

بررسی تأثیر افزایش پیریت بر لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه در محیط گلاسیسین

مریم خضری^۱، بهرام رضایی^{۱*}، علی اکبر عبدالله زاده^۲، مهدی مولایی نسب^۳

^۱ گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

^۲ گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

^۴ امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، رفسنجان، ایران

چکیده

مشخصات مقاله

استحصال مس از منابع سولفیدی به روشهای هیدرومتالورژیکی از بزرگترین چالشهای محققان صنایع معدنی است. گلاسیسین یکی از معرفهای نوین لیچینگ کانیهای مس و طلا است که پتانسیل بالایی از نظر محیط زیستی، فنی و اقتصادی برای عمل آوری کنسانتره های سولفیدی مس و استفاده در صنعت دارد. هدف از انجام این تحقیق، بررسی تأثیر محتوای پیریت بر انحلال مس از کنسانتره کالکوپیریتی در محیط گلاسیسین بوده است. آزمایشهای لیچینگ و آنالیزهای الکتروشیمیایی روی کنسانتره فلوتاسیون مس سرچشمه انجام گردید. آزمایشهای لیچینگ در سه نسبت وزنی محتوای پیریت به کنسانتره (صفر، ۲۰ و ۴۰٪) انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت پیریت به کنسانتره، استخراج مس به طرز قابل توجهی افزایش می یابد، به طوریکه با افزایش پیریت در شرایط $pH=10/5$ ، دمای $60^{\circ}C$ ، درصد جامد ۵٪، دبی اکسیژن $1 L/min$ ، غلظت گلاسیسین $0/7 M$ و دور همزنی $500 rpm$ ، بعد از گذشت ۱۲ ساعت استخراج مس از ۵۰/۶٪ در نمونه بدون افزایش پیریت به ۷۳/۸٪ در نمونه با افزایش ۴۰٪ پیریت، افزایش یافت، در حالیکه استخراج آهن در سطح بسیار پایینی است (کمتر از ۰/۷٪). نتایج آنالیزهای الکتروشیمیایی با ولتامتری چرخه ای و پلاریزاسیون نشان داد که بیشترین جریان اکسایش آندی مربوط به نمونه کنسانتره مس و کمترین جریان مربوط به پیریت است که تطابق خوبی با نتایج حاصل از آزمایشهای لیچینگ داشتند. این نتایج، پتانسیل بالای لیچینگ با عامل گلاسیسین را در استخراج مس از کنسانتره های پیریتی نشان می دهد.

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲ شهریور ۱۳۹۸

دریافت پس از اصلاح: ۹ دی ۱۳۹۸

پذیرش نهایی: ۲۱ دی ۱۳۹۸

کلمات کلیدی:

لیچینگ

کالکوپیریت

گلاسیسین

پیریت

تأثیرات گالوانیکی

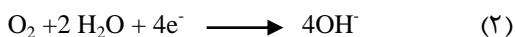
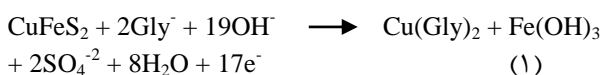
حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

pro.bahram.rezai@gmail.com

۱- مقدمه

وسعی از Eh, pH و دما پایدار هستند. همچنین در طی فرآیند جدایش جامد/مایع گلیسین بازیابی می‌شود و به مدار لیچینگ باز گردانده می‌شود [۹].
فرآیند لیچینگ کالکوپریت در محلول‌های گلیسین مطابق واکنش‌های (۱) و (۲) می‌باشد [۱۱, ۱۲]:



در این فرآیند، نیم واکنش کاتدی احیای اکسیژن و نیم واکنش آندی اکسایش کالکوپریت است که در نتیجه آن مس با گلیسین کمپلکس تشکیل می‌دهد.

در مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر، مشخص گردیده است که گلیسین قابلیت بالایی در انحلال انتخابی مس از منابع مختلف مس‌دار دارد [۲, ۳, ۵, ۶, ۸-۱۰, ۱۳]. اورابی و اکستین [۳] لیچینگ انتخابی مس را از کنسانتره مس-طلا انجام دادند. تاندا و همکارانش [۲] لیچینگ کانی-های اکسیدی مس را در محیط گلیسین انجام دادند و گزارش کردند که بیش از ۹۰٪ مس در زمان ماند ۴۸ ساعت از کانی‌های اکسیدی حل می‌شود. اورابی و همکارانش [۹] مخلوط گلیسین و سیانید را برای بازیابی مس و طلا از کانه‌ها و کنسانتره‌های مس - طلا استفاده کردند. اکستین و همکارانش [۵] گزارش کردند که گلیسین قادر به انحلال مس از کنسانتره فلوتاسیون کالکوپریت، با خردایش مجدد (۱۰۰٪ ریزتر از ۱۰ μm) و پیش اکسیداسیون کنسانتره، می‌باشد.

مکانیزم انحلال سولفیدهای فلزی در محیط‌های آبی به صورت الکتروشیمیایی است [۱۴]. در منابع سولفیدی مس، در موارد زیادی در هم تنیدگی زیادی بین پیریت و کالکوپریت وجود دارد و با هدف دستیابی به عیار بالای کنسانتره، بازداشت پیریت در فرآیند فلوتاسیون پیچیدگی‌های خاص خود را دارد که این موضوع موجب انتقال و از دست دادن بخشی از کانی‌های مس دار (درگیر با پیریت) به باطله می‌شود. انحلال سولفیدهای فلزی با پتانسیل استراحت‌های (Rest Potential) مختلف نظیر کالکوپریت و پیریت در محیط‌های آبی متاثر از اندرکنش‌های گالوانیکی بین آنها است. به طوری که کانی با پتانسیل استراحت بالاتر به صورت کاتدی محافظت و کانی با پتانسیل استراحت پایین‌تر به صورت آندی

تقریباً ۹۰٪ از ذخایر جهانی مس دنیا به صورت فازهای سولفیدی می‌باشند. مهمترین کانی سولفیدی مس‌دار کالکوپریت است که بیش از ۷۰٪ از ذخایر جهانی مس را شامل می‌شود [۱]. با توجه به کاهش مداوم ذخایر سولفیدی مس پر عیار که بطور سنتی با روش‌های پیرومتالورژی فرآوری می‌شوند، نیاز به رویکردهای خلاقانه هیدرومتالورژیکی در فرآوری کانه‌های کمپلکس کم عیار می‌باشد [۲]. مشکلات ناشی از فرآیندهای ذوب نظیر انتشار گازهای سمی مانند SO₂، ناتوانی فنی در عمل آوری منابع پیچیده و کنسانتره‌های کم عیار و آلوده (حاوی عناصر مضر نظیر آرسنیک و بیسموت)، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی بالا و کار کردن در شرایط سخت موجب شده است در سه دهه اخیر، بسیاری از محققان در صنایع معدنی و دانشگاه‌ها به دنبال جایگزین نمودن روش‌های مرسوم پیرومتالورژیکی با روش‌های نوین هیدرومتالورژیکی به ویژه برای بازیابی مس از کانه‌ها و کنسانتره‌ها باشند [۳, ۴].

