

The effect of copper smelting technology on the dissolution of anodes at the Sarcheshmeh copper electrorefining plant

* Mohammad Mokmeli¹, Masoumeh Torabi Parizi²

1- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Collage of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Head of Hydrometallurgy Department at R&D center of Sarcheshmeh Copper Complex, Sarcheshmeh, Kerman, Iran.

Citation: Mokmeli M, Torabi Parizi M. The effect of copper smelting technology on the dissolution of anodes at the Sarcheshmeh copper electrorefining plant. Metallurgical Engineering 2020; 23(2): 90-101 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.122809.1283>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.122809.1283>

ABSTRACT

A recent smelting technology change at Sarcheshmeh Copper Complex, from the reverberatory furnace to the Outotec flash smelting furnace has affected the chemical analysis of the produced copper anodes. This is most likely due to change in the analysis of the smelting dust. The flash smelter flue dust, which is high in concentration of minor elements, selenium and tellurium, is captured in the electrostatic filters and is recycled back into the flash furnace. The analysis result of 285 anodes in this study showed the rise in concentration of selenium, tellurium, arsenic, antimony, bismuth, lead and iron by 37%, 216%, 18%, 62%, 104%, 185% and 45%, respectively. The likelihood of anodic dissolution is decreased by increasing the impurity content of the anode. Flash smelting flue dust bleed and its hydrometallurgical treatment was suggested as a solution to overcome the decline in anodic dissolution at the refinery plant of Sarcheshmeh. Laboratory scale atmospheric leaching of the flue dust resulted in higher than 90% copper leaching recovery. This is also helping the existing heap leach/SX/EW facility to reach its nominal capacity using the PLS produced from the leaching of the flash smelter flue dust.

Keywords: Sarcheshmeh, Flue dust, Anodic dissolution, Flash smelting, Electrorefining, leaching.

Received: 9 March 2020

Accepted: 8 June 2020

■ ■

* *Corresponding Author:*

Mohammad Mokmeli, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 61114617

E-mail: mokmeli @ut.ac.ir

تاثیر تغییر تکنولوژی ذوب بر انحلال آندهای مسی در واحد تصفیه الکتریکی مجتمع مس سرچشمه و راه حل پیشنهادی

*محمد مکملی^۱، معصومه ترابی پاریزی^۲

۱- استادیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
 ۲- مدیر هیدرومتالورژی واحد تحقیقات مجتمع مس سرچشمه، کرمان، ایران.

چکیده

تغییر تکنولوژی ذوب از کوره‌های ریورب به کوره‌های فلش در مجتمع مس سرچشمه تغییر آنالیز آندهای تولیدی را به همراه داشته است. این تغییر عمدتاً ناشی از تغییر شرایط عملیاتی در روش تولید مس به روش فلش می‌باشد. غبار کوره فلش که غلظت آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، سلنیوم و تلوریم در آن بالاست، در فرایند تولید مس پس از خروج از کوره فلش در فیلترهای الکترواستاتیک جمع آوری و مجدداً به همراه کنسنتره ورودی به کوره فلش برگشت داده می‌شود. مطابق مشاهدات صورت گرفته در واحد پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه، تغییر تکنولوژی ذوب، افزایش تعداد آندهای پسیو شده در پالایشگاه را به همراه داشته است. مطالعات انجام شده در این تحقیق روی ۲۸۵ آند تولیدی افزایش ۲۷ درصدی سلنیوم، ۲۱۶ درصدی تلوریم، ۱۸ درصدی آرسنیک، ۶۲ درصدی آنتیموان، ۱۰۴ درصدی بیسموت، ۱۸۵ درصدی سرب و ۴۵ درصدی آهن را پس از تغییر تکنولوژی ذوب نشان می‌دهد. افزایش ناخالصی‌ها در آند، امکان پسیو شدن آندها را افزایش می‌دهد. در این تحقیق خارج کردن ۲۰ درصد وزنی از غبار کوره فلش و فراوری آن به کمک روش هیدرومتالورژی به عنوان راه حل غلبه بر مشکل پسیو شدن آندی در پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه پیشنهاد شده است. آزمایش‌های اولیه نشانگر امکان بازیابی ۹۰ درصدی مس موجود در غبار به روش لیچینگ اتمسفری با اسید سولفوریک است. اجرای این پیشنهاد، افزایش ظرفیت تولید واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه که در حال حاضر به واسطه کمبود خاکهای اکسیدی، با نصف ظرفیت اسمی فعالیت می‌کند را به همراه خواهد داشت.

واژه‌های کلیدی: مجتمع مس سرچشمه، غبار کوره فلش، پسیو شدن آندی.

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۹ | پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۹

۱. مقدمه

تغییر که در قالب برنامه بلند مدت افزایش ظرفیت مجتمع مس سرچشمه صورت پذیرفته است، علاوه بر افزایش ظرفیت تولید، بازیابی موثر گاز SO_2 را هم انجام می‌دهد. غلظت گاز SO_2 خروجی از کوره‌های فلش بین ۲۵ تا ۶۰٪ متغیر است. این مقدار در کوره‌های فلش مجتمع مس سرچشمه ۲۷٪ است. این در حالیست که غلظت گاز دی اکسید گوگرد از کوره‌های ریورب حدود ۱٪ و در نتیجه بسیار رقیق جهت بازیابی و تولید اسید سولفوریک می‌باشد [۱].

تغییر تکنولوژی ذوب در مجتمع مس سرچشمه تغییر آنالیز آندهای مسی و محلول الکترولیت پالایشگاه را به همراه داشته است. این تغییر ناشی از شرایط عملیاتی متفاوت در کوره‌های فلش همچون اتمسفر اکسیدی، دمای عملیاتی بالاتر و توربولانس بیشتر در این نوع کوره‌ها نسبت به کوره ریورب است. در این شرایط معمولاً سینتیک واکنش‌ها

مجتمع مس سرچشمه واقع در استان کرمان بزرگترین تولید کننده مس کشور با ظرفیت سالانه حدود صد و پنجاه هزار تن مس کاتدی گرید ۱ است. مس کاتدی این مجتمع به هر دو روش پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی تولید می‌شود. مجتمع مس سرچشمه اخیراً اقدام به تعویض کوره‌های ریورب با کوره‌های فلش ساخت شرکت اتوتک کرده است. مشکلات زیست محیطی کوره‌های ریورب و مصرف انرژی بالای آنها از دلایل اصلی تغییر تکنولوژی ذوب از کوره‌های ریورب به کوره‌های فلش است که در اوایل دهه ۸۰ میلادی وارد بازار شده اند. مجتمع مس سرچشمه به عنوان یکی از آخرین استفاده کنندگان از کوره‌های ریورب، استفاده از کوره‌های فلش را در سپتامبر سال ۲۰۱۷ میلادی آغاز کرده است. این

* نویسنده مسئول:
 دکتر محمد مکملی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.
 تلفن: ۶۱۱۱۴۶۱۷ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: mokmeli@ut.ac.ir

جدول ۱. توزیع عناصر بین مات، سرباره و گاز خروجی برای کوره ریورب و کوره فلش اتوتک [۲و۱]

