



بررسی اثر شرایط فرایندی بر حذف یون های آهن از محلول فروشویی مس با استفاده از رزین های تبادل یونی، بهینه سازی شرایط به روش طراحی آزمایش و اسپکتروسکوپی اشعه ایکس

فرشاد جلیلیان^۱، سعید مرتضوی^{۱*}، مریم حسنی^۲

^۱گروه مهندسی شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

^۲گروه علوم و صنایع غذایی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۵/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۸/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۹/۰۵

چکیده

کاهش منابع پرعیار مس و افزایش قیمت جهانی آن و همچنین افزایش تقاضای جهانی موجب شده که در چند دهه اخیر فرآوری کانه های کم عیار و به تبع آن روش های هیدرومتالورژی مورد توجه قرار گیرد. به منظور تولید مس کاتد، وجود یون های فلزات دیگر مانند یون های آهن واکنش هایی را به دنبال دارد که باعث کاهش بازدهی مرحله الکترولیز، اتلاف انرژی و کاهش تولید مس می گردد. در این تحقیق به بررسی حذف یون های آهن از محلول فروشویی کانسنگ معدن مس شاهرود در استان سمنان پرداخته شده است. جهت حذف آهن از چندین رزین تجاری مختلف با ساختارهای شیمیایی متفاوتی استفاده شد. نتایج آنالیز اشعه X نشان داد که رزین هایی که دارای گروه های آمینی هستند در مقایسه با رزین های دارای گروه های عاملی سولفونی نتایج بهتری در حذف یون های آهن دارند. در ادامه با استفاده از این نوع رزین ها و با استفاده از طراحی آزمایش تأثیر پارامترهای زمان واکنش، دمای واکنش، pH و غلظت رزین نیز بر میزان حذف یون های آهن بررسی گردید. براساس طرح آزمایش مشخص شد که افزایش pH و زمان های طولانی تر تأثیر معناداری در حذف یون های آهن ندارند. در مقابل با افزایش دما، میزان حذف یون های آهن کاهش یافت و دمای ۲۰°C بهترین دما برای حذف یون های آهن بود. تأثیرگذارترین متغیر برای حذف یون های آهن غلظت رزین بود که با افزایش آن تا ۲g/L در حدود ۸۵٪ یون های آهن حذف شد. نتایج این پژوهش می تواند موجب افزایش بازدهی و کاهش مصرف انرژی الکتریکی در صنعت استخراج مس مورد استفاده قرار گیرد و منجر به افزایش سودآوری این صنعت می شود.

واژه های کلیدی: استخراج مس، حذف یون آهن، رزین های تبادل یونی، شرایط فرایندی، آنالیز اشعه X

