



بررسی انتقال و انباشتگی یون کلرید در فرآیند لیچینگ مجتمع مس سرچشم

اسماعیل عین علیان علی آبادی^{۱*}، حمید حاج محمدی^۲، شهرام سعید^۳

-۱- فوق لیسانس مهندسی شیمی، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشم

-۲- فوق لیسانس شیمی تجزیه، آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشم

-۳- لیسانس مهندسی متالورژی، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشم

alian@nicico.com E-mail:

چکیده

به منظور جلوگیری از هزینه فرآیند خنثی سازی پساب کارخانه اسید سولفوریک مجتمع مس سرچشم و کاهش هزینه مصرف اسید در واحد لیچینگ، مصرف این پساب در فرآیند هیپ لیچینگ پیشنهاد گردید. چون این پساب دارای یون کلرید بوده و غلظت بیش از 30 mgr/lit یون کلرید در فرآیند الکترووینینگ باعث مشکلاتی می گردد، پروژه بررسی انتقال و انباشتگی یون کلرید در این مجموعه مورد نظر قرار گرفت. در این پروژه راههای ورود، خروج و انباشتگی یون کلرید به مدارهای محلول لیچ کننده، مواد آلی و الکتروولیت الکترووینینگ شناسایی، و میزان آنها مشخص شد. با آزمایشات انجام شده مشخص شد یون کلرید در خاک جذب می شود ولی میزان جذب محدود می باشد. سپس با نوشتن معادلات موازنه جرم برای مدار- در حالت پایدار و ناپایدار- وضعیت سیستم برای زمانی که پساب به سیستم اضافه گردد تحلیل گردید. میزان جذب یون کلرید توسط خاک در حدود ۱ گرم یون کلرید به ازای هر تن خاک می باشد. اگر غلظت کنترلی (set point) یون کلرید در محلول الکتروولیت را 25 mgr/lit در نظر بگیریم، غلظت مجاز یون کلرید در محلول لیچ کننده $25/3 \text{ mgr/lit}$ خواهد بود، و ۶ روز پس از افزودن پساب به محلول لیچ کننده، غلظت یون کلرید در محلول لیچ کننده به غلظت مجاز $25/3 \text{ mgr/lit}$ خواهد رسید.

واژه های کلیدی: "کلرید"، "مس"، "هیپ لیچینگ"، "انباشتگی"



مقدمه

در استخراج مس از کانسنسکهای اکسیدی به روش هیدرومالتالورژی در مجتمع مس سرچشمه از فرآیند HL/SX/EW استفاده می شود. در فرآیند هیپ لیچینگ به منظور استخراج مس از کانسنسک توسط سیال، در ابتدا خاک بارگذاری شده از رطوبت اشباع شده و سپس این سیال با بار مس از بستر خارج می گردد(که اصطلاحاً به آن plgs گفته می شود). در انجام فرآیند، برای اشباع شدن بستر از رطوبت و به دلیل تبخیر سیال در فرآیند و نیز تلفات سیال از طرق مختلف، در جریان فرآیند به مقداری آب جبرانی نیاز می باشد که دبی آن به طور متوسط در حدود ۳۰ متر مکعب بر ساعت برای فرآیند هیپ لیچینگ مجتمع مس سرچشمه می باشد. علاوه بر افزودن آب جبرانی در این فرآیند، مقداری از اسید موجود در محلول توسط سنگ مصرف می گردد که برای جبران آن باید مقداری اسید به محلول رافینیت اضافه گردد و مصرف اسید در این فرآیند بخش مهمی از هزینه تولید را به خود اختصاص می دهد.

نظر به اینکه در آینده کارخانه اسید سولفوریک در کنار واحد ذوب مجتمع مس سرچشمه راهاندازی خواهد شد، طبق طرح پیش‌بینی شده، این واحد دارای پسابی خواهد بود که شامل ۴۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک و ناخالصی‌هایی از قبیل یون کلرید و فلوئورید می‌باشد^[۱]. به منظور جلوگیری از هزینه فرآیند خنثی سازی این پساب و کاهش هزینه مصرف اسید در واحد لیچینگ، مصرف پساب در هیپ پیشنهاد گردید. از آنجائیکه غلظت یون کلرید در پساب مذکور زیاد می باشد، وجود بیش از ۳۰ یون کلرید در فرآیند الکترووینینگ (EW) باعث مشکلاتی می گردد^[۲]. ابانتشتگی یون کلرید در فرآیند هیپ لیچینگ بررسی گردید.

