌هایی نظیر اسیدها، بازها و محلول‌های حاوی نمک‌ها استفاده می‌شود. حلال مورد استفاده باید دارای ویژگی‌هایی نظیر ارزان قیمت بودن، قابلیت انحلال انتخابی، سهولت کاربرد و استفاده، قابل بازیافت و میزان خوردگی پایین تجهیزات باشد. با توجه به این ویژگی‌ها، اسید سولفوریک بهترین گزینه است و تنها عیب عمده آن نداشتن قابلیت حل کردن انتخابی است. اسید نیتریک و اسید کلریدریک نیز جزو حلال‌هایی مناسب به شمار می‌آیند، ولی این حلال‌ها علاوه بر هزینه و سرعت خوردگی تجهیزات بالا، قابلیت انحلال انتخابی نیز ندارند. در کاربردهای ویژه از آمونیاک استفاده می‌شود. این حلال قابلیت انحلال انتخابی نیکل، مس و کبالت را دارد و باعث خوردگی تجهیزات فولادی نیز نمی‌شود، ولی هزینه بازیافت و تولید مجدد آن بسیار بالاست. به عنوان مثال در سنگ معدن مس وقتی آب حاوی اکسیژن با سنگ‌های حاوی پیریت ( $\text{FeS}_2$ ) تماس می‌یابد، سولفات فرو و اسید سولفوریک طی واکنش زیر تولید می‌شوند [۵]:



در حضور اکسیژن اضافی، سولفات فرو به آرامی اکسید شده و به سولفات فریک ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) تبدیل می‌شود. سولفات فریک بخشی از سولفیدهای مس را به سولفات مس محلول تبدیل می‌کند.



محلول‌های حاوی اسید قادر به انحلال اکثر کانه‌های اکسیدی هستند ولی برای کانه‌های حاوی پیریت باید از مقادیر بیشتری اسید استفاده شود. تقریباً کلیه ترکیبات اکسیدی و سولفیدی در اسید سولفوریک رقیق و سولفات فریک حل می‌شوند، ولی در برخی حالات سرعت انحلال بسیار پایین است، به طوری که حتی به ۱ درصد انحلال در ماه هم می‌رسد. افزودن کلر و یا هیپوکلریت سدیم به محلول اسید سولفوریک سرعت انحلال را به میزان زیادی افزایش می‌دهد.

بعضی اوقات در فرایندهای هیدرومتالورژی از گازهای حل شده در حلال‌ها نیز استفاده می‌شود. اکسیژن مثال بارزی از این گازها است. میزان انحلال اکسیژن در محلول، به فشار اکسیژن در تعادل با محلول بستگی دارد و با افزودن فشار اکسیژن، میزان انحلال آن نیز افزایش می‌یابد. حلالیت اکسیژن در دماهای بالاتر به سرعت افزایش می‌یابد. البته، در این صورت باید فشار اسمالی بر سیستم افزایش یابد تا از تبخیر فاز آبی جلوگیری شود. ترکیب محلول نیز در انحلال اکسیژن تاثیر بسزایی دارد. در محلول‌های حاوی غلظت‌های بالای نمک‌های حل شده حلالیت اکسیژن با کاهش مواجه می‌شود. اکسیژن حل شده، فلز موردنظر و هرگونه آهن فلزی موجود در محلول را اکسید می‌کند. اکسید فلز موردنظر عموماً از اکسید آهن فعالتر بوده و لذا سریعتر با حلال واکنش می‌دهد [۵].

حل‌سازی انتخابی از آن رو مطلوب است که فقط فلز موردنظر وارد محلول می‌شود و بخش نامطلوب در پسماند حل‌سازی می‌ماند. این اختلاف حلالیت را به چندین روش می‌توان افزایش داد. یکی از راه‌ها انتخاب حلالی است که فلز موردنظر را با سرعت بیشتری در خود حل می‌کند. این شرایط را می‌توان با برخی عملیات اولیه نظیر تبدیل سولفیدها به سولفات با استفاده از عمل تشویه اکسیدان و یا احیای اکسیدها به فلز با استفاده از عمل تشویه احیایی، ایجاد کرد. غلظت حلال انتخاب شده نیز در قابلیت حل کردن انتخابی مؤثر است و دما نیز همین تاثیر را دارد.

از لحاظ اقتصادی، شرایط حل‌سازی باید به گونه ای باشد که فلز موردنظر به سرعت حل شود. در چنین شرایطی عواملی نظیر غلظت محلول، دما و میزان همزدن جز متغیرهای کنترل‌کننده اصلی بوده و در سرعت حل‌سازی مؤثر هستند. از طرفی، سنگ معدن را بایست به اندازه کافی خرد کرد که میزان سطح تماس آن با حلال به اندازه کافی بزرگ باشد. در صورت



استفاده از یک فرایند حل کردن اسیدی، سنگ معدن باید فاقد گانگ<sup>۱</sup> مصرف کننده اسید و عناصر اولیه باشد.

## ۲-۱-۲-۲- انواع حل کردن [۵۱]

در فرایندهای حل سازی از مواد مختلف می توان به عنوان ماده اولیه استفاده کرد. این مواد عبارتند از: سنگ های معدنی پرعیار کنسانتره، مواد کلسینه شده و مات. حل سازی سنگ معدن کم عیار را باید در مقیاس بزرگ انجام داد تا فرایند صرفه اقتصادی داشته باشد. در چنین شرایطی به مقادیر زیادی حلال نیاز است و لذا حلال باید ارزان قیمت باشد. در سایر موارد می توان سنگ معدن را در مخازن کوچکتر قرار داد و عمل حل سازی را انجام داد. در این مورد، میزان حلال مورد استفاده چندان زیاد نیست و قیمت حلال عامل تعیین کننده نمی باشد.

اندازه ذرات سنگ معدن تاثیر به سزایی در سرعت حل شدن فلز مورد نظر دارد. به عنوان مثال اگر سنگ معدن حاوی سولفید مس را تا مش ۶۰- خرد کنیم، برای حل کردن به شش ساعت زمان نیاز داریم. در صورتی که اندازه ذرات این سنگ ۱/۴ اینچ (۶/۲۵ سانتی متر) باشد، پنج روز طول می کشد تا کل مس داخل سنگ معدن حل شود. حال اگر اندازه ذرات سنگ شش اینچ (۱۵ سانتی متر) باشد، به ۵ سال زمان نیاز داریم تا سنگ حل شود. با کمتر شدن مقدار فلز در داخل سنگ معدن، سرعت حل شدن کاهش می یابد. فرایندهای حل سازی عبارتند از: حل کردن زیرزمینی<sup>۲</sup>، حل کردن توده ای<sup>۳</sup>، حل کردن در محفظه<sup>۴</sup> و حل کردن تحت فشار<sup>۵</sup>.

حل کردن در محفظه نیز به دو روش حل کردن نفوذی<sup>۶</sup> و حل کردن با استفاده از همزدن

انجام می گیرد.

<sup>۱</sup> - tailing

<sup>۲</sup> - underground or in-place leaching

<sup>۳</sup> - heap or dump leaching

<sup>۴</sup> - vat or tank leaching

<sup>۵</sup> - pressure leaching

<sup>۶</sup> - percolation or sand leaching

## ۲-۲- مروری بر فرایند تولید مس به روش هیدرومتالورژی

### ۲-۲-۱- بررسی ترکیبات مس

تقریباً ۱/۲۵ میلیون تن مس در هر سال با استفاده از روش‌های هیدرومتالورژیکی تولید می‌شود. میزان تولید مس به این روش در حال افزایش است، به طوری که در بعضی معادن استفاده از روش‌های حل‌سازی روش اصلی تولید مس به شمار می‌آید. برای حل کردن مس معمولاً از محلول‌های حاوی اسیدسولفوریک و آب استفاده می‌شود [۷].

سنگ معدن‌های حاوی مس را به دو دسته سنگ‌های سولفیدی و سنگ‌های اکسیدی تقسیم می‌کنند. سنگ‌های اکسیدی بیشتر در قشر سطحی زمین وجود دارند. تغییرات جوی و فعل و انفعالاتی که در طبیعت صورت می‌گیرد، باعث می‌شود که سنگ‌های سولفیدی سطح به سنگ‌های اکسیدی تبدیل شوند. سنگ‌های اکسیدی بیشتر از کربنات‌های طبیعی، اکسیدها، سولفات‌ها و گاه هیدروکسی سیلیکات‌ها تشکیل شده‌اند. بخش اعظم سنگ‌های مس را سنگ‌های سولفیدی تشکیل می‌دهند. این سنگ‌ها برخلاف سنگ‌های اکسیدی در اعماق بیشتری از سطح زمین قرار دارند. در جدول (۲-۱) کلیه کانه‌های مس دیده می‌شوند.

کلیه کانه‌های مس را می‌توان حل نمود ولی عمدتاً از کانه‌های ثانویه استفاده می‌شود. کانه‌های اولیه مس نظیر کالکوپریت ( $\text{CuFeS}_2$ ) به کندی حل می‌شوند. کانه‌های اولیه مس عبارتند از: سولفیدهای اولیه مس نظیر کالکوپریت و بورنیت. کانه‌های ثانویه مس نیز شامل کربنات‌ها، اکسیدها، هیدروکسی سیلیکات‌ها، سولفات‌ها، مس فلزی و سولفیدهای ثانویه نظیر کالکوسیت و کوولیت می‌شوند [۲].

جدول (۱-۲): معرفی کانه‌های مس [۲]

نوع کانه	نام کانه	فرمول شیمیایی	مقدار مس (%)	شبه کریستالی	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )
کانه‌های اکسیدی	کوپریت	$\text{Cu}_2\text{O}$	۸۸/۸	مکمی	۶/۱۵
	تنوریت	$\text{CuO}$	۷۹/۹	مونوکلینیک	۶/۴
	آزوریت	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ یا $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	۵۵/۳	مونوکلینیک	۳/۸
	مالاکیت	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	۵۷/۵	مونوکلینیک	۴/۰
	بروکانتیت	$(\text{CuCO}_4)_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	۵۶/۲	مونوکلینیک	۴/۰
	کالکانتیت	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	۲۵/۵	تری کلینیک	۲/۲ تا ۲/۳
	کرایزوکول	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۳۰ تا ۳۶	آمورف	۱/۹ تا ۲/۳
کانه‌های سولفیدی	کالکوسیت	$\text{Cu}_2\text{S}$	۷۹/۹	اورتورومبیک	۵/۵ تا ۸/۵
	کولیت	$\text{CuS}$	۶۶/۵	هگزاگونال	۴/۷
	کالکوپریت	$\text{CuFeS}_2$	۳۴	تراگونال	۴/۱ تا ۴/۳
	بورنیت	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	۵۵/۵ تا ۶۹/۷	تراگونال	۴/۹ تا ۵/۳
	انارزیت	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	۴/۴۸	اورتورومبیک	۴/۴ تا ۴/۵

همانطور که گفته شد، مس عمدتاً به صورت سولفیدهای آهن- مس در پوسته زمین وجود دارد. این سولفیدها عبارتند از: کالکوپریت، بورنیت و کالکوسیت. معادن مس معمولاً حاوی ۰/۵ تا ۲ درصد مس هستند.

تقریباً ۹۰ درصد مس جهان از سنگ‌های سولفیدی استخراج می‌شود. کانه‌های سولفیدی آهن- مس برای استخراج به روش‌های هیدرومتالورژی مناسب نیستند و عمدتاً از روش‌های پیرومتالورژی برای استخراج مس موجود در این کانه‌ها استفاده می‌شود. در روش پیرومتالورژی ابتدا به وسیله فلوتاسیون کانه حاوی مس را از مابقی سنگ معدن جدا می‌کنند.

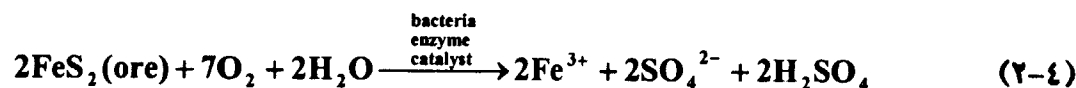
پس از این مرحله کنسانتره به دست آمده، تحت عملیات گدازش<sup>۱</sup> قرار گرفته و مات مس تولید می‌شود. در مرحله تبدیل مات مذاب به مس تاول دار مذاب تبدیل می‌گردد. در نهایت مس تاول‌دار توسط روش‌های تصفیه الکترونیکی و یا شعله ای تصفیه می‌شود.

### ۲-۲-۲- مبانی شیمیایی حل کردن [۱]

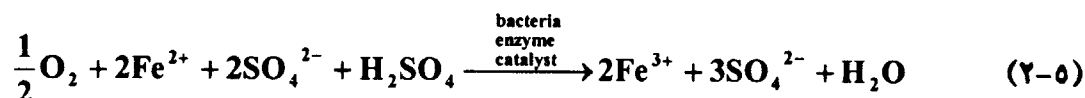
کانه‌های غیر سولفیدی مس به طور مستقیم در محلول‌های حاوی  $H_2O - H_2SO_4$  حل می‌شوند. به عنوان مثال:



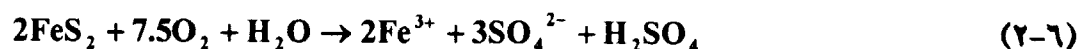
برای حل‌سازی کان‌های سولفیدی علاوه بر  $H_2SO_4$  به یک ماده اکسید کننده هم نیاز داریم. مهمترین ماده اکسید کننده در این زمینه  $Fe^{3+}$  است. در محیط‌های طبیعی  $Fe^{3+}$  در نتیجه فعل و انفعال باکتری‌ها و وجود اکسیژن هوا طبق واکنش‌های زیر تولید می‌شود.



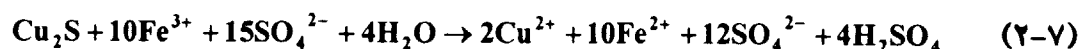
و:



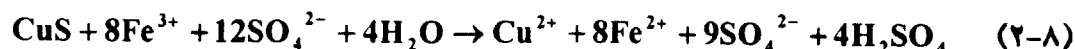
و در مجموع دو واکنش خواهیم داشت:



$Fe^{3+}$  تولید شده از این واکنش‌ها، سولفیدهای مس ثانویه را طبق واکنش کلی زیر حل می‌کند.

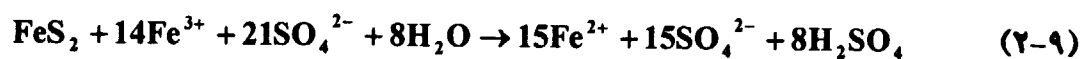


و:



<sup>۱</sup> - smelting

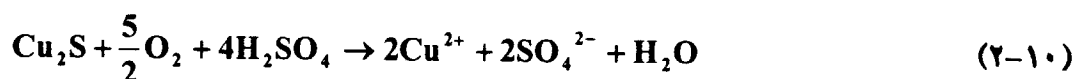
$Fe^{3+}$  همچنین با کانه‌های حاوی آهن نیز وارد واکنش می‌شود.



واکنش  $Fe^{3+}$  و  $H_2O$  با کانه‌های سولفیدی منجر به تولید  $Fe^{2+}$  و اسید سولفوریک می‌شوند. یون‌های  $Fe^{2+}$  مجدداً طبق واکنش (2-5) اکسید شده و این مراحل به طور چرخه‌ای تکرار می‌شود. اسید سولفوریک تولید شده در واکنش‌های (2-6)، (2-7)، (2-8) و (2-9)، در حل‌سازی کانه‌های اکسیدی و واکنش (2-5) مصرف می‌شود. وجود پیریت در سنگ معدن عامل مؤثری در تولید  $H_2SO_4$  مورد نیاز برای حل‌سازی است [۸].

### ۲-۲-۳- اکسیداسیون مستقیم توسط $O_2$

برای حل‌سازی کانی‌های اکسیدی باید آن‌ها را اکسید کرد. این کانی‌ها را می‌توان به‌طور غیرمستقیم طی واکنش‌های (2-7)، (2-8) و (2-9) اکسید کرد و یا برای اکسید کردن آن‌ها به‌طور مستقیم از واکنش زیر استفاده کرد.



حلالیت اکسیژن در محلول حل‌سازی در حدود  $0.005 \text{ kgm}^{-3}$  است و این مقدار بسیار کمتر از میزان  $0.1-2 \text{ kgm}^{-3}$   $Fe^{3+}$  موجود در محلول حل‌سازی است. بنابراین بیشتر به‌نظر می‌رسد که سولفیدها توسط  $Fe^{3+}$  حل می‌شوند و میزان حل‌سازی مستقیم آن‌ها توسط اکسیژن کمتر است. اکسید شدن  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  در بخشی از محلول اتفاق می‌افتد که در مجاورت هوا قرار دارد.

## ۴-۲-۲- سرعت حل سازی سولفیدها

سرعت حل سازی توسط سیستم اسید سولفوریک/ سولفات فریک/ هوا را می توان به این ترتیب بیان کرد:

- کربنات ها، سولفات ها، تنوریت و کرایزوکول طی چند ساعت در محیط های دارای همزدن حل می شوند.

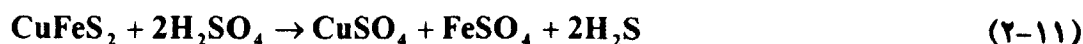
- کوپریت، کلکوسیت، مس طبیعی، بورنیت و کولبیت پس از چند ماه در فرایند حل سازی توده ای حل می شوند.

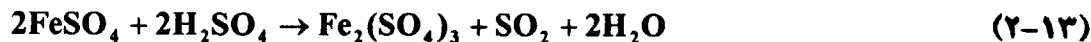
- کالکوپریت پس از چند سال در فرایند حل سازی توده ای حل می شود.

کربنات ها، سولفات ها و برخی اکسیدها به طور کامل در اسید سولفوریک رقیق حل می شوند. ولی در فرایند حل سازی سولفیدها، ترکیبات میانی و گوگرد عنصری تولید می شوند. این ترکیبات از رسیدن  $Fe^{3+}$  یا  $O_2$  به سطح واکنش نداده جلوگیری کرده و لذا با پیشرفت فرایند، سرعت انجام واکنش کند می شود. در حل سازی کالکوپریت،  $Fe$  قبل از  $Cu$  حل می شود و یک لایه غیر فعال  $CuS_2$  باقی می ماند. از طرفی پس از حل شدن  $Cu$  موجود در  $CuS_2$ ، یک لایه گوگرد باقی می ماند [۵۲].

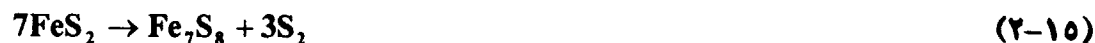
### ۱-۴-۲-۲- حل سازی مستقیم کانه های سولفیدی مس [۹]

کانه های سولفیدی مس را می توان در اسید سولفوریک غلیظ حل کرد. در این فرایند دو مرحله ای، ابتدا برای تسریع انجام واکنش های حل سازی، کنسانتره مورد نظر در دمای ۴۹۳ تا ۵۰۳ درجه کلوین با اسید سولفوریک پخته می شود. در این مرحله سولفیدها به سولفات تبدیل می شوند و در مرحله بعد سولفات مس حل می شود. واکنش های زیر در این فرایندها انجام می شوند:

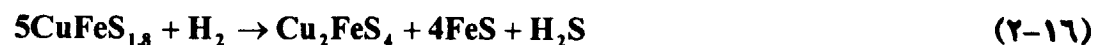




مشکل اصلی این فرایندها وارد شدن مقادیر زیادی آهن به محلول حاصل از حل سازی است. این آهن باید قبل از بازیابی نهایی مس، رسوب داده شود. به این منظور یک روش جداسازی انتخابی توسط شرکت معدنی شربت گورودن و صنایع انحصاری کومینکو بسط داده شده است. به این فرایند، فرایند شرکت کومینکو گفته می شود. در صورت استفاده از کنساتره های حاوی مس کمتر، این فرایند بازده بیشتری خواهد داشت. در این فرایند دومرحله ای، ابتدا بخشی از گوگرد طی یک انحلال جزئی در دمای ۹۲۳ تا ۱۰۲۳ درجه کلون از کانه جدا می شود.



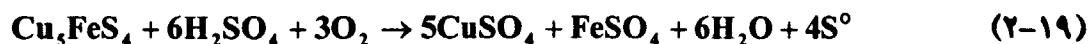
و سپس کانه توسط هیدروژن احیا می شود.



بخش اعظم آهن به تریولیت (FeS) تبدیل شده و میزان کمی از آن در داخل کانه حاوی مس به صورت بورنیت ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) باقی می ماند. سپس با حل کردن در اسید، تریولیت حل شده و از بورنیت جدا می شود:



آهن حل شده به شکل جاروسیت آمونیوم در یک اتوکلاو با دمای ۴۵۳ درجه کلون و فشار کل ۲۵۰۰ کیلو پاسکال رسوب داده می شود. ماده حاوی بورنیت طی یک فرایند حل سازی اکسیدان در دمای ۳۷۳ درجه کلون و فشار اکسیژن ۱۰۰۰ کیلو پاسکال حل می شود.



محلول حاصل از حل سازی، حاوی سولفات مس و مقدار کمی سولفات آهن می باشد، لذا تحت فرایند تصفیه قرار می گیرد. فرایند تصفیه یک فرایند هیدرولیز اکسیدان در دمای بالا است و آهن را به صورت هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) جدا می کند.

### 5-2-2- حلال های مورد استفاده در حل کردن کانه های مس [۱]

به طور کلی حلال های مورد استفاده در حل کردن کانه های مس را به شرح زیر می توان تقسیم کرد [۱۰]:

الف - حلال های اسیدی مانند اسید سولفوریک و اسید کلریدریک

ب - حلال های قلیایی مانند آمونیاک و املاح آن

ج - حلال های خنثی مانند آب

د - حلال های ملح دار مانند سولفات فریک، کلورسديم، کلورفریک، سیانور سدیم، کربنات سدیم و تیوسولفات سدیم

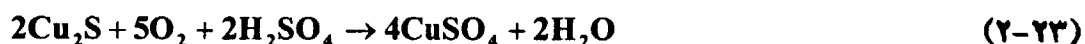
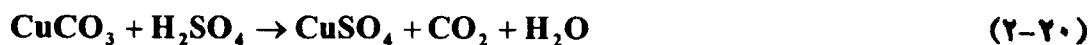
ه - گازهای حل شده در محلول مانند آمونیاک، کلر، انیدریک سولفور و اکسیژن

#### 1-5-2-2- حلال های اسیدی

اسید سولفوریک به علت ارزان قیمت بودن متداولترین حلال برای حل کردن سنگ های معدنی مس می باشد. این اسید در غلظت های کم کربنات مس و اکسیدهای مس را در خود حل می کند و کم و بیش روی سیلیکات های مس اثر کرده ولی در این غلظت ها بر سولفورهای مس بی اثر می باشد. در روش هایی که بازیابی اسید امکان پذیر است می توان از غلظت های بالای اسید نیز استفاده کرد. هر قدر اسید به کار برده شده رقیق تر باشد آهن و سایر ناخالصی ها کمتر حل می شوند، ولی در عین حال زمان حل شدن نیز طولانی تر خواهد بود.



