

نشریه مهندسی منابع معدنی Journal of Mineral Resources Engineering (JMRE)



دوره سوم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۷، صفحه ۸۷ تا ۹۷ Vol. 3, No. 2, Summer 2018, pp. 87-97

نقش کاربرد همزمان کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل اکسایش و کاهش و مواد افزودنی بر بازیابی لیچینگ اتمسفری کالکوپیریت

رحمان احمدی"، غلامرضا کریمی'، مصطفی جعفری'

۱ – استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بینالمللی امام خمینی (ره)، قزوین ۲- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بینالمللی امام خمینی (ره)، قزوین

(دریافت ۱۳۹۷/۰۳/۲۱، پذیرش ۱۳۹۷/۰۵/۳۱)

چکیدہ

از جمله مشکلات فرآیند لیچینگ در محیط سولفاته به عنوان یک محیط معمول برای لیچینگ کالکوپیریت، بازیابی و نرخ انحلال پایین فرآیند به دلایل مختلف است. در این مقاله، عوامل و پارامترهای مختلفی مانند کنترل پتانسیل محلول، اثر مواد افزودنی سیلیس و اکسید روی، سرعت همزنی پالپ و در نهایت اثر دما بر فرآیند لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفاته بررسی شده است. برای اعتباربخشی به نتایج به دست آمده در شرایط مختلف، سطح کالکوپیریت پس از لیچینگ، با روش SEM-EDS آنالیز سطحی شد. شرایط ثابت آزمایشها شامل غلظت سولفوریک اسید ۲٫۴ مول بر لیتر و غلظت آهن ۱۱٫۱ مول بر لیتر بوده است. بر اساس نتایج به دست آمده، تنظیم پتانسیل در محدوده ۴۳۰–۴۱۰ میلیولت (پلاتین- نقره/کلرید نقره) نسبت به حالت لیچینگ بدون اعمال پتانسیل، منجر به افزایش بازیابی کالکوپیریت از ۱۵٫۲ به ۲۴ درصد در مدت زمان ۲۴ ساعت شد. علاوه بر این، در این پتانسیل، حضور ۲۰ گرم بر لیتر ماده افزودنی سیلیس در پالپ به واسطه حذف لایه مقاوم از سطح کالکوپیریت مطابق تصاویر MEM با دو مکانیزم سایش و برخورد، باعث افزایش بازیابی کالکوپیریت از ۱۵٫۲ به ۲۴ درصد همچنین نشان داد که اکسید روی به دلیل تشکیل یک لایه رسوب سفید رنگ بر سطح کالکوپیریت، کالکوپیریت را به همراه داشته است. در شرایط بهینه پارامترهایی مانند محدوده پتانسیل معلول ۲۰ مر بر لیتر ماده افزودنی سیلیس در پالپ به واسطه حذف لایه مقاوم دو معنین نشان داد که اکسید روی به دلیل تشکیل یک لایه رسوب سفید رنگ بر سطح کالکوپیریت، کاهش بازیابی کالکوپیریت را داشته است. در شرایط بهینه پارامترهایی مانند محدوده پتانسیل محلول ۴۳۰–۴۱۰ میلیولت، مقدار سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر، سرعت همزنی

کلمات کلیدی

كالكوپيريت، ليچينگ اتمسفري، پتانسيل محلول⁽ (ORP)، سيليس، اكسيد روي.

Email: r.ahmadi@gmail.com نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات نولمانوم، تشمارلا ۱/ تابستان ۱۳۹۷

نشريه مهندسى منابع معدنى

۱– مقدمه

کالکوپیریت (20FeS) مهمترین کانی مس در جهان است که به تنهایی بیش از ۷۰ درصد از کل ذخایر مس جهان را به خود اختصاص داده است[۱]. این کانی معمولا همراه با دیگر کانیهای سولفیدی مانند گالن، اسفالریت و پیریت است. بیشترین میزان مس دنیا از کنسانترههای سولفیدی مس با روش سنتی پیرومتالورژیکی تولید میشود[۲]. در طی فرآیند تشویه، برای رعایت قوانین مربوط به محیط زیست، گاز دیاکسید گوگرد باید جمعآوری و تبدیل به سولفوریک اسید شود که این کار باعث افزایش هزینههای سرمایه گزاری برای کارخانهها میشود.

روشهای هیدرومتالورژیکی که قابلیت فرآوری ذخایر کم عیار با هزینه پایینتر را دارند. در سالهای اخیر توجه زیادی را به خود جلب کردهاند[۴،۳]. این روشها مزایایی همچون تولید مسالکترولیتی به عنوان محصول نهایی و دفع سادهتر پسماند فرآیند لیچینگ در مقایسه با پسماند روشهای پیرومتالورژیکی را دارند[۲]. در دهه اخیر محققان روشهای مختلف هیدرومتالورژی با دمای متوسط به ویژه روشهای مختلف هیدرومتالورژی با دمای متوسط به ویژه روشهای بیولوژیکی را مورد مطالعه قرار دادهاند[۵]. اما کانی کالکوپیریت به واسطه سنتیک پایین انحلال نسبت به هر دو فرآیند بایولیچینگ و لیچینگ شیمیایی، کانی مقاوم شناخته میشود. عوامل کنترلی و مکانیزمهای انحلال کالکوپیریت طی سالهای اخیر بررسی شده، اما عمدتا نتایج ارایه شده، متفاوت بوده است.

