



مدیریت سرباره مس در کارخانه‌های ذوب

¹ پوهنیار دیپلوم انجیر عبدالقوی ساکایی عضو کادر علمی پوهنځی انجیری پوهنتون بغلان

Abstract

Copper slag is a byproduct of the copper metal production process, which can be used in the construction industry as an industrial and mineral waste instead of a depot in the environment, due to its high annual production in the world. This research was carried out with the aim of better understanding and effective use of copper slag, and at first its mineralogical, physical and chemical properties were analyzed using (XRF, XRD, ICP) methods and subsequently using the analysis and analysis of laboratory results. We came to the conclusion that this material, in addition to being used as a secondary source for the recovery of valuable metals from it in metal industry, in cement clinker, as a supplementary material for cement and a good substitute for sand and gravel. be a concrete mix. The results show that the use of this material in cement and concrete mixes, in addition to the environmental benefits, also results in similar and better performance of concrete. In addition to the above, some of the elements present in the composition of copper slag have environmental risks, and the lack of timely management can cause serious damage to the environment.

Key words: Copper slag, elements, metals, concrete, clinker and environment

خلاصه

سرباره مس محصول جانبی فرایند تولید فلز مس می باشد که با توجه به میزان بالای تولید سالانه آن در جهان، به عنوان یک پسمانده صنعتی و معدنی به جای دپو در محیط زیست، می توان از آن در صنایع ساخت و ساز استفاده نمود. این تحقیق به هدف شناخت بهتر و استفاده موثر از سرباره مس انجام گردیده که در ابتدا خصوصیات منرالوجیکی، فیزیکی و کیمیاوی آن با استفاده از میتودهای (XRF, XRD, ICP) مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته و متعاقباً با استفاده از تحلیل و تجزیه نتایج لابراتواری آن به این نتیجه رسیدیم که این ماده علاوه بر این که میتواند منحنی منبع ثانوی جهت بازیافت فلزات با ارزش از آن در صنعت فلز مورد استفاده قرار گیرد، در کلینکر سمنت، به عنوان مواد مکمل سمنت و جایگزین خوب در عوض ریگ و جغل میده دانه در ترکیب کانکریت باشد. نتایج نشان می دهد که استفاده از این ماده در سمنت و مخلوط های کانکریتی علاوه بر مزایای محیط زیستی، موجب عملکرد مشابه و بهتر کانکریت نیز می شود. ضمن موارد

¹ Email : Abdulqawisakaye@gmail.com
Mob: (0093) 700743685



فوق بعضی از عناصر موجود در ترکیب سرباره مس دارای خطرات محیط زیستی بوده که عدم مدیریت به موقع آن می تواند به محیط زیست آسیب جدی را وارد نماید.

واژه های کلیدی: سرباره مس، عناصر، فلزات، کانکریت، کلینکر و محیط زیست

۱. مقدمه

مدیریت سرباره مس یا Copper slag management، یکی از جنبه های حیاتی در صنعت مس است که در این مقاله به بررسی اهمیت و اهداف این فرایند پرداخته خواهد شد. سرباره مس، ضایعات طبیعی تولید مس در پروسه تصفیه و استخراج مس است که در صورت مدیریت نادرست از یک طرف آثار مخربی بر محیط زیست وارد می نماید و از جانب دیگر زیان های اقتصادی را به بار خواهد آورد. با توجه به رشد روز افزون صنعت مس و نیاز به تولید انبوه این فلز استراتژیک، مس؛ مدیریت صحیح سرباره مس از اهمیت چشمگیری برخوردار است. جهت مدیریت و استفاده بهتر از این مواد لازم خواهد بود تا راهکارها و تکنولوژی های نوین در این زمینه را مورد بررسی قرار دهیم.

