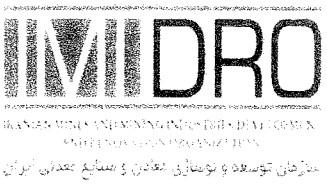
بسمه تعالی

دانشگاه صنعتی اصفهان

معاونت پژوهش و فناوری



سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران

مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری

خلاصه مدیریتی طرح:

استحصال گالیم از مناطق پر پتانسیل زغالسنگ طبس

(قرارداد شماره ۱۲۱۲۴)

کارفرما:

سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو)

مجری:

دانشگاه صنعتی اصفهان

(دکتر علی احمدی)

اسفند ۹۶

خلاصه مدیریتی

گالیم یکی از مهمترین فلزات برای توسعه تکنولوژیهای پیشرفته است به طوری که از آن به عنوان ستون فقرات صنعت الکترونیک یاد می‌شود. امروزه گالیم کاربردهای گسترده و روز افزونی در صنایع استراتژیک نظیر صنایع هوافضا، الکترونیک، پزشکی، نوری، هسته‌ای و سلولهای خورشیدی دارد. توسعه چشمگیر صنایع مذکور در سالهای اخیر و چشم انداز رشد سریع آنها در آینده موجب شده است که مراکز تحقیقاتی و صنعتی دنیا توجه ویژه‌ای به استحصال این فلز از منابع گوناگون معدنی نظیر زغالسنگ، آلومینیوم، روی و ... و همچنین منابع غیر معدنی نظیر ضایعات الکترونیکی داشته باشند. پیش‌بینی‌های انجام شده حاکی از نیاز مبرم صنایع پیشرفته به عناصر گالیم در آینده نه چندان دور است که منجر به افزایش تقاضا و در نتیجه آن افزایش بیش از پیش قیمت آن در بازارهای جهانی خواهد بود. بر اساس گزارشهای اتحادیه اروپا و کمیسیون انرژی آمریکا، گالیم یکی از استراتژیک ترین فلزات در سال ۲۰۳۰ خواهد بود. عناصر استراتژیک به آن دسته از عناصر اطلاق می‌شوند که دارای ریسک تامین بالا، نرخ پایین از منابع ثانویه، کمبود مواد جایگزین و سهم بالا در توسعه اقتصاد جهان به ویژه در صنعت الکترونیک، مخابرات و دیگر صنایع استراتژیک هستند.

زغالسنگ یکی از منابع مهم تأمین گالیم در دنیا است که در دنیا معمولاً زغالهای با عیار گالیم بیش از ۳۰ ppm (عیار حد) به عنوان منابع اقتصادی این فلز پر ارزش به شمار می‌روند. به دلیل ارزش افزوده نسبتاً پایین صنعت زغالسنگ، تولید محصولات جانبی به ویژه محصولات با ارزش (۴۰۰ دلار بر کیلوگرم) و استراتژیکی نظیر گالیم می‌تواند منجر به ایجاد رونق تازه و مناسبی در این صنعت گردد.

با توجه به اسناد بالادستی کشور، برنامه‌های توسعه صنایع و تکنولوژیهای پیشرفته در آینده و حساسیتهای تحریمی و همچنین ذخایر بالای زغالسنگ در منطقه طبس، دستیابی به دانش فنی تولید گالیم از زغالسنگ مزایای اقتصادی فراوانی برای کشور و منطقه دارد.

نظر به اینکه گالیم در ایران تولید نمی‌شود، بازار هدف و مشتریانی که می‌توانند از نتایج طرح استفاده کنند به دو دسته تقسیم می‌شوند. گروه اول کسانی هستند که از محصول تولیدی استفاده می‌کنند که تولید کنندگان بسیار زیادی را شامل می‌شود که از آن جمله می‌توان کلیه شرکت‌های که در زمینه‌های تولید سلول‌های خورشیدی فعالیت می‌کنند را نام برد. دیگر مصرف‌کنندگان بزرگ را می‌توان تولیدکننده‌های لامپ-های نوری و LEDها، شرکت‌های فعال در زمینه‌های فعالیت‌های پزشکی و هسته‌ای، تولیدکنندگان صنایع

اپتیک و نوری، مایکروویو، فتوالکتریک‌ها، سولار و ... اشاره نمود که طیف وسیعی از صنایع استراتژیک را در می‌گیرد. دسته دوم گروه‌هایی هستند که از نتایج طرح در استحصال گالیم موجود در منابع خود استفاده می‌کنند.