الف - انتقال شیمیایی یون کلر

انتقال یون کلرید ممکن است با واکنش متقابل ترکیب پیچیده آهن(III) – اکسیم بر

طبق واکنش زیر توضیح داده شود:



ترکیب پیچیده آهن(III) – اکسیم هنوز دارای بار مثبت می‌باشد که ممکن است به منظور خنثی شدن،

با یون کلرید واکنش دهد^[۳].



ب - اکسیداسیون یون کلرید

منگنز باعث افزایش Eh الکتروولیت تا سطحی می شود که اکسیداسیون یون کلرید به گاز کلر تسريع می گردد. این واکنش باعث آزاد شدن گاز کلر در سلول در شرایط اتمسفری می گردد. غلظت بالای گاز کلر در این محدوده، انحلال مجدد گاز کلر را با پایه اسیدی منجر شده و خوردگی pitting در نقاط زنگ زده



فولاد ضدزنگ را سبب خواهد شد. گاز کلر، همچنین با میله های مسی نگهدارنده آند و کاتد واکنش داده و مقاومت تماس را افزایش می دهد. خوردگی pitting نقاط زنگ زده باعث مشکلاتی در فرآیند عریان سازی شده و تعمیر و احیا مجدد خرابی های فولاد را ملزم می نماید[۴].

ج- اهمیت کنترل یون کلرید

اگر غلظت یون کلرید در الکتروولیت مس کمتر از 12 mgr/lit گردد، مس بصورت دانه های درشت و زبر بر روی کاتد رسوب می دهد و در غلظت بالای این مقدار، رسوب شامل بلورهای ریزتری می گردد. در غلظت بین $30-40 \text{ mgr/lit}$ ، چسبندگی ورق مسی به کاتدهای فولادی مشکلی جدی بوجود خواهد آورد. همچنین کاتد می تواند با یون کلرید آلوده شود. یون کلرید محبوس شده در کاتد می تواند در حین فرآیند در کوره های ذوب منجر به آزادسازی گاز خطرناک کلر گردد. یون کلرید، خوردگی بیش از حد ورق کاتدهای فولادی اولیه و دیگر مولفه های ضد اسید را نیز منجر خواهد شد، که باعث تعویض زیاده از حد تاسیسات می شود و هزینه تولید را افزایش می دهد. بدین دلایل، معمولاً حد مجاز یون کلرید در الکتروولیت فرآیند الکترووینینگ 25 mgr/lit توصیه می شود[۵].

د- راههای ورود یون کلرید به مدار فرآیندهای کارخانه لیچینگ

راههایی که به عنوان ورود یون کلرید به مدار فرآیندهای کارخانه لیچینگ حدس زده می شد به قرار زیر می باشد که مورد بررسی قرار گرفته:

۱- راههای ورود یون کلرید به محلول لیچ کننده

(۱-۱) از طریق آب جبرانی - بر اساس گزارش آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه غلظت متوسط یون کلرید در آب جبرانی 37 mgr/lit می باشد.

(۲-۱) خاک - با چند آزمایش نمونه هایی از خاک هیپ در محلول اسید سولفوریک 50 gr/Lit تحت عمل اختلاط قرار گرفته، محلول نهایی آنالیز گردید، که میزان یون کلرید آزاد شده در محلول صفر بوده است.

(۲-۲) اسید سولفوریک جبرانی - اسید سولفوریک جبرانی مصرفی در امور لیچینگ نیز آنالیز شده و غلظت یون کلرید در آن ناچیز (Tr) گزارش شده است.

(۲-۳) از طریق ماندگی از محلول الکتروولیت با واسطه محلول آلی - در مرحله عریان سازی مقداری از الکتروولیت در فاز آلی باقی می ماند که در مرحله استخراج به رafینیت منتقل می گردد.

**۲- راههای ورود یون کلرید به محلول آلی**

۱-۲) مواد آلی جبرانی به سیستم - ۴۰۰ میلی لیتر محلول آلی را با ۲۰۰ میلی لیتر محلول اسید سولفوریک gr/Lit ۱۸۰ تحت اختلاط قرار داده و محلول الکتروولیت را آنالیز نموده، میزان یون کلرید ناچیز (Tr) بوده است.

۲-۲) بر اساس واکنش شیمیایی از طریق تماس با محلول pls - واکنشهای مزبور بر طبق معادلات واکنش شماره (۱) و (۲) می باشد. بر اساس این واکنشها هر چقدر غلظت یون کلرید و یون فرو در محلول pls بیشتر باشد واکنش به سمت راست پیشرفت کرده و انتقال بیشتری صورت خواهد گرفت.

