بررسی فرایند فروشویی میکروبی غبار کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه

سمیه پورعبدالهی[1]- اعظم عزیزی اصل[2]

۱- مهندسی شیمی، صنایع غذایی ۲- مهندسی کشاورزی، صنایع غذایی

Archive of SID

چکیده

غبار حاصل از کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه که دارای ۳۰٪ مس می باشد با تناژ $\frac{1}{4}$ ۳۰ به کمک فیلتر های الکترو استاتیکی از گازهای خروجی کوره ها جدا می شود و بدون هیچگونه فرآوریی به سیستم برگردانده میشود. این فرایند مضرات زیر را در بر دارد:

۱- اتلاف مس موجود

۲- آلودگی محیط زیست

۳- تخریب آجرهای نسوز کوره ریورب

مطالعات انجام شده نشان داده است که با فروشویی میکروبی تا ۹۰٪ مس را میتوان در شرایط بهینه استحصال نمود.

شرایط بهینه عبارت است از:

www.SID.ir

- محیط کشت 9k. که محتویات آن عبارتند از:

ترکیب نمکی 9k	$(NH_4)_2SO_4$	$mgSO_4.7H_2O$	K_2HPO_4	Kcl	$ca(NO_3)_2.H_2$
درصد	3	0.5	0.5	0.1	0.01

- دانسیته پالپ ۵٪ ($\%_{w/v}$)
- باکتری های تیوباسیلوس فرواکسیدانس و تیوباسیلوس تیواکسیدانس
- گوگرد عنصری و سولفات آهن به عنوان منبع انرژی باکتری

مراحل بررسی آزمایشگاهی این فرآیند عبارت است از:

۱- فروشویی اسیدی gr ۱۵۰ غبار+ cc ۶۰۰ اسیدسولفوریک $\frac{1}{4}$ N به مدت ۱ ساعت، به منظور حذف فاز اکسیدی مس، زیر را باکتری ها حداکثر g/t ۱۳ مس را در محیط تحمل می کنند.

$$cuo + H_2So_4 \rightarrow cuSo_4 + H_2o$$

۲- جداسازی فاز جامد و مایع و خشک کردن جامد باقیمانده

۳- فروشویی میکروبی جامد باقیمانده با دانسیته پالپ ۵٪ به مدت ۶ روز در بیوراکتور ۵۰ لیتری در اشل آزمایشگاهی

۴- و در انتها مس موجود در فاز مایع حاصل از فروشویی میکروبی، توسط الکترولیز جدا می شود.[۱]

در این تحقیق سعی شده است این فرآیند در مقیاس واقعی بررسی فنی شود. طبق محاسبات انجام شده ابتدا به یک مخزن اسید شویی به حجم m^3 ۵،۲۹ ترجیحاً از نوع air lift که هزینه عملیاتی کمتر و کاربرد راحتتری دارد، احتیاج است و سپس به ۱۲ بیورآکتور m^3 ۳۰۰ نیاز است و نیز برای جداسازی فازهای جامد و مایع به تیکنری به قطر ۱۰m و به فیلتری از نوع استوانه دوار با سطح فیلتراسیون $2m^2$ نیاز است.

البته می توان با صرفنظر از بازیابی ۹۰ درصدی مس و اکتفا کردن به بازیابی ۸۰-۷۰ درصدی مس تعداد مخازن و همچنین هزینه اقتصادی را کاهش داد.

Archive of SID

www.SID.ir

البته اگر عملیات فروشویی میکروبی را در مدت ۳ روز (زمان هر Batch) انجام دهیم به ۹ مخزن $۲۰۰m^3$ نیاز است.

طبق بررسی انجام شده:

۱- مخصوص واقعی غبار $۴،۲۹ \ gr/cc$

۲- سرعت ته نشینی ذرات $۷۳ \ mm/s$

۳- وزن غبار بعد از یک ساعت فروشویی از ۱۵۰gr به ۱۳۰gr کاهش یافت.