هدف از انجام این طرح بررسی امکانپذیری فنی و اقتصادی استحصال گالیم از منابع پرپتانسیل منطقه زغالسنگ طبس در مقیاس آزمایشگاهی است. از این رو در بخشی از این گزارش، نتایج مطالعه منابع علمی و صنعتی در خصوص تحقیقات مرتبط با موضوع طرح پژوهشی در ایران و دنیا ارائه شده است. برای این منظور در ابتدا ویژگیهای گالیم و وضعیت آن در منابع معدنی مختلف ذکر گردیده است. سپس، روشهای مختلف استحصال گالیم از منابع معدنی به ویژه زغالسنگ تشریح شده است و در پایان به طور جامع، سوابق مرتبط با موضوع طرح در ایران و دنیا گزارش شده است.

با هدف شناسایی گالیم موجود در زغالسنگ طبس و انتخاب مناطق پر پتانسیل، از معادن مختلف فعال و غیر فعال و لایه‌های زغالی گوناگون این منطقه، نمونه‌های معرف تهیه شد. برای این منظور از معادن زغالسنگ کک‌شو منطقه طبس شامل معادن تخت زیتون، معدنجو، نگین، پروده ۴، یال شمالی، پویش معادن سپاهان و معدن مرکزی که ۵ لایه مختلف زغالی را دربردارند و همچنین معادن زغالسنگ حرارتی شامل معادن کانی کربن، کالشور، مزینوی شرقی، فجر مزینوی، حسام و صفار نمونه‌گیری معرف انجام شد و وضعیت گالیم در آنها بررسی گردید. همچنین، از بخشهای مختلف کارخانه فرآوری زغالسنگ پروده طبس نیز نمونه برداری انجام شد. نمونه های برداشت شده پس از انتقال به آزمایشگاه، خردایش شده و جهت شناسایی عناصر موجود در آنها، تحت آنالیزهای مختلف نظیر XRF و ICP-MS قرار گرفتند. همچنین برخی از نمونه‌ها پس از خاکستر کردن آنها و تعیین محتوای خاکستر، آنالیز شیمیایی شدند. سپس نمونه-های معادن تخت زیتون و معدنجو تحت آنالیز EPMA قرار گرفتند. نتایج نشان داد که در فازهای آلومینوسیلیکات با ترکیب رسی، محتوای گالیم از صفر تا ppm ۵۰۰ متغیر است. همچنین مشاهده شد که در اکثر دانه‌ها، محتوای گالیم و ژرمانیم با همدیگر همبستگی مثبتی ندارند. در بیشتر موارد در جاهایی که گالیم مشاهده گردید، ژرمانیم حضور نداشت و بالعکس. علاوه بر آن، مشاهده شد که محتوای گالیم در کانیهای پیریت از صفر ppm در پیریتهای ثانویه تا ppm ۷۰۰ در پیریتهای فرامبویدالی ریزدانه اولیه قابل تغییر بود. لازم به ذکر است که پیریت فرامبویدالی در متن ماسرالهای زغالسنگ پراکنده است و در جریان فرآیند زغالشویی به بخش کنسانتره زغال انتقال می‌یابد که امکان استحصال آن را از زغالهای کک‌شو با مشکل مواجه می‌نماید.