واکنش‌های اصلی حل کردن توسط اسید عبارتند از:

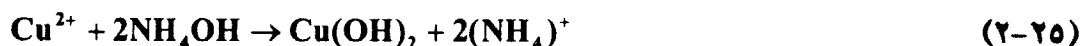
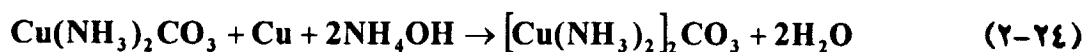


اسید کلریدریک با سرعت بیشتری املاح مس را در خود حل می‌کند. حسن بزرگ این اسید، حل کردن سولفورهای مس می‌باشد. اسید کلریدریک ترکیبات مس را بسیار بهتر از اسید سولفوریک حل می‌کند، ولی میزان حل شدن ناخالصی‌ها به خصوص آهن نیز در آن شدیدتر است.

اکثراً این اسید را همراه با کلروفریک بکار می‌برند. اسید کلریدریک اسیدی نسبتاً گران‌قیمت بوده و در روش‌هایی که بازیابی اسید کم و یا با اشکال مواجه است، کمتر به کار می‌رود. واکنش‌های این اسید مانند اسید سولفوریک می‌باشد [۱۱].

## ۲-۲-۵-۲- حلال‌های قلیایی

آمونیاک و نمک‌های آن به خصوص کربنات آمونیم و کربنات آمونیاکی مس، به آسانی اکسیدهای مس و کم و بیش سولفورهای آنرا در خود حل می‌کند.

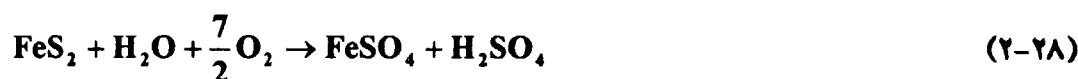


با گرم کردن محلول توسط بخار آب در مرحله اول آمونیاک  $\text{NH}_3$  و سپس  $\text{CO}_2$  متصاعد شده و می‌توان آن‌ها را بازیابی کرد. پس از خروج آمونیاک و گاز کربنیک، مس

به صورت اکسید رسوب می کند. تجربه نشان می دهد که آمونیاک و املاح آن فقط مس را حل کرده و بر سایر ترکیبات موجود در سنگ معدن بدون اثر است. از آمونیاک و املاح آن به خصوص وقتی که گانگ سنگ معدن آهکی باشد، به خوبی می توان استفاده کرد زیرا این حلال کوچکترین اثری روی آهک ندارد. آمونیاک و املاح آن جزو حلال های گران قیمت بوده و در مواقعی از آنها استفاده می کنند که بازیابی حلال کامل بوده و گانگ سنگ معدن آهکی باشد.

### ۳-۵-۲-۲- حلال های خنثی

آب می تواند سولفات یا کلرور مس را مستقیماً در خود حل کند. از طرف دیگر آب به مرور زمان روی پیریت اثر کرده و در مجاورت هوا تولید اسید سولفوریک می کند.

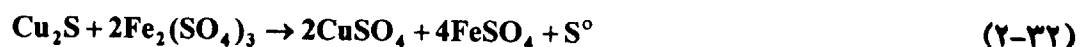
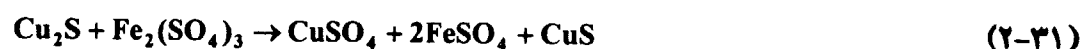
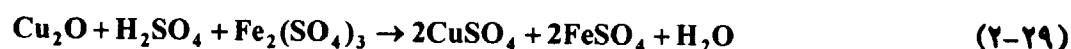


اسید حاصل هم روی اکسیدها و کربنات مس اثر کرده و آنها را تبدیل به سولفات می کند و یا آنکه مجدداً در مجاورت هوا باعث تشکیل سولفات فریک می شود که قادر به حل کردن املاح مس و تبدیل آنها به سولفات می باشد. از این روش برای استخراج مس از سنگ های باطله معادن مس که حاوی مقدار کمی مس است، استفاده می کنند. برای این منظور بر روی توده های سنگ باطله آب پاشیده و از کف آب های پاشیده شده را جمع آوری و دو مرتبه بر روی توده های سنگ می پاشند و آنقدر این عمل را تکرار می کنند تا در اثر رطوبت و مجاورت با هوا قسمتی از سنگ های سولفوره اکسید شده، تولید اسید کرده و در نتیجه مقداری از مس به صورت محلول در آید و یا آنکه تونل ها و چاه های استخراجی متروکه را پر از آب کرده و می گذارند مدت زمان زیادی باقی بماند (چند سال) و سپس آن را خارج و مس محلول را جداسازی کنند. تجربه نشان می دهد زمان لازم بسیار طولانی است برای آنکه ۵۰ درصد مس موجود در سنگ در آب حل شود، زمان لازم در حدود ۲ سال خواهد بود و اگر بخواهیم درصد حل شدن

مس را تا ۸۰ درصد بالا ببریم، زمان لازم در حدود ۶ تا ۸ سال خواهد بود. وجود میکروارگانیزم در این مورد می‌تواند بسیار مؤثر بوده و زمان حل‌شدن را به چند ماه تقلیل دهد.

#### ۴-۵-۲-۲- حلال‌های ملح دار

سولفات فریک معمول‌ترین و متداول‌ترین حلال ملح دار است. محلول اسیدی سولفات فریک به آسانی کربنات و اکسیدهای مس را حل کرده و روی سولفورهای معدنی مس نیز اثر می‌کند و عملاً قسمت عمده آنرا نیز در خود حل می‌کند. این حلال در شرایط طبیعی از اکسایش سولفورهای فلزی و بخصوص پیریت تشکیل می‌شود. ولی بر اساس نتایج تحقیقات شلی<sup>۱</sup>، [۱۱] برای بازیابی مس موجود در سرباره کوره ریورب (با ۰/۵۵ درصد مس)، حتی در صورت استفاده از ۱۶ برابر استوکیومتری سولفات فریک، فقط ۵۰ درصد از مس موجود حل می‌شود. واکنش‌های این حلال را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

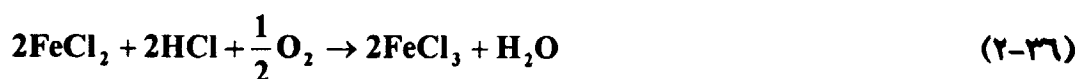


محلول حاصل از حل کردن نمک‌های مس توسط سولفات فریک حاوی مقدار زیادی سولفات آهن می‌باشد و در نتیجه الکترولیز محلول بدون تصفیه قبلی آن و جداکردن املاح آهن به علت مصرف زیاد انرژی، مقرون به صرفه نخواهد بود.

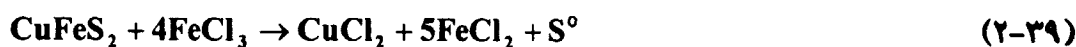
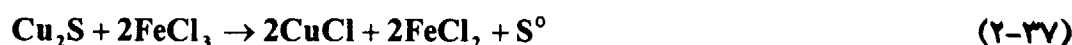
محلول اسیدی کلرورفریک حلال قوی تری نسبت به سولفات فریک می‌باشد.



<sup>۱</sup> - Shelly

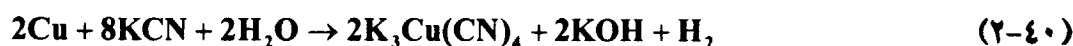


اساس واکنش‌ها یکسان بوده و بر احیاء کلروفریک و اکسید شدن مس قرار دارد. براساس تحقیقات آنادا و همکارانش [۱۱]، می‌توان از کلروفریک برای استخراج مس سرباره‌های کنورتور و کوره ریورب نیز استفاده کرد. در این مورد واکنش‌های زیر انجام می‌شوند:



از آنجا که محلول اسیدی کلروفریک دارای خاصیت خوردندگی بیشتری است، لذا مصرف این حلال، حتی با وجود خواص بهتر حل کردن ترکیبات مس، محدودیت بیشتری را دارا می‌باشد. محلول کلرور فرو نیز روی مس اثر کرده و آن را به صورت  $\text{CuCl}$  درمی‌آورد.  $\text{CuCl}$  در آب نمک حل می‌شود، لذا کلرور فرو همراه با نمک طعام به کاربرده می‌شود. این املاح دارای خاصیت اکسید کنندگی شدید بوده و باعث اکسیداسیون پیریت و کالکوپیریت می‌شوند.

سیانور سدیم همانند اکثر سیانورها دارای خاصیت حل کردن مس و ترکیبات آن بوده و ترکیبات کمپلکس تولید می‌کنند. این ترکیبات در آب محلول بوده و جدا می‌شوند.



کاربرد سیانور به علت خاصیت فوق العاده سمی آن بسیار محدود و فقط در مواردی که در سنگ‌های معدنی مقادیری طلا و نقره وجود داشته باشد، می‌تواند توجه گردد.

### ۵-۲-۲-۵- گازهای حل شده در محلول

کاربرد گازهای محلول در آب به عنوان حلال، باعث تشدید خاصیت حل شونده می شود. به خصوص در مورد کلر، به علت داشتن خاصیت شدید اکسیدکنندگی باعث می شود که سولفورهای مس بهتر در حلال حل شوند.

گاز آمونیاک مانند نمک های آمونیاک و کربنات آن عمل می کند. گاز  $SO_2$  نیز مانند اسید عمل کرده و ترکیبات مس را حل می کند. حسن بزرگ گاز  $SO_2$  محلول در آب آن است که اثر آن روی ترکیبات آهن به مراتب کمتر از اثر اسید سولفوریک می باشد. وجود اکسیژن محلول در آب باعث تسریع اکسایش سولفورهای فلزی می گردد [۱].

### ۶-۲-۲- عوامل مؤثر در حل کردن

به طوریکه که گفته شد منظور از حل کردن عبارتست از حل ترکیبات مس دار در حلال معین. انجام این واکنش به عوامل بسیاری بستگی دارد که عبارتند از: خواص ذاتی کانه مس، دانه بندی سنگ، غلظت حلال، درجه حرارت، ترکیب مواد باطله موجود در سنگ معدن و زمان، میزان و نحوه تاثیر هر یک از این متغیرها در زیر توضیح داده شده است.

#### ۱-۶-۲-۲- خواص ذاتی کانه مس

شکل و ترکیبات کانی در حل شدن بسیار مؤثر می باشد. عملاً اکسیدهای مس در تمامی حلال ها به آسانی حل می شوند در حالیکه ترکیبات سولفیدی مس به آسانی محلول نیستند. عملاً سولفیدهای مس برای حل شدن در باید ابتدا مورد عمل اکسایش قرار گرفته و سپس در حلال حل شوند.

## ۲-۶-۲-۲- دانه بندی سنگ

هر قدر سنگ معدن دارای ابعاد کوچکتری باشد، سطح تماس ترکیبات مس دار آن با حلال بیشتر بوده و با سرعت بیشتری در حلال حل خواهند شد و راندمان بازیابی مس از سنگ معدن بیشتر خواهد بود [۱۲].

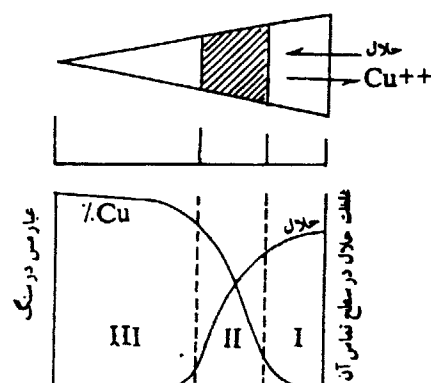
عملاً مس موجود در سطح سنگ ها در حلال حل می شود. لذا در مورد سنگ های درشت فقط آن قسمت از مس حل خواهد شد که حلال بتواند در تماس با آن قرار گیرد. به عبارت دیگر ضریب نفوذپذیری سنگ عامل مهمی در حل شدن خواهد بود. تجربه نشان می دهد که ابتدا کانی های مس در سطح سنگ حل شده و سپس حلال شروع به نفوذ می کند. سرعت نفوذ حلال در امتداد بعد سنگ به سرعت کم می شود. بدین ترتیب در حجم سنگ سه ناحیه کاملاً مشخص وجود خواهد داشت که عبارتند از:

۱- قسمت سطحی که عملاً تمام کانی های آن در مجاورت و تماس با حلال قرار گرفته و بر حسب خواص ذاتی کانی حل شده اند.

۲- قسمت میانی که تماس حلال با کانه به صورت کامل نبوده و در نتیجه فقط قسمتی از مس حل شده است.

۳- قسمت درونی که حلال به آنجا نتوانسته نفوذ کند و در نتیجه کانه عملاً دست نخورده باقی مانده است.

شکل (۲-۱) عیار مس باقی مانده در سنگ و قسمت های سه گانه را نشان می دهد. به طوریکه در شکل (۲-۱) مشاهده می شود، به علت سطح تماس کامل حلال با کانه در قسمت I، عملاً تمامی مس حل شده و عیار مس باقی مانده در سنگ بسیار کم است. ابعاد نواحی I، II و III بستگی به مدت زمان حل کردن دارد و معمولاً ابعاد نواحی I و II از حدود ۱۰ میلیمتر تجاوز نمی کند.



شکل (۲-۱): عیار مس باقیمانده در قسمت‌های مختلف سنگ معدن

اگر سنگ‌ها به شدت نرم گشته و به صورت پودر در آیند، حلال قادر به عبور از لابلای آن‌ها نبوده و باز هم مقدار حل شدن کم خواهد شد. دانه بندی سنگ معدن به روش حل کردن و عیار مس در سنگ معدن بستگی دارد. در مورد سنگ‌های کم عیار اصولاً خرد کردن سنگ مقرون به صرفه نبوده و اکثراً هزینه خرد کردن بیش از ارزش مس محتوی آنست. لذا در این موارد اصولاً سنگ را خرد نکرده و به همان صورت مورد عملیات قرار می‌دهند و یا در روش‌های حل کردن درجا<sup>۱</sup> هم چون تغییر مکان به سنگ داده نمی‌شود، لذا دانه‌بندی آن امکان‌پذیر نیست. فقط در مورد حل کردن مکانیکی روی سنگ‌های پرعیار است که سنگ‌ها مورد عملیات خردایش قرار می‌گیرند و هر قدر نرمتر باشند راندمان کار بالاتر خواهد بود. البته نرمی بیش از حد خود مسائل و مشکلاتی را از نقطه نظر صاف کردن و جدا کردن بعدی ایجاد خواهد کرد. به طور کلی ابعاد سنگ‌هایی که مورد عمل حل کردن قرار می‌گیرند بسیار متفاوت است. در مورد بعضی از معادن قدیمی این سنگ‌ها با همان ابعاد طبیعی خود مورد عملیات قرار می‌گیرند و در نتیجه برحسب تخلخل سنگ امکان بازیابی مس بیشتر خواهد بود.

معمولاً تخلخل سنگ‌های طبیعی کم بوده و مقدار آن کم‌تر از ۱۰ درصد است. تجربه نشان می‌دهد که به ازای تخلخل ۱ تا ۱۰ درصد میزان بازیابی مس در حدود ۱۰ تا ۳۰ درصد در یکسال خواهد بود و اگر بخواهیم میزان بازیابی را به حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد برسانیم زمان

<sup>۱</sup> - in situ

لازم ۸ تا ۱۵ سال خواهد بود. در روش‌های حل کردن باطله‌های معادن قدیمی ابعاد سنگ حدود ۱۰ تا ۱۰۰ میلیمتر بوده و در روش‌های حل کردن مکانیکی، سنگ را تا حدود ۰/۵ تا ۱ میلیمتر خرد می‌کنند.

### ۳-۶-۲-۲- غلظت حلال

غلظت حلال روی حل کردن اثر مهمی دارد. هر قدر حلال غلیظ‌تر باشد زمان حل کردن کمتر خواهد بود. در مورد اسیدها هر قدر غلظت بیشتر باشد مقدار ترکیبات غیر مفید حل شده نیز بیشتر خواهد بود [۱۳]. اگر غلظت حلال کم شود مقدار آهن حل شده نیز کمتر خواهد بود، ولی با کم شدن غلظت اسید قسمتی از آهن به صورت سولفات‌های قلبایی درمی‌آید که سطح کانه را پوشانده و مانع از حل شدن بعدی آن می‌گردد. همچنین در غلظت‌های کم اسید، آهن حل شده به صورت هیدروکسید رسوب کرده و باز هم مانع از حل شدن بعدی ترکیبات می‌شود.

تجربه نشان می‌دهد که اگر غلظت اسید از حدود ۰/۳ درصد کمتر باشد عملاً آهن به صورت هیدروکسید رسوب خواهد کرد و راندمان بازیابی مس بسیار کم خواهد بود.

غلظت حلال بستگی به روش حل کردن نیز دارد. در بسیاری از روش‌های حل کردن درجا چون بازیابی حلال بسیار پایین بوده و اکثراً بیش از نیمی از حلال به هدر می‌رود، غلظت حلال را بسیار پایین می‌گیرند. فقط در روش‌های مکانیکی غلظت حلال براساس ترکیب انتخاب می‌شود. در هر حال غلظت حلال برای اسید سولفوریک در مورد حل کردن درجا حدود ۰/۵ درصد بوده و در مورد حل کردن به روش‌های مکانیکی ممکن است تا حدود ۵ تا ۱۵ درصد نیز برسد.

مصرف حلال یکی از عوامل اصلی تعیین کننده اقتصادی بودن روش حل کردن می‌باشد. اسید مصرفی به ترکیب گانگ و مقدار آهک و ترکیبات کربناتی بستگی دارد. مصرف اسید به ابعاد سنگ نیز بستگی دارد. مثلاً در مورد یک سنگ معدن با وزن و ترکیب ثابت در زمان ثابت،



در صورتیکه ابعاد سنگ از ۲ میلیمتر به ۲۰ میلیمتر برسد، مصرف اسید حدوداً نصف خواهد شد. بازیابی حلال از سنگ معدن هرگز کامل نبوده و مقداری حلال بر روی ذرات سنگ معدن به صورت فیلم باقی می ماند که اکثراً این فیلم حلال حاوی مس نیز می باشد. لذا شستشوی باقیمانده سنگ معدن با آب یا حلال دیگر که قادر به گرفتن این فیلم باشد، برای بازیابی حلال و مس، لازم می باشد. در مورد حلال های آمونیاکی مقدار  $\text{NH}_3$  موجود در حلال تاثیر مهمی روی حل شدن دارد. تجربه نشان می دهد که با اضافه شدن مقدار  $\text{NH}_3$  ابتدا سرعت حل شدن بالا رفته و پس از عبور از یک ماکزیمم دو مرتبه کم می شود، زیرا بالا رفتن مقدار  $\text{NH}_3$  از حد معین باعث تشکیل یک فیلم از  $\text{NH}_3$  در روی ترکیبات مس دار می شود که مانع از حل شدن بعدی می گردد. همچنین در حلال کربنات آمونیاکی مس با اضافه شدن یون  $\text{Cu}^{++}$  به حلال، سرعت حل شدن بالا رفته پس از عبور از یک ماکزیمم دو مرتبه کم می شود زیرا در این مورد نیز یک فیلم  $\text{Cu}^{++}$  در روی کانه ایجاد می شود که مانع از حل شدن بعدی است.

#### ۴-۶-۲-۲- درجه حرارت

بالا رفتن درجه حرارت و سایر عوامل فیزیکی در روی حل شدن اثر مطلوب دارد. تحقیقات انجام شده در زمینه حل شدن مس طبیعی در کربنات آمونیاکی مس نشان می دهد که به ازای بالا رفتن درجه حرارت از ۲۰ به ۴۰ درجه سانتیگراد سرعت حل شدن دو برابر شده است. اثر حرارت به خصوص در روی حل شدن ترکیبات مس دار بسیار بارز است، در حالیکه همین اثر در روی حل شدن ترکیبات آهن دار کمتر است. اثر درجه حرارت در روش های حل کردن سولفورهای معدنی مس در اتوکلاو بسیار مهم بوده و بالا بردن آن اثرات متفاوتی بر روی واکنش می گذارد. بالا بردن درجه حرارت در این روش روی واکنش اثر مثبت دارد ولی بالا رفتن درجه حرارت تولید گوگرد عنصری را در واکنش کم می کند [۱۱ و ۱۲].

در مراحل بالا رفتن درجه حرارت در بسیاری از روش‌های حل کردن امکان پذیر نبوده و فقط در روش‌های مکانیکی و اتوکلاو می‌توان از این عامل استفاده کرد و چون این عمل هزینه و سرمایه‌گذاری بیشتری را لازم دارد، لذا مسئله اقتصادی بودن آن باید به دقت مورد بررسی قرار گیرد.

#### ۵-۶-۲-۲- ترکیب مواد باطله موجود در سنگ معدن

وجود بعضی از ترکیبات در گانگ اثر مهمی روی بازیابی مس دارد. بعضی از کانی‌ها حلال را جذب کرده و ضمن آنکه مصرف حلال را بالا می‌برند مس محتوی حلال نیز تلف شده محسوب می‌شود. مثلاً وجود کانی‌های رسی (کانولینت‌ها) یکی از موارد کاملاً مشخص برای این مسئله می‌باشد. تجربه نشان داده است که در یک سنگ معدنی که گانگ آن حدود ۵ درصد رس و سنگ معدنی ۱/۴ درصد مس دارد، پس از حل شدن با آنکه حدود ۹۰ درصد مس موجود در سنگ به داخل محلول رفته است، ولی فقط حدود ۶۰ درصد آن بازیابی شده است. بقیه مس همراه با حلال جذب رس موجود در گانگ شده است. شستشوی ساده با آب عملاً قادر به بازپس گیری ملکول‌های حلال جذب شده توسط رس نیست. فقط شستشوی اسیدی همراه با همزدن شدید می‌تواند قسمتی از مس جذب شده را بازیابی کند.

#### ۶-۶-۲-۲- زمان

زمان یکی از عوامل مهم در حل کردن می‌باشد. شرایط مختلف حل کردن روی زمان اثر مهمی دارد. در روش حل کردن در اتوکلاو، عملاً زمان حل کردن به کمتر از یک ساعت می‌رسد، در حالیکه در روش‌های درجا، زمان حل کردن ممکن است تا چند سال نیز طول بکشد. سرعت عبور حلال از روی ترکیبات مس دار و نحوه تماس آن و همچنین نفوذ پذیری سنگ و سرعت نفوذ حلال و سایر عوامل می‌توانند روی زمان اثر مهمی داشته باشند. به طور کلی زمان در

روش‌های اتوکلاو حدود ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه و در روش‌های مکانیکی چند ساعت و در روش‌های حجمی در داخل استخرهای حلال چند روز و در سطح زمین چند ماه و بالاخره در مورد حل کردن درجا چند سال طول می‌کشد.