مقدمه

با افزایش نیازهای بشر و پیشرفت تکنولوژی و صنعت نیاز به مواد معدنی بیشتر می شود و از آنجا که در مجتمع مس سرچشمه،غبار تولیدی در کوره های ریورب تناژی معادل $۳۰ \ t/d$ با متوسط عیار مس ۳۰٪ را داراست که از نظر اقتصادی دارای ارزش بالایی می باشد و نیز این مسئله که همراه با این غبار هر ساعت ۱۳۶۰۰۰ متر مکعب گاز از دودکش این کوره خارج می شود که ۲،۶٪ این گازها را so_2 تشکیل می دهد که اثرات ناشی از گاز so_2 بر محیط زیست باعث صدمه مستقیم به گیاهان، ایجاد بارانهای اسیدی، بالا رفتن pH خاک و از بین رفتن پوشش گیاهی منطقه و نیز بروز عوارض مختلف در انسان از جمله پیری زودرس، سقط جنین و ناراحتی ریه می شود. با توجه به تحقیقات انجام شده مقدار غلظت استاندارد سالیانه گاز $ppbSO_2$ ۳۰ می باشد در حالیکه متوسط غلظت سالیانه این آلودگی در سطح مجتمع مس سرچشمه گاهی به ppb ۱۷۰ می‌رسد.(۴)

با توجه به عیار بالای مس در غبار خروجی کوره ریورب و همچنین غلظت بالای آلودگی محیط توسط so_2 که به دلیل استحصال فلز با روش پیرومتا لورژی (استخراج فلزات به کمک حرارت) ایجاد می‌شود، جایگزینی روش هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی ضروری به نظر می رسد.

هیدرومتالورژی در لغت به معنای فن استخراج فلزات به صورت مرطوب می باشد و دارای سه مرحله است:

۱- حل کردن (فروشویی)

Archive of SID

www.SID.ir

۲- تصفیه و پر عیار کنی

۳- بازیابی فلز از محلول

یکی از روشهای مناسب حل کردن یا فروشویی، لیچینگ (Leaching) می باشد. لیچینگ یکی از روشهای فرآوری مواد معدنی می باشد که صنایع متالورژی (فلز شناسی) بیشترین استفاده کننده از این عملیات می باشد .مواد معدنی با ارزش به نسبت زیادی با اجزاء ناخواسته مخلوط بوده که روش لیچینگ برای جداسازی اجزاء با ارزش مناسب می باشد.

لیچینگ به معنی استخراج از جامد می باشد و با توجه به روش کار اسامی مختلفی به آن اطلاق می‌شود. از جمله: فروشویی، استخراج، آب شویی.

لیچینگ عبارتست از حل شدن انتخابی یک یا چند جزء از یک مخلوط جامد که در تماس با یک محلول مایع قرار گرفته است. از این فرایند به اهداف زیر می توان دست یافت:

۱- باز کردن کانسنگها ،کنستانتره ها یا محصولات ذوب (سرباره، غبار، گاز...) برای انحلال فلز محتوی

۲- انحلال اجزاء قابل حل یک کانسنگ (معمولاً کانی های باطله همراه) برای افزایش عیار و تولید کنستانتره

۳- در مرحله دوم یا تصفیه و پر عیار کنی پس از اتمام استخراج، جهت جداسازی فازهای جامد و مایع عمل ته نشینی ذرات در دستگاه تیکنر انجام می شود. تیکنر یک واحد صنعتی است که در آن غلظت سوسپانسیون بوسیله ته نشینی با تشکیل مایعی شفاف افزایش پیدا می کند.

جهت محاسبه سطح تیکنر، باید سرعت ته نشین شدن ذرات معلوم باشد که اندازه گیری این سرعت در قسمت محاسبات آمده است.

سرعت ته نشینی ذرات بستگی به عوامل متعددی از قبیل: ابعاد، شکل، اختلاف وزن مخصوص جامد و مایع، خاصیت جذب حباب هوا، خاصیت مغناطیسی ذرات و...دارد.

برای بازیابی حلال در ته تیکنر ناگزیر از فیلتر کردن می باشیم. فیلتر عبارت است از سطحی که دارای منافذ بسیار می باشد، ابعاد این منافذ طوری است که مولکولهای مایع قادر به عبور از آن می باشند در حالیکه ذرات جامد دارای ابعاد بزرگتر از این منافذ بوده و در نتیجه در روی این سطح باقی می مانند.

Archive of SID

www.SID.ir

عبور مولکولهای آب از سطح فیلتر ناشی از اختلاف فشار در دو طرف سطح می باشد. معمولاً مخلوط فازهای جامد ومایع با فشار بر روی سطح فیلتر وارد شده و مولکولهای آب از منافذ سطح فیلتر عبور میکنند.