عمل‌آوری کنسانتره‌های سولفیدی با روش‌های هیدرومتالورژیکی از نظر فنی امکانپذیر است، اما لیچینگ کالکوپریت روند آهسته‌ای دارد و به اکسید کننده قوی، دما یا فشار بالا نیاز دارد که منجر به صرف هزینه‌های زیاد سرمایه‌ای و عملیاتی می‌شود [۵]. از اینرو تحقیقات جهت یافتن یک روش جایگزین برای استخراج مس از کنسانتره‌های کالکوپریتی ادامه دارد.

یکی از معرفیهایی که اخیراً برای لیچینگ انتخابی مس و طلا از منابع مختلف اکسیدی و سولفیدی ثانویه معرفی شده است، گلیسین است [۲, ۵-۱۰]. گلیسین ساده‌ترین آمینو اسید با فرمول شیمیایی H₂N-CH₂-COOH می‌باشد. این آمینو اسید در مقیاس صنعتی و با قیمت نسبتاً ارزان تهیه می‌شود [۲]. گلیسین ماده‌ای غیر سمی، غیر فرار و غیر قابل اشتعال است که بعنوان یک ماده شیمیایی مهم صنعتی در مواد غذایی، آبکاری فلزات، غذای حیوانات و صنایع دارویی استفاده می‌شود. گلیسین خواص شیمیایی و فیزیکی بی نظیری دارد که به آن این توانایی را می‌دهد که یک معرف قوی برای استخراج انتخابی مس از کانی‌های اکسیدی و سولفیدی باشد. استفاده از گلیسین برای تشکیل کمپلکس‌های پایدار با مس هم در صنایع الکترونیکی و هم در صنایع داروسازی به خوبی تصدیق شده است [۲, ۷]. گلیسین و کمپلکس‌های مس و فلزات با ارزش متشکل از آن در محدوده

(به عنوان کمک خردایش) با ۳۶۶۰ g گلوله (قطر گلوله‌ها از ۶/۵ تا ۱۵ mm) به مدت ۵ ساعت خرد شدند، سپس پالپ فیلتر شد و به مدت ۱۲ ساعت در اون با دمای ۷۵ °C خشک شد. طبق آنالیز لیزری (مدل Malvern mastersizer)، $d_{10} = 1 \mu\text{m}$ بود. نمونه‌های خالص کالکوپیریت و پیریت (۱ cm) که از معدن مس سرچشمه تهیه شده بود، در آسیای رینگ میل با دور ۷۵۰ rpm به مدت ۲ min خرد شدند. مواد شیمیایی مورد استفاده نظیر گلاسیسین و NaOH با عیار آزمایشگاهی و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند و آب مورد استفاده دیونیزه بود.

۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۱- آزمایش‌های لیچینگ

تمامی آزمایش‌های لیچینگ در راکتورهای ۱۰۰۰ mL مجهز به همزن مکانیکی (شامل ۵۰۰ mL پالپ) انجام شدند (شکل ۱). محفظه راکتور داخل یک وان ترموستات قرار داشت و اکسیژن به مدت ۲۴ ساعت به داخل محلول تزریق می‌شد. آزمایش‌ها در دمای ۶۰ °C، pH = ۱۰/۵، غلظت گلاسیسین ۰/۷ M، دور همزنی ۵۰۰ rpm، درصد جامد ۵٪ (w/v)، دبی اکسیژن ۱ L/min انجام شدند. در طی انجام آزمایش‌ها چندین نمونه از محلول گرفته شد، نمونه‌ها فیلتر (با کاغذ فیلتر Watman شماره ۴۱، اندازه منافذ ۴۵ μm) شدند و محلول فیلتر شده در اسید نیتریک ۲٪ رقیق شدند (به منظور جلوگیری از ترسیب فلزات) و با دستگاه جذب اتمی (مدل Thermo Scientific ICE 3000 Series) برای تعیین غلظت مس و آهن حل شده آنالیز شدند. برای تعیین ناخالصی‌های حل شده، بعضی محلول‌ها با روش ICP/OES آنالیز شدند. در زمان‌های نمونه‌گیری، مقادیر pH و ORP با استفاده از یک متر (مدل VWR) و یک ORP متر (مدل WAVETEK) اندازه‌گیری شدند. در طول انجام آزمایش‌ها سعی شد مقدار pH با استفاده از NaOH (۱۰ M) ثابت نگه داشته شود.

۲-۲-۲- آنالیزهای الکتروشیمیایی

آنالیزهای الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (Autolab) با نرم افزار GPES (Ecochemie) (هلند) به کامپیوتر و یک وان ترموستات جهت تنظیم دمای مورد نظر، انجام شدند. همچنین یک سلول سه الکترودی (شکل ۲) با حجم ۲۰۰ mL شامل الکترود کمکی، الکترود مرجع و الکترود کاری تحت فشار اتمسفر، استفاده شد.

اکسایش می‌یابد [۱۵، ۱۶]. این موضوع در محیط‌های اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷-۱۹]. از طرفی در مطالعات انجام شده تا کنون به تأثیرات گالوانیکی بین کانیهی سولفیدی در محیط گلاسیسین پرداخته نشده است. این تحقیق به منظور بررسی تأثیرات گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت بر افزایش نرخ لیچینگ کالکوپیریت انجام شد. برای این منظور آزمایش‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه ای و پلاریزاسیون روی خمیرهای کربنی کالکوپیریت، پیریت و کنسانتره مس انجام و فرآیند لیچینگ در سطح‌های مختلف افزایش پیریت بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- خصوصیات نمونه

پس از مطالعات اولیه و بررسی مدار کارخانه تغلیظ مجتمع مس سرچشمه کرمان، یک نمونه معرف از کنسانتره فلوتاسیون کالکوپیریت تهیه شد. به منظور تعیین خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مینرالوژیکی نمونه‌های معرف جهت انجام آنالیزهای XRD، XRF، جذب اتمی و مینرالوژی به آزمایشگاه فرستاده شدند. نتایج آنالیزهای جذب اتمی و XRF، در جدول ۱ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود عیار مس، آهن و گوگرد به ترتیب برابر با ۲۴/۲، ۲۶/۸ و ۳۰/۵٪ است.