۳-۲) از طریق ماندگی pls و الکتروولیت در مواد آلی - پس از اختلاط دو فاز آبی و آلی در مخازن همزن دار، ذرات ریزی از هر دو فاز تشکیل شده که قسمتی از آنها پایدار بوده و در زمان جدایش دو فاز در تنهشین کننده‌ها در فاز مخالف خود باقی می‌مانند و از آنجاییکه فارهای آبی حاوی یون کلرید می‌باشند پس از ورود به فاز آبی یون کلرید نیز با خود به این فاز منتقل می‌نمایند.

۳- راههای ورود یون کلرید به محلول الکتروولیت

۱-۳) از طریق آب جبرانی - آب جبرانی محلول الکتروولیت در فرآیند الکترووبینینگ، آب یون زدائی شده می‌باشد، که این آب آنالیز گردید و غلظت یون کلرید در آن ناچیز اعلام شده است.

۲-۳) اسید سولفوریک جبرانی - همچنانکه پیشتر نیز بیان گردید، اسید سولفوریک مصرفی امور لیچینگ عاری از یون کلرید می‌باشد.

۳-۳) ماندگی فازی - ماندگی فازی حاصل از فرایند استخراج در واحد E1 از طریق مواد آلی در واحد عریان سازی به الکتروولیت منتقل می‌شود.

۴-۳) جذب شیمیایی - در غلظتهای کم اسیدی، واکنشهای (۱) و (۲) به سمت راست پیشرفت می‌نمایند و در غلظتهای بالای اسیدی، این واکنشها به سمت عکس پیشرفت نموده و یونهای کلرید و فریک واکنش داده با ترکیب آلی، در فرآیند عریان سازی به الکتروولیت منتقل می‌شوند.

۵-۳) مواد شیمیایی افزودنی به الکتروولیت - از جمله مواد شیمیایی افزودنی به الکتروولیت می‌توان به سولفات کبالت و گوار(Guar) اشاره نمود و به دلیل جرم کم مصرف آنها، در موازنۀ جرم می‌توان از آنها صرف نظر نمود.



روشهای مواد

الف- آنالیز یون کلرید نمونه های برداشت شده از مدار فرآیندهای کارخانه لیچینگ

به منظور انجام این کار، چهارده ایستگاه در مدارهای جریان سیال در مجموعه لیچینگ مشخص شد و در سه روز مختلف نمونه برداری صورت گرفت. نتایج آنالیز نمونه ها در جداول (۱) الی (۳) آورده شده اند.

ب- آزمایش لیچینگ اختلاطی

در این آزمایش یک کیلوگرم از خاک اکسیدی نمونه برداری شده از دامپ غربی با دانه بندی ۳۰- مشن را با یک لیتر محلول اسید سولفوریک ۱۵ گرم بر لیتر محلوط کرده و به مدت ۱۵ ساعت هم زده شد. غلظت یون کلرید محلول، قبل و بعد از انجام آزمایش اندازه گیری شد: غلظت یون کلرید قبل از آزمایش: 21 mgr/lit ، غلظت یون کلرید بعد از آزمایش: 14 mgr/lit

$$\text{یون کلرید جذب شده: } (21-14) \text{ mgr/lit} \times 1 \text{ lit} = 7 \text{ mgr}$$

ج- آزمایش لیچینگ ستونی

آزمایش دیگری که برای جذب یون کلرید توسط خاک انجام گردید، لیچینگ ستونی بود. قطر ستونهای مذکور 13 cm ، دبی پاشش در آن $1/5$ سانتی متر مکعب بر دقیقه (تقریباً $2/2$ لیتر در روز)، مدت زمان هر سیکل ۳ روز، جرم خاک برای هر ستون $13/2$ کیلوگرم و حداکثر قطر ذرات $0/625$ اینچ بوده است. اگر در هر سیکل پاشش، 15 mgr/lit یون کلرید به محلول اضافه گردد، یون کلرید مورد نیاز در هر روز برابر خواهد بود با:

$$2/2 \times 15 = 33 \text{ mgr}$$

اگر غلظت یون کلرید محلول افزودنی 500 mgr/lit باشد، حجم محلول مورد نیاز برای افزودن به محلول رافینیت برابر است با:

$$33 : 500 = 0/066 \text{ lit} = 66 \text{ cc}$$

عملای در آزمایشات لیچینگ ستونی، روزانه 60 cc محلول اسید کلریدریک با غلظت 508 mgr/lit یون کلرید به محلول لیچ کننده اضافه گردید. کارهای انجام شده در این آزمایش را می توان به شرح زیر بیان نمود: $13/2$ کیلوگرم خاک اکسیدی نمونه برداری شده از دامپ غربی را در ستون ریخته و از 7 لیتر محلول رافینیت امور لیچینگ به عنوان محلول اولیه برای لیچ کردن استفاده شد. پس از 25 ساعت اولین قطره محلول 5 cm از زیر ستون مشاهده گردید. از روز بعد، روزی یکبار، 250 cc محلول از زیر ستون را نمونه برداری کرده تا غلظت



یون کلرید اندازه گیری شود، سپس مابقی محلول زیر ستون تحت SX قرار گرفته و به رافینیت حاصل، 60cc محلول اسید کلریدریک 50g/lit اضافه گردید و در نهایت با آب مقطر حجم محلول به حجم اولیه ۷ لیتر رسانده شد. پس از به حجم رساندن محلول پاششی، cc از آن برای آنالیز یون کلرید نمونه گیری شد. آنالیز یون کلرید مربوط به یک ستون در محلول بالای ستون و محلول زیر ستون برای روزهای مختلف در جدول شماره (۴) داده شده است.

نتایج و بحث

جدول شماره ۱ آنالیز یون کلرید در ایستگاههای مختلف نمونه برداری را نشان می دهد.

جدول شماره (۱): آنالیز یون کلرید نمونه های مربوط به مدار محلول لیچ کننده (غلظت, mgr/lit)

ردیف	مکان نمونه برداری	تاریخ نمونه برداری		
		۸۱/۶/۱۰	۸۱/۶/۱۳	۸۱/۶/۲۰
۱	ورودی هیپ ۱	۱۸	۲۰	۲۲
۲	خروجی هیپ ۱	۱۸	۲۰	۲۵
۳	ورودی هیپ ۲	۱۳	۱۹	۱۹
۴	خروجی هیپ ۲	۱۱	۱۷	۱۶
۵	E۱	۱۸	۱۸	۱۹
۶	E۲	۱۶	۲۲	۱۹
۷	خروجی E۲	۱۸	۲۱	۲۲

از اعداد موجود در جدول شماره (۱) می توان موارد زیر را بیان نمود:

(الف) نظر به اینکه در ماههای نزدیک به زمان نمونه برداری (نیمه اول سال ۸۱) در هیپ ۱ خاک ریزی نشده است و ظرفیت جذب یون کلرید توسط خاک نیز محدود می باشد، از داده های جدول مشخص می گردد که هیپ ۱ نسبت به جذب یون کلرید غیر فعال بوده، اما بواسطه خاک ریزی در هیپ ۲، این هیپ نسبت به جذب یون کلرید فعال می باشد.



ب) در محاسبات موازنۀ جرم، میتوان غلظت یون کلرید در pls را که با میانگین‌گیری از ورودی E1 در روزهای $(18+18+19)/3=18$ مختلف بدست می‌آید، به کار برد.

جدول شماره (۲): آنالیز یون کلرید نمونه‌های مربوط به مدار محلول آلی (غلظت، mgr/lit)

ردیف	مکان نمونه برداری	تاریخ نمونه برداری	۸۱/۶/۱۰	۸۱/۶/۱۳	۸۱/۶/۲۰
۸	خروجی آلی از واحد	۱/۵	۰/۵	-	
۹	خروجی آلی از واحد	۱/۵	۱	-	
۱۰	خروجی آلی از واحد	۱	۱/۵	-	

داده‌های جدول شماره (۲) روند مشخصی را نشان نمی‌دهند، اما می‌توان گفت انتقال شیمیایی یون کلرید از طریق مواد آلی به الکتروولیت ناچیز می‌باشد.
از آنجاییکه غلظت یون کلرید در الکتروولیت تغییر چندانی ندارد میتوان نتیجه گرفت غلظت یون کلرید در الکتروولیت تقریباً ثابت می‌باشد و متوسط آن در حدود 17 mgr/lit می‌باشد (جدول شماره ۳).
همانطور که از جدول شماره (۴) مشخص می‌گردد، همواره غلظت یون کلرید در خروجی کمتر از ورودی می‌باشد که بیان کننده جذب یون کلرید توسط خاک می‌باشد. یون کلرید جذب شده در مدت مذکور را میتوان بصورت زیر محاسبه نمود:

$$\text{حجم محلول اولیه} \times \text{غلظت محلول اولیه} + \text{تعداد روزهای انجام آزمایش} \times \text{حجم محلول افزودنی} \times \text{غلظت محلول}$$

$$= 50.8 \times 0.06 \times 6 + 16 \times 7 = 295 \text{ mgr}$$

$$= \text{جرم کل یون کلرید ورودی به سیستم} =$$

$$= 0.25 \times (23 + 10 + 21 + 8 + 16 + 22 + 20 + 24 + 19 + 21) = 51 \text{ mgr}$$