بیشتر محققان، انحلال پایین کالکوپیریت را ناشی از تشکیل لایه غیرفعال بر سطح آن میدانند که منجر به کاهش بازیابی لیچینگ کالکوپیریت میشود[۶]. با وجود تحقیقات انجام شده بر روی شناخت ماهیت فیلم غیرفعال تشکیل شده بر سطح کالکوپیریت، تاکنون هیچگونه اظهار نظر دقیقی شده بر سطح کالکوپیریت، تاکنون هیچگونه اظهار نظر دقیقی در این ارتباط ارایه نشده است[۷]. بر اساس نتایج برخی از محققان، لایه غیرفعال کننده میتواند گوگرد عنصری، رسوب ترکیبات آهن، فاز جامد میانی الکترولیتی، سولفیدهای کم فلز یا دیگر پلی سولفیدها باشد[۸].

مطالعات و تحقیقات زیادی برای کاهش یا حذف لایه مقاوم سطحی کالکوپیریت انجام شده است. این مطالعات بر شناخت عوامل و پارامترهای موثر بر تشکیل و یا حذف لایه یاد شده پس از به وجود آمدن بر سطح کانی متمرکز بوده است. کنترل یتانسیل محلول یالپ یکی از پارامترهای مهم

است که اثر قابل توجهی بر نرخ انحلال کالکوپیریت در فرآیند لیچینگ و بیولیچینگ دارد. در سالهای اخیر تعدادی از محققان به این نتیجه رسیدهاند که با کنترل پتانسیل محلول پالپ در یک محدوده مشخص میتوان بازیابی لیچینگ کالکوپیریت را در محیطهای سولفاته افزایش داد[۱۰،۹]. پتانسیل اکسایش- کاهش (ORP) یکی از مهمترین پارامترها در طی فرآیند انحلال کالکوپیریت است. این پارامتر تاثیر مستقیم بر روی محصولات و گونههای تشکیل شده و نرخ استخراج مس از کالکوپیریت دارد[۱۱].

بر اساس نتایج آزمایشهای لیچینگ، مشخص شده است که سرعت لیچینگ کالکوپیریت به پتانسیل اکسایش – کاهش وابسته است. حتی در محلولهای با اسیدیته بالا، غیرفعال شدن سطح کالکوپیریت در پتانسیلهای بالاتر از حد بحرانی مشکل اصلی لیچینگ کالکوپیریت است. تحقیقات اخیر نشان دادهاند که با انجام لیچینگ در پتانسیلهای اکسایش – کاهش معین، می توان بر انحلال ناقص مس از کالکوپیریت غلبه کرد[17].

همچنین، دیگر مطالعات انجام شده نشان دادهاند در طی لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات فریک، بازیابی و نرخ استخراج مس دارای مقدار ماکزیمم در محدوده پتانسیل حدود ۴۵۰-۴۵۰ میلیولت است که در پتانسیل بالای این محدوده

مقدار بازیابی و نرخ استخراج مس کاهش می یابد [۱۴،۱۳]. برخى از تحقيقات انجام شده نشان دادهاند كه انحلال کالکوپیریت با کنترل پتانسیل در مقدار نسبتا پایین (حدود ۴٬۰ولت Ag/AgCl) میتواند تسریع شود و پتانسیلهای کاهش خیلی بالا (بالاتر از ۰٫۵ ولت Ag/AgCl) در مراحل اولیه بیولیچینگ می تواند به سادگی باعث غیرفعال شدن کالکوپیریت و در نتیجه جلوگیری از انحلال بیشتر شود. برخی از محققان پیشنهاد کردهاند که کالکوپیریت در پتانسیلهای پایین می تواند به کالکوسیت (Cu₂S) احیا شود؛ کالکوسیت تشکیل شده می تواند به سرعت اکسید شده و باعث تسریع انحلال كالكوپيريت شود. احياى اوليه كالكوپيريت بايد مرحله محدود کننده در طی فرآیند بیولیچینگ باشد. بعضی از محققان پتانسیل ریداکس را در محدوده بهینه حفظ کردهاند تا بازدهی بیولیجینگ در محلول بطور یکسان افزایش یابد؛ نتایج حاکی از آن است که میزان استخراج مس افزایش یافته است[۱۲]. علاوه بر پارامتر پتانسیل محلول، عدهای از محققان

برای افزایش انحلال کالکوپیریت از افزودنیهایی مانند نقره [۱۶،۱۵]،کربن فعال [۱۷]، سدیم کلراید [۱۹،۱۸]، دیاکسید منگنز [۲۰]، پیریت [۲۲،۲۱] و نانو سیلیس[۲۳] در فرآیند

لیچینگ و بیولیچینگ استفاده کرده اند. میسرا و همکارانش در سال ۲۰۰۵ لیچینگ کالکوپیریت را در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد، فشار اتمسفر و در حضور ذرات نانوسیلیس بررسی کردند و نشان داد که بر اساس اطلاعات به دست آمده از طیف EDX، در غیاب نانو ذرات سیلیس، سطح کالکوپیریت پس از لیچینگ از سولفور عنصری پوشیده شد. در حالیکه به هنگام استفاده از نانوذرات سیلیس، سطح کالکوپیریت در پایان فرآیند لیچینگ تنها از این نانو ذرات و به مقدار خیلی جزیی از سولفور تشکیل شده بود. این امر حاکی از حذف لایه سولفوری در حضور نانوذرات سیلیس بوده است.

تحقیقات انجام شده در زمینه حذف لایه مقاوم کالکوپیریت در فرآیند لیچینگ در محیط سولفاته با کمک روشی که در آن برهم کنش شیمیایی رخ ندهد کمتر انجام شده است. ضمن اینکه، بر اساس بررسیهای انجام شده، اثر افزودنیهای سیلیس در ابعاد میکرونی و در دورهای همزنی مختلف و همچنین اثر اکسید روی بر حذف لایه مقاوم سطح کالکوپیریت مورد مطالعه قرار نگرفته است. در این مقاله اثر افزودنیها و پتانسیل به صورت همزمان و مقایسهای بررسی شده است.