*عهده دار مکاتبات: سعید مرتضوی

نشانی: گروه مهندسی شیمی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

پست الکترونیک: s.mortazavi.iau@gmail.com

تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۴۲۸۹

۱. مقدمه

مس، فلزی پایه با کاربردهایی گسترده در صنعت است که به دلیل موارد استفاده فراوان به عنوان یک فلز استراتژیک و مهم شناخته می‌شود. فلز مس بیشترین کاربرد را بعد از آلومینیوم در گروه فلزات غیر آهنی دارا است. خواص عالی نظیر هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، قابلیت ماشین‌کاری و شکل‌پذیری خوب و ... مس را به یک فلز اساسی در صنعت امروزی جهان مبدل کرده است [۱]. بدون شک این فلز در حال حاضر از مهم‌ترین فلزات مورد استفاده در صنعت در تمام دنیا به حساب می‌آید که بسیاری از صنایع به آن وابستگی مستقیم و غیرمستقیم دارند [۲]. مصرفی بودن این فلز در دنیا باعث شده که تأثیر مستقیمی از شرایط اقتصادی در دنیا گرفته و با هر تغییر کوچکی در شرایط اقتصادی و آمار اعلامی از اقتصاد جهان با نوسان روبه‌رو شود [۳]. از طرفی کاهش منابع پر عیار مس و افزایش قیمت جهانی آن و نیز افزایش تقاضای جهانی برای فلز مس موجب شده که در چند دهه اخیر فرآوری کانه‌های کم‌عیار مورد توجه قرار گیرد [۴]. به همین دلیل انتخاب روش‌هایی با حداقل هزینه و آلودگی زیست محیطی و نیز بیشترین میزان بازیابی برای استخراج مس از کانسنگ مس‌دار، از جمله مهم‌ترین اولویت‌های تحقیقاتی می‌باشد [۵]. کانسنگ‌های مس به صورت اکسیدی یعنی با ترکیبات کربناته، اکسیده، سیلیکاته و ... در غالب نقاط دنیا وجود دارد. فرآوری این نوع کانسنگ‌های مس با بکار بردن، روش هیدرومتالورژی شامل مراحل استخراج کانسنگ، خردایش، آگلومراسیون، انحلال و الکترووینینگ (الکترولیز) همراه است [۶]. در روش هیدرومتالورژی کانسنگ‌های معدنی پس از استخراج از معدن تحت خردایش قرار گرفته و پس از فرآوری مقدماتی با انجام عملیات لیچینگ، محلول باردار حاوی مس برای تولید فلز مس به کمک فرآیندهای تغلیظ از جمله استخراج با حلال و سپس الکترووینینگ، استحصال می‌گردد [۷]. روش‌های فروشویی بسته به نوع سنگ معدن و عیار آن به صورت درجا، تراوشی یا حوضچه‌ای، توده‌ای و انباشته‌ای و یا به صورت همزن صورت می‌گیرد [۸]. در روش فروشویی برای انحلال مس اغلب از اسید سولفوریک استفاده می‌شود که بدنال آن مراحل استخراج با حلال و الکترووینینگ قرارداد [۹]. انحلال با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک در فشار اتمسفر، از متداول‌ترین روش‌های انحلال مس می‌باشد. کانی‌های مس مانند مالاکیت، آزوریت، کریزوکلا و تنوریت قابلیت انحلال بالایی را در اسید سولفوریک و دمای محیط دارند [۱۰]. به منظور تولید مس کاتد، محلول باردار وارد مرحله الکترووینینگ می‌شود. در مرحله الکترووینینگ می‌توان به دو پارامتر مهم و تأثیر گذار غلظت مس محلول باردار و یون‌های مزاحم مانند آهن، آلومینیوم، منگنز، کبالت و ... در محلول باردار مس اشاره نمود. غلظت مس در محلول باردار در درون سلول‌های الکترووینینگ حداقل باید ۳۵ گرم بر لیتر باشد. به منظور کاهش هزینه‌های عملیاتی، نیاز به شناسایی بهترین روش در حذف یون‌های مزاحم است [۱۱]. مقدار و غلظت اسید در صورت حضور اکسیدهای حاوی آهن باید به اندازه‌ای باشد که استخراج حداکثر مس و حداقل آهن از کانه صورت گیرد. در غیاب هر گونه کانی سولفیدی مس و آهن، مقدار اسید سولفوریک مورد نیاز ۵ برابر مقدار مس انحلال یافته است. مس موجود در محلول فروشویی را می‌توان توسط روش‌های مختلفی بازیابی کرد که در همه این روش‌ها اسید نیز بازیابی می‌شود [۱۲]. وجود یون‌های فلز مزاحم واکنش‌هایی را به دنبال دارد که باعث کاهش بازدهی مرحله

الکترووینیک، اتلاف انرژی و کاهش تولید مس می‌گردد. یون‌های آهن به صورت الکتروشیمیایی بر سطح آند نشسته و واکنش‌های متقابلی در الکترولیت روی می‌دهد و سبب تسریع در خوردگی آند می‌گردد. در نتیجه حذف یون‌های مزاحم به خصوص آهن در روند تولید مس باعث افزایش تولید مس، کاهش هزینه‌های خوردگی و اتلاف انرژی و مواد از این قبیل می‌گردد [۱۳]. در کل سه روش برای حذف یون‌های نامطلوب از محلول‌های فروشویی استفاده می‌شود. روش اول برپایه حذف این یونها به کمک واکنشهای شیمیایی و ترسیب محصولات آن [۱۶-۱۴]، روش دوم بر پایه استخراج حلالی و روش سوم استفاده از رزین‌های تبادل یونی است. روش ترسیب با واکنش شیمیایی معمولاً با آلودگی محیط زیست همراه است و علاوه بر آن ممکن است کمی از یونهای مس نیز در این فرایند حذف شوند. روش استخراج حلالی نیز معمولاً پیچیدگی‌های زیادی است و لذا استفاده از رزین‌های تبادل یونی ارجح است [۱۷]. مطالعات مختلفی روی رزین‌های پلیمری صورت گرفته است. نوع گروه‌های عاملی موجود در زنجیره‌های پلیمری مهمترین فاکتور در تعیین نرخ حذف یون‌های مزاحم است. مهمترین این گروه‌های عاملی آمین‌های چهارگانه [۲۱-۱۸]، سولفونیک‌ها [۲۳، ۲۲]، تیولها [۲۵، ۲۴]، فسفونیک‌ها [۲۷، ۲۶] و کربوکسیلات‌ها [۲۹، ۲۸] هستند.

در کنار نوع رزین و گروه‌های عاملی آن، عوامل فرایندی یعنی غلظت، دما و زمان نیز بر بازدهی فرایند حذف یون‌های مزاحم مؤثر هستند و تاکنون پژوهشی که تاثیر همه این عوامل را در کنار هم بررسی کرده باشد، صورت نگرفته است. لذا در این تحقیق سعی شده است تا اثر عوامل یعنی نوع رزین جاذب، pH، زمان، دما و غلظت رزین بر حذف یون‌های آهن مورد بررسی قرار گیرد تا مهمترین متغیرها برای حذف حداکثری یون‌های آهن شناسایی شود.