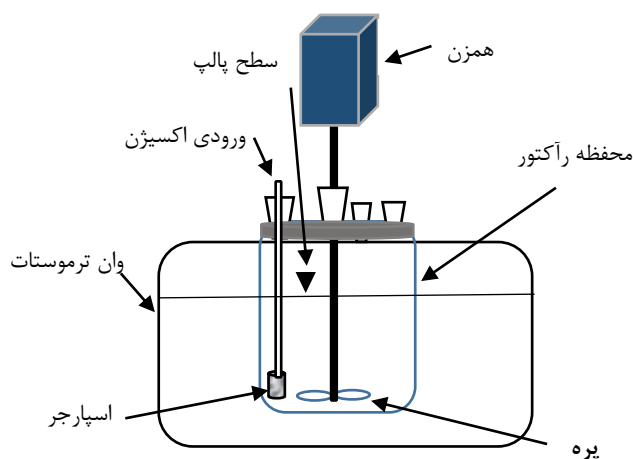
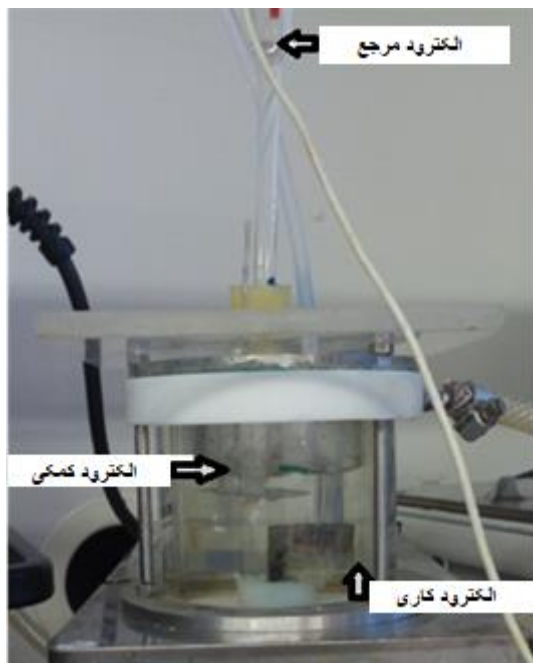
جدول ۱: نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با روش جذب اتمی

و XRF برای نمونه کنسانتره مس، (عدم توازن آنالیز به علت افت حرارتی و نیز استفاده از دو روش مختلف جذب اتمی برای عناصر مس و آهن و نیز تعیین بقیه عناصر بر حسب آنالیز XRF است).

عیار (%)	ترکیب یا عنصر
۲۴/۲	Cu
۰/۹	CuO
۲۶/۸	Fe
۱/۶	Al ₂ O ₃
۳۰/۵	S
۰/۴	CaO
۰/۱	Mo
۴/۸	SiO ₂

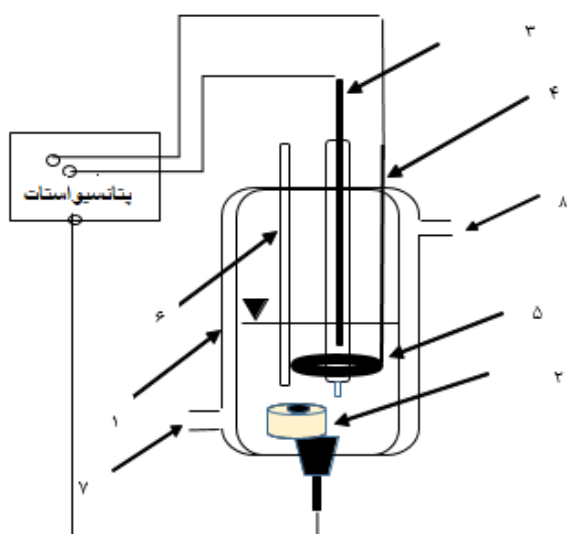
نتایج آنالیز XRD مربوط به نمونه کنسانتره مس کارخانه تغلیظ نشان داد که کالکوپیریت (۷۰٪) و پیریت (۹٪) فازهای غالب کنسانتره هستند. نمونه‌های کنسانتره (۷۵ μm) با استفاده از آسیای گلوله‌ای در محتوای جامد ۵۰٪ (۴۰۰ g) کنسانتره برای هر دفعه، دور ۷۰ rpm، ۱٪ کالگون

مثبت آغاز شد. نمودارهای حاصل ثبت شد. برای انجام هر آزمایش هر بار سلول به طور کامل از محلول آزمایش قبلی خالی و با محلول جدید پر می‌شد. خمیر کربنی الکتروود کاری آزمایش قبل نیز با خمیر کربنی جدید جایگزین می‌شد.



شکل ۱: تصویر شماتیک از سیستم لیچینگ همزنی.

تمام محلول‌ها با معرفهایی با خلوص آزمایشگاهی و آب مقطر آماده‌سازی شدند. الکتروود کاری یک الکتروود خمیر کربنی نصب شده بر روی صفحه مسی جوش داده شده به سیم مسی بود (داخل رزین اپوکسی قرار داده شده بود). مواد خمیری از ۰/۳ g نمونه (پیریت، کالکوپیریت و کنسانتره)، ۰/۷ پودر گرافیت (Merck، Mesh ۴۰۰-) و ۵ قطره روغن پارافین (Merck) تهیه شدند. این مواد به خوبی مخلوط شدند تا یک خمیر همگن ساخته شود. خمیر در محل مورد نظر (سطح مقطع ۰/۴۴ cm²) قرار داده شد. الکتروود مرجع یک الکتروود ترکیبی پلاتین- Ag/AgCl (شامل ۳ M KCl) با پتانسیل ۲۰۹ mV (در دمای ۲۵ °C) در مقابل الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) بود. این الکتروود در محلول ۱ M KCl قرار می‌گرفت. در تمام آزمایش‌ها فاصله بین الکتروود کاری و الکتروود مرجع یکسان بود تا خطا را به حداقل برساند. الکتروود کمکی شامل یک حلقه پلاتینی صفحه‌ای بود که اطراف الکتروود مرجع قرار می‌گرفت.



شکل ۲: بالا: تصویر سلول الکتروشیمیایی پایین: شماتیک سلول الکتروشیمیایی (۱) محفظه دو جداره، (۲) الکتروود کاری، (۳) الکتروود مرجع، (۴) الکتروود کمکی، (۵) محلول الکتروولیت، (۶) لوله گاز نیتروژن، (۷) ورودی آب گردش، (۸) خروجی آب گردش.

برای انجام آنالیزهای الکتروشیمیایی، سلول سه الکتروودی به منظور تنظیم دمای مورد نظر، داخل وان ترموستات قرار داده شد. قبل از انجام هر آزمایش محلول به مدت ۱۵ min نیتروژن دهی شد تا اکسیژن محلول از سیستم خارج شود. سپس در طول انجام آزمایش شیلنگ نیتروژن در بالای سطح محلول قرار می‌گرفت. پس از انجام اتصالات آزمایش شروع و پتانسیل با سرعت اسکن ۲۰ mV/s در جهت

۳- ارائه نتایج

۳-۱ بررسی‌های لیچینگ

به منظور بررسی تأثیرات گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت و اثر آن بر نرخ انحلال مس، آزمایش‌های لیچینگ با عامل گلاسیسین به صورت تابعی از زمان روی کنسانتره مس با خردایش مجدد ($d_p = 11 \mu m$) انجام شدند.