حذف لایه غیرفعال تشکیل شده بر سطح کالکوپیریت در فرآیند لیچینگ اتمسفری محیط سولفاته طی دو مرحله در دستور کار قرار گرفته است. در مرحله اول، با کنترل پتانسیل محلول تحت شرایط بهینه سعی شد تا میزان تشکیل لایه غیرفعال بر سطح کالکوپیریت کاهش یابد. در مرحله بعدی با اضافه کردن مواد افزودنی در جهت حذف لایه غیر فعال تشکیل شده، اقدام شد. به منظور بررسی اثر روشهای مورد استفاده برای کاهش یا حذف لایه مقاوم از سطح کالکوپیریت، سطح این کانی پس از هر آزمایش با تکنیک آنالیز تصویری SEM-EDS پروب شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

نمونههای کالکوپیریت مورد استفاده در آزمایشهای لیچینگ از معدن مس مزرعه واقع در استان آذربایجانشرقی و سیلیس به عنوان افزودنی از معدن سیلیس میزوج واقع در استان قزوین تهیه شدند. مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایشهای لیچینگ شامل سولفوریک اسید (۹۸ درصد) شرکت مرک، سولفات فریک (۹۲ درصد) شرکت سیگما

ir دوره سوم، تشمارا الاتابستان ۱۳۹۷

آلدریچ، سولفات فرو هفتآبه (۱۰۰ درصد) شرکت مرک، اکسید روی (۱۰۰ درصد) شرکت مرک به عنوان افزودنی و هیدروژن پراکسید (۳۰ درصد) شرکت مرک بوده است. در تمامی آزمایشها از آب مقطر دو بار تقطیر شده استفاده شد.

۲-۲- روشها

۲-۲-۱ آمادهسازی و شناسایی نمونه

نمونه کالکوپیریت پس از سنگشکنی در یک آسیای گلولهای با روش خشک تا d₈₀=300 میکرومتر خرد شده و سیس به ترتیب در جداکنندههای مغناطیسی تر شدت پایین (۱۲۰۰ گوس) و جداکننده مغناطیسی تر شدت متغیر برای حذف کانیهای مگنتیت و هماتیت پرعیارسازی شد. باطله مرحله جدایش مغناطیسی پس از خردایش مجدد در آسیای گلولهای تا 75 $d_{80} = 75$ میکرومتر با استفاده از کلکتور پتاسیم ایزوپروپیل گزنتات و کفساز MIBC شناور شد. برای تنظیم pH در این مرحله از آهک استفاده شد. نمونه سیلیس نیز پس از سنگشکنی طی سه مرحله، با کمک دستگاه پودرکن دیسکی تا ابعاد d₁₀₀=210 میکرومتر خردایش شد. کنسانتره نهایی کالکوپیریت پس از دو مرحله شستشو با آب مقطر و استون برای حذف مواد شیمیایی و همچنین نمونه سیلیس پودری پس از دو مرحله شستشو تنها با آب مقطر در یک آون به مدت ۶ ساعت و دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، خشک شد. ترکیب کانی شناسی نمونه ها با دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips X'Pert Analytical 1 X-RAY Diffractometer و ترکیب شیمیایی نمونه با دستگاه فلورسانس اشعه ایکس مدل Philips Magix-Pro PW 2440 تعیین شد.

۲-۲-۲ روش انجام آزمایشهای لیچینگ

کلیه آزمایشهای لیچینگ در یک راکتور شیشهای با حجم ۱۰۰۰ میلیلیتر مجهز به سیستم همزن سهتایی (تیغه عمودی) ساخته شده از استیل ضدزنگ ا316 انجام شد. برای گرم کردن و همزدن محلول لیچ از دستگاه هات پلیت مگنت Dragon مدل MS7 H550Pro به همراه سنسور دمایی Dr1000 برای کنترل و تثبیت دقیقتر دمای محلول استفاده شد. مقادیر ثابت در تمامی آزمایشها شامل ۵۰۰ میلیلیتر آب مقطر، ۴/۰ مول بر لیتر سولفوریک اسید، ۱۱/۰ مول بر لیتر آهن کل اولیه و ۲/۵ گرم کنسانتره کالکوپیریت بوده است. در این آزمایشها ابتدا سولفوریک اسید غلیظ به آب مقطر اضافه

شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، سولفاتهای آهن ۲ و ۳ به محلول اضافه و محلول به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت یایین (۳۰۰ دور در دقیقه) هم زده شد. در ادامه، كنسانتره كالكوپيريت به محلول اضافه شده و دور همزن به مقدار معین افزایش یافت. در برخی از آزمایشها افزودنیهای سیلیس و اکسید روی، یک دقیقه پس از کنسانتره کالکوپیریت به پالپ اضافه شدند. در آزمایشهای لیچینگ از نسبت غلظت یون های +Fe³⁺/Fe برای تنظیم پتانسیل محلول و از هیدروژن یراکسید برای نگهداشتن پتانسیل در مقدار مطلوب استفاده و پتانسیل محلول لیچینگ هر ۵ دقیقه اندازه گیری و کنترل شد. به جز یونهای فریک و فرو که بیشترین نقش در تعیین مقدار پتانسیل را داشتند، سایر یونها به مقدار جزیی در محلول حاضر بودند یا اصلا حضور نداشتند. در طول مدت زمان آزمایش، در صورت کاهش پتانسیل محلول، هیدروژن پراکسید اضافه شد و در صورت افزایش پتانسیل محلول حدود ۲ تا ۳ درجه دما کاهش داده شد.