۲. مواد و روش

۲-۱. تهیه و عملیات آماده سازی نمونه

کانسنگ مس از معدن مس شاهوار واقع در نزدیکی شاهرود در استان سمنان تهیه شد. نمونه مورد نظر در ابتدا توسط چندین مرحله به وسیله سنگ‌شکنی فکی تا ابعاد حدود بیست میلیمتر مورد خردایش قرار گرفت. شکل (۱) خردایش، آماده سازی و تقسیم نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۱. خردایش، آماده سازی و تقسیم نمونه

پس از تقسیم و کاهش ابعاد ذرات، نمونه معرف طبق روش‌های استاندارد نمونه‌گیری و جهت آنالیزهای عیاری سنجی XRF به آزمایشگاه عیارسنجی ارسال گردید. در جدول (۱) نتایج آنالیز عیاری XRD نمونه معرف ذکر شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز عیاری XRD نمونه معرف

Na2O	Al2O3	MgO	CaO	Fe	SiO2	S	Cu/CuO	ترکیب
%	%	%	%	%	%	%	ppm	واحد
۳/۶۸	۰/۴۰	۱/۲۲	۲/۵۱	۲/۱۶	۶۶/۲۹	۰/۰۲	۲۶۶۳۰	مقدار
LOI	Ag	As	Ni	Zn	Pb	Cu	CuO	ترکیب
%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	واحد
۳/۹۸	۲	۴۴	۸۲	۹۹	۱۱	۳۳۶۲۰	۲/۵۱	مقدار

۲-۲. روش انجام آزمایش‌های حذف یون‌های آهن

۱۵۰ گرم نمونه کانسنگ مس به وسیله اسید سولفوریک به صورت محلول محلول فروشویی درآمده و سپس در یک بشر دو لیتری که با یک هات پلیت دیجیتالی کنترل شده و به یک دماسنج برای کنترل درجه حرارت مجهز بود ریخته شد. بعد از اضافه کردن رزین و تنظیم شرایط طبق طراحی آزمایش، محلول با یک همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰ rpm زده شد. بعد از پایان زمان فروشویی، نمونه بوسیله کاغذ فیلتر شد. سپس جامد باقی مانده به آزمایشگاه XRF برای تعیین میزان غلظت آهن ارسال گردید. پس از اندازه گیری میزان یون‌های آهن، درصد حذف یون‌های آهن با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شدند.

$$R = \frac{w_2 \times m_2}{w_1 \times m_1} \quad (1)$$

که در آن w_1 ، w_2 بترتیب کسر وزنی یون‌های آهن قبل و بعد از عملیات حذف توسط رزین، m_1 و m_2 بترتیب جرم کانسنگ اولیه و جرم جامد فیلتر شده بعد از استخراج و R درصد حذف یون‌های آهن می باشد. شکل (۲) همزن را به همراه محلول فروشویی نشان می دهد.



شکل ۲. همزن ومحلول فروشویی

۲-۳. انواع رزین‌های تبادل یونی

در این پژوهش برای حذف ناخالصی‌ها از رزین‌های تبادل یونی متفاوتی که بر پایه پلی استایرن شبکه ای شده با دی وینیل بنزن و دارای گروه های عاملی مختلفی بودند استفاده شد. خصوصیات این پلیمرهای تجاری در جدول ۲ آورده شده است. محلولهایی با غلظتهای مختلف برای هر کدام از این رزین‌ها به منظور حذف یون‌های مزاحم به ویژه آهن استفاده شد. میزان حذف یونهای آهن توسط این رزین‌ها به عنوان بارزترین شاخص برای انتخاب بهترین رزین مورد بررسی قرار گرفت. به این معنا که رزینی که بیشترین حذف یون آهن را داشته باشد، به عنوان بهترین رزین برای بررسی سایر پارامترها انتخاب شد.

جدول ۲. خصوصیات رزین های مورد استفاده برای حذف یونهای مزاحم

نام تجاری پلیمر	نام مخفف برای رزین	نوع پلیمر	نوع گروه عاملی	شرکت سازنده
Dowex-G26h	D-G26h	پلی استایرن شبکه ای شده	سولفونیک اسید	Dow chemical
Dowex-21kxlt	D-21kxlt	پلی استایرن شبکه ای شده	آمین های چهارگانه	Dow chemical
Purolite-C100	P-C100	پلی استایرن شبکه ای شده	سولفونیک اسید	Purolite
Purolite-A400	P-A 400	پلی استایرن شبکه ای شده	آمین های چهارگانه	Purolite

۲-۴. طراحی آزمایش برای بررسی اثر متغیرهای فرایندی

بعد از تعیین کاراترین نوع رزین، اثر متغیرهای pH، زمان، مقدار رزین جاذب و زمان بر روی حذف یون آهن بررسی شد. با توجه به بالا بودن تعداد متغیرها از طراحی آزمایش به روش تاگوجی با ۴ متغیر و در سه سطح مختلف استفاده شد. جداول ۳ و ۴ جزئیات این طرح را نشان می‌دهد. در نهایت نتایج آزمون‌ها با استفاده از نرم افزار DX11 آنالیز شد و معنادار بودن اثرات هر متغیر بررسی شد.

