

لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه با استفاده از افزودنی پراکسید دی سولفات سدیم

فاطمه افشار^۱؛ حجت نادری^{۲*}؛ الهه حسینی^۱؛ معصومه ترابی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد: aratta.gedrozia@gmail.com

۲- استادیار فرآوری مواد معدنی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، naderi@yazd.ac.ir

۳- کارشناس واحد هیدرومتالورژی، واحد تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه

(دریافت ۱۴ تیر ۱۳۹۳، پذیرش ۲۸ مهر ۱۳۹۴)

چکیده

در این تحقیق، لیچینگ کمکی کالکوپیریت با استفاده از افزودنی‌ها بررسی شد. تأثیر افزایش پراکسید دی سولفات بر انحلال مس از کنسانتره مس مجتمع مس سرچشمه در فرایند لیچینگ با اسید سولفوریک مطالعه شد. نتایج نشان داد که در $\text{pH} = 2$ ، بدون حضور یون فریک، افزودن پراکسید دی سولفات تا 5 g/l بازیابی مس را تا ۱۴ درصد افزایش می‌دهد ولی افزودن مقادیر بیشتر ($7/5 \text{ g/l}$) انحلال مس را کاهش می‌دهد. هنگامی که از یون فریک به تنهایی به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود، مقدار بهینه‌ای برای آن وجود دارد زیرا افزودن بیش از حد یون فریک به محلول سبب افزایش پتانسیل و در نتیجه کم شدن سرعت انحلال مس از کالکوپیریت می‌شود. در حضور 10 g/l یون فریک، افزودن یون پراکسید دی سولفات تا 10 g/l سبب افزایش انحلال می‌شود. بالاترین بازیابی در شرایط کنسانتره 10 g/l ، غلظت پراکسید دی سولفات 10 g/l ، غلظت یون فریک 10 g/l ، $\text{pH} = 1$ و زمان ۲۴ ساعت به دست آمد و برابر ۴۰٪ بود. مطالعات SEM نشان داد که در حضور پراکسید دی سولفات، ساختار لایه محصول تشکیل شده بر سطح کالکوپیریت متفاوت بوده و متخلخل است.

کلمات کلیدی

کالکوپیریت، لیچینگ کمکی، پراکسید دی سولفات، مجتمع مس سرچشمه

* نویسنده مسئول مکاتبات

۱- مقدمه

کالکوپیریت، CuFeS_2 ، فراوان ترین کانی مس در طبیعت است که حدود ۷۰ درصد ذخایر مس دنیا را تشکیل می‌دهد. در فرایندهای هیدرومتالورژیکی، کالکوپیریت حالت بسیار مقاوم از خود نشان می‌دهد که علت آن تغییرات در سطح کانی و تشکیل محصولات است که در شرایط اکسیدی بسیار پایدار می‌باشند [۱]. تاکنون یک اجماع کلی در مورد تشکیل یک لایه مقاوم روی سطح کالکوپیریت که سبب کند شدن واکنش اکسیداسیون می‌شود وجود ندارد. با این حال ماهیت دقیق این لایه تاکنون مشخص نشده است و تئوری‌های مختلفی در مورد چگونگی تشکیل این لایه ارائه شده است [۲]. تاکنون چهار عامل به‌عنوان لایه مقاوم پیشنهاد شده است [۳]: سولفیدهای فلزی ناقص، گوگرد عنصری - S_8 ، پلی سولفیدها - XS_n و ژاروسیت $\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

یکی از راه‌های بهبود سرعت لیچینگ کالکوپیریت استفاده از کاتالیزورهایی مانند یون‌های نقره، ذرات کربن، نانوسیلیس، پراکسید سولفات، حلال‌های قطبی و غیره است [۴]. متا و مور به‌طور آزمایشگاهی تأثیر متقابل بین زوج گالوانیک پیریت و کالکوپیریت را مطالعه کردند [۵]. نتایج نشان داد که اثر گالوانیک متقابل بین پیریت و کالکوپیریت به‌طور قابل توجهی لیچینگ و استخراج مس را از پالپ حاوی پیریت و کالکوپیریت تحت تأثیر قرار می‌دهد. حضور پیریت در پالپ منجر به افزایش ۱۵-۲۰ برابری نرخ انحلال کالکوپیریت می‌شود. کلینی و همکاران پیریت را به عنوان یک کاتالیزور به محیط اضافه کردند [۶]. در نسبت جرم کانه پیریت به کانه سولفیدی مس ۱:۲، بیش از ۸۰ درصد مس در ۲۴ ساعت و در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد بازیابی شد.