### ۲-۳- مروری بر فرایند تولید سرباره در کوره ریورب [۲]

#### ۲-۳-۱- ذوب مات

کنسانتره به دست آمده از مرحله فلوئتاسیون در یک کوره ریورب با محیط اکسید کننده و دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود. طی این فرایند بخشی از گوگرد و آهن موجود در کنسانتره اکسید شده و فاز مات غنی از سولفید مس تشکیل می‌شود. ۳۵ تا ۷۰ درصد از مات سولفیدی را مس تشکیل می‌دهد و فاز اکسیدی یعنی سرباره حتی الامکان عاری از مس می‌باشد. محصولات فرعی عملیات ذوب مات عبارتند از:

- سرباره حاوی سیلیکات آهن

- گاز  $SO_2$

#### ۲-۳-۱-۱- واکنش‌های ذوب مات [۲]

برای به دست آوردن مات، کنسانتره سولفیدی مس را در داخل کوره ریورب ذوب می‌کنند. در این حالت واکنش‌های زیر رخ می‌دهد:



با کنترل میزان اکسیژن می‌توان مقادیر آهن و گوگرد را به حد مطلوب رساند. کلیه این واکنش‌ها گرمازا هستند و گرمای تولید شده صرف گرم کردن کوره و ذوب کردن مواد می‌گردد و در نتیجه سوخت فسیلی کمتری مورد نیاز می‌باشد. تقریباً تمام مس موجود در شارژ اولیه وارد فاز مات می‌گردد. حتی در صورت اکسید شدن مس، با انجام واکنش زیر دوباره سولفید مس تشکیل می‌شود:



انرژی آزاد این واکنش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد برابر است با:

$$\Delta G_{1200^\circ\text{C}}^0 = -RT \ln K = -1.3 \times 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.mole Cu}_2\text{O}} \quad (2-46)$$

از طرفی داریم:

$$K_E = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}} + a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}} + a_{\text{FeS}}} \quad (2-47)$$

با قرار دادن مقادیر  $R$  و  $T$  به ترتیب برابر  $\frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}$  و  $1473^\circ\text{K}$  خواهیم داشت:

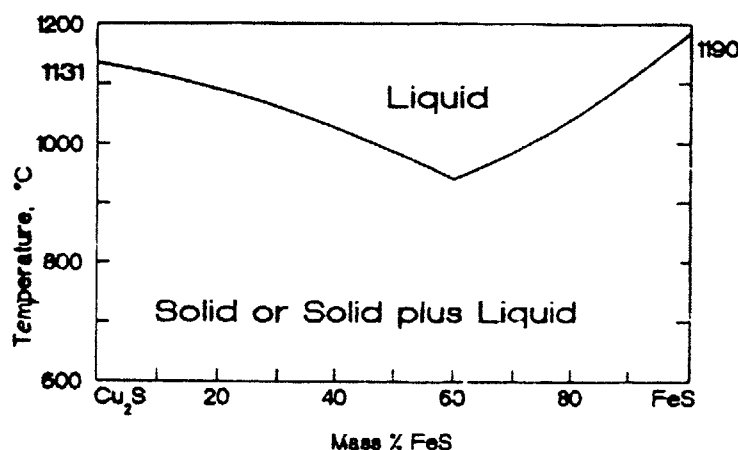
$$K = 10^{+4} \quad (2-48)$$

با توجه به مقدار ثابت تعادل به دست آمده مشخص می‌شود که تقریباً کل  $\text{Cu}_2\text{O}$  موجود در سرباره بوسیله  $\text{FeS}$  به سولفید مس تبدیل می‌شود.

## ۲-۳-۱-۲- اصول تئوری تشکیل مات

مات به دست آمده از واکنش‌های بالا، لزوماً یک محلول سه تایی  $\text{Cu-Fe-S}$  می‌باشد. در حقیقت مات تقریباً از مگنتیت اشباع شده است و به همین دلیل حدود ۱ تا ۲ درصد اکسیژن در آن وجود دارد (شکل (۲-۲)). برخی ناخالصی‌های دیگر نیز در مات وجود دارند که طی مراحل تبدیل و تصفیه جدا می‌شوند. همانطور که در جدول (۲-۲)

نشان داده شده است، چگالی مات از سرباره بیشتر است، لذا در بخش پایین کوره ریورب قرار می گیرد.



شکل (۲-۲): خطوط لیکوئیدوس در سیستم Cu-Fe-S (مات) که به صورت سیستم دوتایی Cu<sub>2</sub>S-FeS نشان داده شده است.

البته در حالت هادی به دلیل وجود اکسیژن و برخی ناخالصی ها در مات، نقطه ذوب معین شده در شکل (۲-۲) کمتر از مقدار تنوری آن می باشد. هرچند Cu<sub>2</sub>S و FeS به صورت ترکیبات مجزا در مات وجود ندارند، ولی دیاگرام شکل (۲-۲) می تواند به خوبی ترکیب مات های صنعتی را مشخص کند.

خطوط مشخص شده در شکل (۲-۳) نیز تقریباً بر خطوط دیاگرام دوتایی Cu<sub>2</sub>S-FeS منطبق می باشند. دلیل این امر این است که اولاً در سمت راست خطوط  $pS_2 > 1atm$  و ثانیاً ناحیه دو فاز فلز و مات در سمت چپ، بیانگر ترکیب احتمالی مات است.

هدایت الکتریکی ویژه مات مذاب ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ اهم بر سانتی متر است. این مقدار از هدایت نمک های یونی مذاب نظیر NaCl (۴ اهم بر سانتی متر) و سرباره ها (۰/۵ اهم بر سانتی متر) بیشتر است. این بدان معنی است که مات خاصیت نیمه هادی دارد و لذا می توان دریافت که پیوندهای آن از نوع کووالانسی هستند. لذا مات یک مایع با چگالی بالا، ویسکوزیته پایین و هدایت بالاست که در آن مس و آهن با گوگرد و اکسیژن پیوندهای کووالانسی برقرار کرده اند.

در جدول (۲-۲) خصوصیات فیزیکی مات، سرباره و سایر ترکیبات موجود در کوره ریورب دیده می‌شود.

جدول (۲-۲): خصوصیات فیزیکی مات، سرباره و برخی ترکیبات موجود در آن‌ها

نوع ماده	نقطه ذوب (°C)	چگالی مذاب در دمای ۱۲۰۰ °C (بر حسب g/cm <sup>3</sup> یا tonnes/m <sup>3</sup> )	ویسکوزیته مذاب در دمای ۱۲۰۰ °C (بر حسب centipoise × 10 <sup>-3</sup> )
مس تاول دار	۱۰۸۰	۷/۸	۳
Cu <sub>2</sub> S	۱۱۳۰	۵/۹	-
FeS	۱۱۹۰	۳/۸	-
مات‌های Cu <sub>2</sub> S - FeS	۲۵ درصد وزنی مس	-	-
	۳۵ درصد وزنی مس	-	-
	۵۰ درصد وزنی مس	۴/۴	۱۰
	۶۵ درصد وزنی مس	-	-
	۸۰ درصد وزنی مس	۵/۹	-
	-	-	-
FeO	۱۳۸۰	-	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۱۶۰۰	۵ (در حالت جامد)	-
SiO <sub>2</sub>	۱۷۳۰	۲/۳ (در حالت جامد) و ۲/۱ (در حالت مذاب)	-
سرباره کوره ریورب	۱۱۵۰	۳/۵	۲۰۰-۱۰۰۰
سرباره کنتورنور	۱۱۵۰	۳/۸	۱۰۰-۳۰۰

## ۲-۳-۲- سرباره کوره ریورب

سرباره کوره ریورب از اکسیدهای موجود در شارژ کوره و اکسید آهن تولید شده طی

اکسیداسیون کنسانتره تشکیل شده است [۱۴]. اجزا اصلی سرباره عبارتند از:

- ۳۰ تا ۴۰ درصد آهن: آهن به صورت Fe<sup>2+</sup>، Fe<sup>3+</sup> و بعضاً مگنتیت جامد در

سرباره وجود دارد.

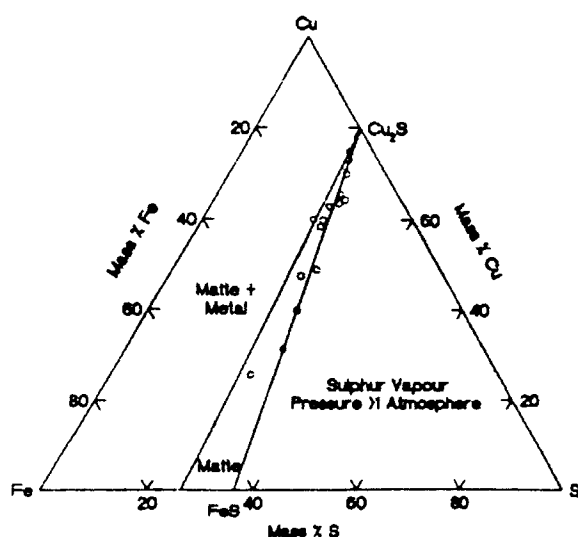
- اکسیژن: اکسیژن از اکسید آهن وارد سرباره شده و در شبکه سیلیکاتی سرباره و مگنتیت

جامد وجود دارد.

- سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) : سیلیس از فلاکس، کنسانتره و سرباره بازیافتی کنورتور وارد سرباره می‌شود.

- آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : آلومینا از فلاکس، کنسانتره و سرباره بازیافتی کنورتور وارد سرباره می‌شود.

- آهک ( $\text{CaO}$ ) : آهک از فلاکس، کنسانتره و سرباره بازیافتی کنورتور وارد سرباره می‌شود.



شکل (۲-۳): دیاگرام فازی Cu-Fe-S در دمای  $1200^\circ\text{C}$

معمولاً ترکیب سرباره طوری تنظیم می‌شود که با مات مخلوط نشود، میزان حلالیت مس در آن پایین باشد، سیالیت آن به اندازه ای باشد که از حبس شدن مات و قطرات و ذرات کنسانتره جلوگیری شود و بتوان به راحتی آن را از کوره تخلیه کرد.

### ۲-۳-۲-۱- خصوصیات و ساختار سرباره

خصوصیات فیزیکی سرباره‌های کوره‌های شعله‌ای در جدول (۲-۲) نشان داده شده است. ویژگی بارز این سرباره‌ها ویسکوزیته بالای آن‌ها است. ویسکوزیته سرباره کوره شعله ای عموماً ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ سانتی‌پواز است، در حالیکه ویسکوزیته مات ۱۰ سانتی‌پواز و ویسکوزیته مس مذاب ۳ سانتی‌پواز است. حضور مگنتیت جامد یا سیلیس، ویسکوزیته سرباره را افزایش می‌دهد.

جدول (۲-۳): ترکیب و ساختار سرباره‌های سیلیکاتی [۲]

نوع سرباره	درجه سیلیکاتی	نوع ترکیب	آنیون‌های اصلی	نوع زنجیره
قلیایی	> ۱	$3\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{SiO}_4^{4-}$ و $\text{O}^{2-}$	-
		$2\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		
خشی	۱	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{SiO}_4^{4-}$
		$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$		
اسیدی	> ۱	$4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	آنیون‌های سیلیکاتی زنجیره‌ای	$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$
		$2\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$		
		$4(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	آنیون‌های سیلیکاتی حلقوی	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$
		$3(\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	حلقه‌های آنیون‌های سیلیکاتی متصل به هم	$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$

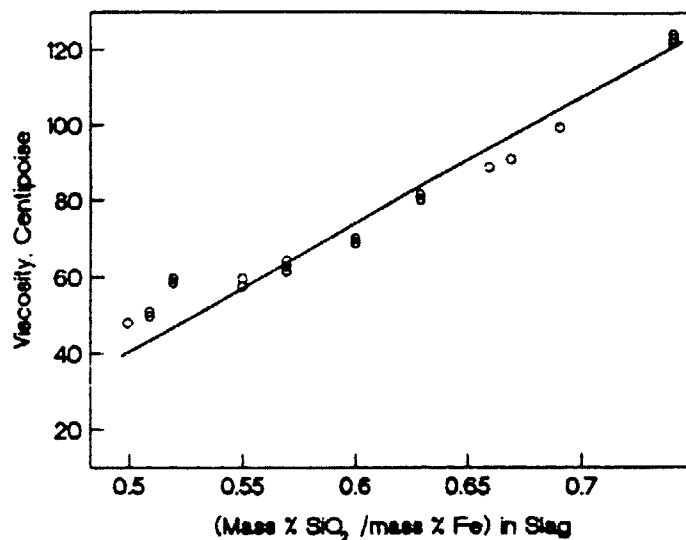
سرباره‌ها در حالت مذاب به صورت یونی هستند. در سرباره‌ها عموماً کاتیون‌های  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$ ، و آنیون‌های  $\text{O}^{2-}$ ،  $\text{SiO}_4^{4-}$  و حلقه‌ها و زنجیره‌های سیلیکاتی، وجود دارند. همانطور که در جدول (۲-۳) نشان داده شده است، این سرباره‌ها را برحسب میزان سیلیس در سه گروه سرباره اسیدی، بازی و یا خشی دسته بندی می‌کنند. سرباره‌های بازی و اسکوزیته پایین و ساختاری ساده دارند و بالعکس در سرباره‌های اسیدی، آنیون‌های سیلیکاتی حلقوی متصل شده وجود دارد که موجب افزایش ویسکوزیته آن‌ها می‌گردد (شکل (۲-۴)).

سرباره‌های کوره‌های ذوب مات نیز حاوی مقادیر قابل توجهی سیلیس بوده و در گروه سرباره‌های اسیدی قرار می‌گیرند.

### ۲-۲-۳-۲- بررسی دیاگرام $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$

در شکل (۲-۵) ناحیه مذاب سرباره‌های حاوی  $\text{Fe}$ ،  $\text{O}$  و  $\text{SiO}_2$  در روی دیاگرام فازی  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$  نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که در صورت وجود ۳۵ درصد وزنی  $\text{SiO}_2$ ، سرباره از سیلیس اشباع می‌شود و تنها در صورت وجود ۲۰ درصد وزنی سیلیس می‌توان در دمای  $1200^\circ\text{C}$  به سرباره مذاب دست یافت.

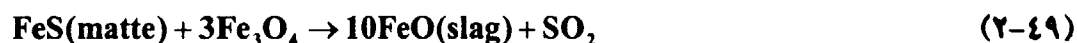




شکل (۲-۴): منحنی تغییرات ویسکوزیته سرباره‌های حاوی Fe، O، و SiO<sub>2</sub> بر حسب Mass%SiO<sub>2</sub>/Mass%Fe

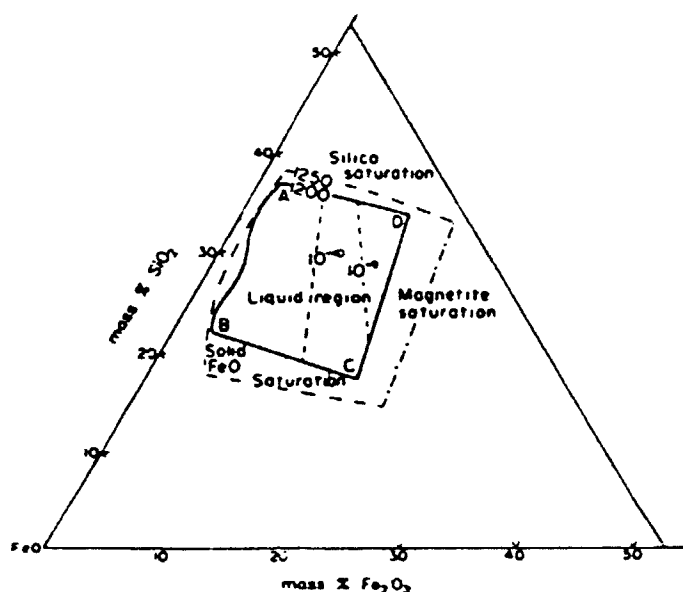
دما ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و  $pO_2 = 6 \times 10^{-11} \text{ atm}$

مگنتیت در فضای شدیداً اکسید کننده کوره ذوب مات تولید می‌شود و در صورتیکه میزان تشکیل آن بیش از اندازه نشان داده شده در شکل (۲-۴) (خط CD) باشد، به صورت جامد از سرباره رسوب می‌کند. خوشبختانه بخشی از این مگنتیت توسط مات و طی واکنش زیر احیای می‌شود:



ولی با افزایش میزان Cu و کاهش FeS در مات، این واکنش کمتر انجام می‌شود. با افزایش دمای کوره و یا افزودن زغال سنگ و یا کک به شارژ کوره میزان رسوب کردن مگنتیت جامد افزایش می‌یابد. عموماً گزارش می‌شود که مگنتیت جامد در کف کوره ته نشین می‌شود. این بیانگر آن است که کوره با ترکیبی نزدیک به حالت اشباع از مگنتیت کار می‌کند و مگنتیت جامد تشکیل شده، در نقاط سردتر کوره رسوب می‌کند. با افزودن فروسیلیسیم و یا آهن می‌توان مگنتیت را احیا کرد و از تولید مقدار اضافی آن جلوگیری کرد. در کوره‌هایی که مذاب در آنها متلاطم است نیز مگنتیت رسوب نمی‌کند و به همراه مات و سرباره خارج می‌شود.

همانطور که در شکل (۲-۵) دیده می‌شود ناحیه مذاب در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب با خطوط ABCD و خط تیره نشان داده شده است. در شکل خط BC نمایانگر حداقل میزان  $\text{SiO}_2$  برای به دست آوردن سرباره مذاب ( $\text{SiO}_2 = 20\%$ )، خط AD نمایانگر حد اشباع  $\text{SiO}_2$  در سرباره ( $\text{SiO}_2 = 35\%$ ) و خط CD نمایانگر حد اشباع مگنتیت می‌باشد. خط AB نیز نمایانگر حد اشباع Fe و فایالت ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) می‌باشد.



شکل (۲-۵) بخشی از دیاگرام فازی تعادلی سیستم سه تایی  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$

### ۲-۳-۲-۳- ایجاد عدم حلالیت مابین مات و سرباره

هدف از ذوب، تولید مات مذاب غنی از مس و پس از آن تولید مس در کنورتور می‌باشد. به این منظور باید محصولات اکسیدی ذوب (سرباره) از محصولات غیراکسیدی (مات) قابل تفکیک باشند. برای ایجاد قابلیت تفکیک باید ترکیب سرباره تقریباً اشباع از  $\text{SiO}_2$  باشد. جدول (۲-۴) ترکیب فازهای مایع در سیستم Fe-O-S در دمای  $1200^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. نقاط A, B نشانگر فازهای سرباره و مات در شکل (۲-۶) هستند.

## ۱-۳-۲- دیاگرام سولفید- اکسید- سیلیس

در صورت عدم وجود  $\text{SiO}_2$  در شارژ کوره ذوب، محصولات ناشی از اکسید کردن کنسانتره  $\text{Cu-Fe-S}$ ، اکسی سولفیدهای  $\text{Cu-Fe-O-S}$  مذاب و مگنتیت جامد خواهد بود و هیچگونه جدایشی را نمی‌توان بین فازهای مذاب غنی و عاری از مس به دست آورد. در صورت وجود  $\text{SiO}_2$  در شارژ کوره، یک فاز مذاب ثانویه به وجود می‌آید. این فاز مذاب سرباره  $\text{Fe-O-SiO}_2$  است و حاوی مقادیر ناچیزی از مس و گوگرد می‌باشد. همانطور که در دیاگرام فازی شکل (۲-۶) دیده می‌شود:

الف-  $\text{Fe-O-S}$  در محدوده وسیعی از ترکیب در یکدیگر حل می‌شوند.

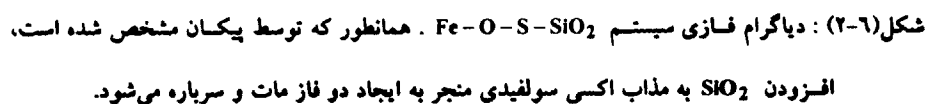
ب- با افزودن  $\text{SiO}_2$  فاز اکسی سولفید مذاب به دو فاز قابل تفکیک که توسط خطوط تیره a,b,c,d در منحنی ACD مشخص شده‌اند، تبدیل می‌شود.

ج- در حالت اشباع از سیلیس میزان قابلیت تفکیک دو فاز به بالاترین مقدار می‌رسد.

در جدول (۲-۴) ترکیب دو فاز سرباره و مات در حد اشباع سیلیس ارائه شده است. رفتار مس در سیستم  $\text{Cu-Fe-O-S-SiO}_2$  اشباع از  $\text{SiO}_2$  هم در همین جدول نشان داده شده است.

جدول (۲-۴): ترکیب دو فاز سرباره و مات در سیستم  $\text{Fe-O-S}$  اشباع از  $\text{SiO}_2$

ترکیب (درصد وزنی)							سیستم
$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{FeS}$	$\text{FeO}$	نوع فاز	
-	-	-	۲۷/۲۸	۱۷/۹۰	۵۴/۸۲	سرباره	$\text{FeS-FeO-SiO}_2$ (A)
-	-	-	۰/۱۶	۷۲/۴۲	۲۷/۴۲	مات	
-	-	۶/۶۴	۳۷/۸۰	۸/۸۴	۴۶/۷۲	سرباره	$\text{FeS-FeO-SiO}_2 + \text{CaO}$ (B)
-	-	-	۲/۱۵	۶۹/۳۹	۲۸/۴۶	مات	
-	۵/۹۴	-	۳۶/۳۵	۷/۶۶	۵۰/۰۵	سرباره	$\text{FeS-FeO-SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
-	-	-	۰/۳۱	۷۲/۱۵	۲۷/۵۴	مات	
۰/۸۵	-	-	۳۳/۸۳	۷/۵۹	۵۷/۷۳	سرباره	$\text{Cu}_2\text{S-FeS-FeO-SiO}_2$
۳۰/۱۴	-	-	۰/۲۵	۵۴/۶۹	۱۴/۹۲	مات	

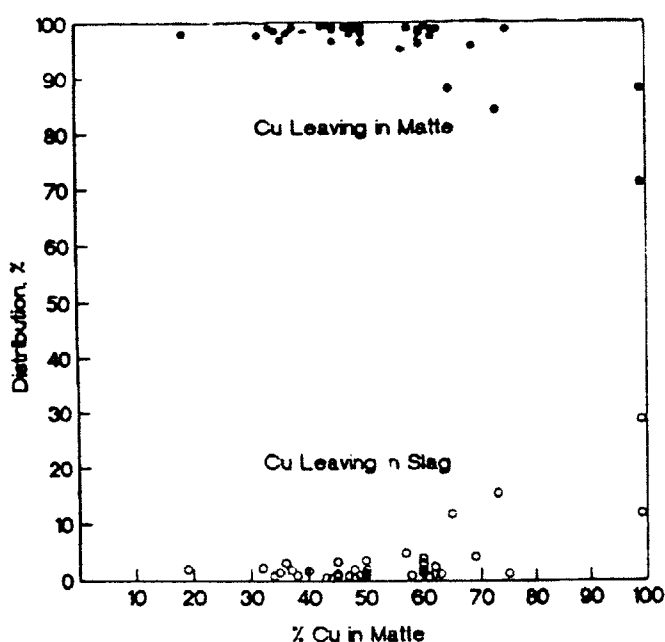


ساختار مات و سرباره و اثر  $\text{SiO}_2$  بر آن‌ها، خود بیانگر رفتار جدایش دو فاز است. در صورتیکه  $\text{SiO}_2$  وجود نداشته باشد،  $\text{Cu, Fe, O}$  و  $\text{S}$  با یکدیگر مخلوط شده و علاوه بر ایجاد پیوندهای کووالانسی، فاز نیمه‌هادی  $\text{Cu-Fe-O-S}$  نیز تشکیل می‌شود. در صورتیکه  $\text{SiO}_2$  در محیط وجود داشته باشد، با  $\text{Fe}$  و  $\text{O}$  آئین‌های پلیمری سیلیکاتی دارای پیوندهای قوی تشکیل می‌دهد.

این آنیون‌ها به یکدیگر متصل شده و در نهایت فاز سرباره تشکیل می‌شود. گوگرد تمایل زیادی برای تشکیل آنیون‌های کمپلکس ندارد، لذا عمدتاً به فاز مذاب مات وارد می‌شود. بخش عمده مس طی واکنش‌های سولفیداسیون وارد فاز مات می‌شود.  $\text{CaO}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در فاز مذاب سرباره قرار می‌گیرند و باعث جدایش دو فاز مات و سرباره می‌شوند.