در مرحله آخر که بازیابی فلز از محلول است، بوسیله الکترولیز، فلز را از محلول جدا می کنند.[۲]

شرح مطالعات و اقدامات انجام شده

فروشویی اسیدی غبار به منظور حذف مقادیر قابل توجه فاز اکسیدی موجود لازم است زیرا فاز اکسیدی مس براحتی در اسید سولفوریک حل شده و تولید مس می کند که می تواند در مرحله بعد بر روی فعالیت باکتریها اثر منفی داشته باشد. به همین دلیل فروشویی اسیدی غبار به منظور حذف مقادیر قابل توجه فاز اکسیدی به روش زیر انجام شد.[۲]

ابتدا ۱۵۰ گرم غبار با ۶۰۰ سی سی اسید سولفوریک ۰،۲۵ نرمال در مدت یکساعت در یک بطری غلتان تحت فرایند فروشویی اسیدی قرار گرفت. پس از ته نشینی کامل فاز جامد، نمونه جامد گرفته شد و در فیلتر فشاری فشرده شده سپس خشک و توزین شد. نتیجه حاصله ۱۳۰ گرم جامد بدست آمد. نمونه حاصل خشک شده مورد تجزیه شیمیایی و کانی شناسی قرار گرفت و نتیجه حاصله در جدول ۱-۱ آورده شده است.

Archive of SID

www.SID.ir

درصد وزنی	ترکیب
۲۵،۱۴۴	Cu_2s
۰،۰۶۵	CuS
۶،۰۸۴	$CuFeS_2$
۱،۰۴۵	Fe_2O_3
۳۵،۷۸۸	Fe_3O_4
۷۶،۹۷۷	جمع کل کانیهای فلزی
۱۶،۰۶۴	جمع کل کانیهای غیر فلزی
۶،۹۵۹	جمع کل کانیهای اکسیدی

جدول ۱-۱، آنالیز کانی شناسی غبار فروشویی شده[1]

درصد وزنی	ترکیب
۲۹،۷	مس کل
۱۳،۹	مس اکسیدی
۲۲،۵۳	آهن کل

جدول ۲-۱ آنالیز در صد مس و آهن موجود در غبار اولیه[1]

همچنین مقدار مس و آهن در غبار اولیه اندازه گیری شد که نتیجه آن در جدول ۲-۱ آمده است.

$$cuo + H_2So_4 \rightarrow cuSo_4 + H_2o$$

محصول مرحله فروشویی اسیدی و فروشویی میکروبی جهت جدایش ذرات جامد باقیمانده به تیکنر و فیلتر هدایت می شود. محلول حاوی مس نیز به منظور استحصال مس موجود به واحد های استخراج با

Archive of SID

www.SID.ir

حلال (solvent extraction) منتقل می شود. در نهایت غبار باقیمانده بر روی فیلتر به هیپ بیولیچینگ معدن افزوده می گردد.

تست ته نشینی ذرات غبار

ته نشین کردن ذرات در دستگاه تیکنر برای به دست آوردن بیشترین محصول ممکن باید تا حد امکان زیاد باشدکه در صنعت از روشهای مختلفی مانند هم زدن آرام توسط پره های همزن و یا گرم کردن محلول به منظور کاهش گرانروی سوسپانسیون و یا افزایش مقدار کمی از یک الکترولیت که باعث جدا سازی جسم از ذرات کلوئیدی وتشکیل فولکه ها می شود، استفاده می شود. همچنین اندازه گیری سرعت ته نشینی به دلیل اینکه در محا سبات سطح تیکنر مورد نیاز است ضروری می باشد.

در فرمول $A = \frac{Q(Y-U)C\rho_S}{u_c\rho}$ (۵) که برای اندازه گیری سطح تیکنر استفاده می شود باید سرعت ته نشینی ذرات غبار را به صورت تجربی بدست آوریم.

برای انجام تست ته نشینی غبار، ابتدا می بایست وزن مخصوص واقعی آن محاسبه شود. لذا مقادیر زیر توسط ترازوی آزمایشگاهی (دقت ۰،۰۱) اندازه گیری شد و در رابطه $\delta = \frac{p_s - p_o}{(p_w - p_o) - (p_p - p_s)}$ قرار داده شد.

