



تأثیر غلظت اسید سولفوریک در حذف مس از لجن مس آندی

محمود عبدالله^۱، احمد خدادادی^۲، محسن هاشم زاده^۳

- ۱- عضو هیات علمی گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۲- عضو هیات علمی گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
- ۳- دانشجوی فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس

Email: minmabd@modares.ac.ir

چکیده

به هنگام تصفیه الکترولیتی در فرآیند تولید مس، مس آندی حل شده و بر روی کاتد رسوب می کند. بعضی ناخالصی های همراه مس که نامحلول هستند در ته سلول الکترولیز ته نشین می شوند که به این رسوب ها، لجن آندی می گویند. این لجن شامل طلا، نقره، سلنیم، تلوریم و سایر فلزات گرانبهای دیگر موجود در مس آندی می باشد. بقیه لجن را فلزاتی نظیر مس، سرب، نیکل و غیره تشکیل می دهند. روشهای هیدرومتوالورژی و پیرومتوالورژی متعددی برای بازیابی این عناصر گرانبهای موجود می باشد که در اکثر این روشها ابتدا مس موجود در لجن را جدا کرده و آنرا به مرحله الکترولیز بر می گردانند و سپس عناصر با ارزش آنرا بازیابی می کنند. یکی از بهترین روشهای حذف مس از لجن، استفاده از لیچینگ اسید سولفوریک می باشد. غلظت اسید سولفوریک یکی از پارامترهای بسیار مهم و تاثیر گذار در حذف مس می باشد. ابتدا لجن آندی مجتمع مس سرچشمه کرمان آنالیز و مقدار مس موجود در لجن و دیگر عناصر با ارزش بدست آمد و سپس در غلظتهای مختلف اسید سولفوریک لیچ شد و با توجه به شرایط آزمایش: دما ، زمان بهترین غلظت اسید سولفوریک برای حذف حداکثر مس بدست آمد. در نهایت با توجه به آزمایشهای اولیه مشخص شد که در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و زمان نیم ساعت می توان بوسیله اسید سولفوریک با غلظت ۵ مول حدود ۹۲ درصد مس را حذف نمود.

کلمات کلیدی: لجن مس آندی، هیدرومتوالورژی، پیرومتوالورژی، لیچینگ، تصفیه الکترولیتی، الکترولیز



۱- مقدمه

تصفیه الکتریکی مس عبارتست از الکتروولیز مس در داخل یک سولول الکتروولیز که آند آن مس با خلوص ۹۹/۶ درصد) و کاتد آن مس خالص (۹۹ درصد) است. به هنگام تصفیه الکتروولیتی، مس آندی حل شده و سپس روی کاتد رسوب می‌کند. بعضی ناخالصی‌های همراه مس که نامحلول هستند در ته سولول الکتروولیز تهنشین می‌شوند که به این رسوب‌ها لجن مس آندی می‌گویند. این لجن شامل طلا، نقره، سلینیم، تلوریم و سایر فلزات گرانبهای دیگر موجود در مس آندی می‌باشد. بقیه لجن را فلزاتی نظیر مس، سرب، نیکل، باریت و غیره تشکیل می‌دهند. وزن لجن در حدود ۰/۱ تا ۲ درصد وزن آند بکار رفته در حوضچه می‌باشد. دانسیته آن ۴/۵ تا ۵/۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب و مقدار مس موجود در آن معمولاً در حدود ۵ تا ۶۰ درصد است [۱].

روش‌های موجود برای عمل آوری لجن مس آندی شامل روش‌های هیدرومالتالورژی و پیرومالتالورژی می‌باشد. روش‌های پیرومالتالورژی نسبت به روش‌های هیدرومالتالورژی سبقه بیشتری دارند ولی به خاطر معایبی که دارند تقریباً این روشها کنار گذاشته شده اند و در حال حاضر از روش‌های هیدرومالتالورژی که شامل لیچینگ یا لیچینگ انتخابی لجن آندی می‌باشند استفاده می‌شود [۲].