#### ۴-۲-۳-۲- توزیع مس بین مات و سرباره

اهداف اصلی ذوب مات عبارتند از: پیشینه کردن میزان مس در مات و به حداقل رساندن میزان مس سرباره. در شکل (۲-۷) توزیع مس بین دو فاز سرباره و مات در کوره‌های صنعتی نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود میزان مس سرباره نیم تا ۲ درصد می‌باشد این میزان با افزایش درصد مس در مات افزایش می‌یابد.



شکل (۲-۷): نمایش شماتیک میزان مس موجود در سرباره کوره ذوب مات و درصد مس موجود در مات.

دلایل افزایش مس موجود در سرباره در نتیجه افزایش مس موجود در مات، عبارتند از:

- الف- مقادیری از مات که هنوز وارد فاز مات نشده است و در داخل سرباره باقی می‌ماند، به دلیل عیار بالای فاز مات حاوی درصد بیشتری از مس است.
- ب- در مات با عیار بالا FeS کمتری وجود دارد. در نتیجه اکسید مس داخل سرباره احیائی شود.

لذا با افزایش درصد مس مات معایبی نظیر افزایش مس موجود در سرباره نیز بروز می‌کند، به‌طوری که گاهی اوقات احداث تاسیسات بازیابی مس داخل سرباره نیز ضروری می‌باشد.

# فصل سوم

## شرح عملیات تجربی

### ۱-۳- تجهیزات و مواد مصرفی

در حال حاضر، اسید سولفوریک به عنوان یکی از پرمصرف ترین حلال ها در صنعت استفاده می شود. یکی از دلایل انتخاب این اسید به عنوان حلال، ارزان قیمت بودن آن است. این پارامتر به همراه قدرت انحلال مناسب، محققان را بر آن داشته است که از این اسید برای حل کردن ترکیبات مختلف، به ویژه ترکیبات مس استفاده نمایند [۱۵].

در مورد بازیابی مس از سرباره کوره ریورب به دلیل پایین بودن میزان مس، تخلخل پایین سرباره، وجود ترکیبات غیر اکسیدی مس، وجود مواد مصرف کننده اسید در سرباره و ...، تحقیقات کمی صورت گرفته است. لذا در این پژوهش امکان بازیابی مس از سرباره کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه با استفاده از اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت.

در این تحقیق از تجهیزات و لوازم آزمایشگاهی زیر استفاده شد:

- ۱- سنک شکن فکی
- ۲- سنگ شکن سایش
- ۳- آسیای گلوله ای دارای محفظه و گلوله های سرامیکی
- ۴- الک به شماره مش ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰
- ۵- هیتر الکتریکی
- ۶- ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم
- ۷- دستگاه آنالیز جذب اتمی ساخت شرکت زیس<sup>۱</sup>
- ۸- دماسنج الکلی برای سنجش دما
- ۹- هسته های مغناطیسی جهت هم زدن محلول
- ۱۰- ارلن، استوانه مدرج، بشر و پیپت

<sup>۱</sup> - ZEISS



همچنین مواد مصرفی در آزمایشات انجام شده عبارتند از:

- ۱- سرباره کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه
- ۲- اسید سولفوریک ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> با خلوص ۹۶٪ و چگالی ۱/۸۴ گرم بر سانتیمتر مکعب
- ۳- آب مقطر
- ۴- محلول سود یک نرمال جهت تیتراسیون
- ۵- معرف فتل فتالین

## ۲-۳- روش انجام آزمایشات

### ۱-۲-۳- آماده سازی نمونه ها

آماده سازی نمونه ها در دو مرحله انجام شد. این مراحل عبارتند از:

در مرحله اول سرباره توسط دستگاههای سنگ شکن فکی و سایشی تحت عملیات خردایش قرار گرفت و سپس دانه بندی شد. توزیع اندازه دانه در جدول (۱-۳) دیده می شود. در این مرحله آزمایشات حل کردن بر روی نمونه های سرباره با اندازه های مختلف انجام شد. پس از مشاهده نتایج این مرحله تصمیم گرفته شد که آزمایشات بر روی کل سرباره انجام بگیرد. از آنجا که میزان مس موجود در سرباره بسیار پایین بوده و اصولاً میزان بازیابی مس در ذرات ریزتر بیشتر است، این تصمیم برای افزایش میزان بازیابی و کاهش میزان تلفات احتمالی مس در انجام آزمایشات اخذ شد.

در مرحله دوم مقدار معینی از سرباره با استفاده از دستگاههای سنگ شکن و آسیای گلوله ای به حدی خرد شد که کلیه ذرات از الک با شماره مش ۱۲۰ عبور کردند. در این مرحله پس از خردایش، آزمایشات بر روی نمونه هایی از سرباره انجام شد.

<sup>۱</sup> - MERCK

جدول (۳-۱): توزیع اندازه دانه در سرباره کوره ریورب پس از خرد کردن در آسیای فکی

شماره مش	+۶۰	+۸۰	+۱۰۰	+۱۲۰	-۱۲۰ (ذرات باقیمانده در کف)	کل وزن پس از خرد کردن
وزن (g)	۱۴۸/۹۹	۱۵۶/۹۴	$\frac{۸۱}{۲۹۱}$	۳۵۳/۵۹	۵۳۸/۰۵	۱۴۸۹/۳۸

## ۲-۲-۳- روش انجام آزمایش حل کردن

برای حل کردن نمونه‌ها مراحل زیر انجام شد:

- ۱- مقداری از سرباره با اندازه معین با ترازوی آزمایشگاهی توزین شد.
- ۲- محلول اسید سولفوریک و آب با غلظت معین ساخته شد.
- ۳- حجم معینی از محلول اسید و آب برداشته شد و سرباره توزین شده به داخل آن ریخته شد.

لازم به ذکر است که در کلیه آزمایشات نسبت جامد به مایع ثابت نگاه داشته شد. در کلیه آزمایشات نمونه‌ای از سرباره با وزنی در حدود ۵ گرم (وزن دقیق نمونه‌ها یادداشت شده است)، در ۱۰۰ میلی گرم محلول حل شد. لذا نسبت جامد به مایع در کلیه آزمایشات، تقریباً ثابت و برابر با ۱ به ۲۰ (یا ۰/۰۵) نگاه داشته شد. در این پژوهش پارامتر نسبت جامد به مایع به عنوان ثابت در نظر گرفته شد و تغییرات آن مورد بررسی قرار نگرفت.

- ۴- به علت واکنش اسید و آب، معمولاً دمای محلول پس از اختلاط نزدیک به ۶۰ درجه سانتی گراد بود. لذا برای سرد کردن محلول اسید و آب و رساندن دمای آن به دماهای پایین تر، ظرف محتوی محلول، قبل از افزودن سرباره، در ظرفی حاوی آب سرد قرار داده شد.
- ۵- برای گرم کردن محلول از هیتر الکتریکی استفاده شد.

۶- دمای محلول با دماسنج الکلی سنجیده شد. در کل مدت آزمایش دما تقریباً ثابت نگاه داشته شد. تغییرات دمایی محلول  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  بود.

۷- برای همزدن محلول از هسته‌های مغناطیسی و سیستم همزن مغناطیسی تعبیه شده در هیتراهای الکتریکی استفاده شد. سرعت همزدن با توجه به اعداد حک شده بر روی دستگاه قرائت شد.

۸- نمونه‌برداری از محلول در بازه‌های زمانی معین انجام شد. در هر مرحله پس از خاموش کردن همزن و ته نشین شدن مواد جامد، ۱۰ میلی لیتر نمونه از محلول برداشته شد.

۹- پس از نمونه‌برداری، کاهش حجم ناشی از نمونه‌برداری توسط افزایش همان حجم از محلول اسید و آب و با همان غلظت اولیه جبران شد.

۱۰- کاهش حجم ناشی از تبخیر با افزودن آب مقطر جبران شد.

۱۱- پس از نمونه‌برداری محلول با استفاده از کاغذ فیلتر صاف شد. گاهی اوقات استفاده از قیف بوختر ضروری می‌نمود.

۱۲- پس از صاف کردن محلول، آن را به حجم رسانده و میزان مس موجود در آن با استفاده از دستگاه آنالیز جذب اتمی ارزیابی شد.

### ۳-۲-۳- روش انجام آزمایش تیتراسیون

کلیه مراحل آزمایش تیتراسیون همانند آزمایش حل کردن انجام شد. فقط در مرحله آخر به جای آنالیز محلول، از محلول سود یک نرمال و معرف فنل فتالین برای تعیین میزان اسید باقیمانده استفاده شد. محلول سود یک نرمال با انحلال یک مول (۴۰ گرم) سود در آب مقطر و رساندن حجم محلول به یک لیتر ساخته شد. برای سنجش میزان اسید موجود در نمونه‌ها، ابتدا چند قطره معرف فنل فتالین و مقداری آب مقطر به محلول افزوده شد. افزودن آب مقطر تاثیری

در میزان اسید باقیمانده ندارد. با استفاده از بورت محلول سود به آرامی به محلول اسیدی افزوده شد. نقطه تغییر رنگ محلول اسیدی از بی رنگ به ارغوانی، نقطه ختشی شدن کامل اسید موجود با باز هیدروکسید سدیم است. با قرائت حجم سود مصرف شده، می توان میزان اسید موجود در محلول را محاسبه کرد.

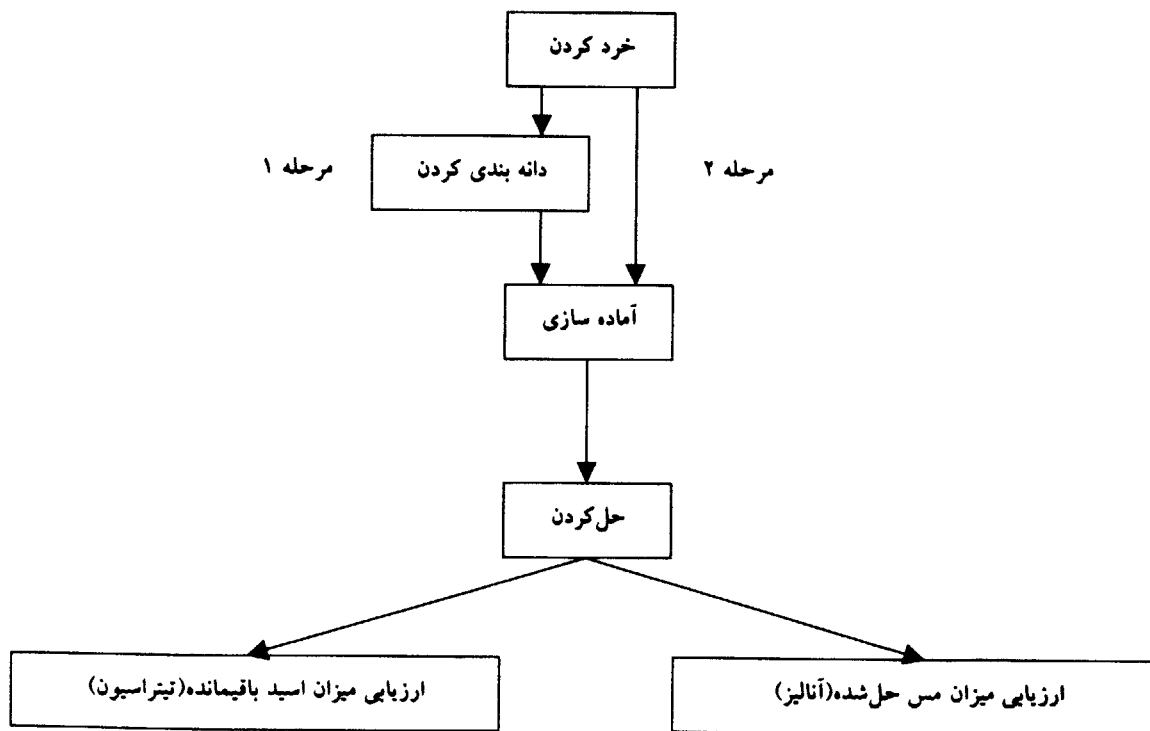
### ۴-۲-۳- معیار ارزیابی آزمایش

در این تحقیق جهت ارزشیابی آزمایشهای حل سازی، از پارامتری به نام درصد بازیابی (درصد کسر واکنش کرده) استفاده شده است. این پارامتر این گونه تعریف می شود:

$$R = \frac{C}{C^0} \times 100 \quad (۳-۱)$$

که طبق تعریف R درصد بازیابی، C مقدار مس حل شده و  $C^0$  مقدار مس اولیه موجود در نمونه می باشد.

شمای روش تحقیق در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): شمای روش تحقیق

# فصل چهارم

## نتایج

## ۴-۱- بررسی ساختار سرباره

هدف از این تحقیق بررسی امکان بازیابی مس از سرباره کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه با استفاده از اسید سولفوریک می باشد. در این راستا، ابتدا برای شناسایی ساختار سرباره تلاشهایی انجام شد. پس از آن سرباره دانه بندی شد و تاثیر پارامترهای زمان و غلظت بر روی اندازه دانه های مختلف بررسی شد. در مرحله بعد کل سرباره تا اندازه ای خرد شد که کلیه ذرات آن از الک با مش ۱۲۰ عبور کردند. سپس تاثیر پارامترهای زمان، دما، غلظت اسید و سرعت همزدن بر میزان بازیابی مس از آن اندازه گیری شد. در نهایت با استفاده از تیتراسیون میزان اسید مصرف شده نیز مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی ساختار سرباره کوره ریورب طرق مختلف آزمایش شد. بر اساس آنالیز اعلام شده از سوی مجتمع مس سرچشمه، میزان مس سرباره ارسالی از طرف این مجتمع، ۰/۶۹ درصد بوده است. برای بررسی صحت این مطلب، از روش XRF استفاده شد که نتایج به دست آمده در جدول (۴-۱) دیده می شود.

جدول (۴-۱) : آنالیز XRF سرباره کوره ریورب

ترکیب شیمیایی	Cu	Fe	S	Zn	Ti	Mg	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	سایر اجزا
درصد وزنی	۰/۶۶	۳۸/۳	۱/۳	۲/۴	۰/۷۷	۰/۱۶	۸/۴	۳۹/۰	۶۱	۲/۹۱

همانطور که دیده می شود بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز XRF میزان مس موجود در سرباره ۰/۶۶٪ تشخیص داده شده است. بنابراین برای محاسبه درصد بازیابی نیز از همین عدد استفاده می گردد.

با توجه به جدول (۴-۱) می توان دریافت که از نتایج این جدول فازهای موجود تشخیص داده نمی شوند. بنابراین برای تشخیص فازهای موجود در سرباره از آنالیز XRD استفاده شد.

در شکل (۴-۱) نتیجه آنالیز XRD سرباره دیده می شود.

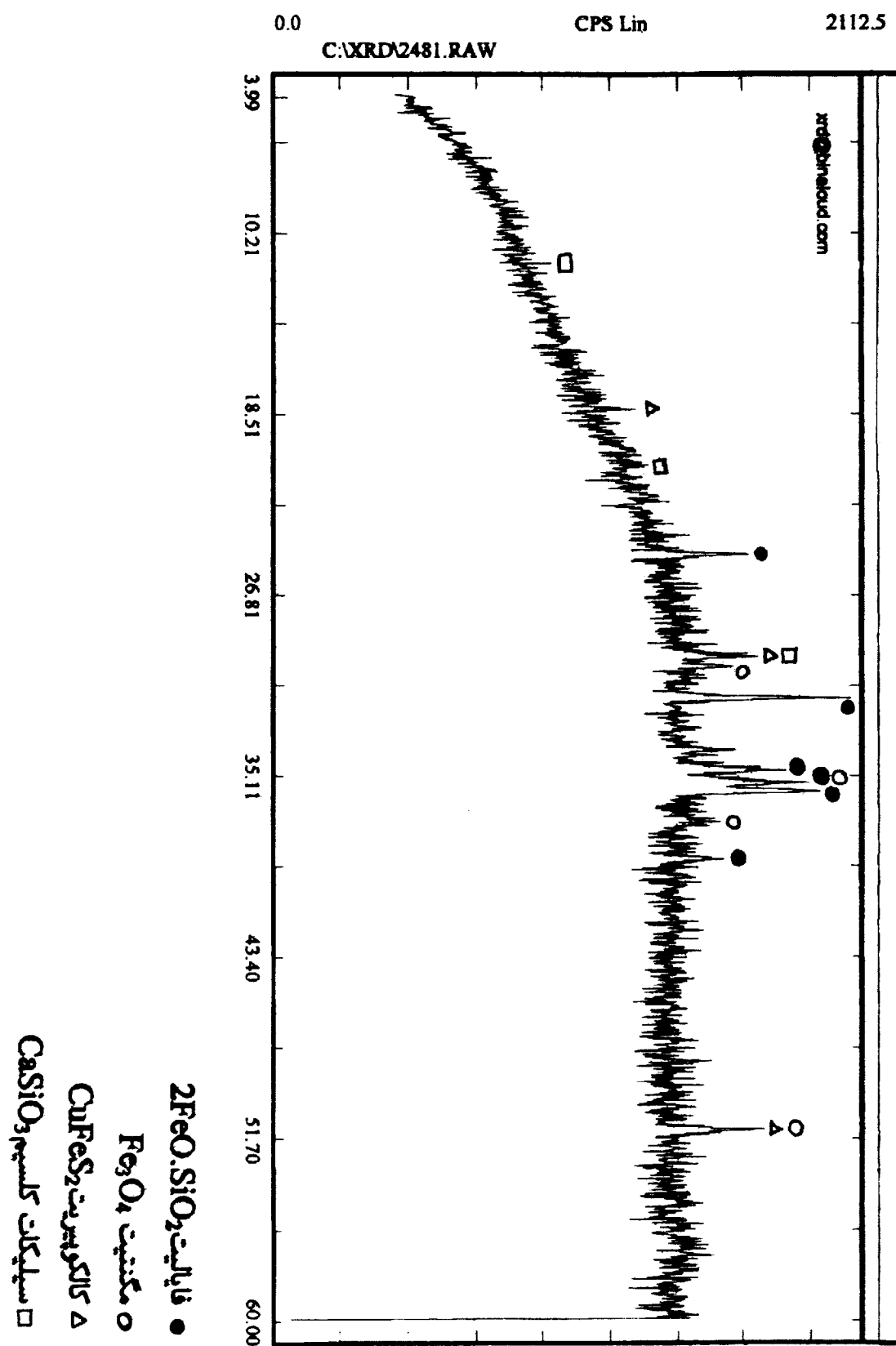
با توجه به شکل (۴-۱) می‌توان دریافت که فقط دو فاز مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و فایالیت ( $2\text{FeO}.\text{SiO}_2$ ) به عنوان فازهای اصلی شناخته شده‌اند. برای شناسایی سایر فازها از کارت‌های استاندارد مربوطه استفاده و سایر فازها نیز شناسایی شد. بر روی شکل (۴-۱) سایر فازهای موجود در سرباره نیز نشان داده شده‌اند.

## ۴-۲- اثر اندازه دانه

در این مرحله ابتدا سرباره با اندازه دانه‌های مختلف مورد آنالیز XRF قرار گرفت و پس از آن آزمایشات حل کردن روی اندازه دانه‌های مختلف انجام شد و تاثیر پارامترهایی نظیر زمان و غلظت اسید مورد بررسی قرار گرفت.

### ۴-۲-۱- آنالیز سرباره در اندازه دانه‌های مختلف

به دلیل احتمال توزیع ناهمگن مس در اندازه دانه‌های مختلف، آنالیز XRF از دو نمونه با بزرگ‌ترین و کوچک‌ترین اندازه دانه انجام شد. نتایج این آزمایش در جدول (۴-۲) ارائه شده‌است. از آنجاییکه میزان مس موجود در بزرگ‌ترین و کوچک‌ترین ذرات تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای ندارد، لذا سایر اندازه‌ها مورد ارزیابی قرار نگرفت. با توجه به نتایج این جدول و نتایجی که در بخش بعد در مورد میزان بازیابی مس در دانه‌بندی‌های مختلف ارائه خواهد شد، تصمیم بر آن گرفته شد که کل سرباره به‌حدی خرد شود که همه ذرات آن از الک با مش ۱۲۰ عبور کنند.



شکل (۱-۴): نتیجه آنالیز XRD سرباره کوره ریورب



جدول (۲-۴): آنالیز XRF دانه بندی‌های مختلف سرباره کوره ریورب

ترکیب شیمیایی	Cu	Fe	S	Zn	Ti	Mg	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	سایر اجزا
مش +۶۰	۰/۶۲	۳۸/۰	۱/۰	۲/۵	۰/۷۴	۱/۱	۸/۳	۳۸/۸	۶/۳	۲/۶۴
مش -۱۲۰	۰/۷۲	۳۹/۱	۱/۱	۲/۵	۰/۷۴	۱/۱	۸/۴	۳۷/۳	۶/۱	۲/۹۴

### ۲-۲-۴- تاثیر اندازه دانه در میزان بازیابی مس

در این مرحله سه پارامتر اندازه دانه، زمان و غلظت به‌عنوان متغیر در نظر گرفته شد و

سایر پارامترها نیز به‌شرح زیر ثابت نگه داشته شد: دما ۱۰۰ درجه سانتیگراد، سرعت همزدن ۲۰۰

دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰.

در جدول‌های (۳-۴) و (۴-۴) تاثیر تغییرات زمان و غلظت در اندازه دانه‌های مختلف

دید می‌شود.

جدول (۳-۴): درصد مس حل شده در مش‌های مختلف و غلظت‌های اسید مختلف، زمان حل کردن ۱ ساعت،

دمای حل کردن ۱۰۰ درجه سانتیگراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه

غلظت اسید (مول بر لیتر)	۵/۸	۸/۸	۱۰/۶	۱۱/۸	مش
+۶۰	۰/۲۰	۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۳۰	
+۸۰	۰/۲۵	۰/۳۰	۰/۳۱	۰/۳۱	
+۱۰۰	۰/۲۷	۰/۳۵	۰/۳۶	۰/۳۶	
+۱۲۰	۰/۳۰	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۴۱	
-۱۲۰	۰/۴۱	۰/۴۲	۰/۴۳	۰/۴۴	

جدول (۴-۴): درصد مس حل شده در مش های مختلف و زمان های مختلف، غلظت اسید ۸/۸ مول بر لیتر،

دمای حل کردن ۱۰۰ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه

زمان(دقیقه)	مش	۵	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰
		۰/۱۶	۰/۲۲	۰/۲۵	۰/۲۸	۰/۲۹
+۶۰		۰/۱۶	۰/۲۲	۰/۲۵	۰/۲۸	۰/۲۹
+۸۰		۰/۱۷	۰/۲۲	۰/۲۷	۰/۲۹	۰/۳۰
+۱۰۰		۰/۱۹	۰/۲۷	۰/۳۰	۰/۳۳	۰/۳۵
+۱۲۰		۰/۲۰	۰/۲۸	۰/۳۶	۰/۳۸	۰/۴۰
-۱۲۰		۰/۲۲	۰/۲۸	۰/۳۷	۰/۳۹	۰/۴۲

### ۳-۴- اثر پارامترهای مختلف در انحلال سرباره

پس از انجام آزمایشات روی دانه بندی های مختلف سرباره، مشخص شد که با کوچکتر شدن ذرات میزان بازیابی مس نیز افزایش می یابد و این مساله در حالی اتفاق می افتد که میزان مس موجود در اندازه دانه های مختلف تغییر قابل ملاحظه ای ندارد. لذا به منظور پیشینه کردن راندمان فرایند، کل سرباره با استفاده از آسیای گلوله ای تا حدی خرد شد که کلیه ذرات آن از الک با شماره مش ۱۲۰ عبور کردند. پس از خرد کردن سرباره اثر پارامترهایی نظیر غلظت اسید، زمان، دما و سرعت همزدن در میزان بازیابی مس بررسی شد.