۲. مواد و روش تحقیق

این تحقیق جهت بررسی خصوصیات منرالوژیکی، فیزیکی و کیمیای سرباره مس انجام شده که در آن نمونه های مورد مطالعه از کارخانه ذوب مس چشمپاشی زامبیا، کارخانه ذوب مس نمبیا افریقا و کارخانه ذوب مس در کشور چین، مطابق نرم ها و ستنردهای نمونه برداری اخذ، بسته بندی و شماره گذاری گردیده و متعاقباً جهت شستشو و سایز بندی به لابراتوار انتقال یافته است. نمونه های متذکره به بعد از شستشو به اندازه های صفر الی ۳۲۵ مش تقسیم بندی شده و با استفاده از میتودهای (ICP,XRF,XRD) در لابراتوار پروسس مواد پوهنتون ساینس و تکنالوژی پکین (USTB) کشور چین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. علاوه بر تحقیقات لابراتواری فوق به تعداد ۶۰ تحقیق دیگر که محتویات نزدیک به این موضوع را داشت مطالعه گردیده و از تعداد آن ها به عنوان منابع و مأخذ نیز استفاده به عمل آمد است.

۱-۲. سرباره مس Copper slag

بدیهی است که با توسعه صنعت و فناوری فلزات، تقاضا برای مواد اولیه مانند (cu,Al,Zn,Sn,Au) و عناصر گروه پلاتین) افزایش می یابد که کمبود عناصر ذکر شده می تواند یکی از چالش های جدی سطح راه توسعه صنعت فلز در جهان باشد (Bellemans et al., 2018; Crundwell et al., 2011).



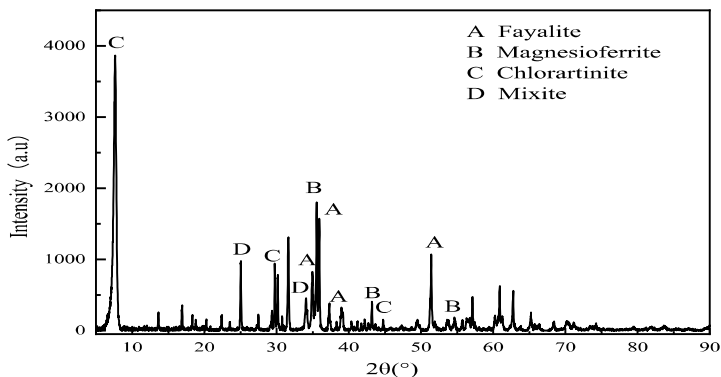
(Mirhosseini et al., 2017; Valenta et al., 2019) برای غلبه بر این چالش، بازیافت فلزات از ضایعات متالورژی (یعنی سرباره و گرد و غبار) با استفاده از روش‌های مرسوم (مانند شناورسازی) و گاهی اوقات روش‌های جدید (مانند بیوتکنولوژی در حال پیشرفت) مدت‌هاست که بخشی از برنامه‌های توسعه برای افزایش تولید فلز در صنایع معدنی بوده است (Ettler, 2016).

سرباره مس یکی از رایج ترین و مهم ترین ضایعات در صنعت معدن است (Gorai & Jana, 2003; Shen & Forssberg, 2003). این محصول فرعی استخراج مس در جریان پروسه ذوب منحنی ناخالص به شکل شناور از قسمت فوقانی مس مذاب کنار زده شده و با خاموش شدن آن در آب رنگ سیاه و دانه‌های زاویه‌ای را بخود اختیار می‌نماید (Piatak et al., 2015; Potysz et al., 2009; Ettler et al., 2015, 2018). معمولاً حدود ۲،۲-۳ تن سرباره مس به عنوان زباله به ازای هر تن مس تولید شده تولید گردیده و این ضایعات عمدتاً در نزدیکی سایت‌های ذوب دفع می‌شوند (Madheswaran et al., 2014; Sarfo et al., 2017). تعیین‌شده در سایت معدن نه تنها به مناطق بزرگ‌تری نیاز دارد، بلکه این سرباره‌ها حاوی غلظت بالایی از فلزات سنگین بالقوه زهری هستند که در محیط منتشر می‌شوند و باعث ایجاد مشکلات محیطی و اشغال فضا نیز می‌گردند (Zhang et al., 2021a; Gabasiane et al., 2018; Bellemans et al., 2020; Zuo et al., 2022).