عناصر موجود در مات	کوره ریورب (%)	کوره فلش اتوتک (%)	تغییر ناشی از تغییر تکنولوژی
Au	۹۹	۹۵	↓
Ag	۹۹	۹۰-۹۵	↓
Sb	۳۰	۶۰-۷۰	↑
As	۳۵	۱۵-۴۰	نامشخص
Bi	۱۰	۳۰-۷۵	↑
Se	۴۰	۸۵	↑
Te	۴۰	۶۰-۸۰	↑
Zn	۴۰	۳۰-۵۰	نامشخص
Ni	۹۸	۷۰-۸۰	↓
Pb	۳۰	۴۵-۸۰	↑
Co	۹۵	۴۵-۵۵	↓

سرب را تولید می‌کند. سولفات سرب در سطح آند و مجاورت آن رسوب کرده و می‌تواند جلوی انحلال بیشتر آند را بگیرد. نیکل در غلظت‌های بالای ۲۰۰۰ ppm، فاز نامحلول اکسیدی نیکل و همچنین در حضور آنتیموان یا قلع فاز اکسیدی کاپفرگلیمر^۱ را تشکیل می‌دهد و وارد لجن سطح آند می‌شود. مقاومت به خوردگی بالای ترکیبات اکسیدی نیکل در طی فرایند الکترولیز مس، پسیو شدن آندی را به همراه دارد [۳]. طلا و نقره موجود در آند بواسطه پتانسیل اکسیداسیون احیای بالاتر از مس و همچنین عناصر سلینیوم و تلوریم و ترکیبات آنها معمولاً در آند حل نمی‌شوند و وارد لجن سطح آند می‌گردند. نقره البته ممکن است در مقادیر بسیار کم حل شده و در سطح کاتد به صورت الکتروشیمیایی احیا شود. سلینیوم، تلوریم، نقره، نیکل و سرب همگی از عناصر تشکیل دهنده لجن هستند. سلینیوم، تلوریم و ترکیبات آنها مانند $CuAg(Se,Te)$ و $Ag_2(Se,Te)$ ، $Cu_2(Se,Te)$ به سختی در الکترولیت حل شده و بنابراین از اجزای اصلی تشکیل دهنده لجن هستند. نقره ممکن است با سلینیوم مس و تلورید مس واکنش داده و با افزایش حجمی فازهای سلینیدی و تلوریدی و در نتیجه پوشش سطحی بیشتر آند، پسیو شدن آند را تسریع کند. عناصر آرسنیک، آنتیموان و بیسموت دارای پتانسیل انحلال الکتروشیمیایی نزدیک مس هستند و به همین دلیل درصدی از آنها به صورت یونی وارد الکترولیت شده و مابقی به صورت ترکیبات نامحلول وارد لجن می‌شوند. این سه عنصر که با نام فلزات جزئی^۲ نیز شناخته می‌شوند، تاثیر جدی روی پسیو شدن آندی و کیفیت کاتد تولیدی دارند. مقدار بالای آرسنیک فلزی در آند پیشگیری از پسیو شدن آندی و همچنین جلوگیری از تشکیل لجن شناور در نسبت مولی آرسنیک به مجموع مولی آنتیموان و بیسموت بالاتر از دو

سریعتر و انتقال ناخالصی‌ها به گاز خروجی راحت تر صورت می‌گیرد. در جدول ۱ توزیع عناصر میان فاز مات و فازهای سرباره و گازهای خروجی در کوره ریورب و کوره فلش با هم مقایسه شده است. مقادیر نشان داده شده در هر ستون توزیع عناصر ورودی به فاز مات را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن اینکه مات مس پس از عملیات دمش با اکسیژن (یکسان برای هر دو روش) به شکل آند ریخته‌گری می‌شود، جدول ۱ به صورت غیر مستقیم نشانگر تفاوت آنالیز آند تولید شده به روش ریورب با آند تولید شده به روش فلش نیز خواهد بود. مطابق اطلاعات ارائه شده در این جدول انتظار می‌رود تغییر تکنولوژی ذوب در مجتمع مس سرچشمه نیز، منجر به ایجاد تغییرات مشابهی در آنالیز آند شود. به عبارت دیگر و بر اساس آخرین ستون جدول، انتظار می‌رود پس از تغییر تکنولوژی ذوب، غلظت عناصر Sb ، Bi ، Se ، Te و Pb افزایش و غلظت عناصر Au ، Ni و Ag در آند کاهش یابد.

همانطور که در بخش نتایج و بحث این تحقیق نشان داده می‌شود، روند مشابه تغییرات در آنالیز آند مجتمع مس سرچشمه ملاحظه شده است. در ادامه رفتار انحلالی هر یک از عناصر موجود در جدول و تاثیر آنها بر پسیو شدن آندی بیان می‌شود:

انتقال عناصر موجود در جدول ۱ به کاتد به صورت فیزیکی (گیر افتادگی) یا الکتروشیمیایی امکان تولید مس با گرید ۱ را کاهش می‌دهد. نیکل، روی، کبالت و سرب در جدول پتانسیل اکسیداسیون و احیا پایین تر از فلز مس قرار گرفته اند (الکترون‌گاتویته بالاتر از مس) و بنابر این در طی فرایند الکترولیز در آند حل شده و پس از ورود به الکترولیت در آن انباشته می‌شوند. عناصر حل شده در الکترولیت لازم است به کمک روشهای متداول تصفیه از الکترولیت جدا شوند [۱]. در میان این عناصر سرب به سرعت در الکترولیت حل شده و پس از واکنش با سولفات، ذرات نامحلول سولفات

1. kupferglimmer

2. Minor elements

است. از این رابطه در قسمت نتایج استفاده خواهد شد. علاوه بر Moats محققین دیگری نیز تاثیر اکسیژن، آرسنیک و آنتیموان را بر بر پسیو شدن آندی بررسی کرده اند [۶۵]. این محققین بر این باورند که اکسیژن، آنتیموان و بیسموت در هنگام انحلال، مصرف کننده اسید هستند در حالیکه انحلال آرسنیک تولید اسید را به همراه دارد. به همین دلیل حضور اکسیژن، آنتیموان و بیسموت تثبیت کننده لایه پسیو اکسید مس می‌باشند. این در حالیست که آرسنیک با انحلال لایه اکسیدی مس، پسیو شدن را به تاخیر می‌اندازد. تاثیر متقابل^۴ آرسنیک، آنتیموان، بیسموت و اکسیژن بر پسیو شدن آندی توسط Möller و همکاران، Jin و همکاران و Noguchi و همکاران توضیح داده شده است [۱۵۶-۱۹].