#### ۱-۳-۴- اثر دما

در ابتدا برای تعیین دمای بهینه فرایند، عملیات حل کردن سرباره در دماهای ۲۷، ۴۰، ۶۵، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد و درصد بازیابی مس در دماهای مختلف محاسبه شد. در این مرحله سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ در نظر گرفته شده بود. نتایج به دست آمده از این مرحله در جدول های (۴-۵) تا (۴-۱۱)، دیده می شود.

جدول (۴-۵): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۵ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۱۸/۱۷
	۸۰	۲۷/۱۸
	۱۰۰	۲۸/۷۵
۵/۱۰	۲۷	۱۹/۷۶
	۴۰	۲۴/۰۵
	۶۵	۲۶/۳۴
	۸۰	۲۸/۲۱
	۱۰۰	۲۹/۸۵

جدول (۴-۶): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۳۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۲۵/۳۶
	۸۰	۳۶/۷۵
	۱۰۰	۳۹/۷۵
۵/۱۰	۲۷	۲۷/۴۵
	۴۰	۳۲/۵۸
	۶۵	۳۶/۰۵
	۸۰	۳۹/۲۴
	۱۰۰	۴۰/۶۱

جدول (۷-۴) : جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۴۵ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۲۸/۹۷
	۸۰	۴۳/۸۵
	۱۰۰	۴۵/۹۴
۵/۱۰	۲۷	۳۱/۹۴
	۴۰	۳۹/۹۰
	۶۵	۴۳/۳۵
	۸۰	۴۶/۱۳
	۱۰۰	۴۷/۶۴

جدول (۸-۴) : جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۶۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۳۴/۵۶
	۸۰	۴۹/۶۸
	۱۰۰	۵۲/۹۴
۵/۱۰	۲۷	۳۶/۷۱
	۴۰	۴۵/۰۵
	۶۵	۴۸/۹۰
	۸۰	۵۲/۸۵
	۱۰۰	۵۴/۴۰

جدول (۹-۴): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۹۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۳۸/۶۹
	۸۰	۵۵/۲۴
	۱۰۰	۵۶/۷۵
۵/۱۰	۲۷	۴۰/۹۴
	۴۰	۵۰/۱۳
	۶۵	۵۳/۳۴
	۸۰	۵۷/۲۱
	۱۰۰	۵۸/۶۴

جدول (۱۰-۴): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۰۵ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۳۹/۸۴
	۸۰	۵۶/۹۴
	۱۰۰	۵۸/۳۸
۵/۱۰	۲۷	۴۲/۱۷
	۴۰	۵۲/۰۵
	۶۵	۵۵/۱۳
	۸۰	۵۹/۹۴
	۱۰۰	۶۰/۱۳

جدول (۴-۱۱): جدول اثر تغییر دما در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۲۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	درصد بازیابی
۴/۰۸	۲۷	۴۰/۷۳
	۸۰	۵۸/۱۳
	۱۰۰	۵۹/۹۴
۵/۱۰	۲۷	۴۳/۱۸
	۴۰	۵۲/۹۰
	۶۵	۵۶/۰۵
	۸۰	۶۰/۲۴
	۱۰۰	۶۱/۸۵

### ۲-۳-۴- اثر غلظت

برای تعیین اثر غلظت و غلظت بهینه، در سه دمای ۲۷، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد، غلظت‌های مختلف، مورد آزمایش قرار گرفت. در این مرحله نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ و سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شده بود. نتایج به دست آمده در جدول‌های (۴-۱۲) تا (۴-۱۸) دیده می‌شود.

جدول (۴-۱۲): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۵ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۴/۳۵	۱/۰۲	۲۷
۱۱/۵۸	۲/۰۴	
۱۵/۶۳	۳/۰۶	
۱۸/۲۷	۴/۰۸	
۱۹/۷۶	۵/۱۰	
۲۳/۲۴	۱/۰۲	۸۰
۲۴/۲۱	۲/۰۴	
۲۵/۲۱	۳/۰۶	
۲۷/۱۸	۴/۰۸	
۲۸/۲۱	۵/۱۰	
۲۸/۷۵	۴/۰۸	۱۰۰
۲۹/۸۵	۵/۱۰	
۳۰/۱۱	۶/۱۲	

جدول (۴-۱۳): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۳۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۶/۳۸	۱/۰۲	۲۷
۱۷/۰۱	۲/۰۴	
۲۰/۱۳	۳/۰۶	
۲۵/۳۶	۴/۰۸	
۲۷/۴۵	۵/۱۰	
۳۲/۲۴	۱/۰۲	۸۰
۳۳/۶۵	۲/۰۴	
۳۴/۸۵	۳/۰۶	
۳۶/۷۵	۴/۰۸	
۳۹/۲۴	۵/۱۰	
۳۹/۷۵	۴/۰۸	۱۰۰
۴۰/۶۱	۵/۱۰	
۴۱/۱۳	۶/۱۲	



جدول (۴-۱۴): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۴۵ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۷/۵۸	۱/۰۲	۲۷
۲۱/۰۱	۲/۰۴	
۲۵/۷۵	۳/۰۶	
۲۸/۹۷	۴/۰۸	
۳۱/۹۴	۵/۱۰	
۳۷/۶۵	۱/۰۲	۸۰
۳۹/۲۴	۲/۰۴	
۴۱/۲۴	۳/۰۶	
۴۳/۸۵	۴/۰۸	
۴۶/۱۳	۵/۱۰	
۴۵/۹۴	۴/۰۸	۱۰۰
۴۷/۶۴	۵/۱۰	
۴۸/۹۴	۶/۱۲	

جدول (۱۵-۴): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۶۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۸/۸۱	۱/۰۲	۲۷
۲۴/۱۵	۲/۰۴	
۲۸/۱۳	۳/۰۶	
۳۴/۵۶	۴/۰۸	
۳۶/۷۱	۵/۱۰	
۴۳/۲۱	۱/۰۲	۸۰
۴۵/۱۳	۲/۰۴	
۴۷/۱۳	۳/۰۶	
۴۹/۶۸	۴/۰۸	
۵۲/۸۵	۵/۱۰	
۵۲/۹۴	۴/۰۸	۱۰۰
۵۴/۴۰	۵/۱۰	
۵۵/۸۴	۶/۱۲	

جدول (۱۶-۴) : جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۹۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۱۰/۱۵	۱/۰۲	۲۷
۲۶/۱۲	۲/۰۴	
۳۳/۸۷	۳/۰۶	
۳۸/۶۹	۴/۰۸	
۴۰/۹۴	۵/۱۰	
۵۰/۲۱	۱/۰۲	۸۰
۵۲/۶۵	۲/۰۴	
۵۳/۹۴	۳/۰۶	
۵۵/۲۴	۴/۰۸	
۵۷/۲۱	۵/۱۰	
۵۶/۷۵	۴/۰۸	۱۰۰
۵۸/۶۴	۵/۱۰	
۵۹/۶۲	۶/۱۲	

جدول (۱۷-۴) : جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۰۵ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۱۰/۴۵	۱/۰۲	۲۷
۲۶/۷۰	۲/۰۴	
۳۴/۵۷	۳/۰۶	
۳۹/۸۴	۴/۰۸	
۴۲/۱۷	۵/۱۰	
۵۱/۱۳	۱/۰۲	۸۰
۵۳/۹۴	۲/۰۴	
۵۵/۲۵	۳/۰۶	
۵۶/۹۴	۴/۰۸	
۵۹/۹۴	۵/۱۰	
۵۸/۳۸	۴/۰۸	۱۰۰
۶۰/۱۳	۵/۱۰	
۶۰/۵۸	۶/۱۲	

جدول (۴-۱۸): جدول اثر تغییر غلظت در میزان بازیابی مس در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۱۲۰ دقیقه و

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	غلظت (مول بر لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)
۱۰/۵۸	۱/۰۲	۲۷
۲۷/۰۱	۲/۰۴	
۳۵/۰۱	۳/۰۶	
۴۰/۷۳	۴/۰۸	
۴۳/۱۸	۵/۱۰	
۵۲/۰۵	۱/۰۲	۸۰
۵۴/۲۴	۲/۰۴	
۵۶/۷۵	۳/۰۶	
۵۸/۱۳	۴/۰۸	
۶۰/۲۴	۵/۱۰	
۵۹/۹۴	۴/۰۸	۱۰۰
۶۱/۸۵	۵/۱۰	
۶۱/۱۳	۶/۱۲	

### ۳-۳-۴- اثر سرعت همزدن

برای تعیین تاثیر سرعت همزدن در میزان بازیابی مس از سرباره کوره ریورب، در حالت بدون همزدن و حالت دارای همزدن در سه سرعت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ دور بر دقیقه، در غلظت ۵/۱۰ مول بر لیتر، دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ و زمان ۱ ساعت آزمایش شد. نتیجه این آزمایشات در جدول (۴-۱۹) دیده می شود.

جدول (۴-۱۹): میزان بازیابی مس در سرعت همزدن های مختلف، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، زمان انحلال ۱ ساعت.

غلظت ۵/۱۰ مول بر لیتر و نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

درصد بازیابی	سرعت همزدن (دور بر دقیقه)
۳۵/۶۱	بدون همزدن
۵۱/۹۵	۱۰۰
۵۲/۸۵	۲۰۰
۵۲/۶۰	۴۰۰

### ۴-۳-۴- اثر زمان

برای بررسی تاثیر زمان در کلیه آزمایشها در زمانهای ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۸۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری انجام شد. که نتایج این آزمایشات در جدول های (۴-۵) تا (۴-۱۸) دیده می شود. همانطور که در این شکل ها نیز دیده می شود، با افزایش زمان، میزان بازیابی نیز افزایش می یابد. در منحنی های درصد بازیابی بر حسب زمان سه منطقه مشخص است. در منطقه اول بازیابی با سرعت بالایی انجام می گیرد ولی در منطقه دوم نرخ افزایش بازیابی کاهش می یابد و در منطقه سوم تاثیر زمان در میزان بازیابی چندان محسوس نیست.

#### ۴-۴- نتایج تیتراسیون

تیتراسیون به منظور بررسی میزان اسید باقیمانده پس از انحلال انجام شد. در این مرحله از محلول سود یک نرمال استفاده شد. نمونه برداری برای تیتراژ کردن به اینصورت انجام شد که ابتدا وزن معینی از سرباره در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت‌های ۱/۰۲، ۳/۰۶ و ۴/۰۸ مول بر لیتر، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ حل شد. سپس در بازه‌های زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه از محلول ۱۰ سی سی نمونه برداشته شد و پس از صاف کردن، تیتراژ شد. در این مرحله از حجم باز (محلول سود) مصرف شده به عنوان معیاری برای محاسبه اسید باقیمانده استفاده شد. میزان باز مصرف شده در هر بار نمونه‌برداری در جدول (۴-۲۰) ارائه شده است.

جدول (۲۰-۴): جدول نتایج تیتراسیون و محاسبه غلظت محلول باقیمانده پس از طی زمان معین

غلظت اولیه (مول بر لیتر)	زمان (دقیقه)	حجم باز مصرف شده (میلی لیتر)	غلظت محلول باقیمانده (مول بر لیتر)
۱/۰۲	۱۵	۱۶/۴	۰/۸۲
	۳۰	۱۶/۲	۰/۸۱
	۴۵	۱۴/۷	۰/۷۴
	۶۰	۱۲/۸	۰/۶۴
	۹۰	۱۱/۴	۰/۵۷
	۱۰۵	۱۰/۹	۰/۵۵
	۱۲۰	۱۰/۱	۰/۵۱
۳/۰۶	۱۵	۵۵/۲	۲/۷۶
	۳۰	۵۳/۴	۲/۶۷
	۴۵	۴۹/۱	۲/۴۶
	۶۰	۴۶/۶	۲/۳۳
	۹۰	۴۴/۴	۲/۲۲
	۱۰۵	۴۲/۱	۲/۱۱
	۱۲۰	۴۰/۷	۲/۰۴
۴/۰۸	۱۵	۷۱/۳	۳/۵۷
	۳۰	۶۷/۹	۳/۴۰
	۴۵	۶۶/۱	۳/۳۱
	۶۰	۶۲/۶	۳/۱۳
	۹۰	۵۷/۳	۲/۸۷
	۱۰۵	۵۴/۵	۲/۷۳
	۱۲۰	۵۳/۱	۲/۶۶



## فصل پنجم

# بررسی و تحلیل نتایج

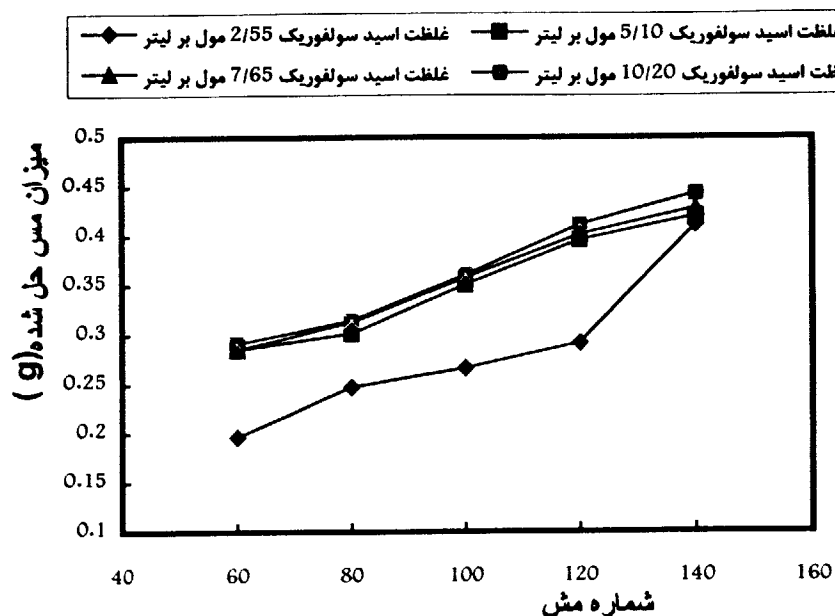
### ۱-۵- تعیین ترکیب سرباره

بررسی‌های ساختاری توسط روش XRD نشان می‌دهد که اجزا اصلی سرباره شامل دو فاز فایالیت ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) و مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) است. با تطابق کارتهای استاندارد و اطلاعات موجود در منحنی XRD فازهای کالکوپیریت ( $\text{CuFeS}_2$ ) و سیلیکات کلسیم ( $\text{CaSiO}_3$ ) نیز شناسایی می‌شوند. با توجه به این امر می‌توان دریافت که عمده مس موجود در سرباره کوره ریورب به‌صورت کالکوپیریت ( $\text{CuFeS}_2$ ) موجود است. البته سایر ترکیبات مس نظیر کالکوسیت ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) و بورنیت ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) نیز معمولاً در سرباره دیده می‌شوند [۴].

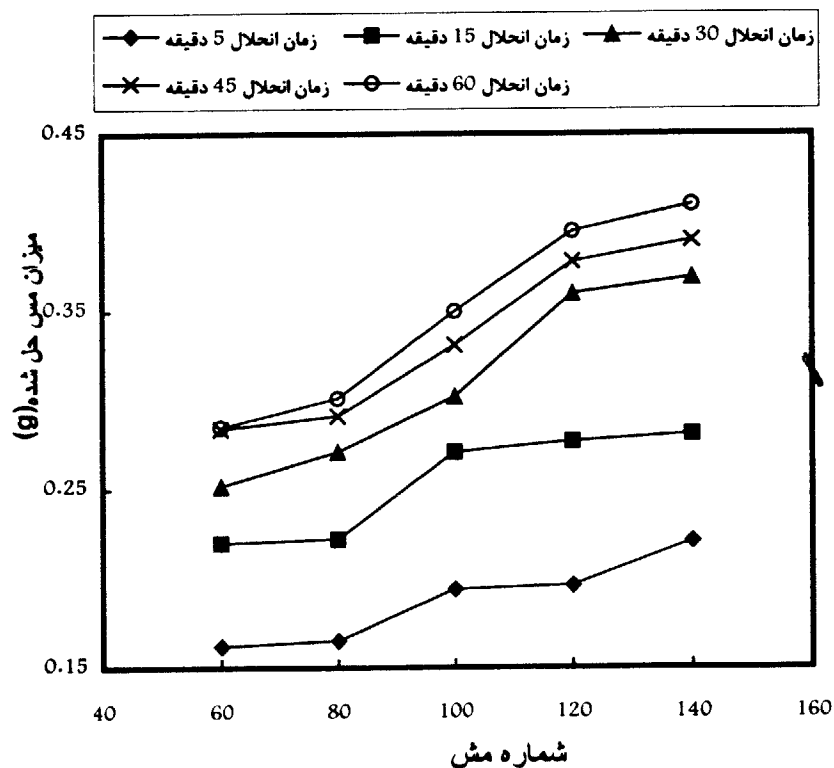
### ۲-۵- بررسی اثر اندازه دانه

با توجه به تحقیقات انجام شده [۱۱] مشخص شده است که با کوچکتر شدن اندازه ذرات، میزان بازیابی مس نیز افزایش می‌یابد. با توجه به جدول‌های (۳-۴) و (۴-۴) نیز می‌توان دریافت که با کاهش اندازه دانه میزان بازیابی افزایش می‌یابد. با توجه به این نتایج مشخص می‌شود که ترکیبات حاوی مس در سرباره از اندازه کوچکی برخوردارند. در صورتیکه میزان مس حل شده در اندازه دانه‌های مختلف را پس از یک ساعت حل کردن بر روی یک منحنی رسم کنیم شکل (۱-۵) به دست می‌آید که این مساله خود بیانگر افزایش میزان بازیابی با کاهش اندازه دانه است.

همانطور که در شکل (۱-۵) دیده می‌شود، با کاهش اندازه ذرات تا ۱۲۰-، افزایش محسوسی در میزان بازیابی مس دیده می‌شود. لذا می‌توان به این نتیجه رسید که با رسیدن اندازه ذرات به این اندازه بخش اعظم ترکیبات حاوی مس آزاد می‌شوند.



شکل (۵-۱): منحنی میزان مس حل شده در مش‌ها و غلظت‌های مختلف، زمان ۱ ساعت، دما ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه

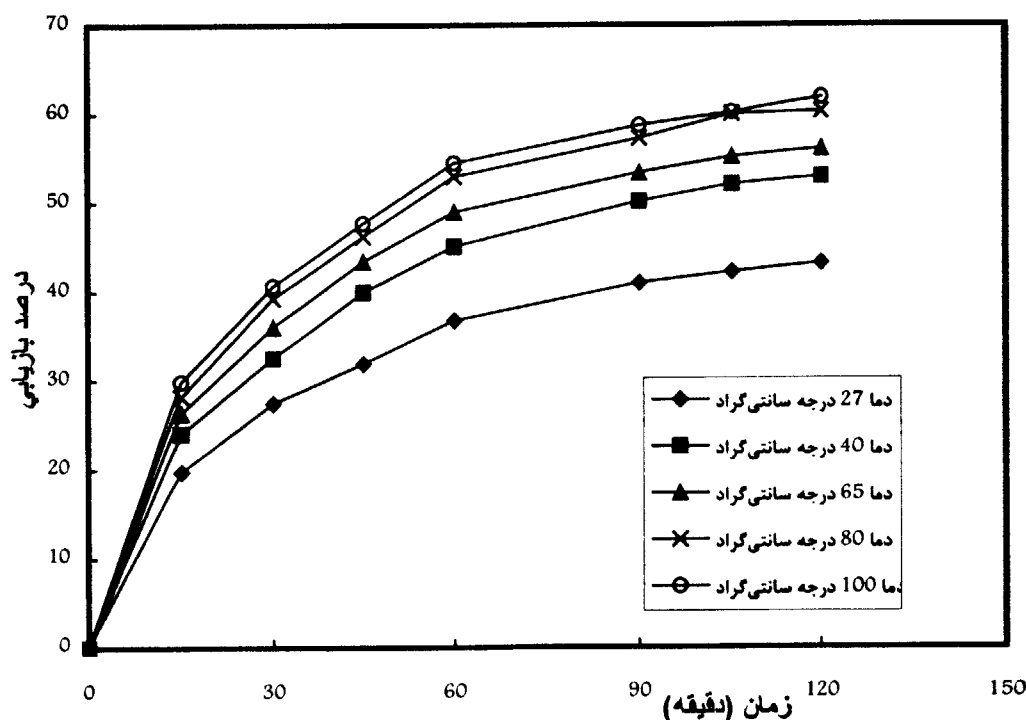


شکل (۵-۲): منحنی میزان مس حل شده در مش‌ها و زمان‌های مختلف، غلظت ۱۰/۵ مول بر لیتر، دما ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه

همانطور که دیده می‌شود، با کوچک شدن ذرات از مش  $+60$  تا  $+80$  تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان مس حل شده ایجاد می‌شود. لذا می‌توان نتیجه گرفت که ترکیبات حاوی مس کوچکتر از مش  $+80$  هستند. با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش، ما بقی سرباره به حدی خرد شد که همه ذرات آن کوچکتر از مش  $120$  شدند و بقیه آزمایشات بر روی کل سرباره انجام شد. با توجه به اینکه با کوچکتر شدن ذرات عملاً میزان بازیابی تغییر چندانی ندارد و درصد مس موجود در مش‌های مختلف نیز تفاوت چندانی ندارد، این عمل به منظور افزایش سطح تماس کانه با حلال انجام گرفت.

### ۳-۵- بررسی اثر دما

با استفاده از نتایج جدول‌های (۴-۵) تا (۴-۱۱) و ترسیم منحنی درصد بازیابی بر حسب زمان در دماهای مختلف، شکل (۵-۳) به دست می‌آید.