جدول ۳. متغیرها و سطوح مورد بررسی در طراحی آزمایش

نام متغیر	سطوح ۱	سطوح ۲	سطوح ۳
pH	۱/۰	۲/۰	۳/۰
غلظت رزین (g/L)	۰/۷	۱/۳	۲/۰
دما (°C)	۲۰	۴۰	۶۰
زمان (min)	۱۵	۳۰	۵۰

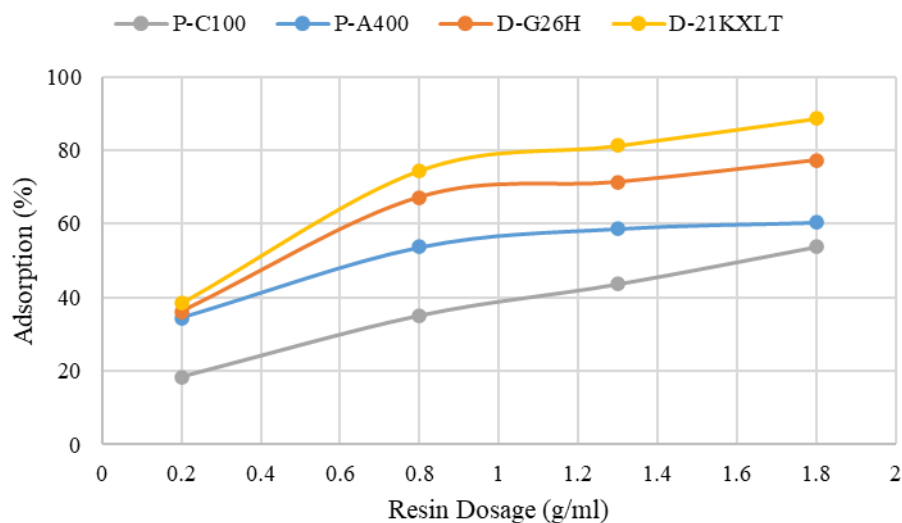
جدول ۴. طراحی آزمایش تاگوجی برای متغیرهای مختلف فرایندی (اعداد ۱ تا ۳ سطوح مورد بررسی است که در جدول ۳ مشخص شده‌اند).

شماره آزمایش	pH	غلظت رزین (g/L)	دما (°C)	زمان (min)
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

۳. یافته ها و تحلیل نتایج

۳-۱. بررسی تاثیر نوع رزین بر میزان حذف یون های آهن

از چهار نوع رزین متفاوت در مقادیر مختلف برای حذف یون های مزاحم آهن از استفاده گردید؛ میزان حذف یون آهن به کمک آن ها بررسی شد. شکل (۳) درصد حذف یون آهن در غلظت های مختلف رزین ها را نشان می دهد. براساس این شکل، میتوان گفت که رزین D-21kxt بهترین عملکرد را در حذف یون آهن داشت. به گونه ای که با استفاده از ۱/۸ گرم بر لیتر از این نوع رزین میتوان حدود ۹۲ درصد از یون آهن را حذف کرد. رزین D-G261 از نظر میزان حذف یون آهن در رده دوم قرار دارد. تا زمانی که از ۱/۱ گرم بر لیتر رزین P-A400 استفاده گردید، مقدار حذف یون آهن به کمک این رزین در رده سوم قرار داشت، اما پس از استفاده مقادیر بیشتر این رزین روند حذف یون آهن به کمک این رزین به صورت یکنواخت درآمد و می توان گفت که پس از آن دیگر یون آهن به کمک این رزین حذف نشده اند. رزین P-C100 کمترین میزان یون آهن را در طول انجام واکنش حذف کرد.



شکل ۳. درصد حذف یون آهن به کمک غلظت های مختلف رزین های

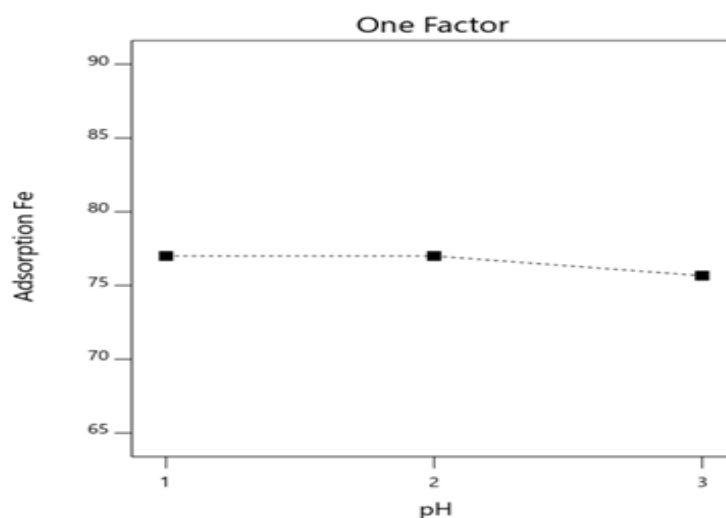
تغییر در حذف یون آهن توسط رزین های مختلف به ترکیب رزین ها و ضعیف و قوی بودن آن ها مرتبط می شود. هر چه رزین ها از ترکیب پایدارتری برخوردار باشند بیشتر می توانند عملیات حذف را انجام دهند. رزین D-21kxt دارای مقدار معادل استوکیومتری بیشتری است و به همین دلیل بیشتر می تواند یون های با بار مشابه را حذف نماید این رزین قدرت انتخاب گری بالاتری در مقابل سایر رزین ها دارد. رزین P-C100 دارای فضای کمتری در شبکه تعویض یونی خود هستند و درصد کمتری از یون ها را نسبت به سایر رزین ها حذف می کند. این در حالی است که رزین D-21kxlt دارای بیشترین میزان فضا در شبکه تعویض یونی خود نسبت به سایر رزین ها است. در مورد گروه های عاملی نیز رزین هایی که دارای آمین های چهارگانه بودند بهتر از همتایان شان که دارای گروه