اندازه گیری PH با دستگاه مولتیمتر رومیزی AZ مدل 86505 و کنترل پتانسیل با الکترود ORP مدل 86P5 از نوع پلاتین در مقابل نقره/ نقره کلراید (Pt vs. Ag/AgCl) (Pt vs. مقدار کاهش حجم پالپ در مدت زمان لیچینگ در اثر تبخیر با استفاده از آب مقطر جبران شد. علاوه بر تغییر پتانسیل پالپ و حضور مواد افزودنی، اثر پارامترهایی مانند سرعت همزنی پالپ و دمای لیچینگ نیز بررسی و آزمایش شد. نمونه گیری از طریق یک سرنگ با حجم ۵ سیسی

نشريه مهندسي منابع معدني

در بازههای زمانی یکسان انجام گرفت که پس از فیلتر و رقیقسازی برای تعیین مقدار مس با دستگاه جذب اتمی مدل GBC 902 Double beam Atomic Absorption آنالیز شدند.

SEM-EDS -۳-۲-۲ مطالعات

پس از آزمایشهای لیچینگ، کیک باقیمانده با استفاده از آب مقطر طی دو مرحله شسته و سپس در دمای ۷۰ درجهی سانتی گراد به مدت ۵ ساعت در خشک کن خشک شد. آنالیز سطحی نمونه جامد (کیک) با روش SEM-EDS و با Scanning Electron با روش Zeiss استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل LEO1450 VP Microscope انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳–۱– مطالعات شناسایی نمونه

نمودارهای XRD نمونههای کالکوپیریت و سیلیس به ترتیب در شکلهای ۱ و ۲ و آنالیز XRF نمونه کالکوپیریت در جدول ۱ آمده است. مطابق نتایج نیمه کمی XRD، کنسانتره کالکوپیریت حاوی ۹۵٫۶ درصد کالکوپیریت و ۴٫۴ درصد پیریت بوده است. نمودار XRD سیلیس حاکی از خلوص بالای این نمونه است. نمونه اولیه کالکوپیریت دارای ۱٫۷ درصد مس و Fe₂O₃ بوده است.



شکل ۱: آنالیز XRD کنسانتره کالکوپیریت



جدول ۱: آنالیز XRF کنسانتره کالکوپیریت

كل	درصد عناصر	Cu	Fe	S	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	تر کیب/
(درصد)	د يگر	(درصد)	(درصد)	(درصد)	(درصد)	(درصد)	(درصد)	(درصد)	عنصر
۱۰۰	۵, •	۳۲/۴	٣٠,٢	84,4	$1/\Delta$	•,۴	۰,۱	۲ ٫۰	كنسانتره
									كالكوپيريت



برای بررسی رفتار کالکوپیریت در فرآیند لیچینگ معمولی، ابتدا آزمایش لیچینگ در شرایط عدم کنترل پتانسیل و بدون افزودنی مورد بررسی قرار گرفت. بازیابی کالکوپیریت بر حسب زمان تحت شرایط لیچینگ معمولی در شکل ۳ نشان داده شده است.

مطابق شکل۳، لیچینگ معمولی کالکوپیریت دارای نرخ انحلال و بازیابی مس پایین است. به طوریکه پس از ۲۴ ساعت بازیابی تنها به ۱۵٫۲درصد رسیده است. بازیابی پایین کالکوپیریت در این تحقیق تحت شرایط یاد شده با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان مطابقت دارد[۲۵،۲۴].

دلایل مختلفی برای این پدیده توسط محققان ارایه شده است. یکی از دلایل بازیابی پایین که افراد بیشتری بر آن تاکید کردهاند تشکیل لایه غیرفعالکننده روی سطح کالکوپیریت است که باعث کاهش انحلال مس میشود[۲۶]. این پدیده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شده در این مقاله مطابق شکل ۱۱- الف نیز مطابقت دارد. هرچند ترکیبات ویژه لایه



شکل۳: بازیابی بر حسب زمان لیچینگ معمولی کالکوپیریت (بدون افزودنیها و عدم کنترل پتانسیل، دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و سرعت همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه)

غيرفعال كننده و مسير انحلال هنوز مورد بحث است [٢٨،٢٧].

۳-۳- بهینهسازی و کنترل پتانسیل اکسایش- کاهش محلول لیچینگ

با توجه به سوابق تحقیقاتی، در این مقاله نقش پتانسیل

محلول بر لايه غيرفعال سطحي كالكوپيريت طي انجام

آزمایشهایی بررسی شد. برای دستیابی محدوده بهینه

پتانسیل اکسایش- کاهش (ORP) که کمترین غیرفعال شدن

سطحى كالكوپيريت و بيشترين بازيابي مس را به همراه داشته

باشد، آزمایشهای بهینهسازی و کنترل پتانسیل در چهار محدوده ۳۹۰ تا ۴۱۰، ۴۱۰ تا ۴۳۰، ۴۳۰ تا ۴۵۰ و ۴۵۰ تا

۴۷۰ میلیولت با نسبت یون فریک به فرو به ترتیب ۱ ۰٬۰۱،

۰٬۲۵ و ۰٬۴ انجام شد. در این آزمایشها پتانسیل اولیه محلول

با استفاده از نسبت غلظت یون فریک به فرو (+Fe³⁺/Fe)

تعیین شد. اثر پتانسیل پالپ در چهار محدوده متفاوت بر روی

بازیابی مس از کالکوپیریت در شکل ۴ نشان داده شده است.