عناصر شناخته شده تاثیر گذار بر پسیو شدن آندی، آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، سرب و نیکل هستند. با توجه به تبخیر پذیری بسیار پایین نیکل، انتقال نیکل به غبار خروجی صورت نمی‌پذیرد. انتقال فلزات جزئی، سلیسیم و تلوریم به غبار رابطه مستقیم با فشار بخار گونه‌های فلزی، اکسیدی و سولفیدی این عناصر در کوره دارد. در کوره ریورب با توجه به ماهیت احیایی آن، انتقال گونه‌های سولفیدی در دماهای متناسب با کوره‌های ریورب انجام پذیر است. در کوره‌های فلش با توجه به غلظت بالای اکسیژن، دماهای بالاتر و توربولانس جریان مواد، انتقال به غبار بسیار سریعتر صورت می‌پذیرد. میزان اکسیژن ورودی به کوره فلش و عیار مات (اکتیویته مات با افزایش عیار مات، افزایش می‌یابد) آنطور که توسط Larouche [۲۰] نشان داده است، از عوامل تاثیر گذار بر انتقال عناصر جزئی به گاز خروجی می‌باشد. در کوره‌های فلش افزایش میزان اکسیژن هوای غنی شده افزایش میزان تولید، کاهش انرژی مصرفی و کاهش حجم و افزایش غلظت گاز دی اکسید سولفور را به همراه دارد. در کنار مزایای ذکر شده، انتقال بیشتر فلزات جزئی به گاز خروجی از معایب بالاتر بودن محتوی اکسیژن هوای غنی شده است. علاوه بر این، سطح تماس پایین فاز مذاب با فاز گاز در کوره‌های ریورب، انتقال کمتر فلزات جزئی به غبار خروجی از کوره ریورب را در پی دارد [۲۰]. ۶۰ تا ۸۰ درصد آرسنیک موجود در کنسانتره پس از تبخیر در کوره‌های فلش وارد غبار می‌شود. عیار مات تاثیر چندانی بر فشار بخار آرسنیک در کوره فلش ندارد. تبخیر آنتیموان در این شرایط حدود ۲۰٪ و تبخیر بیسموت حدود ۵۰٪ است. میزان سرب گاز خروجی با افزایش عیار مات افزایش می‌یابد بنحوی که میزان انتقال در عیارهای پائین حدود ۲۰٪ و در عیارهای بالای بین ۳۵ تا ۴۰٪ می‌باشد [۲۰].

پنج روش متداول صنعتی که در فرایند کنترل و حذف ناخالصی‌ها خصوصا فلزات جزئی استفاده میشوند به شرح

را دارا می‌باشد [۴]. آنتیموان موجود در آند در ابتدا به فرم سه ظرفیتی حل می‌شود و سپس در مجاورت اکسیژن و به کمک اثر کاتالیستی یون کیوپرس^۳ به یون ۵ ظرفیتی اکسید می‌شود. آنتیموان ۵ ظرفیتی در صورت عبور از غلظت اشباع خود (g/l ۰/۱۵) با تشکیل لایه جامد فشرده در سطح آند به پسیو شدن آندی کمک می‌کند (غلظت اشباع آنتیموان ۳ ظرفیتی g/l ۰/۶) است. آرسنیک نیز ممکن است به صورت یونی حل شده و در نهایت به آرسنیک ۵ ظرفیتی اکسید گردد. با توجه به اینکه سینتیک اکسیداسیون آرسنیک ۳ ظرفیتی بسیار بالاتر از آنتیموان ۳ ظرفیتی است، در رقابت این دو عنصر جهت اکسید شدن، میزان بالاتری از آرسنیک ۵ ظرفیتی نسبت به آنتیموان ۵ ظرفیتی تشکیل می‌شود. بیسموت نیز به فرم ۳ ظرفیتی حل شده ولی مشابه آرسنیک و آنتیموان اکسید نمی‌شود [۶۵]. لجن شناور که منجر به آلودگی کاتد به صورت گیر افتادگی می‌شود، ترکیبات آرسنات‌های آنتیموان و بیسموت می‌باشد ($SbAsO_4$, $BiAsO_4$). پسیو شدن آندی به عدم انحلال آند که ناشی از تشکیل شدن لایه‌های غیر رسانا یا کم رسانا همچون سولفات مس ($CuSO_4 \cdot xH_2O$)، اکسید مس (Cu_2O) یا تشکیل فازهای ثانویه در خلال انحلال آند ناخالص می‌باشد، گفته می‌شود. این لایه‌های غیر رسانا یا کم رسانا به صورت سدهای فیزیکی و الکتروشیمیایی، جلوی انتقال یون و بار الکتریکی را در هنگام انحلال آند و اکسیداسیون آن به Cu^{2+} می‌گیرند. مکانیزم پسیو شدن آندی مس در ابتدا در سال ۱۹۸۰ میلادی توسط Abe, Goto, Burrows و Ettl [۷ و ۸ و ۹] با در نظر گرفتن تاثیر دما، غلظت ناخالصی‌ها و اکسیژن محتوی آند، اسیدیته محلول و دانسیته جریان بررسی شده است. مطابق این تحقیقات، ترکیب $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ در شرایطی که انحلال آند سریعتر از دیفیوژن یونهای مس از سطح آند صورت پذیرد، اتفاق می‌افتد. به همین دلیل عواملی که می‌توانند منجر به افزایش سرعت انحلال آند یا جلوگیری از انتقال یونهای مس (Cu^{2+}) از سطح آند شوند، سرعت تشکیل سولفات مس را افزایش می‌دهند. علاوه بر Abe و همکاران، مکانیزم پسیو شدن و عوامل موثر بر آن توسط گروه دیگری از محققین به تفصیل بررسی شده است [۱۱-۱۵]. دانسیته جریان، دما، ترکیب الکتروولیت و ناخالصی‌های موجود در آند از عوامل موثر در تشکیل سولفات مس پنج آبه و کاهش زمان پسیو شدن هستند. Moats [۳ و ۱۰] به عنوان فعالترین پژوهشگری که در زمینه پسیو شدن آندی مس فعالیت میکند، با ابداع روشهای الکتروشیمیایی، پسیو شدن نمونه‌های آند مس صنعتی را بررسی کرده است. ایشان با بررسی اثر ناخالصی‌هایی مانند سلیسیم، تلوریم، نقره، سرب، نیکل، آرسنیک و اکسیژن موجود در آند بر روی زمان پسیو شدن، یک رابطه تجربی مهم بین غلظت ناخالصی‌ها و زمان پسیو شدن پیشنهاد کرده

4. Synergic effect

3. Cuprous

مجتمع مس کنکات یوتا و در جهت افزایش ظرفیت کارخانه در سال ۱۹۹۵، کوره‌های ریورب قدیمی با کوره‌های فلش ساخت شرکت اتوکومپو (اتوتک سابق) تعویض شدند. مطابق گزارشهای آقایان Newman, Collins و Weddick [۲۵] در سال ۱۹۹۹، غلظت بیسموت، آرسنیک و سرب از سال ۱۹۹۵ تا سال ۱۹۹۹ و پیش از آنکه خروج غبار از چرخه تولید و بازیابی هیدرومتالورژیکی آن در دستور کار قرار گیرد، بشدت افزایش یافته است. غلظت بیسموت، بطور مثال، ظرف ۴ سال از ۵۰ ppm به ۴۵۰ ppm و سرب و آرسنیک نیز به ترتیب از ۳۰ ppm و ۱۰۰ ppm به ۳۵۰ ppm افزایش یافته اند. در این مجتمع مشکل با طراحی مجدد کوره فلش به نحوی که مقدار کمتری از غبار را مصرف کند، حل شده است. در این مجتمع غبار اضافی به روش هیدرومتالورژیکی بازیابی می‌شود. مقدار بالای سرب نیز بوسیله افزودن سرباره ساز در کوره آند ریزی کنترل می‌شود.