های عاملی سولفونیک اسید بودند، عمل کردند. این موضوع می تواند به خاطر چگالی بار بالاتر یونهای آمونیوم در مقایسه با یون های سولفور باشد. زیرا نیتروژن در مقایسه با سولفور شعاع کمتری داشته و الکترونگاتیوی بالاتری دارد که منجر به جاذبه قویتر و تشکیل کمپلکس با یونهای آهن می شود و در نتیجه یونها را جذب خود کرده و از محلول حذف می کند.

با توجه به نتایج رزین Dowex-21kxlt بیشترین حذف یون های مزاحم آهن را داشت و لذا بعنوان کاراترین رزین برای آزمون های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه اثر متغیرهای مختلف فرایندی بر حذف یون آهن با استفاده از این رزین مورد بررسی قرار می گیرد.

۲-۳. تأثیر تغییرات pH بر حذف یون های آهن

تغییرات pH از پارامترهای موثر بر حذف یون های مزاحم به ویژه آهن در محلول باردار مس می باشد. شکل (۴) تأثیر pH محلول باردار مس را بر روی حذف یون های آهن را نمایش می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش میزان pH در بازه بین ۱ تا ۲/۲ فرآیند حذف یون های آهن تقریباً روند یکنواختی دارند و افزایش میزان pH از بازه مذکور تغییری در روند حذف یون های آهن ندارد. بنابراین می توان گفت که pH در بازه مورد بررسی عملاً تاثیری بر میزان حذف آهن ندارد. در قسمت های بعد این نتایج از نظر آماری مورد بررسی قرار می گیرند.

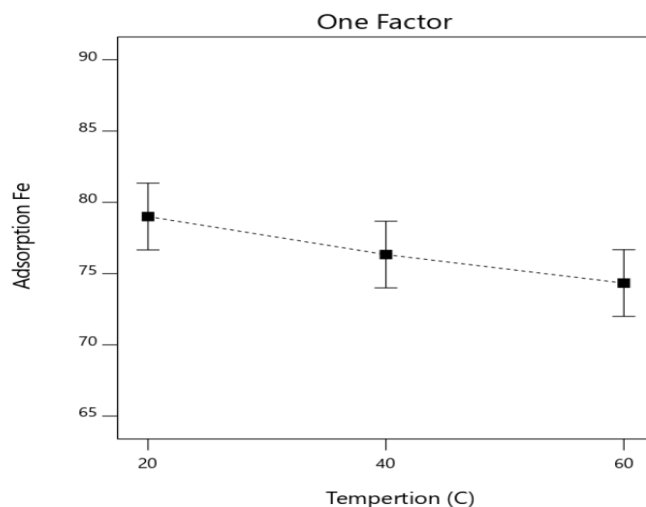


شکل ۴. تأثیر pH محلول باردار مس بر روی حذف یون های آهن

۳-۳. تأثیر تغییرات دما بر حذف یون های آهن

از دیگر پارامترهای موثر بر فرآیند فروشویی دمای محلول باردار برای انجام واکنش می باشد. شکل (۵) تأثیر تغییرات دمای محلول باردار مس بر حذف یون های مزاحم آهن را نشان می دهد. براساس شکل می توان ادعا نمود که هر چه قدر دما افزایش یابد میزان حذف یون های مزاحم (آهن) کاهش می یابد. از این رو بین دما و میزان حذف یون آهن رابطه معکوس وجود دارد. میزان تأثیر دما به گونه ای است که افزایش دما از ۲۰ درجه سانتی گراد به ۶۰ درجه سانتی گراد، سبب کاهش حذف یون آهن