در اکثر فرآیندهای هیدرومالتالورژی به منظور بازیابی عناصر با ارزش نظیر طلا، نقره، سلینیم و تلوریم، ابتدا مس با استفاده از لیچ اسید سولفوریک تحت فشار اکسیژن (به عنوان اکسیدکننده) از لجن جدا می‌شود. برای مثال موریسون (Morrison) در سال ۱۹۷۷ [۳] برای بازیابی مس، لجن مس آندی را تحت لیچینگ با اسید سولفوریک رقیق با فشار جزیی اکسیژن تا حدود ۵۰psi و دمای جزیی بین ۱۶۰-۱۶۰ درجه سانتیگراد قرار داد. یانوپولس (Yannopoulos) در سال ۱۹۷۸ [۴] برای استخراج مس، لجن مس آندی را با یک محلول رقیق اسید سولفوریک در دمای حدود ۴۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد و فشار جزیی اکسیژن، ۵-۵۰ psi، مورد عمل آوری قرار داد که در این شرایط حدود ۹۸ درصد مس استخراج شد. سابرمانیان (Sabremanian) در سال ۱۹۸۰ [۵] نیز برای عمل آوری لجن مس آندی ابتدا مس را با استفاده از لیچ اسید سولفوریک تحت فشار کم اکسیژن جدا نمود. وی ۹۳ درصد مس را در شرایط: دما بین ۱۶۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد، غلظت اسید بین ۱۰-۲۰۰ گرم در لیتر، زمان بین ۱-۵ ساعت تحت فشار بخار بازیابی کرد. در سال ۲۰۰۰ تحقیقی برای بازیابی طلا و نقره از لجن مس آندی به انجام رسید [۶]. در این تحقیق نیز در ابتدا ۹۹ درصد مس توسط لیچ اسید سولفوریک در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد و فشار ۶ اتمسفر N₂ به مدت یک ساعت استخراج شد. در سال ۲۰۰۳ تحقیق دیگری برای استخراج فلزات با ارزش از لجن مس آندی در دانشگاه الکساندرایای مصر به انجام رسید [۷]. در این تحقیق نیز ابتدا ۹۷ درصد مس با استفاده از لیچینگ اسید سولفوریک در شرایط: دمای ۸۵ درجه سانتیگراد، زمان ۱ ساعت، غلظت اسید ۰/۵ مولار و فشار ۱ بار بازیابی شد.



برخی از محققین نیز مس را با استفاده از لیچ اسید سولفوریک بدون استفاده از اکسیدکننده جدا نمودند مانند: هیمالا (Heimala) در سال ۱۹۷۷ [۸] که از طریق سولفاته کردن لجن مس آندی در اسید سولفوریک غلیظ در دمای ۱۶۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد و سپس شستشوی پسماند حاوی مس در آب گرم، مس را بازیابی نمودند و یاناگیدا (Yanagida) [۹] که در سال ۱۹۷۶ مس را از طریق لیچ اسید سولفوریک بدون استفاده از هوا بازیابی کرد. در این روش ۹۷/۵ درصد مس بوسیله ۲۰۰ گرم در لیتر اسید سولفوریک به مدت ۱۵ ساعت بازیابی شد.

لجن مس آندی سرچشمہ کرمان حاوی مقدار قابل توجهی، حدود ۱۰-۲۰ درصد، مس می باشد [۱۰] که باعث شده تحقیقاتی به منظور بازیابی مس آن انجام شود. در این تحقیق نیز تأثیر غلظت اسید سولفوریک در حذف مس از لجن مس آندی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روشها و مواد

در این تحقیق برای انجام آزمایش‌های لیچینگ از اسید سولفوریک به عنوان عامل لیچ کننده استفاده شد. آزمایشها در یک ب Shr ۱۰۰۰ میلی لیتری و بر روی یک دستگاه حمام آب گرم (Water Bath) که برای گرم کردن محلول و ثابت نگه داشتن دما استفاده می شود، انجام شد همچنین برای همزدن محلول از یک همزن مکانیکی استفاده شد.

برای انجام آزمایش‌های لیچینگ ابتدا دمای حمام آب گرم در ۸۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد سپس ۵۰۰ میلی لیتر محلول با مولاریتۀ معین اسید سولفوریک روی دستگاه گذاشته تا به دمای مورد نظر برسد. هنگامی که محلول به دمای آزمایش رسید، ۱۰ گرم لجن مس آندی داخل محلول ریخته و زمان اندازه گیری شد. برای همزدن محلول نیز در طول آزمایش از همزن مکانیکی با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد.

به منظور بررسی نتایج آزمایش، پسماند لیچ برای آنالیز آماده سازی شد. برای اندازه گیری مقدار مس موجود در پسماند توسط دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy AAS) از پسماند حاصل از لیچ وزن شد و در ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ به مدت ۱ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد حل شد. به غیر از طلا و باریت بقیه ترکیبات موجود در لجن در اسید حل شد. سپس محلول به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد و در این حالت محلول بدست آمده از نمونه پسماند برای آنالیز آماده سازی شد.