طبق تحقیقات انجام شده توسط ICSG، این تولیدات در سال ۲۰۲۰ به ۴۰ میلیون تن در سال رسیده است (Phiri et al., 2021) با این حال، تولید جهانی مس تصفیه شده در سال ۲۰۲۱ تقریباً ۲۶ میلیون تن رسیده است. در نتیجه، انتشار جهانی سرباره مس حدود ۵۷،۲ میلیون تن در سال ۲۰۲۱ تخمین زده می‌شود. کشورهای مختلف بر اساس تولید مس خود، سهم‌های متفاوتی در تولید سرباره دارند (Phiri et al., 2021). مطالعه سرباره مس و بازیافت فلزات با ارزش از آن می‌تواند منبع ثانویه خوبی در صنعت فلز باشد. اگرچه دانشمندان تحقیقات مختلفی در خصوص ویژگی‌ها و استفاده موثر از سرباره مس انجام داده‌اند و نظریه‌ها و پیشنهادات مختلفی در این زمینه دارند، اما مدیریت سرباره مس در معادن از جمله نیازهای اساسی بوده و با این کار از یک طرف میتوان منبع ثانوی تولید فلزات با ارزش را جهت حمایت صنایع ذوب فلز تشکیل داد و از جانب دیگر میتوان از آلودگی هوا و اشغال محیط معدن توسط سرباره مس جلوگیری کرد.

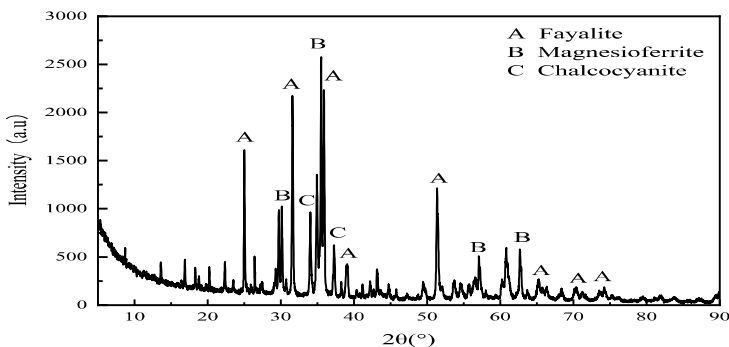
۲-۲. تجزیه منرالوجیکي XRD

در شکل ۱ و ۲ نتایج تجزیه منرالوجیکي نمونه سرباره مس را مشاهده می‌نماید که آهن جزء غالب در سرباره بوه و این مشاهدات با سایر تحقیقات محققین همخوانی دارد (Gabasiane et al., 2021b; Guo et al., 2016).



شکل ۱: خصوصیات گرافیکی تجزیه XRD نمونه‌های سرباره مس

جهت دانستن خصوصیات منرالوجیکي سرباره مس، علاوه بر بررسی تعداد زیاد از تحقیقات که در گذشته صوت گرفته و تجزیه XRD که با لای چندین نمونه از معادن مختلف انجام پذیرفت، دیده شد که در ترکیب نمونه‌های سرباره مس مقدار $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ fayalite، Magnesioferrite، $(\text{Mg, Fe})_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و chalcocyanite به ترتیب بیشتر نسب به سایر منرالها وجود دارند.



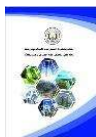
شکل ۲: مشخصات گرافیکی تجزیه XRD نمونه های سرباره مس

۲-۳. آزمایش XRF

جدول ذیل نتایج تجزیه XRF را نشان میدهد که در آن اندازه زرات سرباره بین صفر تا ۲۰۰ مش مورد مطالعه قرار گرفته که در ترکیب آن تعداد زیاد از اکساید های فلزی را مشاهده می نماید که از آن جمله اکساید آهن، اکساید سلیکاند، اکساید المونیم و اکساید کوبالت به ترتیب بیشتر ترین سهم را در ترکیب نمونه های سرباره اشغال نموده اند.