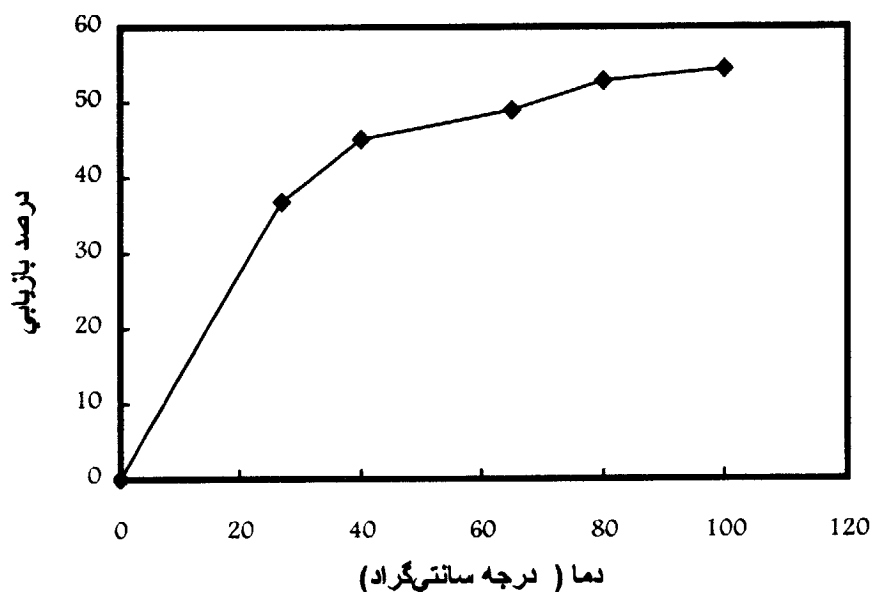


شکل (۵-۳): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب زمان، غلظت اسید  $5/10$  مول بر لیتر، سرعت همزدن  $200$  دور بر دقیقه،

نسبت جامد به مایع  $1/20$

با توجه به شکل (۳-۵) می‌توان دریافت که با افزایش دما تغییر محسوسی در میزان بازیابی مس ایجاد می‌شود. با افزایش دما از ۲۷ تا ۶۵ درجه سانتی گراد میزان بازیابی افزایش زیادی دارد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در دمای ۱۰۰ درجه بیشترین بازیابی به دست می‌آید. با ترسیم تغییرات درصد بازیابی در دماهای مختلف (شکل (۴-۵))، می‌توان دریافت که میزان افزایش بازیابی در دو دمای ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد، تغییر محسوسی ندارد. با توجه به تبخیر زیاد محلول در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و مشکل بودن انجام عملیات حل کردن در این دما، دمای ۸۰ درجه سانتی گراد را می‌توان به عنوان دمای بهینه انحلال در نظر گرفت.

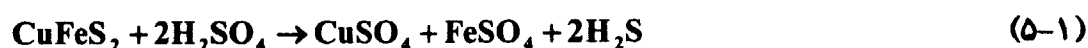
با ترسیم منحنی میزان بازیابی مس در دماهای مختلف و زمان یک ساعت می‌توان روند افزایش میزان بازیابی را بررسی کرد.



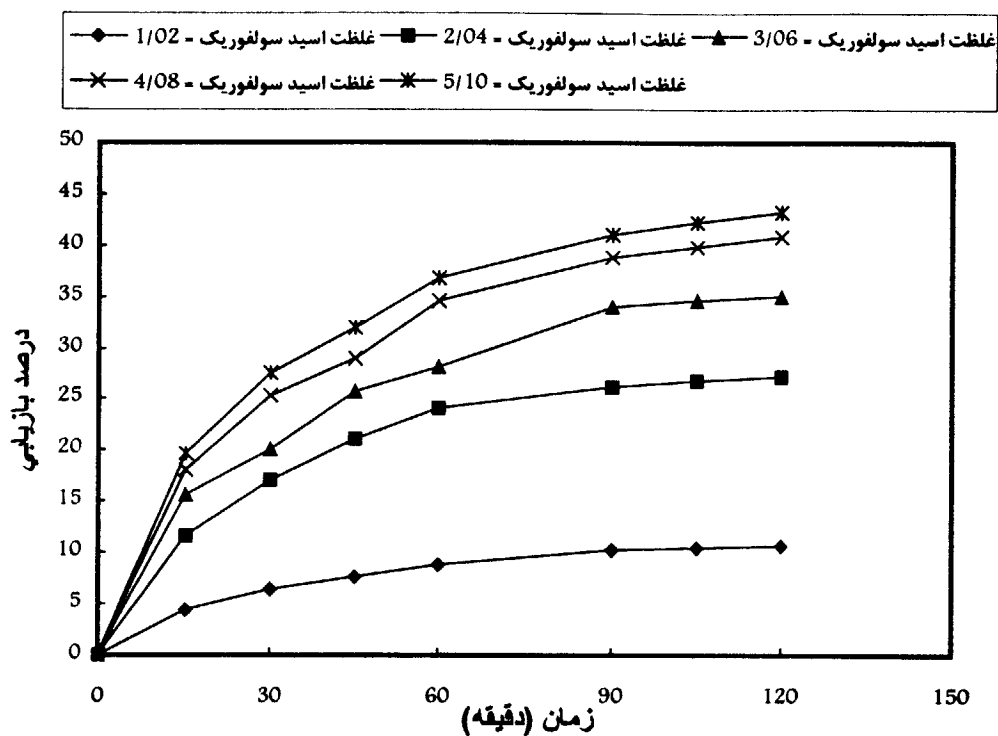
شکل (۴-۵): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب دما، غلظت اسید ۵/۱۰ مول بر لیتر، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، زمان انحلال ۱ ساعت

#### ۴-۵- بررسی اثر غلظت

با توجه به نتایج بدست آمده در بخش (۵-۱)، در صورتیکه تنها ترکیبات حاوی مس موجود در سرباره را کالکوپیریت در نظر بگیریم می‌توانیم غلظت استوکیومتری مورد نیاز برای انحلال این کانه را بر اساس رابطه (۵-۱)، محاسبه کنیم:

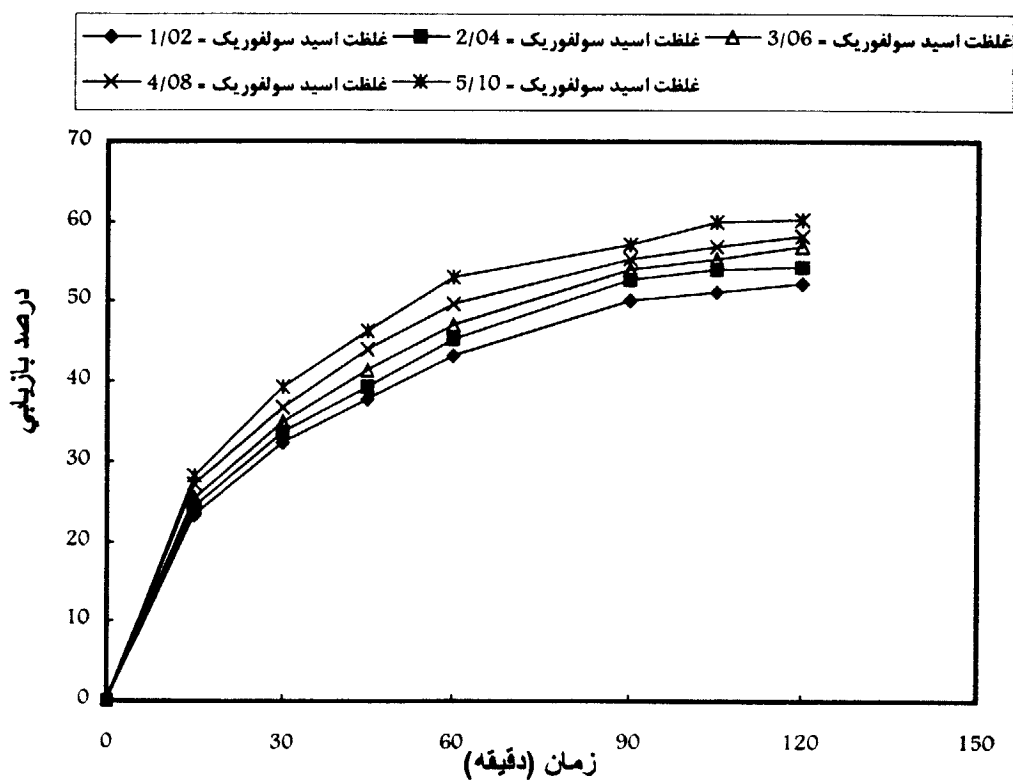


بنابراین برای حل کردن مس موجود در ۱۰۰ گرم سرباره باید از محلولی با غلظت ۰/۰۲ مول بر لیتر استفاده کنیم. به عبارت دیگر میزان مس موجود در ۱۰۰ گرم سرباره با ۰/۰۲ مول اسید سولفوریک واکنش می‌دهد. با استفاده از این غلظت عملاً میزان بازیابی ناچیز و در حد صفر است که دلیل این امر وجود مقادیری گانگ قلیایی نظیر CaO و وجود آهن در سرباره است. لذا در این تحقیق از غلظت‌های بالاتر استفاده شده است. با توجه به شکل‌های (۵-۵)، (۵-۶) و (۵-۷) می‌توان تغییرات میزان بازیابی را با زمان در دماهای مختلف دید. با ترسیم منحنی تغییرات بازیابی برحسب غلظت می‌توان دریافت که با افزایش غلظت میزان بازیابی نیز افزایش می‌یابد با توجه به کمتر بودن تغییرات بازیابی در غلظت‌های ۱/۰۲، ۲/۰۴ و ۳/۰۶ مول بر لیتر، می‌توان غلظت ۴/۰۸ مول بر لیتر را به عنوان غلظت بهینه برای انحلال سرباره در نظر گرفت.



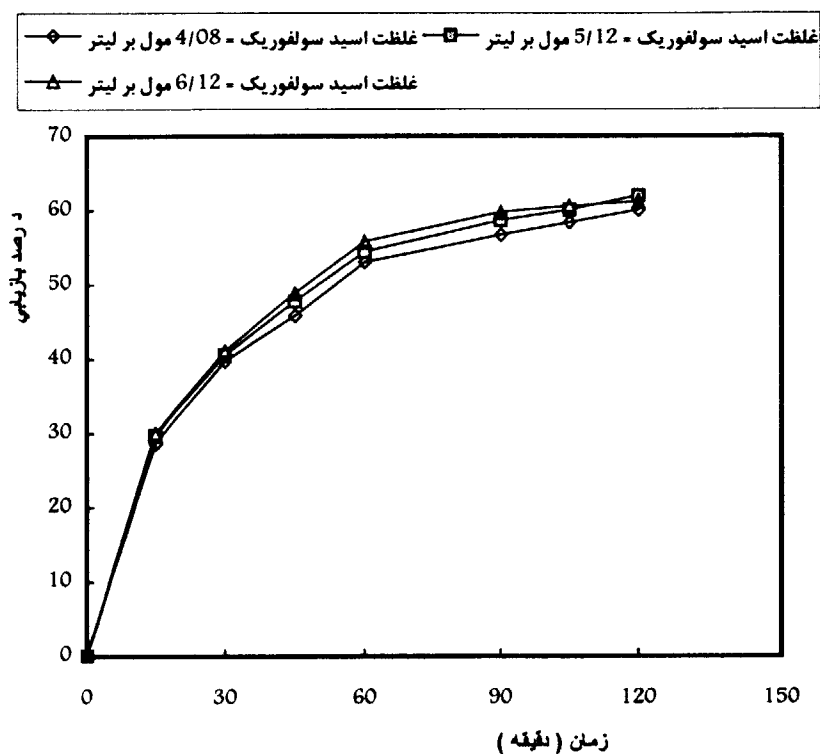
شکل (۵-۵): منحنی درصد باقیمانده مس بر حسب زمان، دما ۲۷ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه،

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰



شکل (۵-۶): منحنی درصد باقیمانده مس بر حسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه،

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

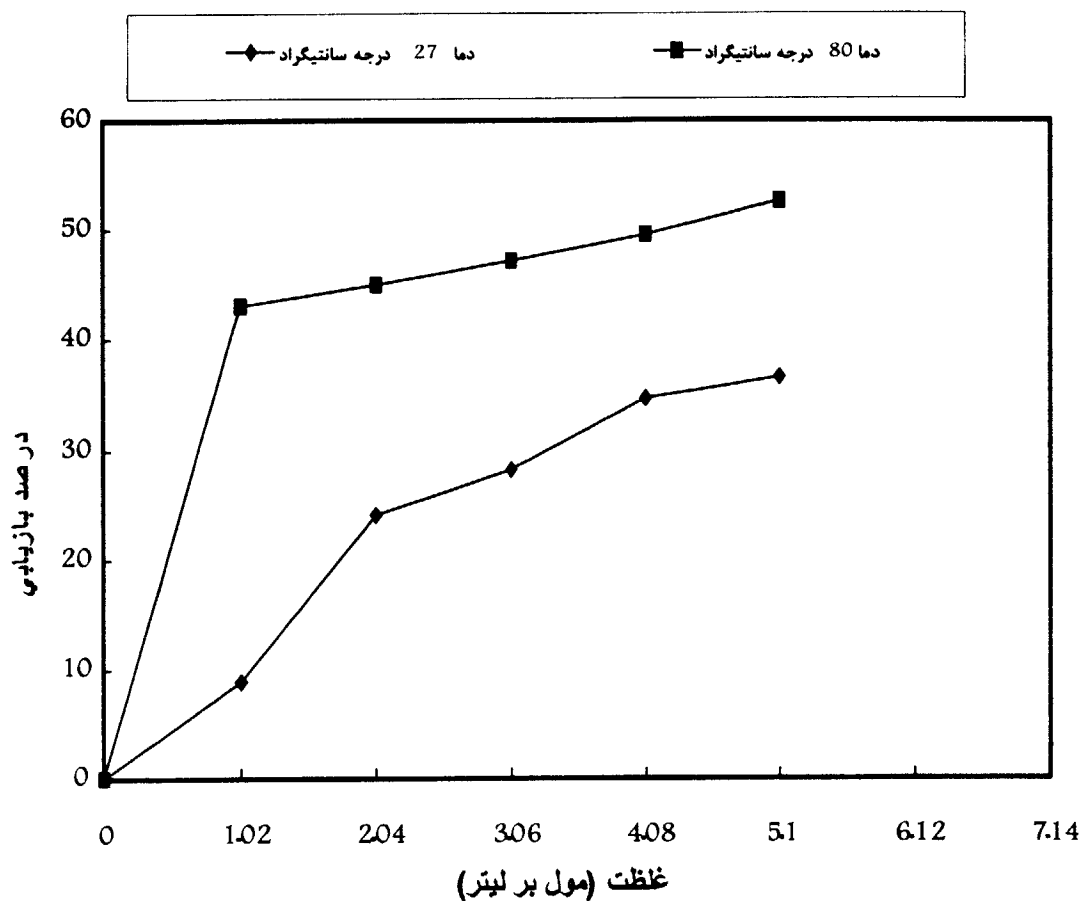


شکل (۵-۷): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب زمان، دما ۱۰۰ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

با توجه به شکل های (۵-۵)، (۵-۶) و (۵-۷) می توان دریافت که در دماهای پایین تر اثر افزایش غلظت در میزان بازیابی مس، بسیار بیشتر از دماهای بالاتر است. می توان دلیل این امر را مبتنی بر این مساله دانست که هرچند غلظت های مورد استفاده، بسیار بیشتر از غلظت مورد نیاز برای انحلال مس سرباره است، ولی در دماهای پایین تر به علت کمتر بودن نیروی محرکه انحلال یعنی انرژی مورد نیاز برای حرکت مولکول ها، اثر تغییرات غلظت نمایانتر است، ولی در دماهای بالاتر، تاثیرات غلظت کاهش می یابد. این امر را می توان با ترسیم منحنی میزان بازیابی بر حسب غلظت در زمان ۱ ساعت و دماهای مختلف نیز دریافت. همانطور که در



شکل (۵-۸) نیز دیده می‌شود، میزان بازیابی در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های مختلف، کمتر از میزان بازیابی در همان غلظت‌ها و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. از طرفی شیب افزایش میزان بازیابی با افزایش غلظت نیز در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد بسیار بیشتر از دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد است و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد پس از یک افزایش شدید، روند افزایش میزان بازیابی ثابت شده است، ولی در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد این روند ثابت نیست.

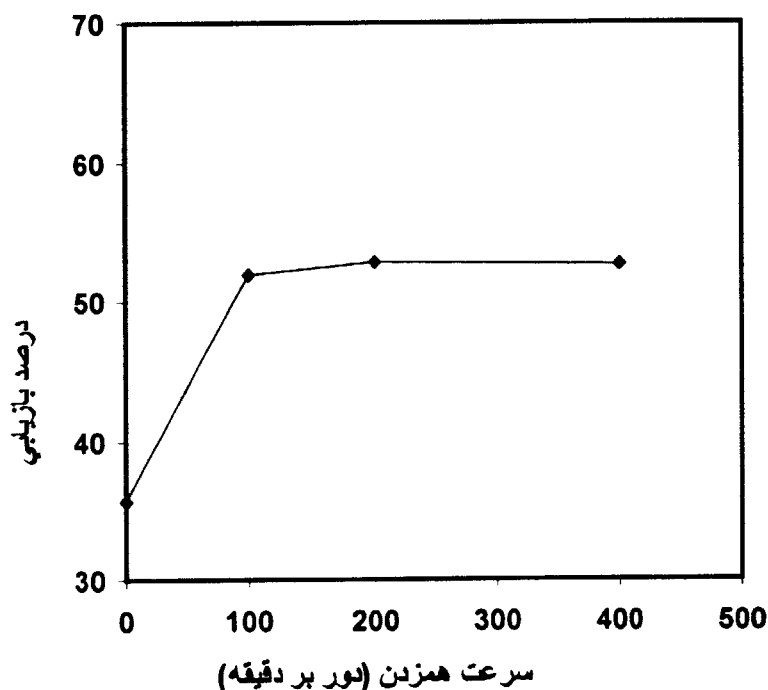


شکل (۵-۸): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب غلظت، زمان انحلال ۱ ساعت، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه،

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

### ۵-۵- بررسی اثر سرعت همزدن

با ترسیم منحنی میزان بازیابی بر حسب سرعت همزدن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و زمان ۱ ساعت (شکل (۵-۹))، می‌توان دریافت که با افزایش سرعت همزدن از حالت بدون همزدن تا حالت دارای سرعت همزدن ۱۰۰ دور بر دقیقه میزان تغییرات بازیابی قابل ملاحظه است و پس از آن تغییر خاصی در میزان بازیابی ایجاد نمی‌شود و حتی مقداری کاهش نیز ایجاد می‌شود. لذا می‌توان در نظر گرفت که برای افزایش بازیابی مس از سرباره محلول را باید هم زد، ولی سرعت همزدن تاثیر چندانی در افزایش بازیابی ندارد [۱۱]. با توجه به نتایج به دست آمده در این مرحله سرعت همزدن برای کلیه آزمایشات ۲۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل (۵-۹): منحنی درصد بازیابی بر حسب سرعت همزدن، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، زمان ۱ ساعت، غلظت اسید ۵/۱۰ مول بر لیتر

## ۵-۶- بررسی اثر زمان

در کلیه آزمایشات در فواصل زمانی معین نمونه برداری از محلول انجام شده است. باتوجه به شکل‌های (۵-۳)، (۵-۵)، (۵-۶) و (۵-۷) می‌توان دریافت که با افزایش زمان حل کردن میزان بازیابی نیز افزایش می‌یابد. البته همانطور که مشهود است، در کلیه منحنی‌ها در لحظات ابتدایی شیب منحنی بسیار زیاد است و با افزایش زمان این شیب کاهش می‌یابد. نرخ افزایش بازیابی پس از زمان ۹۰ دقیقه به طور محسوس کاهش می‌یابد و در زمانهای ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه، میزان بازیابی تقریباً ثابت می‌شود. لذا می‌توان زمان ۱۰۵ دقیقه را به عنوان زمان بهینه انحلال در نظر گرفت.

## ۵-۷- بررسی سینتیک انحلال [۱۶و۱۷]

عموماً سه حالت در بررسی سینتیک انحلال یک ذره جامد در سیال مدنظر قرار می‌گیرد. این سه حالت عبارتند از:

- انتقال جرم در داخل توده سیال
- انتقال جرم در داخل قشر پسماند یا محصول واکنش
- واکنش شیمیایی روی فصل مشترک

علاوه بر این سه حالت از حالت‌های کنترل مخلوط نیز می‌توان استفاده کرد که در این تحقیق از آنها استفاده نشده است. در این بررسیها ذره را کروی فرض کرده و از  $X$  به عنوان کسر واکنش کرده در محاسبات استفاده می‌شود اصولاً  $X$  اینگونه تعریف می‌شود:

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (5-1)$$

که  $W_0$  جرم اولیه ذره و  $W$  جرم ذره پس از گذشت زمان  $t$  می‌باشد.

در این تحقیق به جای  $X$  از درصد بازیابی ( $R$ ) استفاده شده است. درصد بازیابی طبق تعریف برابر است با:

$$R = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (5-2)$$

که  $C$  میزان مس حل شده در محلول و  $C_0$  میزان مس اولیه موجود در سرباره می‌باشد.

با توجه به تعاریف  $R$  و  $X$  می‌توان دریافت که:

$$R = X \times 100 \quad (5-3)$$

لذا می‌توان از  $R$  به جای  $X$  استفاده کرد.

با توجه به محاسبات در صورتی که انتقال جرم در محلول، کنترل کننده سرعت واکنش باشد بین  $R$  و  $t$  (زمان) یک رابطه خطی وجود دارد که به این صورت بیان می‌شود:

$$R = K \cdot t \quad (5-4)$$

که  $t$  زمان و  $K$  ثابت سرعت نفوذ در محلول می‌باشد.

در صورتیکه واکنش شیمیایی در فصل مشترک کنترل کننده سرعت واکنش باشد رابطه زیر بین  $R$  و  $t$  برقرار است:

$$1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} = K'_c \cdot t \quad (5-5)$$

که  $K'_c$  ثابت سرعت ظاهری واکنش شیمیایی است.

در صورتیکه سمت چپ معادله (۵-۵) را  $F(R)$  در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$F(R) = K'_c \cdot t \quad (5-6)$$

بنابراین  $F(R)$  با  $t$  رابطه خطی خواهد داشت.

در صورتیکه انتقال جرم در داخل قشر پسماند کنترل کننده سرعت واکنش باشد بین  $R$  و  $t$  رابطه زیر وجود دارد:

$$1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{\frac{2}{3}} = K'_m \cdot t \quad (5-7)$$

که  $K'_m$  ثابت سرعت ظاهری انتقال جرم می باشد.

در صورتیکه سمت چپ معادله (5-7) را  $F'(R)$  در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$F'(R) = K'_m \cdot t \quad (5-8)$$

بنابراین  $F'(R)$  با  $t$  رابطه خطی خواهد داشت.

برای بررسی سیتیک انحلال از نتایج ارایه شده در شکل (5-4) استفاده شد. به این منظور لازم است تا معادله ای که در نتایج به دست آمده صدق می کند را پیدا کنیم. لذا در هر دما بهترین معادله ای که در نقاط به دست آمده صدق می کند را رسم می کنیم پس از رسم باید بررسی کنیم که کدام معادله بر نقاط بیشتری تطابق دارد. برای رسم این معادلات باید یک مقدار اولیه برای مقادیر  $K$  داشته باشیم. لذا در منحنی درصد بازیابی - زمان (شکل (5-3)) در نقاط مختلف  $K$  را برای حالات مختلف کنترل محاسبه می کنیم و پس از رسم نمودارها و پیدا کردن نمودار صحیح،  $K$  را تصحیح می نماییم [۱۲]. برای محاسبات از نتایج به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد استفاده می شود.