جدول (۳): آنالیز یون کلرید نمونه های مربوط به مدار محلول الکترولیت
(mgr/lit) (غلظت،)

ردیف	تاریخ نمونه برداری	۸۱/۶/۱۰	۸۱/۶/۱۳	۸۱/۶/۲۰
۱۱	الکترولیت ورودی S	۱۷	۱۸	۱۷
۱۲	S الکترولیت خروجی	۱۷	۱۷	۱۹
۱۳	EW الکترولیت ورودی	۱۷	۱۷	۱۸
۱۴	EW الکترولیت خروجی	-	۱۷	۱۸

جدول (۴): آنالیز غلظت یون کلرید در محلول ورودی و خروجی از ستون در روزهای مختلف (mgr/lit)

تاریخ	محلول بالای ستون	محلول زیر ستون
۸۱/۶/۱۷	۱۶	-
۸۱/۶/۱۹	۲۳	۱۰
۸۱/۶/۲۰	۲۱	۸
۸۱/۶/۲۱	۱۹	۱۶
۸۱/۶/۲۲	۲۲	۲۰
۸۱/۶/۲۳	۲۴	۱۹
۸۱/۶/۲۴	۲۶	۲۱
۸۱/۶/۲۵	-	۲۴



حجم محلول مصرف شده در ابتدای آزمایش برای خارج شدن اولین قطره pls از زیر ستون ۲/۲ لیتر بوده است و چنانچه تا پایان آزمایش ۲ درصد دیگر به رطوبت خاک افزوده شده باشد، حجم محلول موجود در ستون برابر خواهد بود با:

$$13/2 \times 0/0 2+2/2 = 2/46 \text{ lit}$$

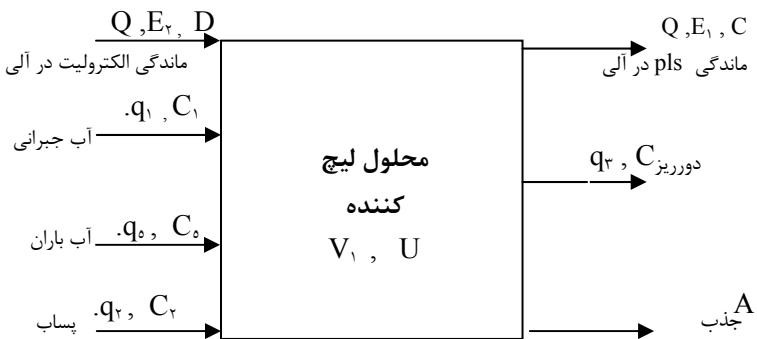
حجم محلول در زیر ستون و بالای ستون به ترتیب در پایان آزمایش ۳/۴ (با غلظت ۲۶ mgr/lit) و ۱/۸۷ (با غلظت ۲۵ mgr/lit) لیتر بوده است و نیز غلظت یون کلر در ستون ۲۵ mgr/lit در نظر گرفته شده است.

$$\text{جرم کل یون کلرید باقیمانده در محلول} = 1/87 + 1/25 \times 24 = ۳/۴ \times 26 + 2/46 \times 25$$

$$\text{جرم یون کلرید جذب شده توسط خاک} = 295 - 51 - 195 = 49 \text{ mgr}$$

موازنۀ جرم

الف) شماتیک جریانهای ورودی و خروجی یون کلرید به محلول لیچ کننده و الکتروولیت شکل (۱) نمودار جریانهای ورودی و خروجی یون کلرید به محلول لیچ کننده را نشان می دهد. در این نمودار فرض شده است که وقتی دبی ورودی یون کلرید به مدار افزایش یابد، غلظت یون کلرید در تمام سیستم برابر C بوده و با غلظت C از مدار خارج می گردد. همین فرض برای نمودار شکل (۲) نیز در محلول الکتروولیت انجام شده است.