تا ۴۷۰-۴۵۰ میلیولت، بازیابی مس به یک مقدار ماکزیمم

مطابق شکل۴، با بالا رفتن محدوده پتانسیل از ۴۱۰-۳۹۰



شکل۴: بازیابی بر حسب زمان برای لیچینگ کالکوپیریت در محدودههای مختلف پتانسیل ORP (بدون افزودنی، دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و دور همزن ۸۵۰ دور در دقیقه)



شکل ۵: طرح کلی بهبود لیچینگ کالکوپیریت با روش ترکیبی کنترل پتانسیل و ماده افزودنی (از چپ به راست به ترتیب لیچینگ معمولی، لیچینگ با کنترل پتانسیل و لیچینگ با نقش ترکیبی پتانسیل و افزودنی سیلیس)



شکل۶: آنالیز EDS از سطح کالکوپیریت در لیچینگ معمولی (عدم اعمال پتانسیل و بدون افزودنی سیلیس)

رسیده و سپس کاهش یافته است. بیشترین بازیابی مس در محدوده پتانسیل ۴۳۰-۴۱۰ میلیولت پس از مدت زمان ۲۴ ساعت به دست آمده است، بنابراین این محدوده پتانسیل به عنوان محدوده پتانسیل بهینه در نظر گرفته شد. دلیل بازیابی بالاتر مس در محدوده پتانسیل ۴۳۰-۴۱۰ میلیولت، کاهش تشكيل عوامل غيرفعال كننده سطح كالكوپيريت است (شكل ۵). آنالیز تصویری سطح کالکوپیریت با دستگاه SEM مطابق شکل ۱۲ – ب نیز نشان میدهد که در این بازه از پتانسیل سطح كالكوپيريت تميزتر شده است (نسبت به شكل ١٢- الف). بر اساس نظر برخی از محققان، برخلاف بسیاری از سولفیدهای فلزی، کالکوپیریت در پتانسیل کاهش پایین نسبت به پتانسیل بالاتر، بازیابی لیچینگ مطلوبتری دارد[۹]. به نظر می سد که ترکیبات مزاحم و غیرفعال کننده کالکوپیریت شامل مقدار زیادی عنصر گوگرد و همچنین آهن و مقداری هم عنصر مس در پتانسیلهای بالا بیشتر تشکیل می شوند، که آنالیز SEM سطحى كالكوپيريت نيز مطابق شكل ۶ مويد اين مطلب است. در محدوده پتانسیل ۴۱۰–۳۹۰ میلیولت، غلظت یون های فریک کاهش یافته است. در این محدوده از پتانسیل، مقدار کافی یون فریک به عنوان عامل اکسیدکننده برای لیچینگ موثر كالكوپيريت وجود ندارد و به همين دليل مقدار بازيابي مس نسبت به محدوده ۴۳۰-۴۱۰ میلی ولت کمتر بوده است. مقدار بازیابی ۲۴ ساعته مس در محدوده پتانسیلهای ۴۱۰-۳۹۰، ۴۳۰-۴۱۰، ۴۵۰-۴۳۰ و ۴۷۰-۴۵۰ میلیولت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر ۱۸٬۵، ۲۴، ۲۲٫۲ و ۱۷٬۳

۳-۴- اثر افزودنی سیلیس بر بازیابی کالکوپیریت

سیلیس کانی با سختی بالا و خاصیت سایندگی بسیار بالا است. با توجه به غیرفعال شدن سطحی کالکوپیریت در طی فرآیند لیچینگ، از خاصیت سایندگی سیلیس برای سایش سطحی کانی کالکوپیریت استفاده شد. شکل ۷، اثر افزودن سیلیس بر بازیابی مس از کالکوپیریت در محدوده پتانسیل ۴۱۰ تا۴۳۰ میلیولت را نشان میدهد. مطابق شکل، با افزایش سیلیس تا ۳۰ میلیگرم بر لیتر، بازیابی لیچینگ مس در مدت زمان ۲۴ ساعت از ۲۴ درصد در حالت بدون حضور سیلیس به حدود ۳۲ درصد (۳۱٫۶ درصد) افزایش یافته است. افزایش بازیابی مس به دلیل تمیزتر شدن سطح کالکوپیریت مطابق شکل (۱۲ – ج) به واسطه دو مکانیزم برخورد و سایش



شکل ۷: بازیابی لیچینگ کالکوپیریت بر حسب زمان در محدوده پتانسیل ۴۳۰–۴۱۰ میلیولت با مقادیر مختلف افزودنی سیلیس (دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و سرعت همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه)

مکانیکی میان ذرات سیلیس و سطح ذرات کالکوپیریت است (شکل ۵). تمیزتر شدن سطح کالکوپیریت باعث افزایش تماس حلال لیچینگ با سطح کالکوپیریت شده که این پدیده موجب افزایش بازیابی کالکوپیریت شده است. مطابق شکل ۵، افزایش مقدار سیلیس تا ۴۰ گرم بر لیتر تاثیر منفی بر روی بازیابی کالکوپیریت داشته است. با افزایش میزان سیلیس از یک حد معین، درصد جامد پالپ افزایش مییابد. افزایش درصد جامد پالپ، منجر به افزایش گرانروی و ویسکوزیته پالپ شده و در نتیجه با کاهش تعداد و شدت برخورد ذرات سیلیس با سطح کالکوپیریت، از اثر مطلوب سیلیس برای حذف لایه مقاوم سطح کالکوپیریت کاسته می شود.