جدول ۱: نتایج تجزیه XRF نمونه های سرباره مس

ترکیب کیمیای	مقدار به (%)	ترکیب کیمیای	مقدار به (%)
Fe ₂ O ₃	۵۴,۳۳	TiO ₂	۰,۵۷
SiO ₂	۲۹,۶۰	Na ₂ O	۰,۵۲
Al ₂ O ₃	۵,۴۳	Co ₂ O ₃	۰,۶۲
Cabo	۴,۴۷	P ₂ O ₅	۰,۱۶
K ₂ O	۱,۷۰	Cr ₂ O ₃	۰,۱۰
MgO	۱,۵۴	ZnO	۰,۱۰
CuO	۱,۵۴	BaO	۰,۰۶
MnO	۰,۰۴	MoO ₃	۰,۰۳



جدول ذیل نتایج تجزیه XRF را نشان میدهد که در آن اندازه زرات سربراره بین ۲۰۱ تا ۳۲۵ مش مورد مطالعه قرار گرفته که در ترکیب آن تعداد زیاد از اکساید های فلزی را مشاهده می نماید که از آن جمله اکساید آهن، اکساید سلیکاند، اکساید المونیم و اکساید کوبالت به ترتیب بیشتر ترین سهم را در ترکیب نمونه های سربراره اشغال نموده اند.

جدول ۲: نتایج تجزیه XRF نمونه های سربراره مس

مقدار به (%)	ترکیب کیمیای	مقدار به (%)	ترکیب کیمیای
۰,۳۸	TiO ₂	۵۴,۹۴	Fe ₂ O ₃
۰,۲۰	Na ₂ O	۲۹,۲۲	SiO ₂
۰,۱۴	P ₂ O ₅	۴,۸۵	Al ₂ O ₃
۰,۱۰۹	Cr ₂ O ₃	۴,۹۰	CaO
۰,۲۱	ZnO	۱,۵۵	K ₂ O
۰,۰۴	BaO	۱,۷۰	MgO
۰,۰۷	MnO	۰,۷۹	Co ₂ O ₃
۰,۰۴	MoO ₃	۰,۴۲	CuO

۲-۴. تجزیه کیمیای ICP

قسمیکه در جدول تجزیه کیمیای نمونه سربراره مس ذیلاً مشاهده می گردد بیشترین حصه را عنصر آهن، مس و کابوالت ترکیب نمونه سربراره دارا می باشند. با در نظر داشت سطح تخنیک و تکنالوژی امروزی و ضرورت جدی به مواد خام اولیه بازیافت فلزات فوق الذکر از ترکیب این نمونه ها اقتصادی خواهد بود.

جدول ۳: نتایج تجزیه کیمیای ICP

مقدار به %	ترکیب کیمیای	مقدار به %	ترکیب کیمیای
۰,۰۲	As	۴۳,۶۳	Fe
۰,۰۲	Sb	۱,۱۴	Cu
۰,۰۲	Bi	۰,۳۵	Co
۰,۰۱۶	Cd	۰,۳۳	Zn



Ni	۰,۰۱۷	Cr	۰,۰۰۴
pb	۰,۰۰۶		

۳. یافته‌های تحقیق

از نتایج آزمایشات که بالای نمونه‌های سرباره مس انجام گردید دیده استنباط می‌شود که فلز آهن، سلیکان، المونیم، مس و کوبالت بالترتیب بیشترین فیصدی را در ترکیب سرباره دارا بوده که با موجودیت چنین فیصدی در ترکیب سرباره مس، از این مواد می‌توان منخيث منبع ثانوی جهت تولید فلزات با ارزش استفاده کرد. همچنین تعداد از عناصر مانند Cu, Pb, Ni, Zn و Cd در ترکیب این سرباره‌ها موجود است که عدم مدیریت آن می‌تواند باعث مشکلات محیط زیستی گردد زیرا عناصر فوق الذکر خصوصیات زهری داشته و با نفوذ آن در محیط زیست مخصوصاً آب‌های سطحی و زیر زمینی می‌تواند سیستم آبی را بطور چشم‌گیری آلوده نماید. وجود فلزات در ترکیب سرباره مس استفاده از این مواد را در ترکیب سمنت، کلینکر، صنایع کاشی و سرامیک سازی موثرتر می‌سازد. علاوه بر موارد فوق حضور تعداد از عناصر در ترکیب سرباره مس، که در جدول شماره ۱ و ۲ ذکر گردیده است، استفاده از این مواد را پس از خنثی نمودن عناصر زهری در امورات زراعتی نیز مفقد تلقی می‌نماید.