در صورتی که انتقال جرم در محلول کنترل کننده سرعت باشد، بر اساس رابطه (5-4)،

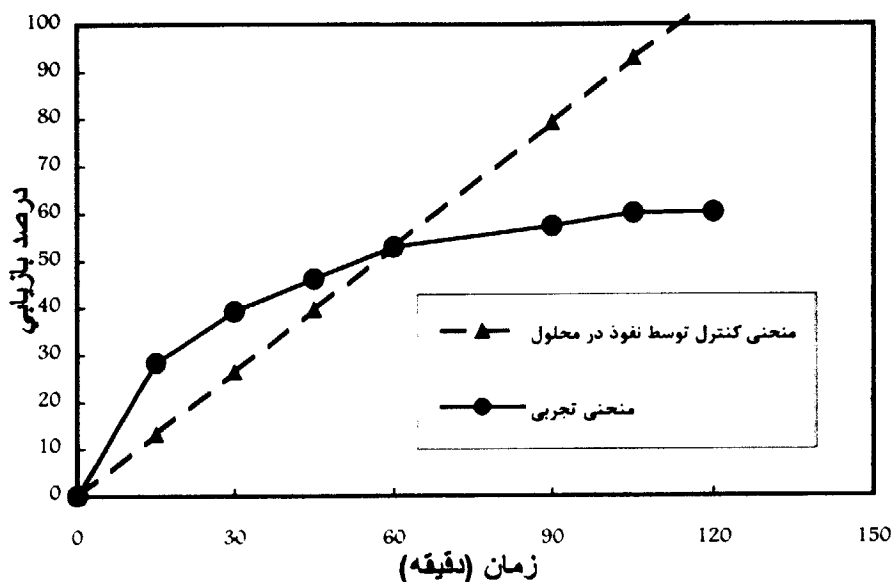
در صورتی که واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت باشد، بر اساس رابطه (5-5) و در صورتی که

انتقال جرم در قشر پسماند کنترل کننده سرعت باشد، بر اساس رابطه (۵-۷)، می توانیم  $K$  را محاسبه نماییم. این مقادیر در جدول (۵-۱) ارایه شده است

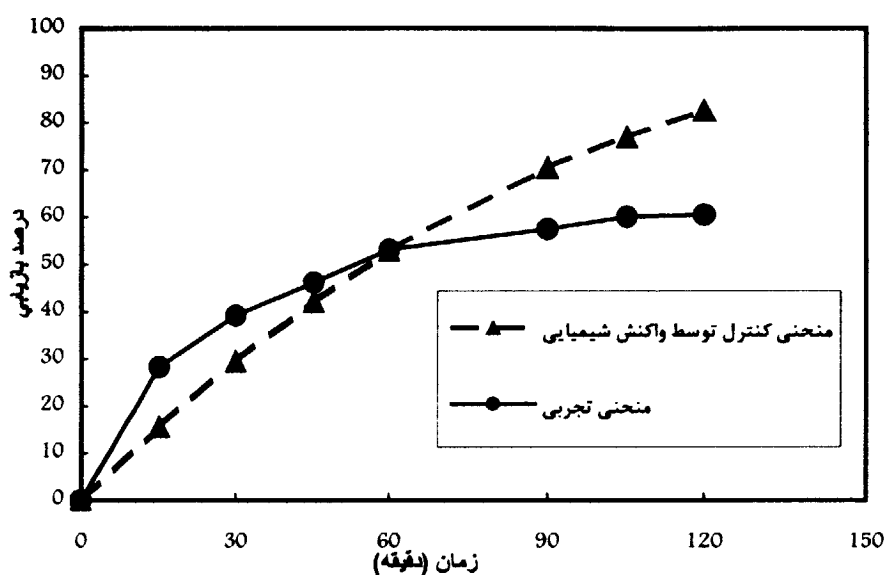
جدول (۵-۱): مقادیر  $K$  برای حالات مختلف کنترل سرعت فرایند، در زمان ۶۰ دقیقه، دما ۸۰ درجه سانتیگراد

مقدار $K$ نفوذ در قشر محلول ( $\text{min}^{-1}$ )	مقدار $K$ واکنش شیمیایی ( $\text{min}^{-1}$ )	مقدار $K$ نفوذ در قشر پسماند ( $\text{min}^{-1}$ )
۰/۰۰۸۸۰۸	۰/۰۰۳۶۹۵	۰/۰۰۰۶۷۶

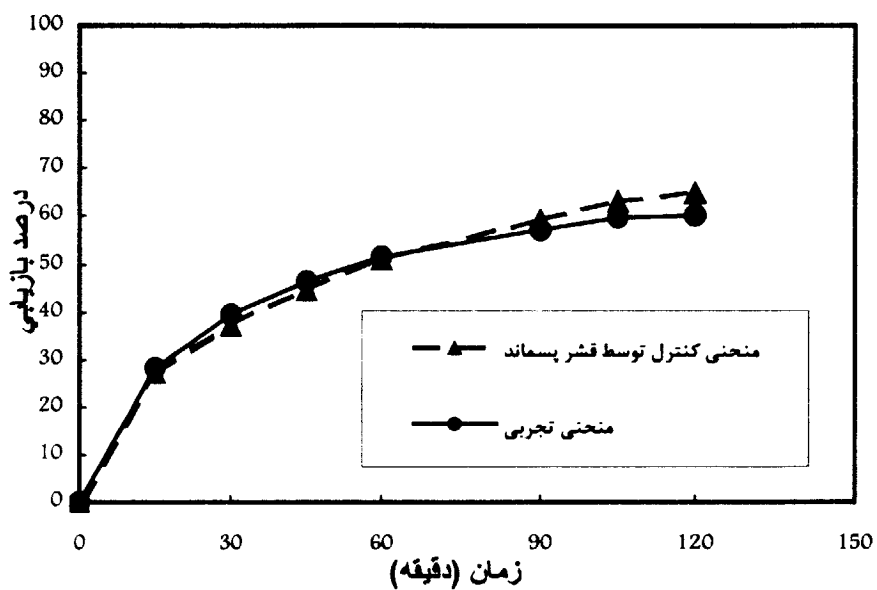
حال با توجه به این مقادیر منحنی های مربوطه را رسم می کنیم. این منحنی ها به ترتیب برای حالت نفوذ در محلول، کنترل شیمیایی و نفوذ در قشر پسماند در شکل های (۵-۱۰)، (۵-۱۱) و (۵-۱۲) نشان داده شده اند.



شکل (۵-۱۰): منحنی درصد بازایی مس بر حسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتیگراد، غلظت اسید ۵/۱۰ مول بر لیتر، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ و منحنی مربوط به حالت کنترل توسط نفوذ در محلول



شکل (۵-۱۱): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید ۵/۱۰ مول بر لیتر، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ و منحنی مربوط به حالت کنترل توسط واکنش شیمیایی



شکل (۵-۱۲): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید ۵/۱۰ مول بر لیتر، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ و منحنی مربوط به حالت کنترل توسط نفوذ در قشر پسماند

با توجه به شکل‌های (۵-۱۰)، (۵-۱۱) و (۵-۱۲) دیده می‌شود که معادله

$$1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{\frac{2}{3}} = K'_m \cdot t$$

را در زمانهای مختلف

محاسبه کرد. با محاسبه  $K'_m$  در زمانهای مختلف، باز هم دیده می‌شود که تغییرات  $K'_m$  بسیار

ناچیز است و تقریباً ثابت می‌باشد. این مساله با این اصل تئوریک تطابق دارد که  $K'_m$  در کلیه

نقاط منحنی ثابت است. نتایج محاسبه  $K'_m$  در دماها و زمان‌های مختلف در جدول (۵-۲)

دیده می‌شود.

جدول (۵-۲): مقادیر  $K'_m$  در زمان‌های مختلف برای حالت نفوذ در قشر پسماند

زمان (دقیقه)	۱۵	۳۰	۴۵	۶۰	۹۰	۱۰۵	۱۲۰	مقدار K میانگین ( $\text{min}^{-1}$ )
مقدار K نفوذ در قشر پسماند ( $\text{min}^{-1}$ )	۰/۰۰۰۶۷۸	۰/۰۰۰۷۰۱	۰/۰۰۰۶۹۸	۰/۰۰۰۶۷۶	۰/۰۰۰۵۶۴	۰/۰۰۰۵۴۳	۰/۰۰۰۴۸۱	۰/۰۰۰۶۲۰

با توجه به این امر حال می‌توان انرژی تحریک واکنش را محاسبه کرد. برای این کار از

رابطه آرنیوس استفاده می‌شود [۱۱]. بر اساس این رابطه داریم:

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5-9)$$

که A ثابت، T دمای انجام فرایند برحسب درجه کلوین و R ثابت جهانی گازها است.



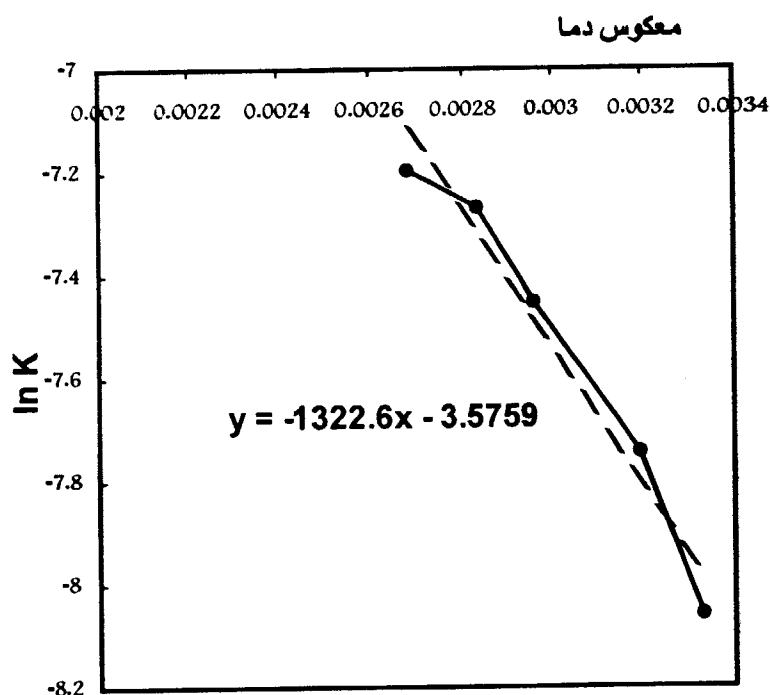
با لگاریتم گرفتن از طرفین معادله (۵-۹) خواهیم داشت:

$$\ln K = \ln A + \left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5-10)$$

لذا با رسم منحنی  $\ln K$  برحسب  $\frac{1}{T}$  یک خط به دست می‌آید که شیب آن  $-\frac{Q}{R}$  و عرض از مبدا آن  $\ln A$  است. لذا برای محاسبه انرژی اکتیواسیون ابتدا مقدار  $K$  میانگین را در زمان ۶۰ دقیقه و دماهای مختلف محاسبه می‌کنیم. اطلاعات مربوطه در جدول (۵-۳) ارائه شده و منحنی زیر (شکل (۵-۱۳)) بر اساس اطلاعات این جدول رسم می‌شود.

جدول (۵-۳): مقادیر  $K'_m$  در زمان ۶۰ دقیقه و دماهای مختلف برای حالت نفوذ در قشر پسماند

دما (درجه سانتی‌گراد)	$\frac{1}{T} \left( \frac{1}{^{\circ}K} \right)$	درصد بازیابی	مقدار $K$ نفوذ در قشر پسماند ( $\text{min}^{-1}$ )	$\ln K$
۲۷	$3/333 \times 10^{-3}$	۳۶/۷۱	$3/0192 \times 10^{-4}$	-۸/۱۰۵۳
۴۰	$3/195 \times 10^{-3}$	۴۵/۰۵	$4/7977 \times 10^{-4}$	-۷/۶۴۲۲
۶۵	$2/959 \times 10^{-3}$	۴۸/۹	$5/8056 \times 10^{-4}$	-۷/۴۵۱۵
۸۰	$2/833 \times 10^{-3}$	۵۲/۸۵	$6/7568 \times 10^{-4}$	-۷/۲۹۹۸
۱۰۰	$2/681 \times 10^{-3}$	۵۴/۴	$7/4823 \times 10^{-4}$	-۷/۱۹۷۸



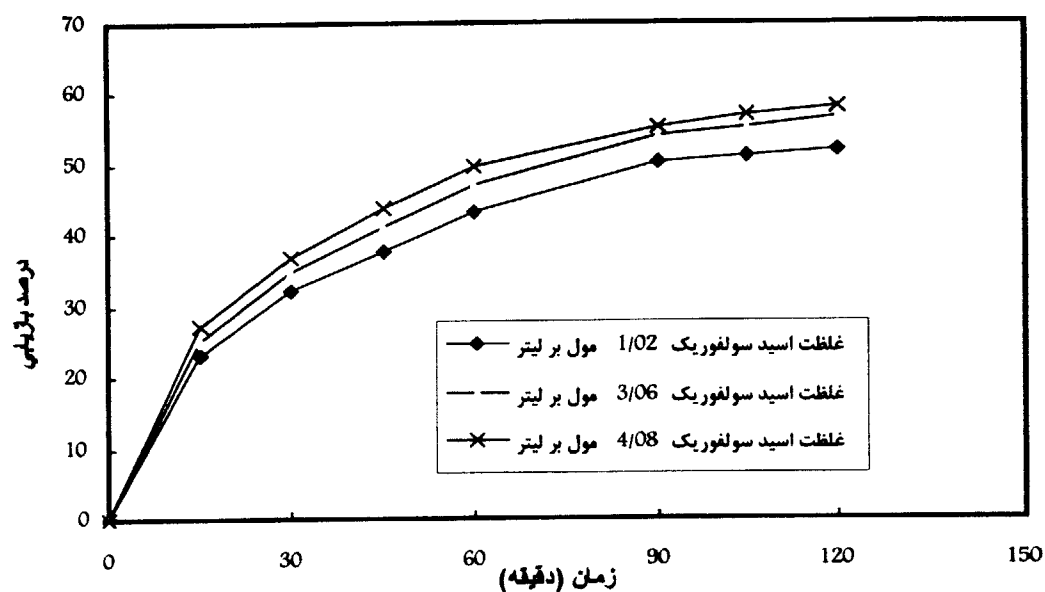
شکل (۵-۱۳): منحنی  $\ln K$  بر حسب  $\frac{1}{T}$

با توجه به شکل (۵-۱۳) می‌توان دریافت که انرژی اکتیواسیون انحلال برابر  $۲/۶۳ \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$  است. این مطلب خود بیانگر این مساله است که سینتیک واکنش توسط انتقال جرم در داخل قشر پسماند کنترل می‌شود [۹۴، ۱۱]. زیرا در صورتیکه واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت باشد،  $Q$  باید بزرگتر از  $۱۰ \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$  باشد و فقط در صورتیکه انتقال جرم در داخل قشر پسماند کنترل کننده باشد،  $Q$  کوچکتر از  $۴ \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$  است.

### ۵-۸- محاسبه میزان اسید مصرف شده

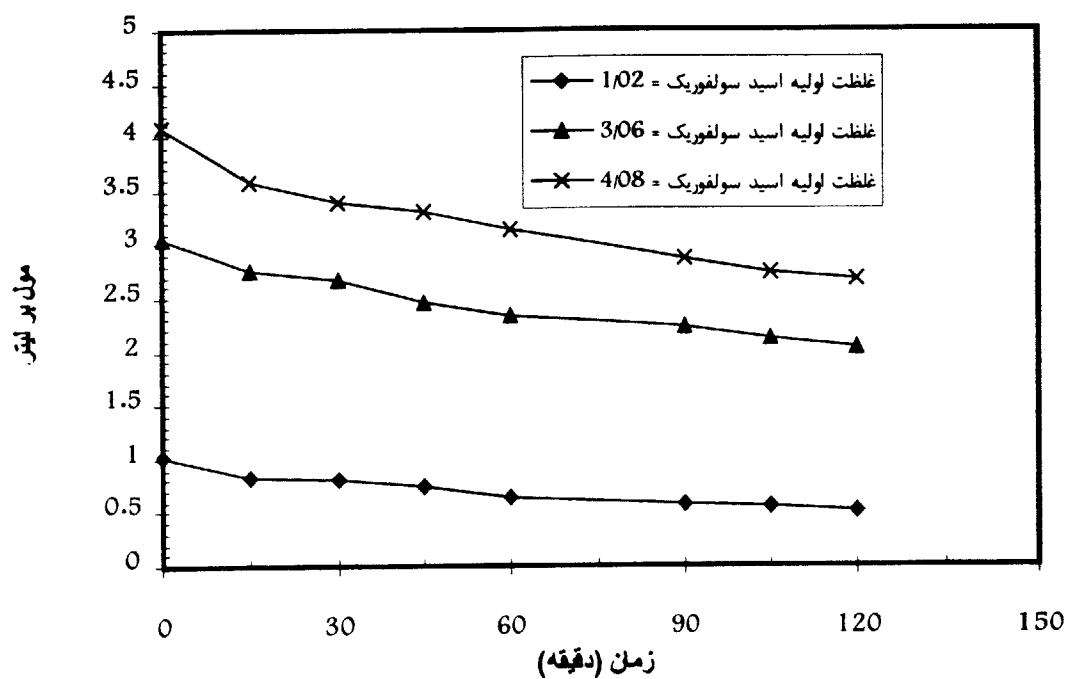
همانطور که در بخش (۵-۴) ذکر شد، غلظت‌های مورد استفاده در این تحقیق، چندین برابر غلظت استوکیومتری هستند. لذا باید بررسی کرد که اسید اضافی صرف انجام چه واکنش‌هایی می‌شود و چه اجزایی از سرباره را حل می‌کند. به علت وجود ترکیبات قلیایی نظیر  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$ ، بخشی از اسید صرف خنثی سازی این ترکیبات می‌گردد. از آنجا که ترکیبات آهن نیز به مقدار زیاد در سرباره وجود دارند، احتمالاً بخش عمده اسید صرف انحلال آهن می‌شود. لذا برای بررسی میزان اسید مصرف شده، از روش تیتراسیون استفاده شد. نتایج به دست آمده از این آزمایش در جدول (۴-۲۰) نشان داده شده است. با رسم منحنی غلظت اسید باقیمانده بر حسب زمان و انطباق آن بر منحنی درصد بازیابی بر حسب زمان، شکل‌های (۵-۱۴) و (۵-۱۵) به دست می‌آید.

با توجه به شکل‌های (۵-۱۴) و (۵-۱۵) می‌توان دریافت که در هر دو منحنی سه منطقه مجزا وجود دارد که این سه منطقه به نوعی با هم متناظر هستند. در زمان‌های ابتدایی هم مصرف اسید و هم میزان بازیابی از شیب بالایی برخوردارند، ولی با گذشت زمان شیب هر دو منحنی کاهش می‌یابد و در منطقه سوم شیب هر دو منحنی تقریباً ثابت می‌شود. لذا با توجه به این مساله می‌توان دریافت که هرچند از غلظت‌هایی بسیار بیشتر از غلظت استوکیومتری استفاده شده است، ولی روند مصرف اسید با روند بازیابی مس رابطه‌ای مستقیم دارد.



شکل (۵-۱۴): منحنی درصد بازیابی مس بر حسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه.

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰



شکل (۵-۱۵): منحنی تغییرات غلظت محلول بر حسب زمان، دما ۸۰ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه.

نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰

همانطور که در شکل‌های (۵-۱۴) و (۵-۱۵) دیده می‌شود، با افزایش زمان انحلال، میزان مصرف اسید نیز افزایش می‌یابد. همانطور که دیده می‌شود، تغییرات منحنی اسید باقیمانده نسبتاً ثابت بوده، لذا اسید علاوه بر انحلال مس، صرف انحلال سایر اجزا نیز می‌شود. روند کاهش غلظت محلول با افزایش زمان، رو به کاهش می‌نهد و از شیب کاهش غلظت کاسته می‌شود. با توجه به شکل (۵-۱۵) می‌توان دریافت که میزان مصرف اسید در ۱۵ دقیقه ابتدایی بسیار سریع بوده و پس از آن رو به کاهش می‌نهد. علت این امر را می‌توان واکنش سزیم ترکیبات فلیایی با اسید بلافاصله پس از افزودن سرباره به محلول اسیدی دانست. در مشاهدات تجربی نیز این امر مشهود بود و بلافاصله پس از افزودن سرباره به محلول، بخشی از سرباره در محلول حل می‌شد و رنگ محلول را تغییر می‌داد.

## فصل ششم

## نتیجه گیری

در این تحقیق امکان بازیابی مس از سرباره کوره ریورب با استفاده از اسید سولفوریک، مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر به دست آمد:

۱- بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز سرباره کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه، مشخص شد که مس موجود در این سرباره عمدتاً به صورت ترکیبات سولفیدی به ویژه کالکوپریت وجود دارد.

۲- با افزایش زمان انحلال سرباره از ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه، میزان بازیابی مس افزایش می‌یابد که باتوجه به نتایج به دست آمده، زمان ۱۰۵ دقیقه را می‌توان به عنوان زمان بهینه انحلال در نظر گرفت.

۳- با افزایش دمای انحلال سرباره از ۲۷ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد، میزان بازیابی مس افزایش می‌یابد که با توجه به نتایج به دست آمده، دمای ۸۰ درجه سانتی گراد را می‌توان به عنوان دمای بهینه انحلال در نظر گرفت.

۴- برای انحلال مس موجود در سرباره، باید از غلظت‌های بالای اسید استفاده کرد. باتوجه به نتایج به دست آمده، غلظت ۴/۰۸ مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه محلول حاوی اسید سولفوریک در نظر گرفته می‌شود.

۵- همزدن محلول باعث افزایش قابل توجهی در میزان بازیابی مس می شود، ولی سرعت همزدن تاثیر چندانی در میزان بازیابی ندارد. لذا سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه به عنوان سرعت بهینه همزدن محلول در نظر گرفته می شود.

۶- با توجه به بررسی های سینتیکی، فرایند انحلال مس موجود در سرباره کوره ریورب توسط نفوذ در قشر پسماند کنترل می شود. بر اساس محاسبات، تغییرات میزان بازیابی برحسب زمان از رابطه  $1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{\frac{2}{3}} = K'_m \cdot t$  پیروی می کنند و انرژی اکتیواسیون واکنش انحلال  $2/63 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$  می باشد.



# فصل هفتم

## پیوست

### اثر کاتالیزور در حل کردن مس [۲۱و۲۰،۱۹،۱۸،۱۷]

کاتالیزورها در بسیاری از واکنش‌ها به طور مؤثر عمل کرده و سرعت انجام واکنش را در یک جهت افزایش می‌دهند. در استخراج صنعتی مس معمولاً از کاتالیزور استفاده نمی‌شود. علت این امر هزینه بالای استفاده از کاتالیزور می‌باشد. با این وجود تحقیقاتی در مورد نقش یون نقره به‌عنوان کاتالیزور در استخراج مس صورت گرفته است. افزودن یون نقره به میزان قابل توجهی حل شدن کالکوپریت و سایر ترکیبات سولفیدی مس را در حلال‌هایی نظیر اسید سولفوریک رقیق و محلول سولفات فریک افزایش می‌دهد. کاتالیزور  $Ag^+$  در تشکیل یک لایه کمپلکس متخلخل در سطح ذرات کانه شرکت می‌کند. این لایه از پوشیده شدن سطح این ذرات توسط گوگرد تولید شده در واکنش کانه‌های سولفیدی مس با اسید سولفوریک و سایر حلال‌ها جلوگیری می‌کند.

در جدول (۷-۱) تاثیر افزودن یون نقره در افزایش بازیابی مس نشان داده شده است.