در شکل ۳ منحنی استخراج مس بر حسب زمان نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود با افزایش میزان پیریت اضافه شده بعد از ۳ ساعت، استخراج مس افزایش می‌یابد. به طوری که در ۱۲ ساعت اول، استخراج مس از ۵۰/۶٪ در شرایط بدون افزودن پیریت به ۷۳/۸٪ با اضافه کردن ۴۰٪ پیریت (نسبت به کنسانتره) افزایش می‌یابد. افزایش استخراج ناشی از تأثیرات گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت می‌باشد. همانگونه که در تحقیقات گذشته گزارش شده است [۱۶] زمانیکه کانی‌های سولفیدی در یک سیستم آبی در تماس با هم قرار می‌گیرند به دلیل داشتن پتانسیل استراحت‌های مختلف، تشکیل کوپل گالوانیکی می‌دهند. به طوری که کانی با پتانسیل بالاتر به صورت کاتدی حفاظت و کانی با پتانسیل کمتر به صورت آندی حل می‌شود. بنابراین پیریت و کالکوپیریت وقتی در محلول گلاسیسین در تماس با همدیگر قرار گیرند کالکوپیریت که پتانسیل استراحت (Rest) Potential کمتری دارد به صورت آندی حل می‌شود. انتظار می‌رود بتوان از تأثیرات گالوانیکی مابین پیریت و کالکوپیریت، در فرآوری کنسانتره‌های کالکوپیریتی کم عیار که حاوی مقادیر زیادی پیریت هستند استفاده کرد.

متا و مور [۲۰] تأثیرات گالوانیکی را در بیولیچینگ کانیهای سولفیدی بررسی کردند. نتایج نشان داد که حضور پیریت موجب افزایش قابل توجه در نرخ انحلال مس از کالکوپیریت (به دلیل تأثیرات گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت) می‌گردد.

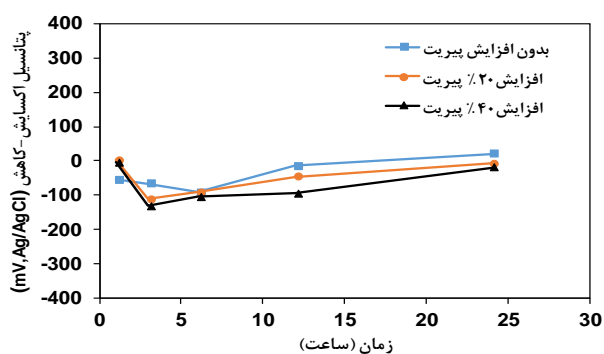
بری و همکارانش [۱۵] بیولیچینگ باطله‌های کالکوپیریتی کم عیار را در حضور پیریت انجام دادند و گزارش کردند که تشکیل سلول گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت باعث افزایش انحلال کالکوپیریت می‌شود.

روئیز و همکارانش [۲۱] تأثیر گالوانیکی پیریت بر لیچینگ کالکوپیریت را در محیط سولفات-کلرید بررسی کردند. نتایج نشان داد که افزودن پیریت به محلول H_2SO_4 - $NaCl-O_2$ ، نرخ انحلال مس را از طریق اندرکنش گالوانیکی مابین پیریت و کالکوپیریت افزایش می‌دهد.

مطابق شکل ۳، تا ۳ ساعت اول، استخراج مس در تمام نمودارها مقادیر یکسانی دارد. به نظر می‌رسد که تأثیرات گالوانیکی ناشی از افزودن پیریت، بعد از ۳ ساعت منجر به افزایش استخراج مس می‌شوند. به طوری که در ساعات اولیه شروع آزمایش به دلیل انحلال کانی‌های اکسیدی و سولفیدی ثانویه و همچنین فعال بودن سطح، میزان استخراج مس برای تمامی آزمایش‌ها یکسان است. از طرفی آنالیز XRD نشان داد که کنسانتره حاوی ۹٪ پیریت می‌باشد. در نتیجه تشکیل کوپل گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت موجود در کنسانتره، می‌تواند دلیل یکسان بودن مقادیر استخراج مس در ساعات اولیه شروع آزمایش باشد.

مطابق شکل ۳ پس از ۱۲ ساعت روند استخراج برای سه منحنی کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد با افزایش زمان بخشی از مس موجود در محلول حذف می‌گردد و به صورت رسوبات اکسیدی و هیدروکسیدی مس به فاز جامد انتقال می‌یابد. در این راستا، دیاگرام Eh-pH برای سیستم Cu-Fe-S در محیط گلاسیسین و شرایط آزمایشگاهی (دمای $60^\circ C$ و غلظت‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها) با استفاده از نرم افزار HSC (6 HSC Chemistry)، ترسیم شد (شکل‌های ۶ و ۷). در فرآیند لیچینگ کالکوپیریت در محیط گلاسیسین، علاوه بر واکنش انحلال مس، ترسیب گونه‌های مس دار نظیر CuO، $Cu(OH)_2$ و Cu_2S که در محدوده pH و پتانسیل مربوط به آزمایش‌های لیچینگ (pH حدود ۱۰/۵ و پتانسیل بین ۷۰ تا ۲۲۰ mV (vs. S.H.E) (معادل ۱۳۰- تا vs. mV) از لحاظ ترمودینامیکی پایدار هستند (دیاگرام Eh-pH، شکل ۶ و ۷-الف و ج) و با افزایش غلظت مس ممکن است در سطح تشکیل شوند، رخ می‌دهد. به طوری که در ابتدا نرخ واکنش انحلال، به دلیل فعال بودن سطح، از نرخ ترسیب مس بیشتر است. با گذشت زمان غلظت مس در محلول و نیز سایر یون‌هایی که در گلاسیسین حل می‌شوند افزایش پیدا می‌کند. به دلیل کاهش سطح فعال و افزایش غلظت یون‌های حل شده نرخ واکنش ترسیب در زمان‌های پایانی افزایش می‌یابد. اوکانر و همکارانش [۷] در سال ۲۰۱۸ رفتار الکتروشیمیایی مس در محیط گلاسیسین را بررسی کردند و گزارش دادند که گونه‌های غیرفعال سطحی نظیر اکسیدهای مس تشکیل می‌شود. شین و همکارانش [۲۲] در سال ۲۰۱۹ سینتیک لیچینگ مس از کنسانتره کالکوپیریتی در محیط گلاسیسین را بررسی کردند، نتایج نشان داد که تشکیل رسوبات

در شکل ۴ مقادیر ثبت شده برای pH در زمانهای نمونه-گیری نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش استخراج مس، میزان افت pH نیز افزایش می‌یابد. به طوریکه، روند تغییرات pH همواره نزولی است که حاکی از انحلال مس در محیط گلاسیسین و مصرف یون OH^- (واکنش ۱) می‌باشد. شکل ۵ تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش را بر حسب زمان نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود میزان پتانسیل اکسایش-کاهش در ساعات اول روند کاهشی و سپس روند افزایشی دارد. بیشترین مقادیر پتانسیل اکسایش-کاهش مربوط به نمودار بدون افزایش پیریت است. با توجه به دیگرام Eh-pH در شکل‌های ۶ و ۷-ب مشاهده می‌گردد که در نتیجه انحلال کالکوپیریت در محیط گلاسیسین گونه‌های احیایی نظیر گلاسیسینات ($\text{N}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) تشکیل و باعث کاهش پتانسیل اکسایش-کاهش محلول می‌گردد. از طرفی با تزریق اکسیژن به محیط اکسایش گونه‌ها صورت می‌گیرد. در ابتدای فرآیند به دلیل نرخ سریع انحلال، سرعت تشکیل گونه‌های احیایی بر اکسایش توسط اکسیژن غلبه می‌کند و باعث کاهش پتانسیل در زمان‌های اولیه می‌شود. اما در ادامه فرآیند به دلیل کاهش سرعت انحلال و به تبع کاهش تشکیل گونه‌های احیایی نرخ اکسایش بر نرخ احیا غلبه کرده و با آن برابر می‌شود و پتانسیل افزایش می‌یابد.