دونگ و همکارانش نیز اثر افزودن کوارتز بر فرآیند بیولیچینگ کالکوپیریت بررسی کردند. نتایج بررسی این محققان نشان داد که بازیابی در حضور کوارتز با غلظت ۵۰ گرم بر لیتر حدود ۲۰٪ افزایش یافته است[۲۹].

۳-۵- اثر افزودنی سیلیس بر لیچینگ کالکوپیریت در سرعتهای مختلف همزنی پالپ

اثر سرعت همزنی پالپ را بر بازیابی لیچینگ کالکوپیریت در غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر و پتانسیل محلول ۴۳۰-۴۱۰ میلیولت و دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در شکل ۸ نشان داده شده است. با کاهش سرعت همزنی از ۸۵۰ به ۶۰۰ دور بر دقیقه، بازیابی لیچینگ کالکوپیریت از حدود ۳۱ به ۲۵٫۵ درصد کاهش یافته است. بالا بودن بازیابی کالکوپیریت درصد بوده است.

در دور همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه بواسطه افزایش تعداد و شدت برخورد ذرات سیلیس با سطح کالکوپیریت است که منجر به حذف بیشتر لایه غیرفعال شده است. افزایش سرعت همزنی تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۲۴ ساعت تاثیر جزیی بر بازیابی لیچینگ کالکوپیریت داشته است، بنابراین، دور همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه مقدار بهینه خواهد بود.



شکل ۸: بازیابی کالکوپیریت بر حسب زمان در سرعتهای مختلف همزنی پالپ با غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر، پتانسیل محلول ۴۳۰–۴۱۰ میلیولت و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد

۳-۶- اثر افزودنی اکسید روی بر بازیابی کالکوپیریت

اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی در فرآیندهای مختلف گوگردزدایی مورد استفاده قرار می گیرند[۳۰].یکی از عوامل اصلی غیرفعال کننده سطح کالکوپیریت گوگرد عنصری است، بنابراین افزودن اکسیدروی با هدف جذب لایه گوگرد عنصری انجام شد. اثر افزودن اکسید روی بر بازیابی مس از کالکوپیریت در محدوده پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت و سرعت همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه در شکل ۹ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۹، افزایش غلظت اکسید روی تا ۲۰ گرم بر لیتر در پالپ، منجر به کاهش بازیابی مس از ۲۴ درصد در عدم وجود اکسید روی به ۲۰٫۸ درصد در محدوده پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت شده است. افزودن اکسیدروی به محلول لیچینگ در این شرایط باعث تشکیل رسوب سفید رنگی شد. دلیل اثر منفی افزودن اکسید روی بر بازیابی مس، لایهبندی مقداری از این رسوبات بر روی سطح ذرات کالکوپیریت و



شکل ۹: بازیابی بر حسب زمان برای لیچینگ کالکوپیریت در حضور اکسیدروی (بدون افزودنی سیلیس، دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه)

ایجاد حالت سیمانی و جلوگیری از تماس سطح با محلول لیچینگ بوده است. اکسید روی باعث آزاد شدن یونهایی که تعیین کننده و تغییردهنده پتانسیل اند نمی شود، بنابراین اثری روی پتانسیل ندارد. به نظر میرسد مقدار جزیی اکسیژن آزاد می کند که چندان قابل توجه نیست.

۳-۷- اثر دما بر لیچینگ کالکوپیریت

برای بررسی اثر دما بر انحلال کالکوپیریت، دماهای ۸۰ و برای بررسی اثر دما بر انحلال کالکوپیریت، دماهای ۸۰ اثر دما بر بازیابی مس از کالکوپیریت در شرایط پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت، غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر و دور همزن ۸۵۰ دور در دقیقه را نشان می دهد. با توجه به شکل ۱۰، دما با بازیابی مس رابطه مستقیم دارد. با افزایش دما میزان انحلال کالکوپیریت و در نتیجه بازیابی مس در حضور سیلیس با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر و پتانسیل کنترل شده، افزایش یافته با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر و پتانسیل کنترل شده، افزایش یافته برای دماهای ۲۰ درجه سانتی گراد، ۸۰ درجه سانتی گراد و ۹۰ درجه سانتی گراد به ترتیب ۳۰٫۳۱ و ۹۱٫۹۲ درصد به درصد به درست آمده است.

بر اساس تحقیقات انجام شده، دما یکی از فاکتورهایی است که مستقیما بر روی نرخ لیچینگ کالکوپیریت اثر می گذارد و با افزایش دما، سرعت لیچینگ افزایش پیدا می کند[۳۱]. مقادیر بالای انرژی فعالسازی برای لیچینگ کالکوپیریت توسط محققان به دست آمده است که به وضوح نیاز به دمای بالا

برای شکستن پیوندهای شبکه کریستالی کالکوپیریت را نشان میدهد[۳۲]. همچنین بر اساس نتایج گزارش شده توسط برخی محققان، پتانسیل آزاد کالکوپیریت با افزایش دما کاهش یافته و بنابراین کالکوپیریت فعالتر شده و در نتیجه، انحلال آن افزایش مییابد[۳۳].