در سال ۱۹۸۴ وان و همکاران [۷] نشان دادند که وقتی کالکوپیریت با ذرات کربن در تماس باشد، سرعت لیچینگ کالکوپیریت افزایش می‌یابد. ذرات هادی کربن موجب تغییر در هدایت لایه ایجاد شده در سطح کالکوپیریت و افزایش لیچینگ کالکوپیریت می‌شود.

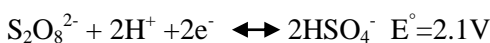
میسرا و همکاران در سال ۲۰۰۵ تأثیر نانوسیلیس را بر انحلال کالکوپیریت بررسی کردند [۸]. پارامترهای اندازه ذرات، نوع و غلظت اکسیدکننده (یون فریک، یون کلرید و پراکسید هیدروژن)، غلظت نانوسیلیس (در محدوده‌های ۱۱/۷، ۳/۵ و ۱۷/۵)، چگالی پالپ و درجه حرارت (در محدوده‌های ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد) بررسی شد. مطالعات SEM نشان داد که در غیاب نانوسیلیس، سطح کالکوپیریت پس از لیچینگ با گوگرد پوشش داده می‌شود درحالی‌که در حضور نانوسیلیس، سطح کالکوپیریت با ذرات

نانوسیلیس (و مقدار کمی گوگرد) پوشیده می‌شود. میزان انحلال با افزایش غلظت نانوسیلیس افزایش می‌یابد. کوردوبا و همکاران در سال ۲۰۰۹ لیچینگ کالکوپیریت با کاتالیزور نقره در حضور و یا عدم حضور اکسیژن را بررسی کردند [۹]. پارامترهای بررسی شده در این مطالعه شامل غلظت یون نقره (سه غلظت مختلف: ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ g Ag/Kg Cu)، غلظت یون فریک (۰/۵ و ۱/۵ g/l) و تأثیر اکسیژن بودند. نتایج نشان داد که در لیچینگ کالکوپیریت با کاتالیزور نقره، سولفید نقره تشکیل شده و سطح کالکوپیریت را می‌پوشاند و آن را از ژاروسیت مقاوم و سایر محصولات هیدرولیز فریک محافظت می‌کند.

برای جلوگیری از تشکیل لایه مقاوم، استفاده از حلال‌های آلی قطبی در ترکیب با محیط اسیدی نیز بررسی شده است [۱۰، ۱۱]. نتایج نشان داد که ترکیبی از استون با پراکسید هیدروژن سبب افزایش انحلال کالکوپیریت می‌شود. افزودن مقدار کمی از اتیلن-گلیکول انحلال مس را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌دهد. اتیلن-گلیکول باعث پایداری پراکسید هیدروژن در دماهای بالا شده و در نتیجه سبب افزایش انحلال مس می‌شود. با این حال، این سیستم چند اشکال جدی مانند هزینه‌های عوامل شیمیایی و امکان انفجار سیستم در زمان‌های طولانی واکنش را دارد.

داکوبا و همکاران [۱۲] امکان استفاده از پراکسید دی سولفات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) برای بهبود فرایند هیپ لیچینگ کانه کالکوپیریتی با محلول اسید سولفوریک در حضور یون فریک را بررسی کردند. مطالعات آن‌ها روی کانی خالص کالکوپیریت و کانه کم عیار هیپوژن انجام شد. نتایج نشان داد که حضور پراکسید دی سولفات سبب افزایش انحلال مس می‌شود. بر اساس مطالعات الکتروشیمیایی، پراکسید دی سولفات سبب کاهش مقاومت در برابر فرایند انتقال الکترون در سطح کالکوپیریت و در نتیجه افزایش سرعت و میزان انحلال می‌شود.