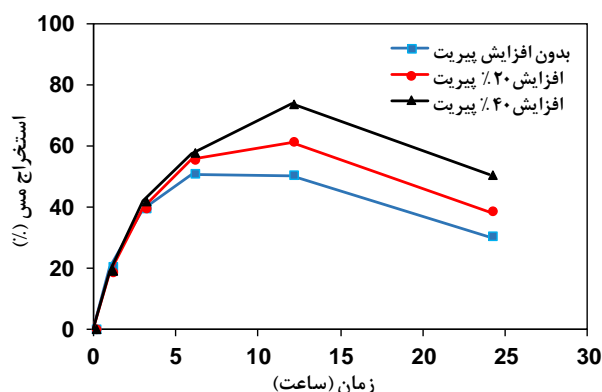


شکل ۵: تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش به صورت تابعی از زمان برای لیچینگ کنسانتره ($d_p = 11 \mu\text{m}$) در $\text{pH} = 10/5$ دور همزنی rpm ۵۰۰، غلظت گلاسیسین ۰/۷ M، دبی اکسیژن ۱ L/min و محتوای جامد ۵٪ (w/v).

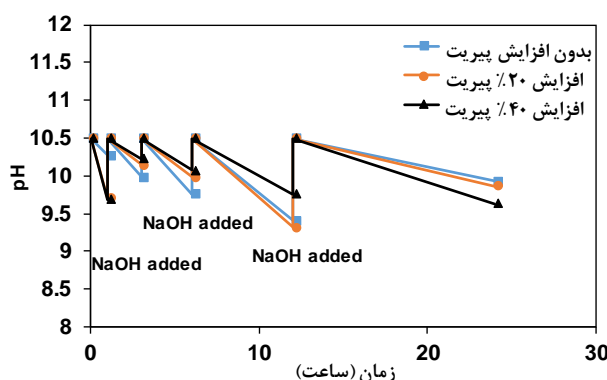
در منابع معدنی سولفیدی، معمولاً در هم تنیدگی بین کانیهای مختلف با ارزش (سولفیدهای فلزی هدف) و کانیهای گانگ نظیر پیریت وجود دارد که جداسازی پیریت از این کانیهای با ارزش گاهاً پیچیدگی زیادی را در فرآیند فلوتاسیون ایجاد می‌کند و برای دستیابی به کنسانتره تمیز مناسب برای استحصال پیرومتالورژیکی فلزات، افت بازیابی در مرحله

سولفید و سولفات مس و سولفات آهن-مس مانع از انحلال بیشتر کالکوپیریت می‌گردد.

نتایج آنالیز ICP از محلول لیچینگ بعد از ۶ ساعت نشان داد که محتوای گوگرد در نمونه‌هایی که در آنها پیریت ۲۰٪ و ۴۰٪ اضافه شده است به ترتیب برابر با ۳/۳، ۳/۵ و ۳/۵ g/L است و محتوای آهن آنها ناچیز است. محتوای کم آهن حاکی از رسوب آهن می‌باشد. با توجه به دیگرام Eh-pH (شکل‌های ۶ و ۷-د) مشاهده می‌گردد که در محدوده pH و پتانسیل مربوط به آزمایش‌های لیچینگ (بیضی خط چین) احتمال تشکیل گونه‌های Fe_2O_3 و Fe_3O_4 از لحاظ ترمودینامیکی وجود دارد. تاندا و همکارانش [۲۳] در سال ۲۰۱۹ با بررسی سینتیک لیچینگ کالکوپیریت در محیط گلاسیسین، گزارش دادند که گونه‌های اکسید هیدروکسیدی آهن بر سطح ذرات تشکیل می‌شود.



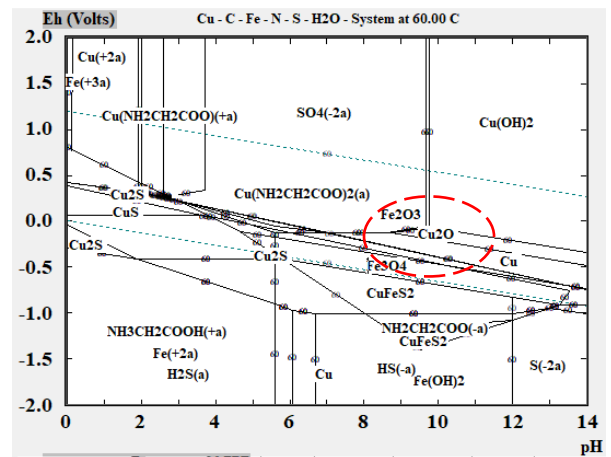
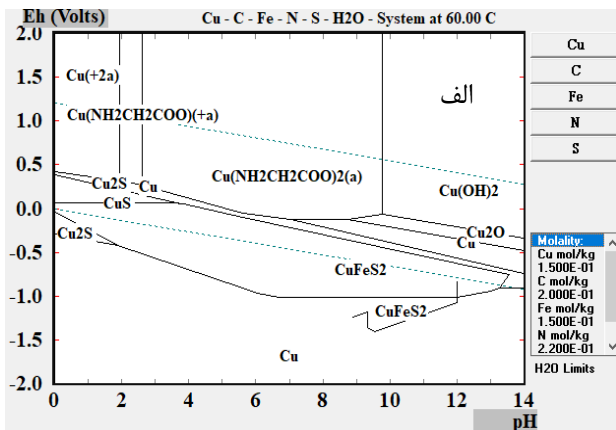
شکل ۳: تغییرات استخراج مس به صورت تابعی از زمان برای لیچینگ کنسانتره ($d_p = 11 \mu\text{m}$) در $\text{pH} = 10/5$ دور همزنی rpm ۵۰۰، غلظت گلاسیسین ۰/۷ M، دبی اکسیژن ۱ L/min و محتوای جامد ۵٪ (w/v).



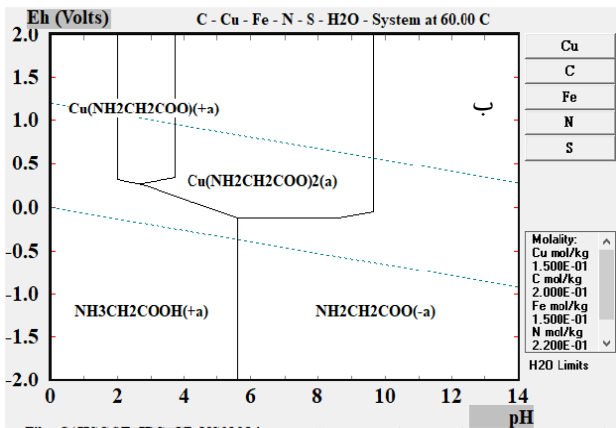
شکل ۴: تغییرات pH به صورت تابعی از زمان برای لیچینگ کنسانتره ($d_p = 11 \mu\text{m}$) در $\text{pH} = 10/5$ دور همزنی rpm ۵۰۰، غلظت گلاسیسین ۰/۷ M، دبی اکسیژن ۱ L/min و محتوای جامد ۵٪ (w/v).