شکل (۱): نمای شماتیک جریانهای ورودی و خروجی یون کلرید به محلول لیچ کننده



ب) معادلات و محاسبات موازنہ جرم برای سیستم پایدار محلول لیچ کننده رابطه موازنہ جرم زیر برای این سیستم برقرار است.

$$\text{انباشتگی} = \text{خروجی} - \text{ورودی} \quad (1)$$

$$UC = q_1 C_1 + q_5 C_5 + Q E_r D, \quad \text{خروجی} = q_r C + QE_r C + A, \quad \text{ورودی}$$

با قرار دادن عبارات فوق در رابطه (۱) معادله (۲) حاصل می شود.

$$q_1 C_1 + q_5 C_5 + Q E_r D - (q_r C + QE_r C + A) = UC \quad (2)$$

برای حالت پایدار سیستم محلول لیچ کننده که در حال حاضر در فرآیند انجام می گیرد، دبی پساب صفر، دبی کل آب ورودی به سیستم $720 \text{ m}^3/\text{day}$ (معادل $30 \text{ m}^3/\text{hour}$) و بارش سالانه در منطقه تقریباً 300 mm/year با توجه به سطح 290000 m^2 هیپ، حجم آب باران ورودی به سیستم، 87000 m^3 متر مکعب و دبی متوسط آب باران، تقریباً $240 \text{ m}^3/\text{day}$ با غلظت صفر یون کلرید می باشد.

$$\left. \begin{array}{l} q_1 + q_r + q_5 = 720 \\ q_r = . \\ q_5 = 240 \end{array} \right\} \rightarrow q_1 = 480.$$

$C_1 = 37, \quad C = 18, \quad D = 17, \quad Q = 14400, \quad E_r = 0.004, \quad U = 36$.
با داشتن ثابت‌های فوق (ثابت‌های C_1, C, D و E_r با انجام آنالیزهای قسمت قبل حاصل گردید و ثابت‌های دیگر، میانگین داده‌های سالانه عملیاتی کارخانه می باشد) و قرار دادن آنها در رابطه (۲)، مقدار $A = 8818$ گرم بر روز بدست می آید.

نظر به آنکه ظرفیت جذب یون کلرید توسط خاک محدود بوده و پس از زمانی اشباع می گردد (این مسئله با داده‌های جدول شماره (۱) تایید می گردد)، می توان حد اشباع خاک را در موازنہ جرم معادلات ناپایدار، 9000 gr/day در نظر گرفت.

ج) معادلات موازنہ جرم برای سیستم ناپایدار

رابطه (۱) برای موازنہ جرم تمام سیستمهای برقرار می باشد. لذا از این رابطه برای موازنہ جرم مدارها استفاده می کنیم. در این حالت غلظت‌های C و D متغیر می باشند.

ج-۱) موازنہ جرم برای مدار محلول لیچ کننده

$$\text{ورودی} = q_1 C_1 + q_r C_r + q_5 C_5 + Q E_r D$$

در بقیه روابط ظاهر نخواهد شد. $q_5 C_5 = 0$ می باشد، عبارت $q_5 C_5 = 0$ چون



$$\text{خروجی} = A + q_r C + Q E_1 C \quad , \quad \text{حجم سیستم} = V_1 + U t$$

با قرار دادن عبارات فوق در رابطه (۱) ، معادله (۳) حاصل می شود.

$$q_1 C_1 + q_r C_r + Q E_r D - (A + q_r C + Q E_1 C) = (V_1 + U t) dC/dt$$

$$(V_1 + U t) dC/dt = a_1 + a_r D - a_r C \quad (۳)$$

$$a_1 = q_1 C_1 + q_r C_r - A \quad , \quad a_r = Q E_r \quad a_r = q_r + Q E_1 \quad \text{که در آن :}$$

ج-۲) موازن جرم برای مدار محلول الکترولیت

شکل (۲) نمودار جریانهای ورودی و خروجی یون کلرید به محلول الکترولیت را نشان می دهد.

$$Q E_1 C \quad , \quad \text{خروجی} = q_r D + Q E_r D \quad \text{ورودی} = Q E_1 C$$

عبارات فوق را در رابطه (۱) قرار داده و معادله (۴) حاصل می گردد.