وزن پیکنومتر = P_0

وزن جامد + وزن پیکنومتر= P_s

وزن مایع + وزن پیکنومتر= P_w

وزن جامد + وزن مایع + وزن پیکنومتر= P_P

P_0 =۲۶/۷۶gr

P_s =۳۵/۸۶gr

Archive of SID

www.SID.ir

ملی

P_w =۶۷/۲۶gr

P_P =۷۴/۴۴gr

$$\rho_L = 0.81 \text{ gr/cc} \qquad \rho_S = 4.74 * 0.81 = 4.29 \ {}^{gr}\!/_{cc} \qquad \delta = \frac{\rho_S}{\rho_L} = 4.74$$

در اینجا برای اینکه مایع با غبار واکنش ندهد و از جرم آن نکاهد از نفت به عنوان مایع استفاده شد. در ضمن برای اینکه هنگام ریختن مایع روی غبار، مایع در تمام حفره های غبار نفوذ کند علاوه بر هم زدن از امواج صوتی نیز برای مستغرق کردن غبار استفاده شد.

برای انجام تست ته نشینی ابتدا طبق روابط زیر مقدار معینی از غبار وزن شد.

درصد وزنی: $\frac{x}{x+y}$

$$\frac{x}{\delta} + y = 500_{cc}$$

بعد کمی آب مقطر (به اندازه ای که خوب هم بخورد) به آن افزوده شد ودر یک ظرف فلزی بلند و در زیر همزن قرار گرفت و حدود ۵ دقیقه با سرعت ۴۰ rpm هم زده شد تا کلوخه ای باقی نماند. سپس در یک مزور ۵۰۰ cc به حجم می رسانیم .بعد دهانه مزور را با دست چپ وته مزور را با دست دیگر گرفته و آنرا ۱۲-۱۰ بار سر و ته میکنیم. سپس از وقتیکه آنرا روی میز ثابت قرار دادیم زمان را اندازه می گیریم و هر ۳۰ ثانیه ارتفاع خط گل را روی کاغذی که از قبل روی جدار مزور چسبانده ایم، علامت می زنیم. در ضمن، با اندازه گیری طول بین ۵۰۰ cc-۰ و ۵۰ cc - ۰ مزور حجم را به طول تبدیل می کنیم، هر ۱mm معادل ۷،۱ cc است.

از رسم منحنی زمان بر حسب ارتفاع خط گل، سرعت ته نشینی در نقطه شکست منحنی (شکل ۱) بدست می آید. در اینجا برای پالپ ۵٪، ۲۶ gr غبار به حجم ۵۰۰ cc ر سانده شد، که نقطه شکست منحنی در زمان ۲۴۰s و ارتفاع $\frac{mm}{1.7_{cc}}$cc* ۳۰ بود که سرعت ته نشینی‌اش v= h/ t =۱۷،۶۵ /۲۴۰m/s =۰،۰۷۳m/s بدست آمد.

Archive of SID

www.SID.ir

فروشویی با باکتری (Bioleaching)

با توجه به مسائل سنتیکی هیدرومتالورژی و مشکلات آن در سی سال اخیر، استفاده از باکتری ها به منظور حل کردن مواد معدنی در صنعت متداول شده است. فروشوئی میکروبی فرآیندی غیر مستقیم است. این میکروارگانیزمها با ترشح آنزیمهای خاص خود، واکنشهای حل شدن را تسریع می کنند. بطوریکه در بعضی موارد سرعت واکنش با کاربرد باکتری به چند صد برابر سرعت واکنش بدون باکتری میرسد. مطابق بررسیهای انجام شده، میکروارگانیسمهای بومی هر منطقه بیش از سایر میکروارگانیزمها توانایی تطابق و سازگاری با خاک آن منطقه را دارند، به همین دلیل برای انجام آزمایش فروشوئی میکروبی غبار از، میکروارگانیزمهای بومی موجود در منطقه استفاده شده است و ملاک انتخاب محل نمونه برداری، pH، دما و وجود سولفات مس یا اکسیدهای آهن بوده است. باکتریهای مورد استفاده از نوع تیوباسیلوس فرواکسیدانس و تیوباسیلوس تیواکسیدانس بوده اند.(۲)

در آزمایش فروشویی میکروبی، بعد از تهیه کشت اولیه از باکتری ها (PRECULTURE) و اضافه کردن آن به مخلوط، فاز سولفیدی مس در دما و فشار معمولی به کمک باکتری حل می شود و در شرایط بهینه استحصال ۹۰٪ مس را داریم.