به طور کلی، نتایج نشان داد که گالیم در فاز مینرالوژیکی مشخص و مجزایی تغلیظ نگردیده است. به طوریکه مقادیر متغیری در فازهای مختلف رسی، زغالی و پیریتی وجود دارد. این موضوع موجب پیچیده شدن وضعیت گالیم در زغالسنگهای طبس می‌گردد و تعقیب رفتار آن را در حین فرآوری فیزیکی زغالشویی پیچیده می‌کند و باعث می‌شود گالیم در جریان زغالشویی خاصی تغلیظ نگردد. در خصوص زغالهای حرارتی، با توجه به اینکه معمولاً گالیم در حدود ۶ تا ۱۰ برابر در خاکستر بادی تغلیظ می‌گردد و با توجه به اینکه نیروگاه حرارتی در کشور وجود ندارد که بتوان از آن خاکستر بادی تهیه نمود، بخش ریزدانه خاکستر بدست آمده در ۵۵۰ درجه سانتیگراد به عنوان نمونه مشابه خاکستر بادی تحت آنالیز ICP-MS قرار گرفت. نتایج نشان داد که محتوای گالیم نسبت به خاکستر کلی بدست آمده در ۷۵۰ درجه سانتیگراد بیش از سه برابر پرعیار شد و به مقدار ppm ۶۱ رسید که انتظار می‌رود در خاکستر بادی، دارای محتوای به مراتب بالاتری باشد. این مقدار گالیم از نظر اقتصادی بالاتر از عیار حد گالیم در خاکسترهای بادی است. همچنین با توجه به محتوای بالای Al_2O_3 که بیش از ۲۹٪ است. لازم به ذکر است که عیار فلز بسیار استراتژیک اسکاندیم که قیمت آن در حدود ۱۵ تا ۲۰ هزار دلار بر کیلوگرم است (قیمت Sc_2O_3 ۷۰۰۰ دلار بر کیلوگرم) و در صنایع آلیاژی خاص نظیر صنایع فضایی کاربرد دارد ppm ۲۷ بود که مقدار قابل توجهی از نظر اقتصادی است. علاوه بر آن، محتوای نیکل خاکستر ریزدانه حرارتی تقریباً ppm ۱۳۰۰ است که در صورت استحصال ممکن است به اقتصادی‌تر نمودن بخش بازیابی فلزات با ارزش از خاکستر بادی کمک نماید. با توجه به عدم دسترسی به خاکستر بادی در حال حاضر (نبود نیروگاه حرارتی زغالسوز در کشور)، از خاکستر ریزدانه بدست آمده در حرارت پایین (°C ۵۵۰) به عنوان بخشی که از نظر فیزیکی و شیمیایی به خاکستر بادی شباهت دارد، استفاده شد.

در راستای بررسی پتانسیل گالیم در غبار نیروگاه حرارتی ۶۵۰ مگاواتی طبس (در حال ساخت)، میزان ۴۰۰ کیلوگرم زغالسنگ از معدن مزینوی شرقی تهیه گردید و با توجه به محدودیتهای موجود برای تهیه غبار، در یک بویلر زغالسوز دارای سیکلون جمع آوری غبار تحت عملیات احتراق قرار گرفت. پس از تهیه غبار از زغالسنگ مذکور مشخص گردید در صورت حذف بخش قابل احتراق، محتوای گالیم غبار در حدود ppm ۹۵ است که با توجه به طرح نیروگاه حرارتی زغالسنگ طبس با خوراک سالیانه ۲ میلیون تن زغالسنگ در فاز اول، پیش‌بینی می‌گردد سالیانه تقریباً ۷۰ هزار تن غبار در فیلترهای الکترواستاتیکی جمع آوری گردد (۱۴۰ هزار تن در فاز دوم) که می‌تواند به عنوان یک منبع مناسب برای استحصال فلز مورد نظر به کار گرفته شود. لازم

به ذکر است با مقایسه خوراک مزینو با خوراکهای دیگر دنیا و سیستم جمع آوری غبار نیروگاههای حرارتی انتظار می‌رود، عیار گالیم در فیلترهای الکترواستاتیکی به حدود ppm ۱۵۰ و عیار Al_2O_3 به حدود ۳۰٪ برسد.