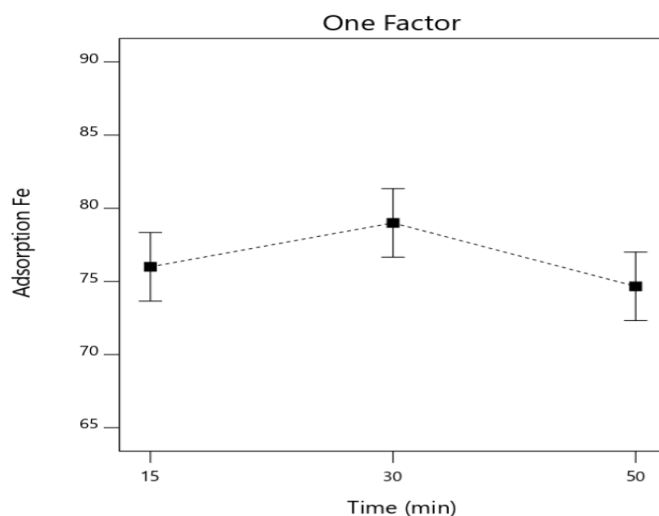
در محلول باردار مس می‌شود. با افزایش دما، میزان ناپایداری رزین و تشدید افت ظرفیت تبادل یونی رزین‌ها می‌شود. با ناپایدار شدن رزین در محلول، فرآیند حذف کاهش می‌یابد.



شکل ۵. تاثیر تغییرات دمای محلول باردار مس بر حذف یون آهن

۳-۴. تاثیر تغییرات زمان بر حذف یون‌های آهن

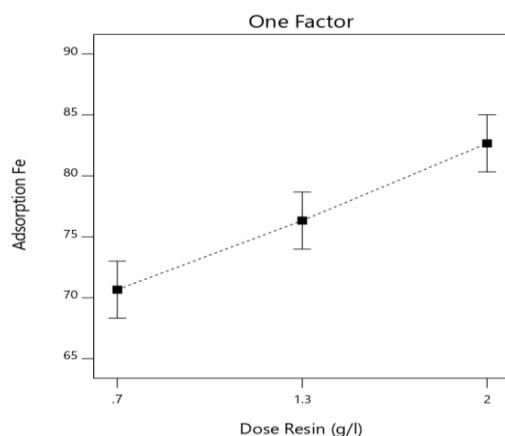
از دیگر پارامترهای مورد بررسی در این طرح آزمایش تاثیر تغییرات زمان بر حذف یون‌های آهن است. زمان واکنش نیز مانند سایر پارامترها می‌تواند بر فرآیند حذف یون‌های مزاحم از محلول فروشویی مس اثرگذار باشد. شکل (۶) تاثیر زمان واکنش را بر حذف یون‌های آهن را نشان می‌دهد. مطابق شکل افزایش زمان فرایند از ۱۵ به ۳۰ دقیقه سبب افزایش میزان حذف یون‌های آهن می‌شود، اما افزایش آن از ۳۰ به ۵۰ دقیقه سبب کاهش روند حذف یون‌های آهن می‌شود. این رفتار نوسانی می‌تواند نشانگر تصادفی بودن نتایج باشد و نشان می‌دهد بازه زمانی ۱۵ دقیقه برای رسیدن به تعادل کافی است و زمان بیشتر تاثیری در نتایج ندارد.



شکل ۶. تاثیر زمان واکنش محلول باردار مس بر حذف یون‌های آهن

۳-۵. تاثیر غلظت رزین بر حذف یون‌های آهن

با توجه به آزمایش‌های انجام شده در انتخاب نوع رزین مشخص گردید که مناسب‌ترین نوع رزین برای حذف یون آهن رزین D-21kxlt می‌باشد. بر همین اساس مقدار مصرف این نوع رزین در طرح آزمایش مورد نظر بررسی شد. شکل (۷) تاثیر نرخ مصرف رزین D-21kxlt در حذف یون‌های آهن در محلول باردار مس را نشان می‌دهد. مطابق شکل، افزایش نرخ مصرف رزین باعث افزایش قابل توجه حذف یون‌های آهن می‌شود. افزایش مصرف رزین تا ۲ گرم بر لیتر میزان حذف آهن را به بیشتر از ۸۵ درصد می‌رساند.



شکل ۷. تاثیر نرخ مصرف رزین در محلول باردار مس بر حذف یون‌های آهن

۳-۶. آنالیز آماری نتایج آزمایشات

نتایج آنالیز آماری اثر عوامل گوناگون بر درصد حذف آهن با سطح اطمینان ۹۵ درصد در جدول (۵) آورده شده است. مقادیر احتمال p کمتر از ۰/۰۵ نشان‌دهنده تاثیر گذار بودن متغیر بر نتایج است. به عبارت دیگر اگر مقدار p -value برای یک متغیر کمتر از ۰/۰۵ باشد به این معنا است که به احتمال بالای ۹۵ درصد تاثیر آن متغیر بر نتایج از نظر آماری معنی‌دار است و در غیر اینصورت آن عامل فرایندی تاثیری بر حذف یون‌های آهن ندارد و تغییر نتایج حاصله تصادفی است. با توجه به نتایج می‌توان گفت که pH و زمان در بازه مورد مطالعه عملاً تاثیر معناداری بر حذف یون‌های آهن ندارند. در مقابل دما و مقدار رزین دارای تاثیر معناداری هستند و همانگونه که در قسمت‌های قبلی گفته شد، با افزایش غلظت رزین و کاهش دما می‌توان درصد حذف یون‌های آهن را افزایش داد.