مس در کنسانتره، احتمالاً به دلیل انحلال سریعتر گونه های دیگر مس نظیر کالکوسیت (تقریباً ۵٪ از مس موجود) و اکسیدهای مس (تقریباً ۳٪ از مس موجود) با گلايسين نسبت به کالکوپیریت است.

فلوتاسيون ممکن است چشمگیر باشد. اما در فرآوری هیدرومتالورژیکی در مرحله لیچینگ، وجود پیریت در کنسانتره نه تنها مشکلی را ایجاد نمی نماید بلکه با ایجاد تاثیرات مثبت گالوانیکی موجب افزایش نرخ و مقدار انحلال فلزات اصلی می گردد. این موضوع در لیچینگ گلايسين، به دلیل انحلال جزئی پیریت، اهمیت ویژه ای پیدا می کند. به طوری که غلظت اندک آهن در محلول لیچینگ، باعث ساده تر شدن فرآیندهای پیچیده و هزینه بر تغلیظ و خالص سازی یونهای فلزی نظیر استخراج حلالی می گردد.



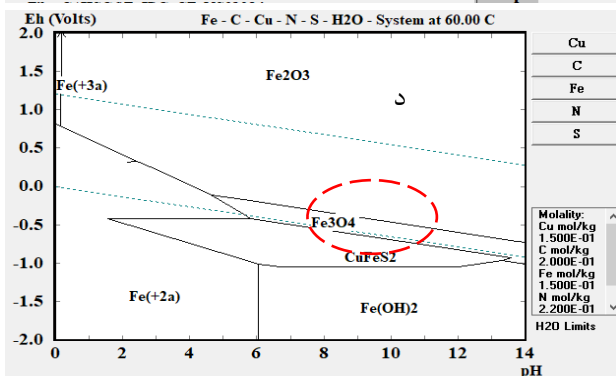
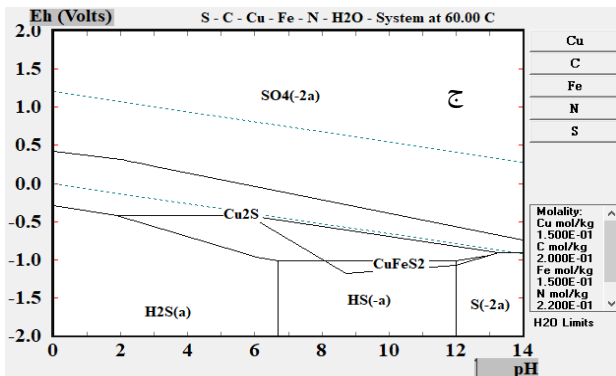
شکل ۶: دیاگرام ترکیبی Eh-pH سیستم Cu-Fe-S در محیط گلايسين.



۲-۳ بررسی های الکتروشیمیایی

به منظور درک بهتر رفتار انحلال کالکوپیریت، کنسانتره مس و پیریت در محیط گلايسين در شرایط محیطی مشابه آزمایشهای لیچینگ، مطالعات الکتروشیمیایی (مطالعات ولتامتری چرخه ای و پلاریزاسيون پتانسیودینامیکی)، با استفاده از سلول سه الکترودی در دمای ۶۰ °C، فشار اتمسفر، pH = ۱۰/۵ و غلظت گلايسين ۰/۷ M انجام شدند.

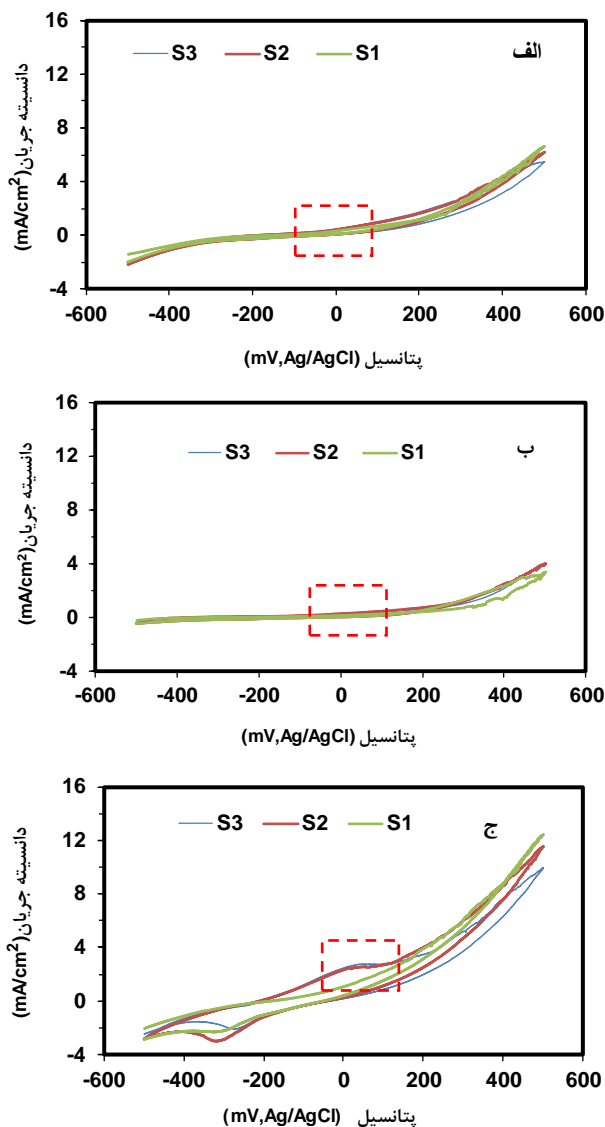
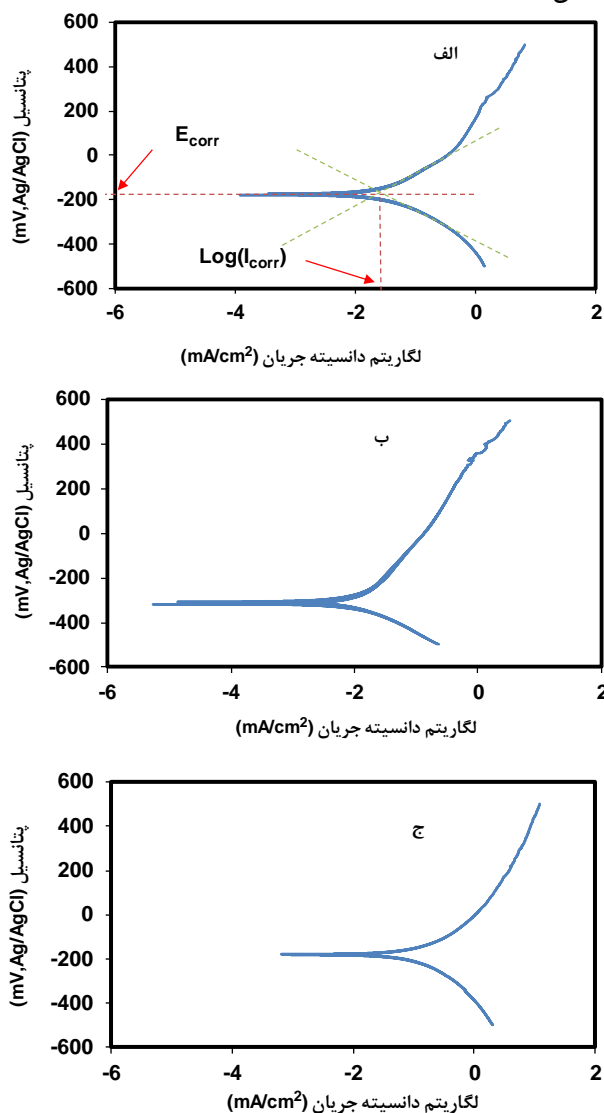
در شکل ۸ نمودارهای ولتامتری چرخه ای مربوط به این آزمایشها آورده شده است. با مقایسه نمودارها مشاهده می شود که بیشترین دانسیته جریان ($12/44 \text{ mA/cm}^2$) مربوط به کنسانتره و کمترین دانسیته جریان ($3/25 \text{ mA/cm}^2$) مربوط به پیریت می باشد. همچنین در محدوده پتانسیل مربوط به آزمایشهای لیچینگ (مربع خط چین در شکل ۸)، دانسیته جریان برای کنسانتره، کالکوپیریت و پیریت به ترتیب در حدود ۲/۴۵، ۰/۷۱ و $0/02 \text{ mA/cm}^2$ است. واضح است که در روبش های دوم و سوم نسبت به روبش اول، پیک اکسیداسيون به علت غیر فعال شدن سطح کاهش می یابد. مقدار کم دانسیته جریان در مورد پیریت حاکی از عدم انحلال یا انحلال جزئی آن در محیط گلايسين است. انحلال بیشتر