در این تحقیق کنترل و حذف ناخالصی‌ها بروش خارج کردن قسمتی از غبار از چرخه مستقیم تولید (حدود یک پنجم میزان غبار تولید شده) و فراوری هیدرومتالورژیکی آن با استفاده از امکانات واحد استخراج با حلال و الکترووینینگ مجتمع مس سرچشمه پیشنهاد شده است. جزئیات پیشنهاد در بخش نتایج و بحث آمده است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، مشخصه یابی جریان‌های ورودی و خروجی^{۱۱} به پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه جهت بررسی عوامل تأثیر گذار بر پسیو شدن آندی مطالعه شده است. این آنالیزها شامل آنالیز عنصری کنستانتره ورودی به کوره فلش، آنالیز عنصری و فازی غبار کوره فلش، آنالیز عنصری و مورفولوژیکی آند تولید شده پیش و پس از تغییر تکنولوژی ذوب و آنالیز عنصری الکترولیت پالایشگاه پیش و پس از تغییر تکنولوژی ذوب می‌باشد. کنستانتره بعنوان منشا ورودی فلزات جزئی و سرب به روش ICP-OES (Agilent 5100) و XRF (Thermo ARL 9900) اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های آند به روش کوانتومتری (Spark Emission Spectroscopy) در دستگاه (Thermo ARL 44460) و میزان اکسیژن آن‌ها توسط آنالیز کننده مادون قرمز در دستگاه LECO و پس از تولید گاز CO در بوته گرافیتی در مجاورت گاز آرگون اندازه‌گیری شده است. مطالعات مورفولوژیکی سطح آند پس از شستشوی سطح با اتانول و به کمک میکروسکوپ الکترونی (Tescan field emission scanning electron microscope) و آنالیز EDS (Energy Dispersive Spectrometer) بررسی شدند. محلول الکترولیت پالایشگاه نیز به روش ICP-OES (Agilent 5100) اندازه‌گیری شده است. آنالیز مس محتوی غبار کوره فلش به روش تیتراسیون و درصد فازهای Cu₂S

زیر است: پیش فراوری بار ورودی^۵، حذف ناخالصی‌ها از مات مذاب یا مس بلیستر^۶، خروج و فراوری غبار^۷، اضافه کردن افزودنی‌ها به آند^۸ و تصفیه محلول الکترولیت^۹ [۲۱-۲۴]. در ادامه توضیحات مختصری از هر روش آمده است:

تشویه، خالص سازی محلول جامد در خلا و پیش انحلال کنسانتره سه روش شناخته شده پیش فراوری بار ورودی میباشند. در میان روشهای سه گانه فوق تشویه کنستانتره‌های آرسنیک دار در موارد محدود، کاربرد صنعتی پیدا کرده است. دماش در کنورتورهای پیرس اسمیت در مجاورت سرباره ساز اکسید کلسیم، تزریق کنستانتره خشک و تمیز (عاری از فلزات جزئی) در کنورتورهای پیرس اسمیت (جهت افزایش زمان دماش و بهبود سینتیک حذف) و افزودن فلاکس قلیایی در کوره‌های آندریزی مثالهای صنعتی حذف ناخالصی‌ها از مات مذاب یا مس بلیستر هستند. در کارخانجاتی که میزان شارژ عناصر جزئی بالاست، ممکن است مقداری از غبار از چرخه تولید پیرومتالورژیکی خارج شود. انحلال در اسید سولفوریک و بازیابی مس محتوی به صورت سولفیدی یا هیدروکسیدی یا انتقال مس حل شده به چرخه استخراج با حلال و الکترووینینگ یا سمانتاسیون مس با فلز روی از جمله مثالهای صنعتی خروج غبار از چرخه تولید پیرومتالورژیکی مس می‌باشند. افزودن آرسنیک یا سرب^{۱۰} در انتهای فرایند تبدیل در کنورتور یا در کوره آند ریزی، روشهای شناخته شده صنعتی جهت کنترل و توازن ناخالصی‌ها و کنترل تأثیر آنها در فرایند تصفیه الکتریکی هستند. استفاده از سلولهای لیبراتور، کریستال سازی ناشی از تبخیر محلول الکترولیت، تعویض یونی و استخراج حلالی روشهای صنعتی شناخته شده در خالص سازی الکترولیت هستند. سلولهای لیبراتور متداول ترین روش جهت کنترل میزان مس (مس حل شده به صورت شیمیایی) و فلزات جزئی می‌باشند. کریستال سازی ناشی از تبخیر معمولاً پس از سلولهای لیبراتور و جهت رسوب دهی محتوی نیکل محلول الکترولیت صورت می‌پذیرد.

تغییر تکنولوژی ذوب از کوره ریورب به کوره فلش می‌تواند تجمع ناخالصی‌ها در آند و افزایش پسیو شدن آنها را به همراه داشته باشد. این مسئله ناشی از بازگرداندن غبار کوره فلش به واحد ذوب و همینطور بازگرداندن آندهای قراضه (حدود ۱۵-۲۰٪ وزنی باقی مانده از هر آند در انتهای فرایند الکترولیز جهت پیشگیری از سقوط آن در سلول الکترولیز به عنوان آند قراضه از سلول خارج می‌شود) به کوره آند و تبدیل مجدد آنها به آند است. این موضوع تجمع ناخالصی‌ها در آند و الکترولیت را به همراه داشته و می‌بایست برای آن چاره اندیشی شود. در

5. Feed pre-treatments
6. Removal from molten matte
7. Dust bleed and treatment
8. Anode doping
9. Electrolyte purification
10. Lead and arsenic doping

جدول ۲. متوسط آنالیز کنستانتره مس در مجتمع مس سرچشمه

عنصر	Cu (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	S (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)
آنالیز	۲۵±۳	۲۴±۳	۴±۲	۳۳	۱/۸	۰/۱۴	۰/۴۲
عنصر	Ni (ppm)	H ₂ O (%)	Pb (%)	As (%)	Sb (ppm)	Bi (ppm)	Se (ppm)
آنالیز	۱۲۰	۶-۸	۰/۱۹	۰/۱۷	۰/۰۴	۱۶۰	۱۴۰
عنصر	F (ppm)	Cd (ppm)	Hg (ppm)	Zn (%)	Fe ₃ O ₄ (ppm)	MgO (ppm)	Cl (ppm)
آنالیز	۳۰	۵۰	۵	۰/۴۱	۰/۸	۰/۱۱	۱۸۰
عنصر	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Te (ppm)	Mo (%)	Ag (ppm)	Au (ppm)	
آنالیز	۰/۲۲	۰/۲۱	۴۲	۰/۱۶	۳۰-۵۰	۱-۱/۵	