به منظور بررسی قابلیت استحصال گالیم از خاکستر معلق بدست آمده، در آزمایشهای لیچینگ، تاثیر پارامترهای مختلف زمان، دما، دانسیته پالپ، غلظت و نوع اسید بر کارآیی لیچینگ بررسی شد. نتایج نشان داد که در غلظت اسید کلریدریک ۵ مولار، زمان ۱۲ ساعت، دمای $^{\circ}C$ ۴۵ و دانسیته پالپ ۴۰٪، امکان بازیابی تقریباً ۸۷٪ از گالیم موجود وجود دارد. سپس آزمایشهای تغلیظ و خالص سازی محلول با روش استخراج حلال به روش غشای مایع امولسیونی (ELM) انجام شد و با بررسی تاثیر پارامترهای بحرانی نظیر غلظت استخراج کننده، غلظت سطح ساز، غلظت فاز استریپ داخلی، نسبت فاز خارجی به امولسیون، زمان آماده سازی و زمان استخراج، شرایط بهینه بازیابی فلز از محلول تعیین شد. محلول لیچینگ در شرایط بهینه پس از سه بار گردش فاز محلول (حاوی ppm ۸۲ گالیم در محلول) تحت آزمایش استخراج حلال ELM در نسبت حجمی امولسیون به محلول لیچ یک به ۵، فاز آلی به فاز استریپ یک به یک، غلظت فاز استریپ ۰/۱ مولار (اسید سولفوریک) و محتوای ۶٪ (v/v) استخراج کننده TBP، ۳٪ (v/v) پایدار کننده SPAN80 و ۹۱٪ رقیق کننده کروزن انجام شد. نتایج نشان داد که ۸۶٪ از گالیم موجود در محلول لیچ بازیابی می‌شود که محلول بدست آمده تحت فرآیند ترسیب هیدروکسیدی در pH=۹، زمان ۳ ساعت و دمای $^{\circ}C$ ۴۰ قرار گرفت که محتوای گالیم آن ۲٪/۹ بود که می تواند به عنوان یک محصول اولیه برای فرآوری پیشرفته گالیم مورد استفاده قرار گیرد. تخمین فنی اقتصادی کارخانه استحصال گالیم و آلومینا با تناژ خوراک t/h ۱۰ خاکستر معلق با عیار ppm ۱۰۰ گالیم و ۲۵٪ Al_2O_3، در شرایط فرآیندی بدست آمده در این تحقیق حاکی از اقتصادی بودن فرآیند استحصال فلزات مذکور با بازگشت سرمایه ۱/۵ سال است. لذا انتظار می رود با راه اندازی نیروگاه زغالسوز طبس در سالهای آینده ، بخش بازیابی آلومینیوم و گالیم به عنوان فلزات استراتژیکی که منابع اولیه مناسبی از آنها در کشور وجود ندارد، از خاکستر بادی نیروگاه در حال ساخت در نظر گرفته شود.

از دید محیط زیستی، با توجه به دانه بندی بسیار ریز خاکستر بادی و حضور فلزات سنگین بسیار خطرناک در آن، در صورتی که چاره مناسبی برای آن در نظر گرفته نشود، می‌تواند به عنوان یک منبع ریزگرد خطرناک و سمی در آینده باشد. از این رو انتظار می‌رود همزمان با راه اندازی نیروگاه زغالسوز که پیشرفت فیزیکی آن ۶۰٪ است و انتظار می‌رود در آینده نزدیک راه اندازی شود، پیشنهاد می‌شود که بخش بازیابی آلومینیوم و گالیم به عنوان فلزات استراتژیکی که منابع اولیه مناسبی از آنها در کشور وجود ندارد، از

خاکستر بادی نیروگاه در نظر گرفته شود. از طرفی پیشنهاد می شود در مطالعات اکتشافی که در منطقه انجام می‌شود، توجه ویژه ای به وضعیت توزیع عناصر با ارزش نظیر گالیم معطوف گردد.