تهیه کشت اولیه ازباکتری ها

Preculture ۹۰٪ حجمی محیط کشت باکتریایی 9k[۱] +۱۰٪ حجمی تلقیح باکتریایی تیوباسیلوس فرو اکسیدانس (Tf) + ۴۲$_{g/l}$ سولفات آهن (منبع انژی باکتری) $FeSo_4+7H_2O$

- ۹۰٪ حجمی محیط کشت باکتریایی 9k+۱۰٪ حجمی تلقیح باکتریایی تیوباسیلوس تیواکسیدانس (Tt) + ۵$_{g/l}$ گوگرد عنصری (منبع انژی باکتری)

۱- به دلیل کوتاه نمودن مرحله تاخیری رشد باکتری ها، مصرف اسید کمترو تولید مس بیشتر.

Archive of SID
www.SID.ir

ترکیب های فوق را هر کدام در ظروف جداگانه تهیه می کنیم. ملاک رشد باکتری افزایش (پتانسیل اکسیداسیون- احیا) Eh بواسطه تولید یون فریک Fe^{3+} توسط باکتری Tf و کاهش pH به خاطر تولید H_2SO_4 توسط باکتری Tf بود.

وقتی نمونه حاوی Tf به علت حضور یونهای آهن فریک در محیط، قرمز شد و نمونه حاوی Tt به علت حضور گوگرد عنصری در محیط، زرد کمرنگ شد، باکتری موجود در محیط کشت اولیه آماده تلقیح به محیط کشت فروشویی میکروبی می باشد.[۱]

پیشنهادات

برای جلوگیری از اتلاف منبع ملی مس و کاهش ضایعات آن راههای کلی زیر را در نظر می گیریم:

۱- فرآوری غبار با استفاده از روش گرانول سازی[۳]

۲- فرآوری غبار با استفاده از روش هیدرومتالورژی[۱]

۳- امروزه در هیچ کجای دنیا طرح بازیابی مس از غبار کوره ریورب به صورت صنعتی به کار برده نمی شود.

در این بخش پیشنهاد می شود پس از انجام محاسبات اقتصادی در صورتیکه طرح، از این نظر مقرون به صرفه بود، از روش فروشویی میکروبی در رآکتور همزندار به صورت صنعتی استفاده شود.

۴- حذف جریان برگشتی غبار.