جدول ۳. آنالیز عنصری آند تولید شده بوسیله کوره ریورب و فلش در مجتمع مس سرچشمه

آنالیز عنصری (ppm)	کوره فلش اتوتک (زمان نمونه گیری ۲ ماه-۱۰۵ آند)			کوره ریورب (زمان نمونه گیری ۳ ماه-۱۸۰ آند)			میزان تغییرات از ریورب به فلش (%)
	حداقل	حداکثر	متوسط	حداقل	حداکثر	متوسط	
Te	۵	۵۳	۳۵	۵	۱۶	۱۱	٪۲۱۶
As	۲۶۲	۷۸۷	۴۶۱	۱۳۱	۷۶۵	۳۹۱	٪۱۸
Se	۱۳۶	۴۸۴	۳۰۹	۱۳۸	۳۶۰	۲۲۵	٪۳۷
Sb	۳۹	۳۱۸	۱۴۷	۴۴	۲۰۸	۹۰	٪۶۲
Pb	۳۲	۶۱۱	۱۹۸	۲۶	۵۸۷	۹۷	٪۱۰۴
Bi	۲	۱۷	۸	۱	۱۰	۳	٪۱۸۵
Ag	۱۳۶	۲۹۲	۲۰۵	۱۰۷	۲۲۰	۱۷۶	٪۱۷
Zn	۰	۰	۳۲	۰	۰	۲۲	٪۴۵
Ni	۳۳	۳۷۹	۹۱	۷۱	۴۱۸	۱۶۴	٪-۴۴
Fe	۶	۶۰۷	۱۱۱	۹	۶۰۰	۷۶	٪۴۵
O ₂	۴۰۰	۳۹۰۰	۱۶۰۰	۴۰۰	۴۰۰۰	۱۷۰۰	٪-۸

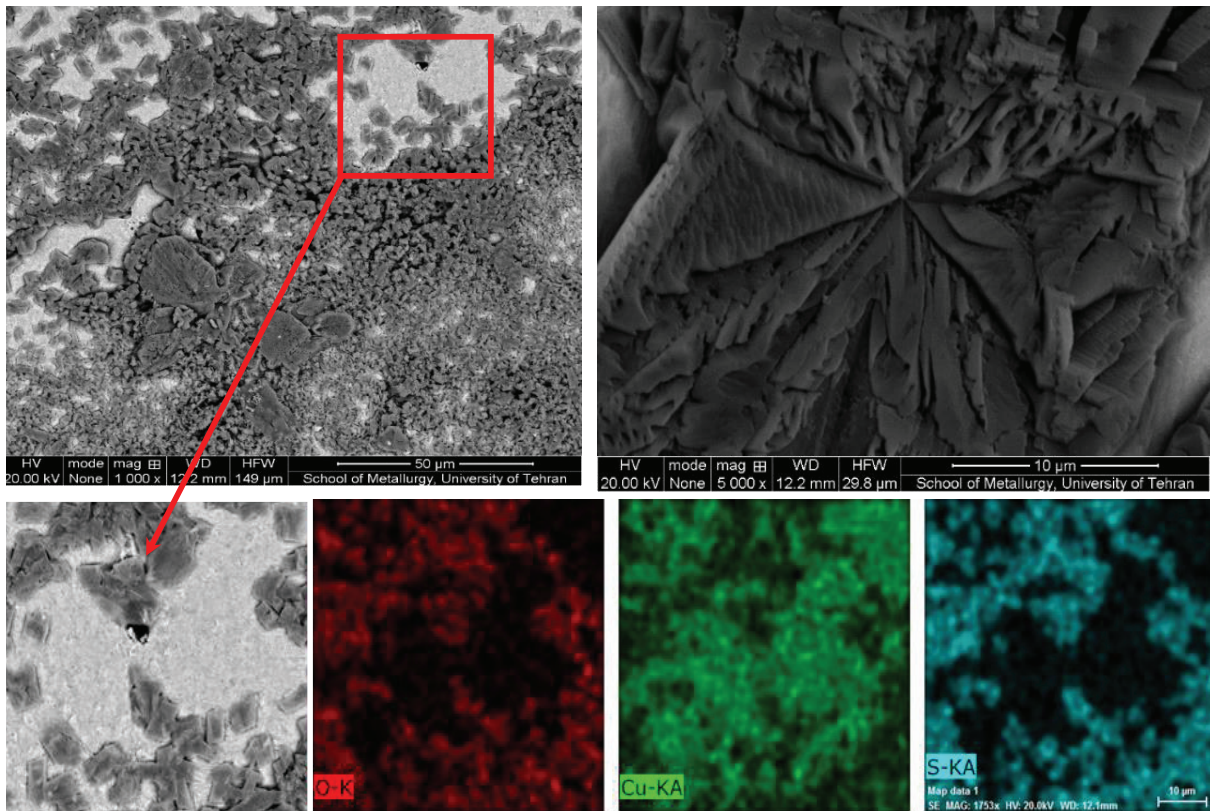
از روی سطح شسته می‌شود. مطابق مشاهدات، پسیو شدن به صورت همگون در پالایشگاه صورت نگرفته است و گاهی در یک سلول الکترولیز بیشتر آندها حل شده ولی برخی پسیو شده‌اند. این قبیل مشاهدات، تاثیر شرایط محیطی یکسان در سلول، همچون دما، غلظت و آنالیز الکترولیت بر پسیو شدن به حداقل می‌رساند و عامل اصلی پسیو شدن را به تغییرات آنالیز آند مرتبط می‌کند. مطابق مشاهدات صورت گرفته، پسیو شدن معمولاً در ابتدای چرخه انحلال صورت گرفته و با گذشت زمان احتمال پسیو شدن کاهش می‌یابد.