پراکسید دی سولفات، قویترین اکسیدکننده از خانواده ترکیبات پراکسیژن است. پتانسیل اکسایش-احیا استاندارد پراکسید دی سولفات به‌صورت معادله زیر بیان می‌شود:



مقدار E° برای $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ از مقدار E° برای H_2O_2 (۱/۸ V) و پرمنگنات MnO_4^- (۱/۷ V) بیشتر است [۱۲].

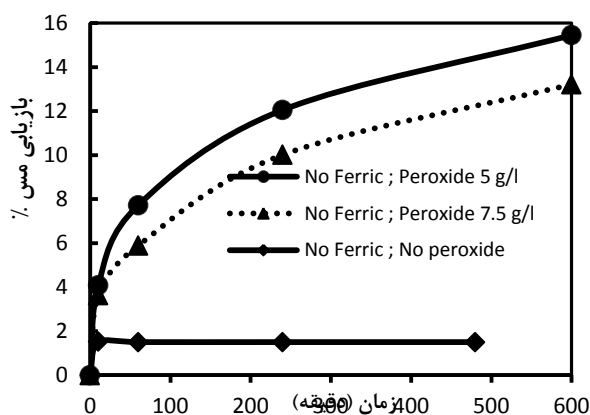
در فرایند هیپ لیچینگ، مهم‌ترین مزیت پراکسید دی سولفات نسبت به سایر اکسیدکننده‌ها مانند پراکسید هیدروژن و اوزون،

در زمان‌های مشخص از محلول داخل رآکتور نمونه‌گیری شد. نمونه فیلتر و برای آنالیز عناصر مس و آهن به آزمایشگاه ارسال شدند. پس از اتمام هر آزمایش نیز پسماند جامد آبکشی و سپس خشک شده و برای آنالیز به آزمایشگاه ارسال شد. آنالیز مس و آهن با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل ورین ساخت استرالیا) در آزمایشگاه هیدرومتالورژی دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر پراکسید دی سولفات بر انحلال مس در غیاب یون فریک

همانگونه که در مقدمه گفته شد، پراکسید دی سولفات یک اکسید کننده قوی است. در مرحله اول، تأثیر افزودن پراکسید دی سولفات به محلول لیچینگ اسید سولفوریک، بدون حضور یون فریک، بررسی شد. شکل ۱ نتایج را نشان می‌دهد.



شکل ۱: تأثیر پراکسید دی سولفات بر انحلال مس در غیاب یون فریک؛
 $T = 50^{\circ}C$, $pH = 2$

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود افزودن مقدار 5 g/l پراکسید سبب افزایش بازیابی مس می‌شود به طوری که نسبت به حالت بدون حضور پراکسید، بعد از ۱۰ ساعت، بازیابی مس از حدود ۵ درصد به حدود $15/5$ درصد افزایش یافته است. با این حال، افزایش بیشتر پراکسید تا $7/5 \text{ g/l}$ ، سبب کاهش بازیابی تا ۱۳ درصد شده است. در حضور مقدار بیشتری از پراکسید، انحلال آهن افزایش یافته و در نتیجه انحلال کالکوپیریت کم می‌شود.

شکل ۲ تغییرات غلظت آهن در آزمایش‌های بالا را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود زمانی که از مقدار $7/5 \text{ g/l}$ پراکسید دی سولفات استفاده شد غلظت آهن در محلول افزایش

سرعت پایین واکنش آن است. در مطالعات آزمایشگاهی، نرخ تجزیه آن در تماس با کانی سولفیدی، در حدود 10% در هفته اندازه‌گیری شده است. این امر سبب می‌شود تا امکان نفوذ پراکسید در قسمت‌های پایین هیپ فراهم شود [۱۲].

مزیت دیگر پراکسید دی سولفات در محلول اسید سولفوریک، امکان تولید مجدد آن با استفاده از سلول الکتروشیمیایی است. هزینه انرژی مورد نیاز برای تولید پراکسید دی سولفات از محلول اسید سولفوریک $0/2 \text{ \$/kg}$ است. پراکسید دی سولفات بعد از واکنش به یون سولفات تبدیل می‌شود که می‌توان آن را مجدداً به پراکسید دی سولفات تبدیل کرد [۱۲].