۸−۳ روند تغییرات پتانسیل محلول و pH پالپ

تغییرات پتانسیل محلول و pH پالپ در طی آزمایشهای لیچینگ در حضور مقادیر مختلف سیلیس در شکل ۱۱ (a) و d) نشان داده شده است. مطابق شکل ۱۱(a)، در تمامی آزمایشها، مقدار پتانسیل یک روند صعودی دارد که عموما با افزایش مدت زمان لیچینگ افزایش یافته است. بنابراین، مقدار پتانسیل ثابت نبوده و دلیل ارایه بازه و محدوده برای این پارامتر، این تغییرات است. در ارتباط با مقدار HH پالپ نیز این تغییرات مطابق شکل ۱۱(d) قابل مشاهده است. در مدت ۲۴ ساعت فرآیند لیچینگ، HH پالپ از ۲۰٫۴ تا ۰٫۸ متغییر بوده است. یک روند افزایشی مقدار HH پالپ در کلیه آزمایشهای حاوی سیلیس با افزایش زمان لیچینگ وجود دارد.









 Z0µm
 Signal A = SE1
 MAO = 1.00 K 3

 EHT = 17.36 kV
 Iran Mineral Processing Research Center
 WD = 13 mm

شکل ۱۲: سطح ذرات کالکوپیریت حاصل از لیچینگ سولفاته الف) عدم اعمال پتانسیل و بدون افزودنی سیلیس، ب) اعمال پتانسیل در محدوده ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت و بدون افزودنی سیلیس، ج) اعمال پتانسیل در محدوده ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت و حضور سیلیس با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر بواسطه حمایت مالی از این تحقیق تشکر و قدردانی می شود.

۶- مراجع

- Zeng, W., Qiu, G., and Chen, M. (2013). "Investigation of Cu–S intermediate species during electrochemical dissolution and bioleaching of chalcopyrite concentrate". Hydrometallurgy, 134–135: 158–165.
- [2] Xian, Y. J., Wen, S. M., Deng, J. S., Liu, J., and Nie, Q. (2012). "Leaching chalcopyrite with sodium chlorate in hydrochloric acid solution". Canadian Metallurgical Quarterly, 51: 133-140.
- [3] Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., and Fuerstenau, M. C. (2007). "Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide glycol system". Minerals Engineering, 20, 670-674.
- [4] Baba, A. A., Ayinla, K. I., Adekola, F. A., Gosh, M. K., Ayanda, O. S., Bale, R. B., Sheik, A. R., and Pradhan, S. R. (2012), "A Review on Novel Techniques for Chalcopyrite Ore Processing". International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing, 1(1): 1-16.
- [5] Fuentes-Aceituno, J. C., Lapidus, G. T., and Doyle, F. M.,(2008). "A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite", Hydrometallurgy, 92, 26–33.
- [6] Zhao, H., Wang, J., Qin, W., Hu, M., Zhu, S., and Qiu, G. (2015). "Electrochemical dissolution process of chalcopyrite in the presence of mesophilic microorganisms". Minerals Engineering, 71: 159–169.
- [7] Eghbalnia, M., and Dixon, D. G. (2011). "Electrochemical study of leached chalcopyrite using solid paraffin-based carbon paste electrodes". Hydrometallurgy, 110: 1–12.
- [8] Ghahremaninezhad, A., Radzinski, R., Gheorghiu, T., Dixon, D. G., and Asselin, E. (2015). "A model for silver ion catalysis of chalcopyrite (CuFeS2) dissolution". Hydrometallurgy, 155: 95–104.
- [9] Sandstrom, A., Shchukarev, A., and Paul, J. (2005). "XPS Characterisation of Chalcopyrite Chemically and Bio-leached at High and Low Redox Potential". Mineral Engineering, 18: 505-515.
- [10] Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., and Tsunekawa, M. (2001). "Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions". Hydrometallurgy, 60: 185–197.
- [11] Jafari, M., Karimi, G. R., and Ahmadi, R. (2017). "Improvement of chalcopyrite atmospheric leaching using controlled slurry potential and additive treatments, *Physicochem*". Physicochemical Problems of Mineral Processing, 53(2): 1228–1240.

۴- نتیجهگیری

لیچینگ کالکوییریت در محیط سولفاته دارای مشکل اساسی سینتیک و بازیابی پایین است. در سالهای اخیر روشهای مختلفی توسط محققان برای رفع این مشکل ارایه شده است. در این تحقیق، از روش کنترل پتانسیل محلول در حضور افزودنیهای مختلف در لیچینگ کالکوپیریت با اسید سولفوریک استفاده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایشها، لیچینگ کالکوییریت در شرایط بدون كنترل پتانسيل و بدون افزودنی دارای بازيابی پايين ۱۵٬۲ درصد است. بر اساس آنالیزهای سطحی کالکوپیریت با کمک SEM-EDS، بازیابی پایین کالکوپیریت در این حالت به دلیل تشکیل لایه غیرفعالکننده سطح است که عمدتا از نوع گوگرد عنصری/ سولفیدکمفلز و آهن بوده است. آزمایشهای لیچینگ با اعمال پتانسیل در بازههای مختلف یتانسیل محلول نشان داد که در محدوده یتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت، بیشترین بازیابی مس معادل ۲۴٬۲درصد حاصل شد که به دلیل کاهش تشکیل عوامل غیرفعال کننده در سطح کالکوپیریت در این محدوده پتانسیل بوده است. افزودنی سیلیس به واسطه مکانیزم برخورد و سایش سطح كالكوييريت و حذف كامل تر لايه غيرفعال منجر به افزایش بازیابی کالکوییریت تا ۳۰٫۷ درصد در مقدار غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر و محدوده پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلیولت شد. بر اساس نتایج به دست آمده، افزودن اکسید روی در محلول لیچینگ اثر منفی بر روی بازیابی مس داشته است. بررسی اثر سرعت همزنی پالپ در حضور سیلیس نشان داد که با افزایش سرعت همزنی از ۶۰۰ به ۸۵۰ دور بر دقيقه، بازيابي كالكوپيريت بواسطه افزايش تعداد برخورد و شدت سایش سیلیس با سطح این کانی افزایش یافت. افزایش دمای لیچینگ نیز از ۷۰ درجه سانتی گراد به ۹۰ درجه سانتی گراد منجر به افزایش قابل توجه بازیابی لیچینگ شد. بازيابي ليچينگ سولفاته كالكوييريت تحت شرايط بهينه یارامترها شامل یتانسیل محلول ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلی ولت، مقدار سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر، سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه و دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به حدود ۵۲ درصد (۵۱٬۹۰ درصد) رسید.