$$Q E_1 C - (q_r D + Q E_r D) = V_r (dD/dt)$$

$$V_r (dD/dt) + b_r D = b_1 C_1 \quad (۴)$$

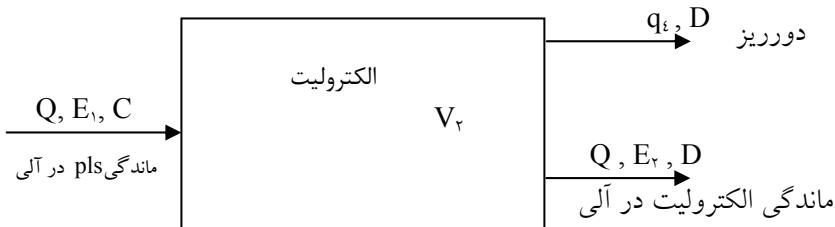
$$\text{که در آن :} \quad b_1 = Q E_1 \quad , \quad b_r = q_r + Q E_r$$

از آنجائیکه C و D در دو معادله دیفرانسیل (۳) و (۴) ظاهر شده است پس با هم یک دستگاه معادلات

دیفرانسیل تشکیل می دهند، که این دستگاه را باید حل نمود.

(۵-الف)

$$\left\{ \begin{array}{l} (V_1 + U t) dC/dt + a_r C = a_1 + a_r D \\ (۵-ب) V_r (dD/dt) + b_r D = b_1 C_1 \end{array} \right.$$



شکل (۲): شماتیک جریانهای ورودی و خروجی یون کلرید به محلول الکترولیت



برای حل این دستگاه می‌توان با تبدیل دستگاه به یک معادله دیفرانسیل درجه دوم از نوع زیر آنرا حل نمود، که حل تحلیلی آن مشکل و حل عددی آن نیاز به برنامه کامپیوتری دارد.

$$D'' + f_{(t)} D' + g_{(t)} D = r_{(t)} \quad (6)$$

برای اجتناب از حل معادله دیفرانسیل درجه دوم می‌توان از مشخصات فیزیکی مسئله استفاده نموده و دستگاه معادلات را ساده نمود.

۴-۳) حل دستگاه معادلات سیستم ناپایدار با ثابت‌های مشخص

مقدار عددی عملیاتی ثابتها در دستگاه معادلات (۵) بصورت زیر می‌باشد. این ثابتها از اطلاعات واحد عملیاتی استخراج شد.

$$q_1 + q_r = 480$$

$$\left. \begin{array}{l} q_r = 120, \quad C_1 = 37, \quad C_r = 450, \quad Q = \sim 13800 \quad q_r = 360 \\ q_4 \sim 9.6, \quad U = 360, \\ E_r \sim 2750 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3, \quad E_1 \sim 3400 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3, \end{array} \right\}$$

مطابق محاسبات حاصل شده از بند (۲-۳) :

$$V_1 = 122000 + 360t \quad \text{و} \quad U = 360,$$

با جایگذاری اعداد بالا در دستگاه معادلات (۵)، دستگاه زیر حاصل خواهد شد:

$$\left. \begin{array}{l} (6-\text{الف}) \quad (122000 + 360t) dC/dt + 166.92 C = 37.95 D + 158389 \\ (6-\text{ب}) \quad dD/dt + 47.55 D = 46.92 C \\ (\gamma) \quad \longrightarrow \quad C = 1.013 D \quad \text{اگر: } dD/dt = 0 \\ \text{از رابطه (6-ب)} \end{array} \right\}$$

برای $D = 25 \text{mgr/lit}$ (غلظت کنترلی یون کلرید در الکترولیت)، $C = 25.3 \text{mgr/lit}$ بدست می‌آید.

با قرار دادن $D = 25 \text{mgr/lit}$ در معادله (۶-الف)، معادله دیفرانسیل زیر حاصل می‌گردد:

$$(122000 + 360t) \frac{dC}{dt} + 166.92C = 158389 \quad (8)$$

تابع زیر بدست می‌آید: $C = 18 \text{ lit/mgr}$ و غلظت t با انتگرال گیری از معادله فوق از زمان صفر تا

$$C = 949 - \frac{931}{(1 + 2.95 \times 10^{-3} t)^{0.464}} \quad (9)$$



و برای غلظت $t=6$, $C = 25/3 \text{mgr/lit}$ روز بدهست می‌آید. یعنی، ۶ روز پس از افزودن پساب به مدار محلول لیچ کننده، غلظت یون کلرید در pls به حد مجاز $25/3 \text{ mgr/lit}$ می‌رسد که در این حالت غلظت این یون در الکتروولیت 25 mgr/lit باشد. اگر $D=30$ قرار داده شود، $t=10$ حاصل می‌گردد.