در این تحقیق، لیچینگ کمکی مس از کنسانتره کالکوپیریت مس سرچشمه در حضور پراکسید دی سولفات بررسی شد. بدین منظور پارامترهای موثر بر فرایند بررسی و مقادیر بهینه آن‌ها تعیین شد. از نتایج این تحقیق، در مرحله بعد، برای بررسی امکان افزایش راندمان انحلال مس در فرایند هیپ لیچینگ مس استفاده خواهد شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

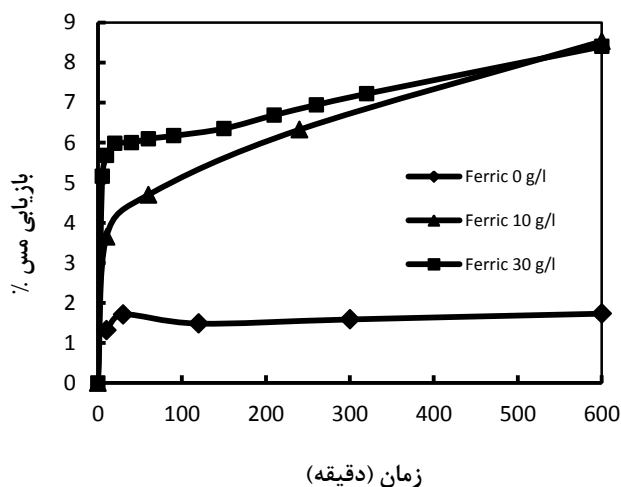
کنسانتره مورد استفاده در آزمایش‌ها از واحد فلوتاسیون مجتمع مس سرچشمه تهیه شد. بر اساس نتایج آنالیز XRD، کالکوپیریت کانی اصلی مس در نمونه بود. مهمترین کانی‌های باطله نیز کوارتز و پیریت و بودند. در مطالعه کانی‌شناسی، مقادیر بسیار کمی از کانی‌های اکسیدی مس، کالکوسیت و بورنیت نیز در نمونه تشخیص داده شد که در آنالیز XRD قابل تشخیص نبود و مقدار مس موجود در این کانی‌ها کمتر از ۵ درصد برآورد شد. بر اساس نتایج آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره، عیار مس در $24/27$ درصد تعیین شد.

اسید سولفوریک، سولفات فریک ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$)، سولفات فرو ($FeSO_4$) و پراکسید دی سولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$) با خلوص آزمایشگاهی تولیدی شرکت مرک (آلمان) مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش‌ها

آزمایش‌های لیچینگ در رآکتور شیشه‌ای یک لیتری مجهز به همزن و کندانسور که در داخل حمام آب گرم (که در دمای مورد نظر تنظیم شده بود) قرار داشت، انجام شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، با استفاده از محلول اسید سولفوریک، pH محلول تنظیم و سپس مواد شیمیایی و کنسانتره به رآکتور اضافه شدند.

پتانسیل محلول تا $840 \text{ mV Vs. Ag/AgCl}$ نسبت داد. کانی‌های کالکوسیت و بورنیت در کنسانتره، افزایش میزان بازیابی مس در ابتدای آزمایش با افزایش مقدار یون فریک به دلیل افزایش استخراج مس از این کانی‌ها است.



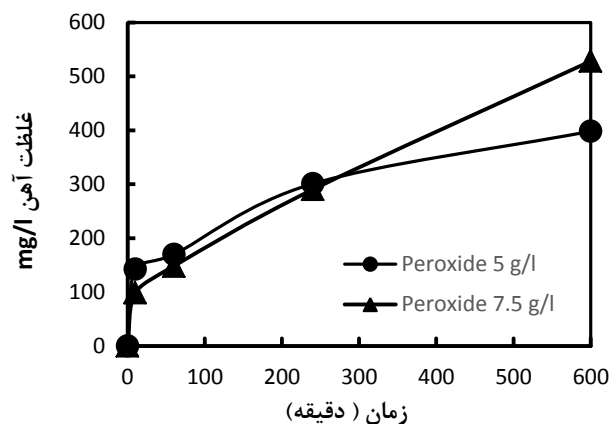
شکل ۳: تأثیر غلظت یون فریک بر انحلال مس در غیاب پراکسید دی سولفات؛ $T = 50^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2$

مقایسه شکل های ۱ و ۳ نشان می‌دهد که پراکسید دی سولفات نسبت به یون فریک اکسید کننده قوی‌تری است.