در این تحقیق آزمایشها برای دو نمونه مختلف انجام شد :

۲- مرحله اول : نمونه لجن مس آندی باریت زدایی شده

در مرحله اول از نمونه باریت زدایی شده استفاده شد. برای باریت زدایی لجن مس آندی که تقریباً نیمی از آن را باریت تشکیل می دهد، از دستگاه استوب سیکلون (Stubcyclone) استفاده شد که مواد با ارزش لجن در



بخش دانه ریز و قسمت اعظم باریت آن در بخش دانه درشت متتمرکز شدند. روش کار بدین صورت بود که ابتدا مقداری لجن مس آندی همراه با آب و کمی سیلیکات سدیم بهم زده شد. سپس مواد داخل مخزن استوب سیکلون ریخته شد و سرریز آن جمع آوری و ته ریز درون مخزن باقی ماند. در طی این عمل نیز مرتبا آب بوسیله شیلنگ به مخزن هدایت شد تا مخزن خالی نماند. در نهایت بیش از $55/5$ درصد باریت نمونه لجن جدا شد. دستگاه استفاده شده ساخت کارخانه موزلی (mozely) و از پلاستیک فشرده می باشد.

ابتدا برای آنالیز خوارک (سرریز استوب سیکلون)، ۱. گرم از نمونه خوارک در 20 میلی لیتر اسید نیتریک در دمای 90 درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت حل شد. سپس محلول به حجم 100 میلی لیتر رسانده شد. مقادیر نقره و مس موجود در خوارک بوسیله دستگاه جذب انمی و مقادیر تلوریم و سلنیم بوسیله دستگاه نتایج آنالیز خوارک مصرفی در مرحله اول آزمایشها در جدول (۴) آمده است.

جدول ۴- آنالیز شیمیایی نمونه باریت زدایی شده لجن

عنصر مورد نظر	عيار (%)
تلوریم	۱/۰۰
سلنیم	۱۵/۳۴
نقره	۸
مس	۱۳

شرایط آزمایش ها، نتایج آنالیز آنها و میزان بازیابی مس در جدول (۵) آورده شده است.

جدول ۵- شرایط و نتایج آنالیز آزمایشها مرحله اول

باریابی(درصد)	عيار مس در پسماند(درصد)	عيار مس در غلاظت اسید (مول)	زمان(دقیقه)	عيار مس در خوارک (درصد)	دما(درجه سانتیگراد)	
۴۹/۲۳	۸	۱	۹۰	۱۳	۸۵	۱
۶۲/۷۵	۵	۲	۹۰	۱۳	۸۵	۲
۸۷	۱/۹	۴	۹۰	۱۳	۸۵	۳
۹۸	.۳	۸	۹۰	۱۳	۸۵	۴



با توجه به جدول (۵) میزان بازیابی مس در غلظتهای ۱ و ۲ مول بسیار پایین است ولی با افزایش غلظت اسید میزان بازیابی مس افزایش می یابد به طوریکه در غلظت ۸ مول اسید سولفوریک بازیابی مس به ۹۸ درصد می رسد.

۲-۲- مرحله دوم : نمونه لجن مس آندی بدون عمل باریت زدایی

در این مرحله چند آزمایش با نمونه باریت زدایی نشده انجام شده آنالیز این نمونه در جدول (۶) آورده شده است. آزمایش های لیچینگ در این مرحله هم مانند مرحله قبل انجام شد و شرایط آزمایش مانند مرحله اول بود با این تفاوت که در این مرحله، نمونه باریت زدایی نشده و غلظتهای اسید با مرحله قبل متفاوت بود. شرایط آزمایشها و نتایج آنها در جدول (۷) آورده شده است.

جدول ۶- آنالیز شیمیایی نمونه باریت زدایی نشده لجن

عنصر	عيار(درصد)
تلوریم	۰/۴۳۵
سلنیم	۸/۸۵
طلاء	۰/۱۱۷
مس	۲۱/۶۸
نقره	۴/۴۶
باریت	۴۰/۰۲

جدول ۷- شرایط و نتایج آنالیز آزمایشها مرحله دوم

دما(درجه سانتیگراد)	خوارک(درصد)	عيار مس در زمان(دقیقه)	غلظت اسید(مول)	عيار مس در بسماند(درصد)	بازیابی(درصد)
۸۵	۲۱/۶	۹۰	۳	۵/۳	۸۲/۷
۸۵	۲۱/۶	۹۰	۴	۴/۹	۸۴/۰۶
۸۵	۲۱/۶	۹۰	۵	۲/۶	۹۱/۲۷

در این مرحله هم مانند مرحله اول با افزایش میزان غلظت اسید سولفوریک میزان بازیابی مس افزایش می یابد و همان طور که مشاهده می شود در مقایسه با مرحله اول وجود باریت تاثیر چندانی بر بازیابی مس نگذاشته است.