۳. نتایج و بحث

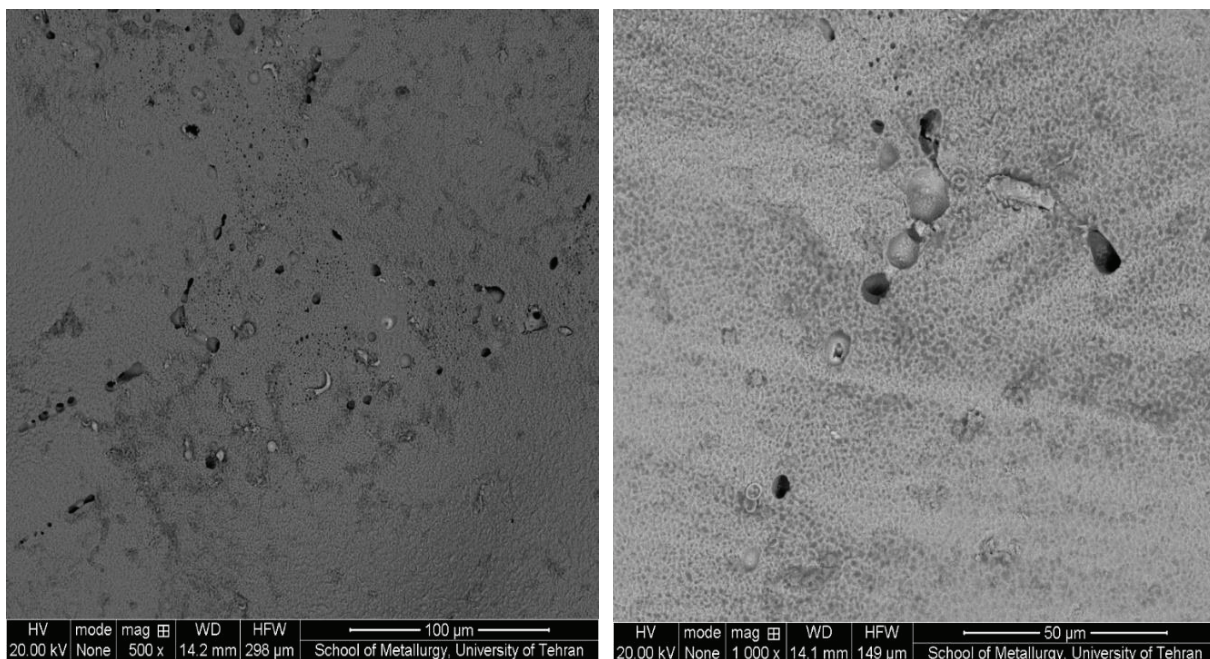
منشأ فلزات جزئی و سرب در آند، کنستاتره کالکوپیریتی شارژ شده به کوره فلش است. آنالیز متوسط کنستاتره کالکوپیریتی سرچشمه در جدول ۲ قابل ملاحظه است. غلظت آرسینیک، آنتیموان و بیسموت کنستاتره به ترتیب برابر ۱۷۰۰، ۰/۰۴ و

CuFeS₂، CuO و Fe₂SiO₄ به روش تیغه نازک و میکروسکوپ نوری تعیین شده است. سایر عناصر موجود در غبار به روش XRF، و به وسیله آنالیزر Thermo ARL 9900 اندازه گیری شده‌اند. آزمایش‌های اولیه لیچینگ غبار در مقیاس آزمایشگاهی و در راکتور یک لیتری مجهز به آبگرد و کندانسور و همزن مکانیکی در دمای ۷۵ درجه سیلسیوس و با اضافه کردن آب اکسیژنه ۵٪ جهت افزایش اکسیدکنندگی محلول انجام شده‌اند.

پس از تغییر تکنولوژی ذوب، افزایش قابل ملاحظه‌ای در تعداد آندهای پسیو شده در واحد پالایشگاه مشاهده گردید. مشاهدات تکمیلی بیانگر انحلال ناقص برخی آندها و تغییر شکل ظاهری لایه لجن روی سطح آند بود. لجن سطحی آندهای پسیو شده چسبنده و براق می‌باشند که احتمالاً ناشی از تشکیل لجن غیر متخلخل با فشردگی بالا می‌باشد. این درحالیست که آندهای غیر پسیو به صورت یکنواخت حل شده و دارای لجن با سطحی متخلخل می‌باشند که به سادگی



شکل ۱. مورفولوژی سطحی و نقشه توزیع عنصری آند پسیو شده در ۲ بزرگنمایی متفاوت



شکل ۲. مورفولوژی سطحی آند پسیو نشده در ۲ بزرگنمایی متفاوت

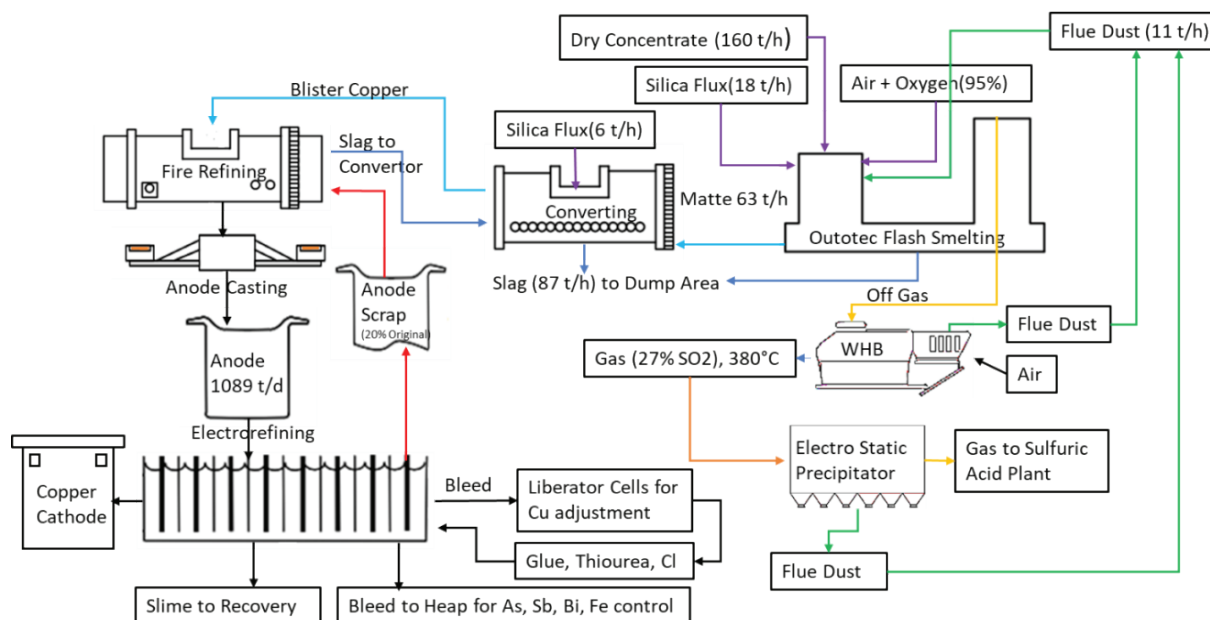
نتایج زمان پیش از پسیو شدن^{۱۲} برای آندهایی که آنالیز آنها در جدول ۳ نشان داده شده است در ۳ سناریو متفاوت

بیسموت در میان عناصر جزئی کمترین تاثیر را بر زمان پسیو شدن داراست و آنتیموان نیز زمان پسیو شدن را با تاثیر کمی افزایش می‌دهد.