جدول ۵. آنالیز واریانس تاثیر متغیرها بر درصد حذف آهن

متغیر مورد بررسی	جمع مربعات خطا	میانگین مربعات خطا	F-value	p-value
pH	۱۲۵/۶۲	۶۲/۸۱	۵/۲۷	۰/۰۵۸۸
دما	۳۲/۸۹	۱۶/۴۴	۱۲/۲۵	۰/۰۴۷۶
زمان	۲۹/۵۶	۱۴/۷۸	۸/۳۱	۰/۱۰۷۴
غلظت رزین	۲۱۶/۲۲	۱۰۸/۱۱	۶۰/۸۱	۰/۰۱۶۲

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش اثر نوع رزین و عوامل فرایندی مختلف بر حذف یون‌های مزاحم آهن از محلول فروشویی مس برای بالابردن بازدهی فرایند استخراج مس مورد بررسی قرار گرفت. براساس آزمایشات انجام گرفته، مشخص گردید که میزان حذف یون‌های آهن با رزین‌های دارای عوامل آمینی بیشتر از رزین‌های هم‌تایشان با عوامل سولفونی بود. علاوه بر این با استفاده از طراحی آزمایش تأثیر پارامترهایی مانند زمان انجام واکنش، دمای واکنش، pH و غلظت رزین نوع D-21kxlt (که بالاترین بازده را در میان انواع رزین‌ها برای حذف یون‌های آهن داشت) بررسی گردید. براساس طرح آزمایش صورت گرفته مشخص گردید که با افزایش pH و زمان تغییر معنی‌داری در نتایج رخ نمی‌دهد. همچنین با افزایش دما میزان حذف یون‌های آهن کاهش یافته است. از این رو دمای بهینه برای حذف یون‌های آهن، دماهای پایین‌تر از ۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشند. مهمترین متغیر از بین متغیرهای مورد بررسی غلظت رزین بود که با افزایش مقدار آن حذف یون‌های آهن به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یافت. نتایج این آزمایش برای بهینه سازی فرایند حذف یون‌های آهن در صنایع استخراج مس از سنگ معدن آن می‌تواند مفید باشد و موجب افزایش بازدهی و خلوص محصولات آن شود و در نتیجه ارزش افزوده بالاتری از نظر اقتصادی برای این صنایع ایجاد کند.

۵. مراجع

- [1] Norgate T. and Jahanshahi S., (2010). Low grade ores–smelt, leach or concentrate. *Minerals Engineering*, 23, 65-73.
- [2] Wang L.K. Vaccari D.A. Li Y. and Shamma N.K., (2015). Chemical precipitation. In *Physicochemical treatment processes*, Humana Press, 141-197.
- [3] Konieczny J. and Rdzawski Z., (2012). Antibacterial properties of copper and its alloys, *Archives of Materials Science and Engineering*, 56, 53-60.
- [4] McKeivitt B. and Dreisinger D., (2009). A comparison of various ion exchange resins for the removal of ferric ions from copper electrowinning electrolyte solutions Part II: Electrolytes containing antimony and bismuth, *Hydrometallurgy*, 98, 122-127.
- [5] Miller, G., (2011). Methods of managing manganese effects on copper solvent extraction plant operations, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29, 837-853.
- [6] Chen Y. Pan B. Li H. Zhang W. Lv L. and Wu J., (2010). Selective removal of Cu (II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters. *Environmental science & technology*, 44, 3508-3513.
- [7] Fang L. Li L. Qu Z. Xu H. Xu J. and Yan N., (2018). A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater, *Journal of hazardous materials*, 342, 617-624.
- [8] Goher M.E. Hassan A.M. Abdel-Moniem I.A. Fahmy A.H. Abdo M.H. and El-sayed S.M, (2015). Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H, *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41, 155-164.
- [9] Jiang H. and Lawson F., (2006). Reaction mechanism for the formation of ammonium jarosite, *Hydrometallurgy*, 82, 195-198.
- [10] Li Y. Wang X. Xiao Q. and Zhang X., (2016). Study on selective removal of impurity iron from leached copper-bearing solution using a chelating resin, *Minerals*, 6, 106-112.