۴. مناقشه

مدیریت سرباره مس یک ضرورت اجتناب ناپذیر در صنعت مس است. با توجه به افزایش تقاضا برای مس به عنوان یک فلز اساسی در صنعت، کاهش منابع طبیعی مواد خام حاوی این فلز یکی از بزرگ ترین چالش‌ها سطح راه صنعت تولید مس می‌باشد. طوریکه نتایج تجزیه و تحلیل سرباره مس با استفاده از میتودهای XRF, XRD, ICP بدست آمده است نشان می‌دهد که مقدار فلزات با ارزش در ترکیب سرباره مس با فیصدی مناسب وجود دارد و از این رو میتوان از این مواد منخيث منبع ثانوی جهت تولید فلزات با ارزش در صنعت فلز استفاده کرد. همچنین نظر به عناصر فلزی که در ترکیب سرباره مس وجود دارد، این مواد میتواند در امورات سمنت سازی و مخلوط آن با کلینکر و کانکریت نیز استفاده گردد که این اقدام می‌تواند از یک طرف باعث افزایش مقاوت کانکریت گردیده و از جانب دیگر از تخریب ضایع شدن منابع طبیعی که منخيث اجزای مخلط مانند ریگ و جغل در کانکریت اضافه می گردند، جلوگیری نماید.



۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق نمونه‌های مورد استفاده از معدن چمباشی کشور زامبیا، کارخانه ذوب مس نمبیا و از کارخانه ذوب مس در چین اخذ و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و علاوه بر این نتایج لابراتواری سرپاره مس از معدن سرچشمه کشور ایران و نتایج نمونه‌های سرپاره از کشورهای چیلی و قزاقستان نیز مورد مطالعه و بررسی همه جانبه قرار گرفت که ذیلاً خلاصه می‌گردد.

۱. تحلیل و تجزیه نمونه‌ها نشان می‌دهد که بیشترین فیصدی در ترکیب سرپاره مس را آهن و جابگاه دوم و سوم را سلیکان و اکسید المونیم به ترتیب دارند.
۲. نظر به فیصدی فلزات با ارزش که در ترکیب سرپاره مس موجود است، قابلیت استفاده منحیث منبع ثانوی جهت تولید فلزات یاد شده را دارد.
۳. نظر به خصوصیات منرالوجیکی خود، سرپاره مس میتواند منحث مواد مخلوط در ترکیب کلینکر و کانکریت بجای ریگ و جغل استفاده گردد که از یک سو پروسه سمنت شدن کلینکر را سریع ساخته و قیمت تمام شد آنرا کاهش میدهد و از جانب دیگر مقاومت کانکریت را افزایش میدهد.
۴. با در نظر داشت ترکیب سرپاره مس این مواد را میتوانیم در امورات چون کاشی سازی، تهداب خط آهن، مواد جاذب در معادن، خشت‌های ساختمانی و منحث کتلتست استفاده کرد.
۵. طبق تحقیق انجام شده دیده میشود که در ترکیب اکثر مواد سرپاره مس عناصر چون Cu, Pb, Ni, Zn و Cd موجود بوده که این عناصر نظر به خصوصیات منحصر به فرد شان دارای خطرات بالای محیط زیستی می باشند که مدیریت و محار آن جهت حفاظت محیط زیست یک امر ضروری پنداشته می‌شود.

۶. فهرست منابع

1. M. E. Schlesinger, K. C. Sole, W. G. Davenport, and G. R. F. A. Flores, *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier, 2021.
2. F. Crundwell, M. Moats, and V. Ramachandran, *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. Elsevier, 2011.
3. R. K. Valenta, D. Kemp, J. R. Owen, G. D. Corder, and É. Lèbre, "Re-thinking complex orebodies: Consequences for the future world supply of copper," *J Clean Prod*, vol. 220, pp. 816–826, 2019.