12. Time to Passivation

جدول ۵. زمان پیش از پسیو شدن به عنوان تابع نوع تکنولوژی و ترکیب آند

تکنولوژی ذوب	آنالیزهای جدول ۳	زمان پیش از پسیو شدن (Sec)
کوره فلش	متوسط	۱۸۵۶
کوره فلش	بدترین سناریو	۱۲۸۰
کوره فلش	بهترین سناریو	۲۷۰۵
کوره ریورب	متوسط	۲۰۰۳
کوره ریورب	بدترین سناریو	۱۳۸۳
کوره ریورب	بهترین سناریو	۲۶۸۹



شکل ۳. فلوشیت دیاگرام واحد ذوب و پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه [تهیه شده توسط نویسنده مقاله]

از سلول خارج و پس از شستشو و خشک شدن مجددا جهت ذوب به کوره آند ریزی اضافه می‌شود. این چرخه بسته که در فلوشیت دیاگرام شکل ۳ (فلودیاگرام چرخش مواد در واحد ذوب و الکترولیز مجتمع مس سرچشمه-تهیه شده توسط نویسنده) نشان داده شده است، برهم افزایی و تجمع ناخالصی‌ها در آند و نهایتا الکترولیت را به همراه خواهد داشت. این موضوع همانطور که در مثال مجتمع مس کنکات نشان داده شد، میتواند میزان ناخالصی‌ها را ظرف ۴ سال تا ۱۰۰۰ درصد مقدار اولیه افزایش دهد. میزان افزایش ناخالصی‌ها در آند و الکترولیت احتمال پسیو شدن آندی را افزایش می‌دهد. با توجه به اینکه فلزات جزئی نسبت به فازهای محتوی مس فشار بخار بالاتری دارند، غبار حاصل از گازهای خروجی از کوره فلش و همچنین کنورتور به واسطه غلظت بالای ناخالصی‌ها و حجم کم غبار، مکانهای خوبی جهت حذف فلزات جزئی از چرخه فرایند تولید می‌باشند. همانطور که در فلو دیاگرام شکل ۳ نشان داده شده است، در

در جدول ۵ آمده است. زمان پیش از پسیو شدن برای آنالیز متوسط ارائه شده در جدول ۳، با جاگذاری در معادله ۱ و در شرایط کوره ریورب برابر ۲۰۰۳ ثانیه است که در شرایط کوره فلش با کاهش ۱۰ درصدی به ۱۸۵۶ ثانیه کاهش می‌یابد. این کاهش در زمان پیش از پسیو شدن در هر سه سناریو قابل ملاحظه است. سناریوهای بدترین حالت و بهترین حالت بر اساس غلظت‌های حداقلی و حداکثری در جدول ۳ و با جاگذاری در معادله ۱ محاسبه شده اند.

با توجه به نتایج جدول ۵ و تاثیر آنالیز آند بر روی کوتاه شدن زمان پسیو شدن لازم است تمهیدی جهت کاهش تعداد آندهای پسیو شده اندیشیده شود. همانطور که قبلا هم اشاره شد، در شرایط فعلی به واسطه بازگرداندن غبار کوره فلش، ناخالص‌های موجود در غبار مجددا به سیستم بازمی گردند. علاوه بر این، در انتهای فرایند الکترولیز جهت جلوگیری از اتصال کوتاه ناشی از سقوط آند نازک شده به درون سلول، آندهای نازک شده با ۱۵ تا ۲۰٪ وزنی آند اولیه

جدول ۶. آنالیز غبار کوره فلش در مجتمع مس سرچشمه

As	Zn	Pb	Ni	Sb	Fe	آنالیز عنصری (%)
۳۳,۱	۱/۲۰	۱/۳۴	Tr	۰/۲۱	۲۶/۱۹	
CuFe ₂ S ₂	CuO	Cu	Cu ₂ S	metallic Cu	Fe ₂ SiO ₄	
۰/۵۷	۱۵/۳۶	۲۷/۹۱	۵/۴۸	۸/۰	۲/۲	

جدول ۷. آزمایشات اولیه بررسی امکان پذیری انحلال غبار کوره فلش در اسید سولفوریک

آزمایش	ORP mV (Ag/AgCl)	مصرف اسید (L/ton dust)	S/L (%)	pH	دما (°C)	زمان (hr)	بازیابی مس (%)
۱	۲۶۰	۱۰۰	۳۱/۴	۱/۹	۷۵	۴	۴۱/۵
۲	۲۹۰	۳۱۰	۱۶	۱	۷۵	۴	۷۵/۷
۳	۴۰۰	۳۳۰	۱۵	۱	۷۵	۴	۹۱/۶

مس اکسیدی و به راحتی قابل انحلال است. با توجه به میزان بسیار پایین کالکوپیریت در غبار، بازیابی بالای مس محتوی در شرایط اکسیدکنندگی متوسط محتمل بنظر می‌رسد. جهت بررسی امکان پذیری لیچینگ اسیدی اتمسفری غبار کوره فلش، تعداد محدودی آزمایش اولیه در مقیاس آزمایشگاهی و در غلظتهای مختلف اسید سولفوریک و پتانسیل اکسیداسیون-احیا انجام شد. شرایط و نتایج انحلال مس محتوی غبار در جدول ۷ آمده است. آزمون‌های لیچینگ در راکتور یک لیتری در دمای ۷۵ درجه سلسیوس و با اضافه کردن آب اکسیژنه جهت افزایش اکسیدکنندگی محلول انجام شد. همانطور که ملاحظه میشود، امکان بازیابی ۹۱ درصدی مس ظرف ۳ ساعت و در غلظت اولیه اسید سولفوریک ۳۳۰ میلی لیتر بر کیلوگرم غبار امکان پذیر است.

با توجه به نتایج حاصله و با در نظر گرفتن فلوئیدیت شکل ۳، آنالیز غبار و میزان ظرفیت خالی واحد استخراج با حلال، جهت تولید ۵۰۰۰ تن مس کاتدی در سال با نرخ بازیابی ۹۰٪، فراوری سالانه حدود ۲۰۰۰۰ تن غبار باید در دستور کار قرار گیرد. این میزان فراوری، معادل لیچینگ ۵۵ تن غبار کوره فلش در روز می‌باشد. با توجه به اینکه میزان غبار تولیدی کوره فلش در ۲۴ ساعت ۲۶۴ تن میباشد، ۲۱٪ غبار تولیدی می‌بایست به واحد لیچینگ غبار ارسال شود. انتظار نمی‌رود این تغییر جزئی در شارژ کوره فلش بالانس حرارتی کوره را با تغییر جدی که نیاز به باز طراحی رژیم حرارتی کوره داشته باشد، مواجه کند.

مجتمع مس سرچشمه، غبار خروجی از کوره فلش ۶٪ وزنی بار ورودی را تشکیل می‌دهد.

در روش انحلال غبار در اسید سولفوریک، واحد استخراج با حلال از انتقال ناخالصی‌ها به واحد الکترووینینگ جلوگیری خواهد کرد. با توجه به همسایگی مکانی واحد SX/EW با واحد ذوب در مجتمع مس سرچشمه و با در نظر گرفتن اینکه واحد SX/EW به واسطه تمام شدن خاکهای اکسیدی با نصف ظرفیت اسمی (ظرفیت اسمی ۱۴۰۰۰ t Cu Cathode/year) فعالیت میکند، لیچینگ قسمتی از غبار کوره فلش علاوه بر کاهش میزان پسیو شوندگی آندی در واحد پالایشگاه، افزایش ظرفیت تولید واحد SX/EW را هم به همراه خواهد داشت. بزرگترین مزیت استفاده از واحد SX/EW در مجتمع مس سرچشمه، صرفه جویی در هزینه سرمایه گذاری بواسطه فعال بودن آن است. علاوه بر این افزایش ظرفیت واحد استخراج با حلال، هزینه تولید^{۱۳} مس کاتدی را نیز کاهش میدهد. از معایب این روش، بازیابی با درصد پایینتر نسبت به روش پیرومتالورژی، از دست دادن محتوی فلزات با ارزش و تثبیت ناخالصی‌های فلزی به فرمی است که به صورت پسماند قابل دفع در محیط زیست باشند.