با توجه به اینکه سینتیک انحلال مس بسیار سریع می باشد [۱۱]. بنابراین برای بهینه سازی شرایط آزمایش، آزمایش های مرحله دوم در زمان ۳۰ دقیقه بر روی نمونه باریت زدایی نشده انجام شد. نتایج جدول (۸) نشان می دهد که به علت اینکه سینتیک انحلال مس سریع است، می توان از زمانهای پایین تر هم برای انحلال مس استفاده کرد.

جدول ۸- شرایط و نتایج آنالیز آزمایشها مرحله دوم در زمان ۳۰ دقیقه

دما(درجه سانتیگراد)	خوارک(درصد)	عیار مس در زمان(دقیقه)	غلظت اسید(مول)	عیار مس در پسماند(درصد)	بازیابی(درصد)
۸۵	۲۱/۶	۳۰	۳	۶/۲	۸۴/۵
۸۵	۲۱/۶	۳۰	۴	۵	۸۳/۲۱
۸۵	۲۱/۶	۳۰	۵	۲/۲	۹۲/۷۴

۳- نتیجه گیری

پارامترهایی که روی فرآیند مس زدایی تاثیر دارند عبارتند از دما، زمان و غلظت اسید سولفوریک. با توجه به اینکه سینتیک انحلال مس سریع است بنابراین زمان بیش از ۹۰ دقیقه تاثیر چندانی روی افزایش مس زدایی نخواهد گذاشت. همچنین تحقیقات محققین قبلی نشان داده که عملیات مس زدایی در دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتیگراد به خوبی انجام می شود. در این تحقیق تاثیر غلظت اسید سولفوریک بر مس زدایی بررسی شد و جواب آنالیز ها نشان داد که با افزایش غلظت اسید میزان مس زدایی افزایش می یابد. همچنین وجود آدمد و جواب باریت تاثیر چندانی بر بازیابی مس ندارد. لذا شرایط موثر در حذف مس به شرح زیر بدست آمد

غلظت اسید : ۵ مول
دما : ۸۵ درجه سانتیگراد
زمان : ۳۰ دقیقه

۴- منابع

- [۱] رشنوئی، کامران، (۱۳۷۶)، «استخراج بهینه طلا و نقره از لجن الکترولیز»، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشکده مواد دانشگاه تهران..
- [۲] شفائي، سيد ضياء الدين عبدالهی، محمود، (۱۳۷۸)، «هيدرومتوالورژی» جلد اول، دانشگاه شاهروд، ترجمه.
- [۳] Morrison B. H. (sep. ۱۳, ۱۹۷۷); “Slimes treatment process”, US. Patent ۴,۰۴۷۹۳۹.
- [۴] Yannopoulos J. C. et al. (June ۱۳, ۱۹۷۸); “Treatment of copper refinery slimes”, Newmont



exploration Ltd. US. Patent ۴۰۹۴۶۶۸.

[۵] Subramanian K. N. (oct. ۲۱, ۱۹۸۰); “Process for the recovery of metal values from anode slimes” US. Patent ۴۲۲۹۲۷۰.

[۶] Omer Yavus and Recep Ziyadanogullari (۲۰۰۰); “Recovery of gold and silver from copper anode slime”, Separation Science and Technology , ۳۵(۱), pp.۱۳۳-۱۴۱

[۷] A.M. Amer , (۲۰۰۳) ; “ Processing of copper anode slimes for extraction of valuable metals ” , Waste Management ۲۳ , PP. ۷۶۳-۷۷۸.

[۸] Heimala, S. O. et al. (۱۹۷۷); “Hydrometallurgical process for the recovery of valuable components from the anode slime produced in the electrolytic refining of copper”, US. Patent ۴۰۰۲۵۴۴.

[۹] Yanagida et al. (Mar. ۱۶, ۱۹۷۶); “Treatment of anode slime from copper electrolysis” US. Patent ۳۹۴۴۴۱۴.

[۱۰] کفیری، غلامرضا، (۱۳۷۹)، «بازیابی طلا از لجن مس آندی سرچشمہ به روش هیدرومالتورژی»، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس.

[۱۱] Abdollahy M. (۱۹۹۴); “The treatment of Sar – Cheshmeh copper anode slimes”. Leeds Univ. Ph.D. Thesis.