جدول (۷-۱): تاثیر افزودن یون نقره به حلال در میزان بازیابی مس

حلال	pH	غلظت Ag <sup>+</sup>	درصد مس بازیابی شده			
			در دقایق اولیه	پس از ۳ روز	پس از ۶ روز	پس از ۱۰ روز
اسید سولفوریک رقیق	۱/۷	-	۰/۳	۲/۵	۲/۰	۲/۸
	۱/۰۸	۰/۰۲	-	۲/۱۵	۲/۰	۲/۹
		-	۰/۷	۲/۵	۲/۴	۳/۲
		۰/۰۲	-	۱۰/۵	۲۲/۲	۳۲/۶
محلول سولفات فریک ۰/۱ مولار	۱/۷	-	۱/۲۵	۲/۴	۲/۹	۳/۶
	۱/۰۸	۰/۰۲	-	۶۴/۳۵	۶۵/۲	۶۷/۷
		-	۱/۳	۲/۴	۲/۳	۲/۸
		۰/۰۲	-	۶۶/۳	۷۵/۹	۸۴/۰

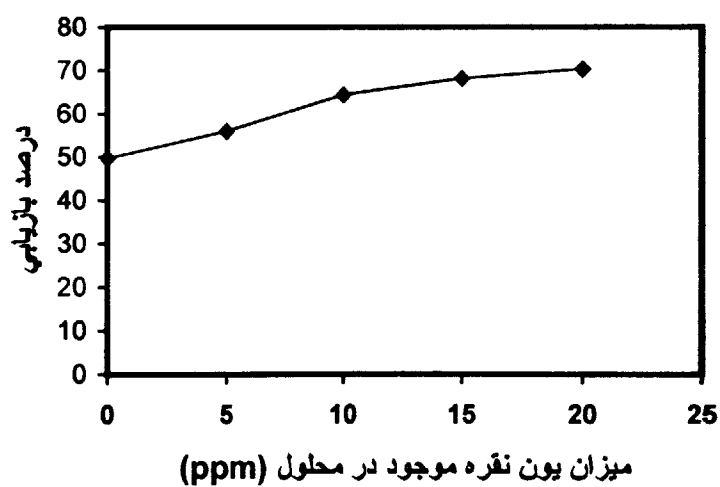
به‌منظور بررسی اثر افزایش یون نقره در میزان بازیابی مس از سرباره کوره ریورب، به

محلول حل سازی مقادیری یون نقره افزوده شد. نتایج به دست آمده در شکل (۷-۱)

نشان داده شده‌اند.

همانطور که دیده می‌شود افزودن یون نقره به محلول باعث افزایش نسبی در میزان بازیایی

مس از سرباره کوره ریورب می‌گردد.



شکل (۷-۱): تغییرات میزان بازیایی مس با افزودن یون نقره به محلول

## اثر تشویه در حل کردن کانه‌های حاوی مس

تشویه عملیاتی است که برای بهتر حل شدن ماده معدنی بر روی سنگ معدن انجام می‌گیرد. هدف از این عملیات عبارت است از:

الف- کم کردن ترکیبات غیر قابل حل ماده معدنی و تبدیل آن‌ها به صورتی که در حلال حل شوند.

ب- تبدیل ترکیبات ماده معدنی به صورتی که بتواند مستقیماً در آب حل شود.

ج- تبدیل ترکیبات عناصر دیگر به صورتی که در حلال حل نشده و یا از حلالیت آن‌ها کاسته شود.

د- جدا کردن و یا شکستن حرارتی ترکیبات موجود در سنگ معدن به طوری که ترکیبات حاوی مس آزاد شده و حلالیت آن در حلال افزایش یابد.

ه- تغییر خواص فیزیکی سنگ از نظر سختی و کاهش مصرف انرژی برای شکستن سنگ. اینک به طور مختصر به شرح هر یک می‌پردازیم.

### الف- کم کردن ترکیبات غیر قابل انحلال [۱]

از آنجائی که ترکیبات اکسیدی مس به آسانی در اکثر حلال‌ها حل می‌شوند و از طرف دیگر سولفیدهای مس به سختی در حلال حل شده و هرگز نیز به طور کامل حل نمی‌شوند، دراین سری از عملیات هدف اصلی تبدیل ترکیب مس‌دار به اکسید مس می‌باشد و برای این منظور یک تشویه معمولی می‌تواند بسیار مناسب باشد.



در تشویه عملاً تمامی املاح گوگرددار مس به صورت اکسید در آمده و قابلیت انحلال در حلال‌های مختلف را پیدا می‌کنند. فقط سیلیکات‌های مس در این شرایط به صورت غیرقابل انحلال باقی می‌مانند. درجه حرارت این تشویه باید نسبتاً بالا باشد تا سولفات‌های تشکیل شده مجدداً در اثر حرارت تجزیه شوند. درجه حرارت برای تشویه ساده حدود ۷۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

### ب- تبدیل ماده معدنی به ترکیب قابل انحلال در آب [۱]

تشویه سولفات‌کننده و تشویه کلرور کننده مهمترین عملیات برای این منظور می‌باشد.

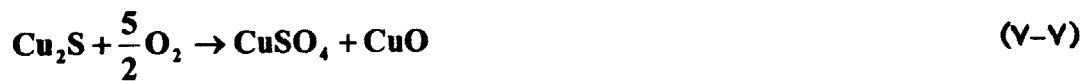
#### ۱- تشویه سولفات‌کننده

واکنش‌های انجام شده در این روش عبارتست از:



در مجاورت اکسیدهای آهن که نقش کاتالیزور را دارند مقداری از گاز گوگرد، اکسید می‌شود و بالاخره مقداری از سولفیدهای مس و آهن نیز مستقیماً در اثر اکسیداسیون تبدیل به سولفات می‌شوند.





بدین ترتیب سولفید مس غیر قابل حل به صورت سولفات و اکسید در می آید که به آسانی در اسید قابل حل می باشد. هر قدر در جریان تشویه سولفات بیشتری تشکیل شود، مصرف اسید کمتر بوده و از نظر اقتصادی بیشتر مقرون به صرفه خواهد بود. برای آنکه مقدار سولفات بیشتری تشکیل شود، باید فشار  $\text{SO}_2$  را در محیط بالا برد. اگر درجه حرارت از حدودی تجاوز کند (۷۵۰ درجه سانتی گراد) سولفات ها مجدداً تجزیه خواهند شد.



لذا کنترل درجه حرارت برای تشویه سولفات کننده بسیار مهم است. از طرف دیگر وجود سولفات آهن در محصولات تشویه مطلوب نیست و چون سولفات آهن درجه حرارت کمتری را برای تجزیه لازم دارد (حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد). لذا بهترین حالت آن خواهد بود که درجه حرارت و فشار طوری انتخاب شود که حداکثر سولفات مس تشکیل شود و سولفات های آهن تشکیل شده، مجدداً تجزیه شوند. به طور کلی با توجه به درجه حرارت تجزیه سولفات آهن معمولاً درجه حرارت تشویه سولفات کننده را حدود ۶۰۰ درجه سانتی گراد انتخاب می کنند.

## ۲- تشویه کلرور کننده

در این تشویه سنگ‌های معدنی را همراه با حدود ۸-۱۲ درصد نمک طعام در درجه حرارت حدود ۶۰۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در مجاورت هوا حرارت می‌دهند. واکنش‌های انجام شده بسیار پیچیده بوده و ماهیت آن‌ها هنوز به طور دقیق روشن نشده است.

در اثر حرارت و در مجاورت هوا، سولفیدهای فلزی اکسید شده و گاز  $\text{SO}_2$  متصاعد می‌شود و قسمتی از سولفیدها تبدیل به سولفات می‌شوند. سپس واکنش بین مواد تشکیل شده و فاز گازی انجام شده و آهن به صورت اکسید  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در آمده و گاز کلر حاصل از تجزیه نمک طعام و یا کلر فرستاده شده به محیط، با اکسیدهای مس وارد واکنش شده و تولید کلریدهای مس می‌کند که در آب یا آب حاوی نمک، محلول هستند. تجربه نشان می‌دهد که در این شرایط قسمت عمده آهن به صورت اکسید درمی‌آید. در جریان کار مقداری سولفات نیز تشکیل می‌شود. معمولاً برای آنکه سولفات‌ها به خصوص سولفات آهن مجدداً تجزیه شوند، درجه حرارت تشویه را بالا می‌گیرند (حدود ۶۰۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد). بالاخره در جریان کار تشویه می‌توان مقداری از سولفات‌ها را بازیابی و به عنوان حلال از آن‌ها استفاده کرد. این روش به خصوص در مورد سنگ‌های معدنی مس که دارای پیریت زیاد و با کالکوپیریت هستند، کاربرد دارد. اکثراً پس از تشویه سنگ معدن را در محلول‌های کلرور آهن حل می‌کنند.

تشویه سولفیدهای مس - آهن در دماها و شرایط مختلف انجام شده است [۲۲]. در این آزمایشات محصولات مختلفی نیز به دست آمده است. به هر حال نتیجه اکثر این آزمایشات، افزایش میزان بازیابی مس بوده است. در سیستم‌های  $\text{Cu-S-O}$  اکسیداسیون کالکوسیت توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳]. براساس این تحقیقات، تشکیل سولفات مس در دمای ۵۹۳ درجه سانتی‌گراد شروع و در دمای ۷۳۳ درجه سانتی‌گراد خانمه می‌یابد [۲۴]. در این سیستم‌ها به علت وجود اکسیژن و  $\text{Cu}_2\text{S}$ ،  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{SO}_2$  تولید می‌شود. مخلوطی از

$\text{SO}_2$ ،  $\text{SO}_3$  و  $\text{O}_2$  با  $\text{Cu}_2\text{O}$  واکنش داده و منجر به تشکیل  $\text{CuSO}_4$  می‌شوند. تغییرات فازی در این سیستم‌ها اینگونه صورت می‌گیرد:



در سیستم‌های  $\text{Cu-Fe-S-O}$  نظیر سیستم‌های حاوی کالکوپریت، حضور سولفیدهای مس و آهن به درک مکانیزم اکسیداسیون مخلوط آن‌ها کمک می‌کند. هندرسون [۲۵] با بررسی تشویه کالکوپریت، دریافت که در دمای  $773^\circ\text{C}$  درجه کلوین لایه‌ای از بورنیت که توسط  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CuSO}_4$  احاطه شده است، تشکیل می‌شود و در دمای  $1073^\circ\text{C}$  درجه کلوین،  $\text{CuO}$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به‌همراه  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ایجاد می‌شوند. بر اساس سایر تحقیقات حرارت دادن در حضور هوا و در دمای  $773^\circ\text{C}$  تا  $823^\circ\text{C}$  درجه کلوین، منجر به تبدیل شدن سولفیدها به سولفات‌ها می‌شود. تغییرات فازی این سیستم‌ها اینگونه است [۲۶]:

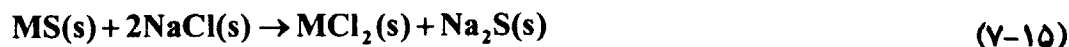
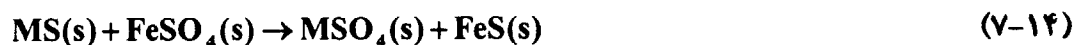


مشاهده شده است که فرایند سولفات‌ها کردن انتخابی را می‌توان با انجام تشویه در حضور برخی مواد نظیر  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، پودر  $\text{Fe}$ ،  $\text{Na}_2\text{S}$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{FeSO}_4$ ،  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تسریع کرد. این مواد با ایجاد محیط سولفات‌کننده مناسب، میزان سولفات مس به دست آمده را افزایش می‌دهند [۹].

تحقیقات نشان داده است که استفاده از  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  برای تشویه مواد سولفیدی با ذرات بسیار ریز، منجر به افزایش انحلال فلزات غیر آهنی نظیر مس، نیکل، کبالت و روی می‌شود. براساس تحقیقات انجام شده نیز مشخص شده است که با تشویه سرباره سولفیدی کوره ریورب در حضور  $\text{FeSO}_4$  و در دمای  $550^\circ\text{C}$  تا  $650^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، میزان بازیابی مس تا بیش از ۹۰ درصد افزایش می‌دهد [۹].



با توجه به این موارد، در این پژوهش از تشویه در حضور  $\text{NaCl}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{FeSO}_4$  استفاده شد. واکنش‌های انجام شده را می‌توان اینگونه بیان کرد:



دمای انجام تشویه ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد غلظت محلول ۰/۵۱ مول بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ و زمان انحلال دو ساعت در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۷-۲) می‌توان دریافت که انجام عملیات تشویه، باعث افزایش قابل توجهی در میزان بازیابی مس نسبت به حالت تشویه نشده حتی در غلظت پایین به کار رفته، شده است.

جدول (۷-۲): میزان بازیابی مس پس از تشويع در حضور مواد مختلف

ماده تشویه‌کننده	بدون تشویه	$\text{FeSO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
درصد بازیابی	در حد صفر	۹/۴۹	۱۴/۴۹	۲۰/۴۷

## اثر کار مکانیکی در حل کردن کانه‌های حاوی مس [۱۲]

فعال سازی مکانیکی یکی از روش‌های تسریع فرایندهای حل سازی است. دلایلی که منجر به ایجاد تاثیرات مثبت این روش می‌شوند، عبارتند از:

۱- افزایش سطح تماس

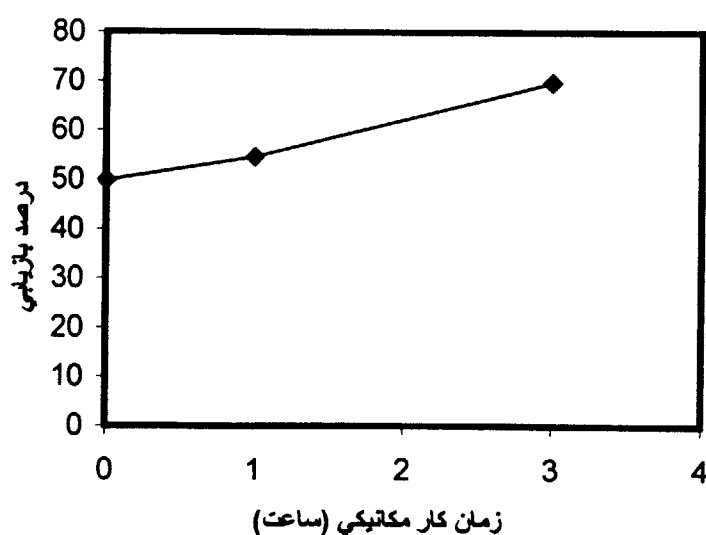
۲- افزایش واکنش پذیری سطح

۳- اصلاح ریز ساختار در نتیجه تغییر شکل‌های ایجاد شده

در تحقیقات انجام شده اصول این فرایند بررسی شده است. به این منظور کانه سولفیدی در آسیای گلوله‌ای ریخته می‌شود و برای مدت زمان معین در آسیا به چرخش درمی‌آید. براساس بررسی‌ها، در حین انجام کار مکانیکی، به علت افزایش سطح کانه و ایجاد نقایص فراوان در آن، علاوه بر تسریع اکسیداسیون کانه، میزان نفوذ محلول و سطح تماس با محلول، پس از کار مکانیکی و در حین انحلال نیز افزایش می‌یابد.

در تحقیقی که در مورد انحلال کالکوپریت در محلول حاوی کلرید فریک انجام شده است، مائوریس و هاوک دریافتند که پس از کار مکانیکی، میزان انحلال مس در سه ساعت به ۹۵ درصد می‌رسد، درحالی‌که میزان انحلال مس در همان شرایط و بدون انجام کار مکانیکی در ۵ ساعت، ۷۵ درصد بوده است. لذا می‌توان به تاثیر بسیار مثبت انجام کار مکانیکی در بازیابی مس پی برد.

در این پژوهش برای بررسی تاثیر کار مکانیکی در بازیابی مس از سرباره کوره ریورب، مقداری از سرباره در آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای ریخته شد و به مدت معین کار مکانیکی بر روی آن انجام شد. پس از مدت معین سرباره در محلول اسید سولفوریک با غلظت  $4/08$  مول بر لیتر حل شد و نتایج مندرج در شکل (۷-۲) به دست آمد.



شکل (۷-۲): تغییرات میزان بازیابی مس با افزایش زمان کار مکانیکی

همانطور که در شکل (۷-۲) دیده می‌شود، با افزایش زمان کار مکانیکی، میزان بازیابی افزایش یافته است. لذا می‌توان از کار مکانیکی برای افزایش راندمان بازیابی استفاده کرد.

# فصل هشتم

## مراجع و منابع

(۱) حکمت رضوی زاده، رامز وقار، متالورژی مس، انتشارات دانشگاه علم و صنعت

ایران، ۱۳۶۸.

2) A.K.Biswas , W.G.Davenport , Extractive Metallurgy of Copper , Pergamon Press , 1994 .

(۳) جلیل وحدتی خاکی، محمد شیخ شاب بافقی، بهروز رحمتی، بازیابی مس از سرباره

کوره شعله‌ای مجتمع مس سرچشمه، پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی

متالورژی و مواد دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۷۵ .

4) O.Herreros , R.Quiroz , E.Manzano , E.Bou , J.Vinals , Copper Extraction from Reverberatory and Flash Furnace slags by Chlorine Leaching , Hydrometallurgy , No. 49 , pp. 87-101 , 1998 .

5) C.B.Gill , Nonferrous Extractive Metallurgy , John Wiley & Sons , 1980 .

6) E.Jackson , Hydrometallurgical Extraction and Reclamation , John Wiley & Sons , 1986 .

(۷) مهندس علیرضا میرصادقی، مهندس حسن شریف، بررسی وضعیت فلز مس، دانشگاه

امام حسین، ۱۳۷۵.

8) F.Carranza , N.Iglesias , R.Romero , I.Palencia , Kinetics Improvement of High- Grade Sulphides Bioleaching by Effects separation , FEMS Microbiol. Rev. pp. 129-138 , 1993 .

9) S.Prasad , B.D.Pandey , Alternative Processes for treatment of Chalcopyrite - A Review , Minerals Engineering , Vol. 11 , No. 8 , pp. 763-781 , 1998 .

(۱۰) محمد شیخ شاب بافقی، محمد صلاحی، حل کردن کنسانتره کالکوپیریت مس

سرچشمه توسط کلرید فریک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

11) S.Anand , P.Kanta Rao , P.K.Jena , Recovery of Metal Values from Copper Converter and Smelter Slags by Ferric Chloride Leaching , Hydrometallurgy , No.5 , pp. 355-365 , 1980 .

- 12) D.Maurice J.A.Hawk , Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite , Hydrometallurgy , No. 49 , pp. 103-123 , 1998 .
- 13) P.C.Banerjee , B.K.Chakrabarti , Saswati Bhattacharyya , A.Das , Silver – Catalysed Hydrometallurgical Extraction of Copper from Sulfide Ores from Indian Mines , Hydrometallurgy , No. 25 ,pp. 349-355 , 1990 .
- 14) K.O.Lindblad , R.E.Dufresne , Acid Leach of Copper Reverberatory Slag : A New Approach , JOM , Vol. 26 , 1974 , pp. 29-31.
- 15) P.Spira , N.J.Themelis , The Solubility of Copper in slags , J.Met. Vol.21 , No. 4 , pp. 1986.
- 16) F.Habashi , A text Book of Hydrometallurgy, 1993.

(۱۷) خطیب الاسلام صدرنژاد، فرایندهای سیتیکی در مهندسی مواد و متالورژی، انتشارات امیرکبیر، ۱۳۷۲.

- 18) R.O.McElroy , D.W.Duncan , Copper Extraction by Rapid Bacteriological Process , U.S.Pat. 3,856,913 , 24 Dec. 1974.
- 19) J.D.Miller , P.J.McDonough , H.Q.Portillo, Electrochemistry in Silver Catalysed ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite. In Precess and Fundamental Consideration of selected Hydrometallurgical Systems. Soc. Min. Eng. AIME , New York , pp. 327-338 , 1981.
- 20) F.Pawlek , Hydrometallurgical Recovery of Copper from Chalcopyrite or Bornite Concentrates. , Aust. Pat. 316,616 , 27 Dec. 1974 .
- 21) G.J.Snell , Sulfate leaching of copper ores Using Silver Catalyst . U,S. Pat. 3,886,256 , 27 May 1975 .
- 22) I.Kushima , Y.Moriomto , J.Moriyama , Oxidation of Chalcopyrite by roastig . Suiyakawai-Shi. 11 , pp. 522-525 , 1950 .
- 23) B.H.Hoon , T.R.Cho , Roasting mechanism of synthetic Chalcocite. , Kumsok Hakhoe Chi. Pp. 126-132 , 1975.
- 24) V.V.V.N.S.Ramarkrishna , P.K.Abraham , Kinetics of Oxidation of Copper Sulphide. , Metall. Trans. , pp. 2463-2470 , 1971.
- 25) T.A.Henderson , Oxidation of Powder Compacts of Copper- Iron Sulphides. Bull. Inst. Mining Met. , pp. 497-520 , 1958.
- 26) F.Opera , mechanism of the Oxidation of iron and copper sulphides . , Min. Metall. Quart. , pp. 193-212 , 1963.

27) D.D.Akerkar , M.G.Bodas , B.D.Pandey , R.K.Jana , Extaction of Base Metals from Complex Sulphide Ores : A Review of Roast , Leach , Solvent Extraction and Electrowining Process , Proceeding of the Symposium on advances in Electrometallurgy , Karaikudi , 1983.

28) J.Vinals , C.Nunez , O.Herrerros , Kinetics of the Aqueous Chlorination of Gold in Suspended Particles , Hydrometallurgy , Vol.38 , pp. 125-147 , 1995 .

۲۹) حکمت رضوی زاده ، سیامک مهربانی، علل اتلاف مس در سرباره کوره‌های شعله‌ای،

پایان نامه کارشناسی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۶۸ .

### **Abstract:**

In this work the recovery of copper from reverberatory slag by leaching with sulfuric acid has been studied. The objective of the study was removing copper from slag phase and introducing it into the aqueous phase. For this purpose, sulfuric acid as a low price leachant has been used. This acid can not completely extract copper from slag because of low porosity of slag and presence of copper sulfides that are insoluble in sulfuric acid, in slag. Thus in the first stage, the slag was crushed and then sieved in +60, +80, +100, +120 and -120 meshes. In this stage, the effect of various parameters including particle size, leaching time and acid concentration on copper recovery have been studied and the results showed that the highest recovery of copper is achieved with smallest particles, though, the copper content of different particle sizes was approximately the same.

Then, in the second stage, all of the slag was crushed to -120 mesh and the effect of various parameters including leaching time and temperature, stirring rate and concentration of acid have been studied. In this stage, it had been specified that about 60% copper could be extracted from reverberatory slag under optimum conditions, which is as follow: acid concentration 4.08 mole per litre, temperature 80°C, slag particle size -120 mesh, stirring rate 200 rpm and leaching time 105 minutes.

In the last stage, to increase the recovery efficiency, some other parameters like roasting with ferric sulphate, sodium chloride and sodium carbonate, adding  $\text{Ag}^+$  ion to leachant solution as a catalyst and using of mechanical activation, have been studied.





*Iran University of Science and Technology (I.U.S.T)*  
*Department of Metallurgy and Materials Engineering*

*Title:*

***Hydrometallurgical Recovery of Copper from  
Reverberatory Slag***

*By:*

***Hossein Aghajani***

***A thesis submitted in partial fulfillment of requirement for degree of  
Master of Science in Extractive Metallurgy Engineering***

*Supervised by:*

***Dr. Jalil Vahdati Khaki***

***Dr. Massoud Goodarzi***

*November 2002*

۴۱۷۱۸