شکل ۷: دیاگرام Eh-pH سیستم Cu-Fe-S در محیط گلايسين، بر پایه

عنصر اصلی الف (Cu، ب) C، ج) S و د) Fe.

چرخه ای نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از این منحنی‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۸: نمودار ولتامتری چرخه‌ای در دمای ۶۰°C فشار اتمسفر، pH=۱۰/۵ و غلظت گلیسین ۰/۷ M، S1، روبش اول، S2، روبش دوم و S3، روبش سوم الف) کالکوپیریت، ب) پیریت، ج) کنسانتره مس.

شکل ۹: منحنی‌های پلاریزاسیون در دمای ۶۰°C، فشار اتمسفر، pH=۱۰/۵ و غلظت گلیسین ۰/۷ M: E_{corr}: پتانسیل خوردگی، I_{corr}: جریان خوردگی (الف) کالکوپیریت، ب) پیریت، ج) کنسانتره مس.

همانطوری که مشاهده می‌شود نمونه مربوط به کنسانتره، بیشترین جریان خوردگی را دارد که تقریباً ۸ برابر جریان خوردگی پیریت و حدود ۲/۸ برابر جریان خوردگی کالکوپیریت است. جریان خوردگی کم پیریت، نشان‌دهنده انحلال جزئی آن و جریان خوردگی بالای کنسانتره حاکی از انحلال زیاد آن در محیط گلیسین می‌باشد که انتظار می‌رود بخشی از آن مربوط به اکسایش آندی کانیهای در برگزیده مس نظیر کالکوپیریت، کانیهای سولفید ثانویه مس نظیر کالکوسیت و کولیت (که طبق مطالعات میکروسکوپی حدود ۱۰٪ از مس را در بردارد) و اکسیدهای مس (۳٪ از مس موجود را در بردارد)

این موضوع با نتایج حاصل از لیچینگ نیز مطابقت دارد همانگونه که در پژوهش‌های گذشته بیان شده بود، انحلال پیریت در محیط گلیسین بسیار جزئی است. اورایی و اکستین [۳] در سال ۲۰۱۴ لیچینگ مس را از کنسانتره مس - طلا در محیط گلیسین انجام دادند و بیان کردند که در محیط گلیسین انحلال عناصر گانگ حداقل می‌باشد به طوریکه پیریت حل نمی‌شود. اکستین و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۷ لیچینگ کنسانتره فلوتاسیون کالکوپیریت را در محیط گلیسین انجام دادند و بیان کردند که واکنش پذیری پیریت در طی لیچینگ اندک است.

شکل ۹ منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های کالکوپیریت، پیریت و کنسانتره مس را در شرایط آزمایشهای ولتامتری

به ترتیب در حدود ۲/۴۵، ۰/۷۱ و ۰/۰۲ mA/Cm² و جریان خوردگی به ترتیب برابر با ۲۸، ۷۹ و ۱۰ nA/Cm² بود. جریان خوردگی و دانسیته جریان بیشتر در کنسانتره نسبت به کالکوپریت خالص، حاکی از نرخ انحلال آندی بالاتر کنسانتره می‌باشد که بخشی از آن می‌تواند به دلیل تأثیرات گالوانیکی بین کالکوپریت و پیریت موجود در کنسانتره باشد. از طرفی جریان خوردگی و دانسیته جریان کم پیریت حاکی از عدم انحلال و یا انحلال جزئی آن در محیط گلايسين است.

تشکر و قدردانی: نویسندگان از گروه هیدرومتالورژی و خوردگی دانشگاه آلتو (فنلاند) و امور تحقیق و توسعه شرکت ملی صنایع مس (بخش هیدرومتالورژی) تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [۱] D. Dreisinger (2006) "Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper", Hydrometallurgy, 83, 10-20.
- [۲] B. Tanda, J. Eksteen, E. Oraby (2017) "An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions", Hydrometallurgy, 167, 153-162.
- [۳] E. Oraby, J. Eksteen (2014) "The selective leaching of copper from a gold-copper concentrate in glycine solutions", Hydrometallurgy, 150, 14-19.
- [۴] Z. Lu, M. Jeffrey, F. Lawson (2000) "The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions", Hydrometallurgy, 56, 189-202.
- [۵] J. Eksteen, E. Oraby, B. Tanda (2017) "A conceptual process for copper extraction from chalcopyrite in alkaline glycinate solutions", Minerals Engineering, 108, 53-66.
- [۶] J. Eksteen, E. Oraby, B. Tanda (2016) "An alkaline glycine-based process for copper recovery and iron rejection from chalcopyrite", Proceedings of the IMPC.
- [۷] G. O'Connor, K. Lepkova, J. Eksteen, E. Oraby (2018) "Electrochemical behaviour of copper in alkaline glycine solutions", Hydrometallurgy, 181, 221-229.
- [۸] E. Oraby, J. Eksteen (2015) "The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon", Hydrometallurgy, 152, 199-203.
- [۹] E. Oraby, J. Eksteen, B. Tanda (2017) "Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide", Hydrometallurgy, 169, 339-345.
- [۱۰] B. Tanda, E. Oraby, J. Eksteen (2017) "Recovery of copper from alkaline glycine leach solution using solvent extraction", Separation and Purification Technology, 187, 389-396.
- [۱۱] G. O'Connor, K. Lepkova, J. Eksteen, E. Oraby (2018) "Electrochemical behaviour and surface analysis of

باشد و بخشی نیز به دلیل تأثیرات گالوانیکی بین پیریت موجود در کنسانتره و کالکوپریت باشد.