4. S. R. Mirhosseini, M. Fadaee, R. Tabatabaei, and M. J. Fadaee, "Mechanical properties of concrete with Sarcheshmeh mineral complex copper slag as a part of cementitious materials," *Constr Build Mater*, vol. 134, pp. 44–49, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.024.
5. V. Ettler, "Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review," *Applied geochemistry*, vol. 64, pp. 56–74, 2016.
6. H. Shen and E. Forssberg, "An overview of recovery of metals from slags," *Waste management*, vol. 23, no. 10, pp. 933–949, 2003.
7. B. Gorai and R. K. Jana, "Characteristics and utilisation of copper slag—a review," *Resour Conserv Recycl*, vol. 39, no. 4, pp. 299–313, 2003.
8. V. Ettler, Z. Johan, B. Křibek, O. Šebek, and M. Mihaljevič, "Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia," *Applied Geochemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 1–15, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.10.003.
9. N. M. Piatak, M. B. Parsons, and R. R. Seal, "Characteristics and environmental aspects of slag: A review," *Applied Geochemistry*, vol. 57, Elsevier Ltd, pp. 236–266, Jun. 01, 2015. doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
10. Potysz, E. D. van Hullebusch, J. Kierczak, M. Grybos, P. N. L. Lens, and G. Guibaud, "Copper metallurgical slags - current knowledge and fate: A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 22, Taylor and Francis Inc., pp. 2424–2488, Aug. 06, 2015. doi: 10.1080/10643389.2015.1046769.
11. Potysz, J. Kierczak, A. Pietranik, and K. Kądziołka, "Mineralogical, geochemical, and leaching study of historical Cu-slugs issued from processing of the Zechstein formation (Old Copper Basin, southwestern Poland)," *Applied Geochemistry*, vol. 98, pp. 22–35, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.08.027.
12. K. Madheswaran, P. S. Ambily, J. K. Dattatreya, and N. P. Rajamane, "Studies on use of Copper Slag as Replacement Material for River Sand in Building Constructions," *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, vol. 95, no. 3, pp. 169–177, Sep. 2014, doi: 10.1007/s40030-014-0084-9.
13. P. Sarfo, A. Das, G. Wyss, and C. Young, "Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag," *Waste Management*, vol. 70, pp. 272–281, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.09.024.
14. Bellemans, E. De Wilde, N. Moelans, and K. Verbeken, "Metal losses in pyrometallurgical operations-A review," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 255, pp. 47–63, 2018.
15. T. S. Gabasiane, G. Danha, T. A. Mamvura, T. Mashifana, and G. Dzinomwa, "Characterization of copper slag for beneficiation of iron and copper," *Heliyon*, vol. 7, no. 4, 2021.
16. Z. Zuo *et al.*, "Advances in recovery of valuable metals and waste heat from copper slag," *Fuel Processing Technology*, vol. 235, p. 107361, 2022.
17. L. Zhang, H. Chen, R. Deng, W. Zuo, B. Guo, and J. Ku, "Growth behavior of iron grains during deep reduction of copper slag," *Powder Technol*, vol. 367, pp. 157–162, 2020.



18. T. C. Phiri, P. Singh, and A. N. Nikoloski, "The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part II," *Minerals Engineering*, vol. 172, Elsevier Ltd, Oct. 01, 2021. doi: 10.1016/j.mineng.2021.107150.
19. M. Krishnanunni, M. Kiran, R. Philipose, A. Elias Alex, and P. Rebith Nair, "Characterisation of mechanical and thermal properties of copper slag filled composite material with and without coconut fibre," *Mater Today Proc.*, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.06.054.
20. H. Shen and E. Forssberg, "An overview of recovery of metals from slags," *Waste Management*, vol. 23, no. 10, pp. 933–949, 2003, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00164-2.
21. S. Li, J. Pan, D. Zhu, Z. Guo, J. Xu, and J. Chou, "A novel process to upgrade the copper slag by direct reduction-magnetic separation with the addition of Na_2CO_3 and CaO ," *Powder Technol.*, vol. 347, pp. 159–169, 2019.
22. Z. Guo, D. Zhu, J. Pan, T. Wu, and F. Zhang, "Improving beneficiation of copper and iron from copper slag by modifying the molten copper slag," *Metals (Basel)*, vol. 6, no. 4, p. 86, 2016.
23. T. S. Gabasiane, G. Danha, T. A. Mamvura, T. Mashifana, and G. Dzinomwa, "Characterization of copper slag for beneficiation of iron and copper," *Heliyon*, vol. 7, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06757.