این روش به صورت صنعتی در معادن Codelco-El Teniente و Chuquicamatan در شیلی اجرا شده است. کنسرسیوم BHP-Magma هم پیش از تعطیلی در سال ۱۹۹۹ از این روش جهت کنترل و حذف فلزات جزئی استفاده کرده است [۲۰].

آنالیز غبار کوره فلش مجتمع مس سرچشمه در جدول ۶ ملاحظه میشود. غبار کوره فلش در مجتمع مس سرچشمه محتوی ۲۸٪ مس می‌باشد که بیش از نیمی از این مقدار

13. Operating Cost

References

- [1] M.E. Schlesinger, M.J. King, K.C. Sole, and W.G. Davenport, "Extractive metallurgy of copper (5th ed.)", Elsevier, 2011
- [2] A.K. Biswas, and W.G. Davenport, "Extractive metallurgy of copper (3rd ed.)". Pergamon Press, Oxford, England, 1994, <https://doi.org/10.1016/C2009-0-11233-3>
- [3] M.S. Moats, "Electrochemical characterization of anode passivation mechanisms in copper electrorefining". (PhD thesis), University of Arizona, Tucson, Arizona, USA, 1999
- [4] C.A. Möller, M. Bayanmunkh, and B. Friedrich, "Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behavior - Part 1: Passivation characteristics". *ERZMETALL*, 61(6), 357-367, 2008
- [5] C.A. Möller, M. Bayanmunkh, and B. Friedrich, "Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behavior, Part 2: Anode dissolution behavior and anode sludge generation". *ERZMETALL*, 62 (1), 6-16, 2009
- [6] C.A. Möller, M. Bayanmunkh, and B. Friedrich, Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behavior , Part 3: Elemental distribution. *ERZMETALL*, 62 (2), 70-80, 2009
- [7] S. Abe, B.W. Burrows, and V.A. Ettl, "Anode passivation in copper refining", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 19:3, 289-296, 1980
- [8] S. Abe, S. Goto, "Effect of sulfuric acid concentration in copper electrolyte upon anode passivation—studies of copper anode passivation", *Nippon Kogyo Kaishi*, 98, 41-46, 1982
- [9] S. Abe, S. Goto, "Effect of electrolyte temperature upon passivation of copper anodes—study of copper anode passivation", *Nippon Kogyo Kaishi*, 98, 113-117, 1982
- [10] M.S. Moats, J.B. Hiskey, "The role of electrolyte additives on passivation behavior during copper electrorefining", *Can. Metall. Q.* 39, 297-305, 2000
- [11] X. Cheng, J.B. Hiskey, "Fundamental studies of copper anode passivation during electrorefining. Part I. Development of techniques", *Metall. Mater. Trans. B*, 27, 393-398, 1996
- [12] J.B. Hiskey, X. Cheng, "Fundamental studies of copper anode passivation during electrorefining. Part III. The effect of thiourea", *Metall. Mater. Trans. B*, 29, 53-58, 1998
- [13] J. Sedzimir, W. Gumowska, "Influence of electrolysis variables on the passivation time of copper anodes in copper electrorefining", *Hydrometallurgy*, 24 203-217, 1990
- [14] Y.L. Peng, Y.J. Zheng, W.M. Chen, "The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining", *Hydrometallurgy*, 129-130, 156-160, 2012

۴. نتیجه گیری

تغییر اخیر تکنولوژی ذوب در مجتمع مس سرچشمه از کوره ریورب به کوره فلش در سال ۲۰۱۷، با افزایش میزان ناخالصی‌ها در آند ریخته‌گری همراه شده است. مشاهدات انجام شده در پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه و روابط تجربی نشانگر تاثیر تغییرات آنالیز آند بر کوتاه شدن ۱۰ درصدی زمان پسیو شدن است. پس از بررسی روشهای صنعتی متداول جهت حذف ناخالصی‌ها و با توجه به ظرفیت آزاد واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه، جدایش ۲۰٪ غبار کوره فلش و لیچینگ اتمسفری آن به عنوان راه حل پسیو شوندگی آندهای پالایشگاه و در عین حال افزایش ظرفیت واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه پیشنهاد می‌شود. با توجه به میزان بسیار پایین کالکوپیریت در غبار و پیرو انجام آزمایشهای اولیه، بازبایی ۹۰ درصدی مس با انحلال در اسید سولفوریک غلیظ امکان پذیر است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این اثر مراتب قدردانی خود را از مجتمع مس سرچشمه خصوصا مدیران و کارشناسان محترم واحد پالایشگاه، واحد ذوب و واحد لیچینگ اعلام می‌کنند.

- [15] E. Mattson, J.O. Bockris, "Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper, copper sulfate system", *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1586-1601, 1955
- [16] S. Jin, H. Djellab, E. Ghali, "Effect of some amino acid chelating agents on the passivation of copper anodes in copper sulfate/sulfuric acid electrolyte", *Hydrometallurgy*, 24, 53-65, 1990
- [17] S. Jin, E. Ghali, "Effect of some aromatic nitro compounds on the passivation of copper anodes during electrorefining", *J. Appl. Electrochem.*, 21, 247-254, 1991
- [18] S. Jin, E. Ghali, "Influence of some bath additives on the passivation of copper anodes in $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ electrolyte", *Can. Metall. Q.* 31, 259-267, 1992
- [19] F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, "Behavior of anode impurities in copper electrorefining. Effect of lead, arsenic and oxygen in anode", *J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.* 105, 1017-1023, 1989
- [20] F. Noguchi, H. Itoh, T. Nakamura, T. "Effect of impurities on the quality of electro refined cathode copper; behavior of antimony in the anode", *Proceedings of Copper'95*, Volume III, 337-348, 1995
- [21] P. Larouche, *Minor elements in copper smelting and electrorefining*. (M.Eng thesis), McGill University, Montreal, Canada, 2001.
- [22] E. Mohri, M. Yamada, "Recovery of metals from the dusts of flash smelting furnace", *World Mining and Metals Technology*, Vol.1, Ch.31, MMD-AIME, 520-533, 1976
- [23] S. Monden, J. Tanaka, I. Hisaoka, "Impurity elimination from molten copper by alkaline flux injection", *Proceedings Advances in Sulfide Smelting*, 901-918, 1983
- [24] T. Nakamura, Y. Ueda, F. Noguchi, J.M. Toguri "The removal of group vb elements (as, sb, bi) from molten copper using a Na_2CO_3 flux", Paper Presented at CIM 23rd Conference, Québec City, Canada, 413-419, 1984
- [25] S. Nakasawa, A. Yazawa, A., F.R.A. Jorgensen, (1999) "Simulation of the removal of arsenic during the roasting of copper concentrate", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 30B, 393-401, June 1999
- [26] C.J. Newman, D.N. Collins, and A.J. Weddick, "Recent operation and environmental control in the Kennecott Smelter" *Proceedings of Copper-Cobre 99 International Conference*, 1999