جدول ۲: داده‌های حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به خمیر کربنی کالکوپریت، پیریت و کنسانتره در دمای ۲۰°C، فشار اتمسفر، pH=۱۰/۵ و غلظت گلايسين ۰/۷ M.

شماره	خمیر کربنی	پتانسیل خوردگی Ag/AgCl (mV)	جریان خوردگی (nA/cm ²)
۱	کالکوپریت	-۱۸۰	۲۸
۲	پیریت	-۳۲۰	۱۰
۳	کنسانتره	-۱۸۰	۷۹

۴- نتیجه‌گیری

تأثیرات گالوانیکی بین پیریت و کالکوپریت بر نرخ انحلال مس از کنسانتره کالکوپریت مس سرچشمه در محیط گلايسين، در یک رآکتور هم‌زمان یک لیتری بررسی شد. همچنین، مطالعات ولتامتری چرخه‌ای و پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی با استفاده از یک سلول سه الکترودی انجام شدند. نتایج زیر بدست آمد:

- افزایش پیریت به کنسانتره کالکوپریتی تأثیر قابل توجهی بر استخراج مس داشت، به طوری که بعد از گذشت ۱۲ ساعت، استخراج مس از ۵۰/۶٪ در نمونه بدون افزایش پیریت به ۷۳/۸٪ در نمونه با ۴۰٪ افزایش پیریت افزایش یافت، در حالی که استخراج آهن کمتر از ۰/۷٪ بود.
- کاهش استخراج مس بعد از ۱۲ ساعت لیچینگ، به غلبه واکنشهای ترسیب مس نظیر گونه‌های Cu₂O و Cu(OH)₂ و Cu₂S که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار هستند، بر واکنشهای انحلال مس نسبت داده می‌شود.
- نتایج نشان داد که افت pH متناسب با افزایش استخراج مس است که در نتیجه انحلال کالکوپریت و آزادسازی یون OH⁻ می‌باشد.
- نتایج آنالیزهای الکتروشیمیایی ولتامتری و پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نشان داد که در محدوده پتانسیل مربوط به آزمایش‌های لیچینگ، دانسیته جریان برای کنسانتره، کالکوپریت و پیریت

[۱۹] G. Nazari, D. Dixon, D. Dreisinger (2012) "The mechanism of chalcopryrite leaching in the presence of silver-enhanced pyrite in the Galvanox™ process", *Hydrometallurgy*, 113, 122-130.

[۲۰] A. Mehta, L. Murr (1982) " Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopryrite, pyrite, and sphalerite in the presence of T. ferrooxidans (30 C) and a thermophilic microorganism (55 C)", *Biotechnology and Bioengineering*, 24,919-940.

[۲۱] M. Ruiz, K. Montes, R. Padilla (2015) "Galvanic effect of pyrite on chalcopryrite leaching in sulfate-chloride media", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36,65-70.

[۲۲] D. Shin, J. Ahn, J. Lee (2019) "Kinetic study of copper leaching from chalcopryrite concentrate in alkaline glycine solution", *Hydrometallurgy*, 183, 71-78.

[۲۳] B. Tanda, J. Eksteen, E. Oraby, G. O'Connor (2019) "The kinetics of chalcopryrite leaching in alkaline glycine/glycinate solutions", *Minerals Engineering*, 135, 118-128.

chalcopryrite in alkaline glycine solutions", *Hydrometallurgy*, 182, 32-43.

[۱۲] C. Song, J. Zhang (2008) "Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in: PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers", Springer, pp. 89-134.

[۱۳] E. Oraby, J. Eksteen (2015) "Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine", *Hydrometallurgy*, 156, 81-88.

[۱۴] F. Habashi (1999) *A textbook of hydrometallurgy, Métallurgie Extractive*.

[۱۵] V. Berry, L. Murr, J.B. Hiskey (1987) "Galvanic interaction between chalcopryrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste", *Hydrometallurgy*, 3, 309-326.

[۱۶] J.B. Hiskey, M.E. Wadsworth (1981) "Electrochemical processes in the leaching of metal sulfides and oxides", *Journal of Macromolecular Science-Physics*, 303-325.

[۱۷] S.J. Koleini, V. Aghazadeh, Å. Sandström (2011) " Acidic sulphate leaching of chalcopryrite concentrates in presence of pyrite", *Minerals Engineering*, 24, 381-386.

[۱۸] G. Nazari, D. Dixon, D. Dreisinger (2011) " Enhancing the kinetics of chalcopryrite leaching in the Galvanox™ process", *Hydrometallurgy*, 105, 251-258.

Investigating the effect of pyrite addition on the leaching of Sarcheshmeh copper concentrate in glycine medium

Maryam Khezri¹, Bahram Rezaei^{1*}, Ali Akbar Abdollahzadeh², Mehdi Molaeinasab³

1. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran
2. Department of Mining Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran
3. Sarcheshmeh Copper Complex, National Iranian Copper Industries Company, Rafsanjan, Iran

ABSTRACT

Extraction of copper from sulphidic resources by hydrometallurgical methods is one of the greatest challenges in mining industries. Glycine is a new reagent for the leaching of copper and gold minerals, which has a high potential from treating copper sulphide concentrates and applying in the industry from environmental, technical and economic point of views. The aim of this research is to investigate the effect of pyrite content on the copper leaching from the chalcopyrite concentrate in a glycine medium. Leaching experiments and electrochemical analyses were carried out on the Sarcheshmeh copper flotation concentrate. Leaching experiments were performed at the three added pyrite to the concentrate (20% and 40% pyrite addition). Results showed that by increasing pyrite to concentrate mass ratio, copper extraction was enhanced significantly, in which by increasing pyrite addition from zero to 40%, at pH of 10.5, temperature of 60 °C, solid content of 5%, oxygen flowrate of 1 L.min⁻¹ glycine concentration of 0.7 M and the stirring rate of 500 rpm copper extraction was increased from 50.6% to 73.8% (after 12 hours), while dissolved iron concentration was at a low level (<0.7%). Results of electrochemical analyses by cyclic voltammetry and polarization showed that maximum and minimum anodic oxidation currents were related to the copper concentrate and pyrite samples, respectively, which had a good accordance with the leaching results. This results show the high potential of glycine reagent to extract copper from pyritic concentrates.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 24, 2019

Received in revised form: December 30, 2019

Accepted: January 11, 2020

Key words:

Leaching

Chalcopyrite

Glycine

Pyrite

Galvanic interactions

* Corresponding author

pro.bahram.rezai@gmail.com