۵- سپاس گزاری

بدین وسیله از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران

in the presence of nanosize silica". Minerals Engineering journal, 18(3).

- [24] Ghahremaninejad, A., Dixon, D., and Asselin, E. (2012).
 "Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (*CuFeS2*) dissolution in sulfuric acid solution". Electrochimica Acta, 87: 97–112.
- [25] Yang, Y., Liu, W. H., and Chen, M. (2013). "A copper and iron K-edge XANES study on chalcopyrite leached by mesophiles and moderate thermophiles". Minerals Engineering, 48: 31–35.
- [26] Zhao, H., Wang, J., Qin, W., Hu, M., and Qiu, G. (2015b). "Electrochemical Dissolution of Chalcopyrite Concentrates in Stirred Reactor in the Presence of Acidithiobacillus ferrooxidans". International Journal of Electrochemical Science, 10: 848 – 858.
- [27] Klauber, C. (2008). "A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution". International Journal of Mineral Processing, 86: 1–17.
- [28] Rodriguez, Y., Ballester, A., Blazquez, M., Gonzalez, F., and Munoz, J. (2003). "New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature". Hydrometallurgy, 71: 47–56.
- [29] Dong, Y. B., Lin, H., Zhou, S., Xu, X., and Zhang, Y. (2013). "Effects of quartz addition on chalcopyrite bioleaching in shaking flasks". Minerals Engineering, 46–47: 177–179.

[۳۰] جعفری، م.؛ صبوری، ع.؛ چمنی، ا.؛ ۱۳۹۰؛ "سنتز کامپوزیت Al₂O₃-ZnO با سطح ویژه بالا به عنوان کاتالیست جاذب گوگرد". فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ششم، شماره ۱، ص ۳۳-۲۵.

- [31] Berry, V. K., Murr, L. E., and Hiskey, J. B. (1978). "Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste". Hydrometallurgy, 3 (4): 309–326.
- [32] Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., and Ballezter, A. (2008a). "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects". Hydrometallurgy, 93(3-4): 81-87.
- [33] Tshilombo, A. F., Petersen, J., and Dixon, D. G. (2002). "The influence of applied potentials and temperature on the electrochemical response of chalcopyrite during bacterial leaching". Minerals Engineering, 15(11): 809-813.

[17] لطفعلیان، م.؛ رنجبر، م.؛ فضائلیپور، م. ح.؛ شفیعی، م.؛ منافی، ز.؛ ۱۳۹۴؛ "افزایش بازیابی مس در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی با کنترل الکتروشیمیایی پالپ در حالت پیوسته". نشریه علوم و مهندسی جداسازی، دوره هفتم، شماره ۱، ص ۳۳-۳۵.

- [13] Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., and Ballester, A. (2008d). "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part IV: the role of redox potential in the presence of mesophilic and thermophilic bacteria". Hydrometallurgy, 93(3–4): 106–115.
- [14] Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., and Ballester, A. (2008b). "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential". Hydrometallurgy, 93: 88-96.
- [15] Sato, H., Nakazawa, H., and Kudo, Y. (2000). "Effect of silver chloride on the bioleaching of chalcopyrite concentrate". International Journal of Mineral Processing, 59: 17–24.
- [16] Hu, Y. H., Qiu, G. Z., Wang, J., and Wang, D. Z. (2002). "The effect of silver-bearing catalysts on bioleaching of chalcopyrite". Hydrometallurgy, 64: 81–88.
- [17] Liang, C. L., Xia, J. L., Zhao, X. J., Yang, Y., Gong, S. Q., Nie, Z. Y., Ma,C. Y., Zheng, L., Zhao, Y. D., and Qiu, G. Z. (2010). "Effect of activated carbon on chalcopyrite bioleaching with extreme thermophile Acidianus manzaensis". Hydrometallurgy, 105: 179–185.
- [18] Bevilaqua, D., Lahti, H., Suegama, P., Garcia Jr, O., Benedetti, A., Puhakka, J., and Tuovinen, O. (2013). "Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors". Hydrometallurgy, 138: 1–13.
- [19] Carneiro, M. F. C., and Leão, V. A. (2007). "The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate". Hydrometallurgy, 87: 73–82.
- [20] Xiao, L., Liu, J. S., Fang, Z., and Qiu, G. Z. (2008). "Mechanism of electro-generating leaching of chalcopyrite-MnO₂ in presence of Acidithiobacillus thiooxidans". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18: 1458-1462.
- [21] Dixon, D. G., Mayne, D. D., and Baxter, K. G. (2008). "Galvanox[™]- A novel galvanically assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates". Canadian Metallurgical Quarterly, 47: 327-336.
- [22] Nazari, G., Dixon, D. G., and Dreisinger, D. B. (2011). "Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox[™] process". Hydrometallurgy, 105: 251–258.
- [23] Misra, M., and Fuerstenau, M. C. (2005). "Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure

^v Oxidation Reduction Potential (ORP)