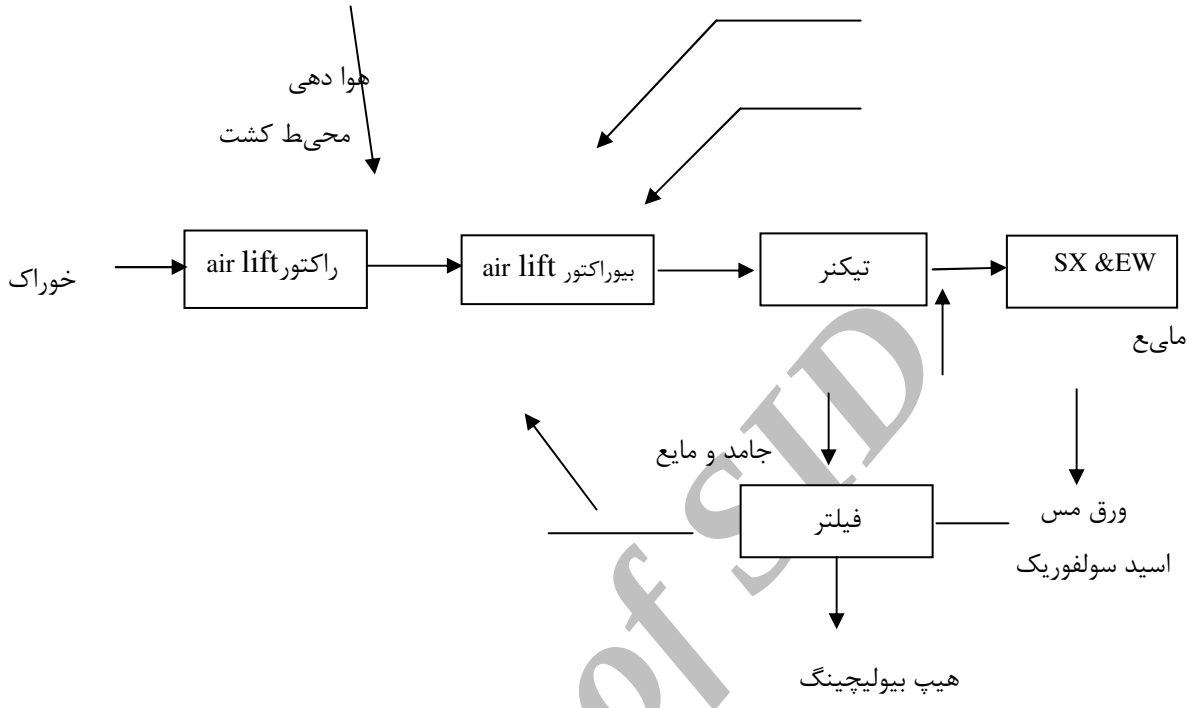
نتیجه گیری

۱- مقدار دبی موادی که داخل بیورآکتور می شوند برابر است با ۲۲/۰۲ متر مکعب بر ساعت که در هر بچ $۳۱۷۰،/۸۸m^3$

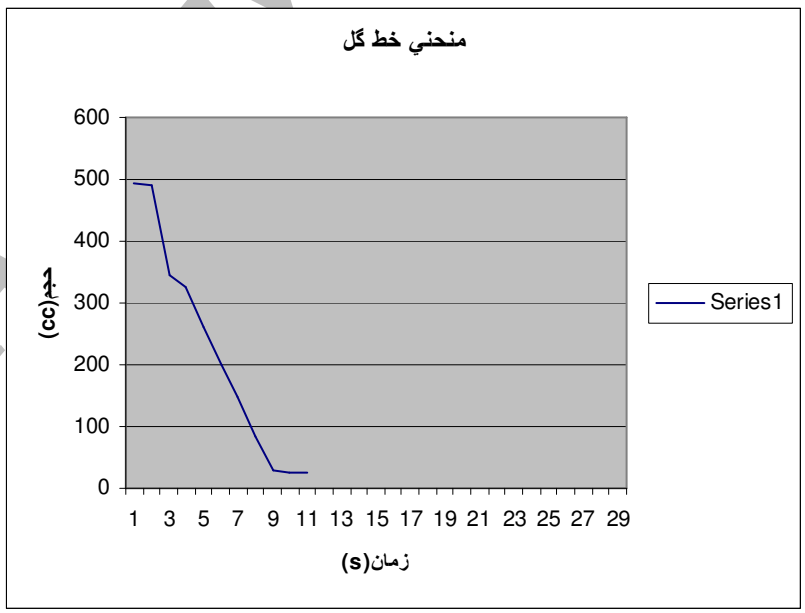
۲- سطح مورد نیاز تیکنر ۸۵/۲۹ متر مربع. که قطر ۱۰،۴۲ متر را نتیجه می دهد.

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۱- نمودار جریان فرایند فروشویی میکروبی غبار کوره ریورب مجتمع مس سرچشمه



Archive of SID
www.SID.ir

منابع

۱- پایان نامه کارشناسی ارشد؛ استحصال بیولوژیکی مس از غبار کوره ریورب توسط باکتری مزوفیل؛ دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران؛ محمد مسینایی.

۲- دکتر رامزوقار؛ هیدرومتالورژی؛ شرکت ملی صنایع مس ایران.

۳- پایان نامه کارشناسی ارشد؛ گرانول سازی غبار...؛ دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران؛ رضا پاینده.

۴- حسین ابراهیمی، حسینعلی حکیمی،...؛ «بررسی میزان دی اسید گوگرد در سطح مجتمع مس سرچشمه»؛ هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران ۹-۶ آبان ۱۳۸۱؛ ۲۵-۷

5- Warren L. McCabe & Julian C. Smith & Peter Harriott; "UNIT OPERATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING"; 4th Edition; New York: McGraw-Hill, 1988

Archive of SID

www.SID.ir

Archive of SID

www.SID.ir