نتیجه گیری

مطابق آزمایشات انجام گرفته و محاسبات ذکر شده نتایج زیر را می‌توان بیان نمود:

- ۱- یون کلرید از خاک وارد محلول لیچ کننده نمی‌شود. لذا خاک نمی‌تواند به عنوان یک منبع ورود یون کلرید به مدار محلول لیچ کننده باشد و راههای ورود یون کلرید به مدار محلول لیچ کننده، یکی از طریق ماندگی الکتروولیت به محلول لیچ کننده با واسطه محلول آلی، و دیگری که مهمتر نیز می‌باشد از طریق آب جبرانی است. چنانچه مقرر شود از پساب کارخانه اسید سولفوریک نیز استفاده گردد، یون کلرید محتوی آن نیز به مجموع یون کلرید مدار لیچ کننده اضافه می‌گردد.
- ۲- از آزمایشات لیچینگ ستونی و لیچینگ اختلاطی نتیجه شده است که به ازای هر تن خاک، تقریباً ۱ گرم یون کلرید در خاک هیپ جذب می‌گردد و این میزان جذب به اندازه‌ای نیست که در صورت افزودن پساب کارخانه اسید سولفوریک به آب جبرانی، مانع افزایش غلظت آن در pls گردد.
- ۳- با توجه به شرایط عملیاتی فعلی، غلظت یون کلرید در pls در حالت تقریباً "پایا" (Steady-State) قرار دارد و تقریباً در دامنه $15\text{-}20 \text{ mgr/lit}$ متغیر می‌باشد (با میانگین 18 mgr/lit). مطابق محاسبات موازنۀ جرمی انجام شده در حالت ناپایا (Unsteady-State) بر اساس اطلاعات دریافتی از واحد عملیاتی، چنانچه از پساب کارخانه اسید سولفوریک در آب جبرانی هیپ استفاده گردد، یون کلرید در pls و الکتروولیت انباشته شده، و پس از ۶ روز غلظت این یون در الکتروولیت به حد مجاز 25 mgr/lit و پس از ۱۰ روز به حد بحرانی 30 mgr/lit می‌رسد. لذا پساب کارخانه اسید را نمی‌توان با شرایط فعلی در مدار کارخانه لیچینگ بکار برد.

مراجع

- ۱- بمانی، علی، "گزارش برآورد فنی و اقتصادی عمل آوری و بازیابی پساب پروژه تولید اسید سولفوریک مس سرچشمۀ، پروژه تولید اسید سولفوریک مس سرچشمۀ، ۱۳۸۰
- ۲- راهنمای دستی عملیات الکتروولینینگ مجتمع مس سرچشمۀ (Manual Operation EW)
- ۳) K.A.Dudley, " Impurity transfer in copper solvent extraction plants – Understanding and managing the problem", ALTA ۲۰۰۰.
- ۴) Greame M. Miller," The problem of manganese and its effects on copper SX-EW operations", Proceedings of copper ۹۵-cobre ۹۵.



۵) A.Reghezza I., J. Vergara Ch. , J.A. Matta V. , R.L. Bruening, J.B. Dale, N.E. Izatt, " Control of chloride with molecular recognition Technology at the codelco chuquicamata plant", ALTA ۱۹۹۹.

علائم و نشانه ها:

q_1	دبي متوسط آب جبراني	A	يون کلريدي جذب شده سالانه در خاک
q_2	دبي متوسط پساب	C	غلهٔ يون کلريدي در محلول ليچ کننده
q_3	دبي متوسط دورريز رافينيت	C_1	غلهٔ يون کلريدي در آب جبراني
q_4	دبي متوسط دورريز الکتروليت	C_2	غلهٔ يون کلريدي در پساب
q_5	دبي متوسط آب باران	C_5	غلهٔ يون کلريدي در آب باران
S	مرحله عريان سازی در فرآيند	D	غلهٔ يون کلريدي در الکتروليت
استخرج با حلال			
t	زمان	EW	فرآيند الکترووبينينگ
U	سرعت افزایش حجم محلول	E ₁	مرحله اول استخراج با حلال
V ₁	حجم اوليه محلول ليچ کننده	E ₂	مرحله دوم استخراج با حلال
V ₂	حجم اوليه محلول الکتروليت	E ₁	ماندگي فازی pls در آلي
ϵ	درصد خلل و فرج در بستر	E ₂	ماندگي فازی الکتروليت در آلي
هيپ			
η	درصد اشباع بستر	m	جرم خاک در هيپ
ρ	دانسيته	P	جرم يون کلريدي خروجی از الکتروليت
با خروج الزامي			
Q			دبي محلول آلي در مدار