- [11] Rudnik E. Burzyńska L. and Gumowska W., (2009). Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag, *Minerals Engineering*, 22, 88-95.
- [12] Sykes J.P. and Trench, A., (2014). Finding the copper mine of the 21st century: conceptual exploration targeting for hypothetical copper reserves, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 910-917.
- [13] Zhang Y. Liu Q. and Li L., (2016). Removal of iron from synthetic copper leach solution using a hydroxy-oxime chelating resin, *Hydrometallurgy*, 164, 154-158.
- [14] Loan, M., Newman, O.M.G., Cooper, R.M.G., Farrow, J.B., Parkinson, G.M., (2006). Defining the paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 81, 104–129.
- [15] Claassen, J.O., Meyer, E.H.O., Rennie, J., Sandenbergh, R.F., (2002). Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor process. *Hydrometallurgy* 67, 87–108.
- [16] ang, Q., Liu, J., Jiang, B., Liu, H., (2012). Technique of removing iron by phosphate in high iron-low copper solution. *J. Central South Univ. Sci. Technol.* 43, 3763–3768.
- [17] Flett, D.S., Monhemius, A.J., Dutrizac, A.E., Harris, G.B., (1996). Solvent extraction for iron control in hydrometallurgy. *Proc. Second Intl. Symposium on Iron Control in Hydro-metallurgy*, 331–356.
- [18] Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J., and Haddad, P. R., (2003), Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy*, 69, 1–21.
- [19] Fedyukevich, V. A., and Vorob'ev-Desyatovskii, N. V., (2016), Advantages and disadvantages of various kinds of adsorbents used in industrial extraction of [Au (CN)₂]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89, 577–582.
- [20] Petersková, M., Valderrama, C., Gibert, O., and Cortina, J. L., (2012), Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmo- sis concentrate using selective sorbents. *Desalination*, 286, 316–323.
- [21] Podkościelna, B., and Kołodyńska, D., (2013), A new type of cation-exchange polymeric microspheres with pendant methylenethiol groups. *Polymers for Advanced Technologies*, 24, 866–872.
- [22] Müller, G., Janošková, K., Bakalár, T., Cakl, J., and Jiráňková, H., (2012), Removal of Zn (II) from aqueous solutions using Lewatit S1468. *Desalination and Water Treatment*, 37, 146–151.
- [23] Gao, X., Hu, Y., Guo, T., Ye, X., Li, Q., Guo, M., and Wu, Z., (2013), Comparative Study of the Competitive Adsorption of Mg, Ca and Sr Ions onto Resins. *Adsorption Science & Technology*, 31, 45–58.
- [24] Kagaya, S., Gemmei-Ide, M., and Inoue, Y., (2015), Chelating resins. *In Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, (S. Kobayashi, and K. Müllen Eds.), Springer, 369–378.
- [25] Sole, K. C., Mooiman, M. B., and Hardwick, E. (2018). Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications. *Separation and Purification Reviews*, 47, 159-178.
- [26] Drozdak, J., Leermakers, M., Gao, Y., Phrommavanh, V., and Descostes, M., (2015), Evaluation and application of diffusive gradients in thin films (DGT) technique using Chelex®-100, Metsorb™ and Diphonix® binding phases in uranium mining environments. *Analytica Chimica Acta*, 889, 71–81.
- [27] Drozdak, J., Leermakers, M., Gao, Y., Phrommavanh, V., and Descostes, M., (2015), Evaluation and application of diffusive gradients in thin films (DGT) technique using Chelex®-100, Metsorb™ and Diphonix® binding phases in uranium mining environments. *Analytica Chimica Acta*, 889, 71–81.
- [28] Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., and Robens, E., (2004), Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56, 91–106.
- [29] Gupta, V. K., Singh, P., and Rahman, N., (2004), Adsorption behavior of Hg (II), Pb (II), and Cd (II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 398–402.

Investigating the effect of processing conditions on the removal of iron ions from copper leaching solution using ion exchange resins

Farshad Jalilian¹, Saeed Mortazavi*¹, Maryam Hasani²

¹Department of Chemical Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

²Department of Food Science and Technology, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Submitted: 01 August 2024, Revised: 13 November 2024, Accepted: 25 November 2024

Abstract

The reduction of high-grade copper sources and the increase in its global price, as well as the increase in global demand, have led to the attention of low-grade ore processing and hydrometallurgical methods in the last few decades. In the copper extraction process, the presence of other metal ions such as iron ions, leads to reactions that reduce the efficiency of the electrowinning stage, waste energy and reduce copper production. In this research, the removal of iron ions from copper leachate of Shahwar copper mine in Semnan province has been investigated. To remove iron ions, several different resins with different chemical structures were used. The X-ray analysis results showed the resin with amine groups had better efficiency of iron ions removal in comparison to that of with sulfonic groups. In addition, using the experimental design and the resin, the effect of reaction time parameters, reaction temperature, pH and concentration of resin was also investigated. It was found that increasing the pH and longer times do not have a significant effect on the removal of iron ions. The temperature of 20°C was the best temperature for removing iron ions. The most effective variable for the removal of iron ions was the resin concentration and with increasing it to 2g/L, about 85% of iron ions were removed. The results of this research can increase the efficiency and reduce the consumption of electrical energy used in the copper mining industry and lead to an increase in the profitability of this industry.

Keywords: copper extraction, iron ion removal, ion exchange resins, processing conditions, X-ray analysis.

*Corresponding author : Saeed Mortazavi

Address: Department of Chemical Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

Tel: 02332394289

E-mail: s.mortazavi.iau@gmail.com