۳-۳- تأثیر افزودن مقادیر مختلف یون فریک در حضور مقدار ثابت پراکسید دی سولفات بر انحلال مس

برای بررسی تأثیر افزایش هم‌زمان یون‌های پراکسید دی سولفات و فریک بر انحلال مس از کنسانتره کالکوپیریتی، افزودن مقادیر $2/5 \text{ g/l}$ و 10 g/l یون فریک در حضور مقدار ثابت 5 g/l پراکسید دی سولفات بررسی شد. شکل ۴ نتایج را نشان می‌دهد.

یافت که این مطلب را می‌توان به افزایش اکسید کننده و افزایش



شکل ۴: تغییرات غلظت آهن در حضور مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات در غیاب یون فریک؛ $T = 50^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2$

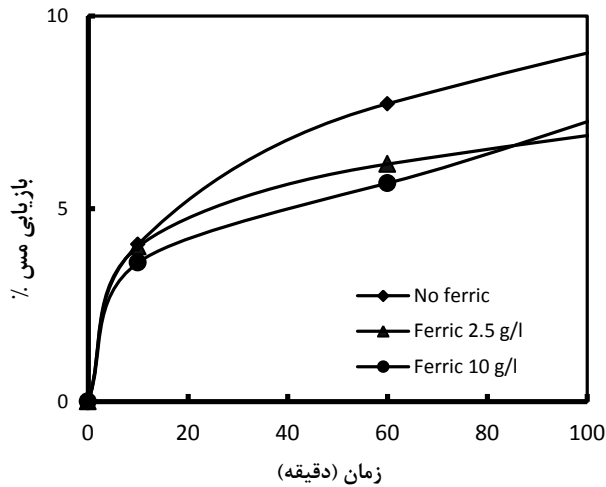
به‌طور کلی، میزان انحلال آهن در حضور پراکسید دی سولفات قابل توجه نیست. به‌عبارت دیگر پراکسید دی سولفات برای انحلال مس نسبت به آهن بصورت انتخابی عمل می‌کند. این نتیجه با نتایج داکوبا و همکاران مطابقت دارد [۱۲].

۳-۲- تأثیر یون فریک بر انحلال مس در غیاب پراکسید دی سولفات

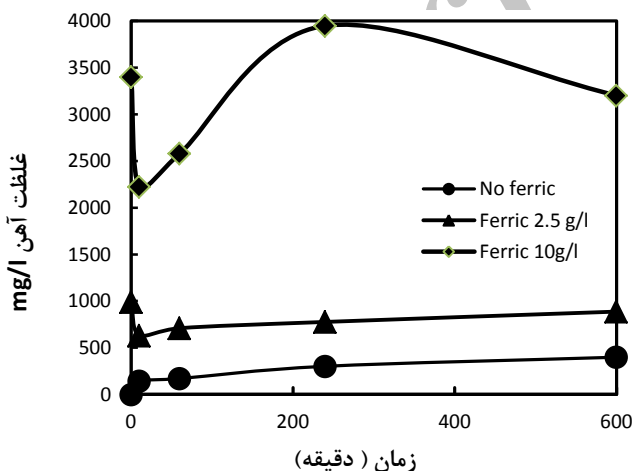
شکل ۳ تأثیر غلظت یون فریک بر انحلال مس از کنسانتره کالکوپیریت را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، بدون استفاده از یون فریک، میزان انحلال مس بسیار ناچیز است. افزودن مقدار 10 g/l یون فریک باعث افزایش انحلال مس می‌شود. افزودن مقادیر بیشتر یون فریک (30 g/l) اگرچه به دلیل افزایش میزان یون فریک در دسترس، سرعت انحلال مس را افزایش می‌دهد ولی در ادامه سرعت انحلال کاهش می‌یابد. با توجه به حضور مقادیر کمی از

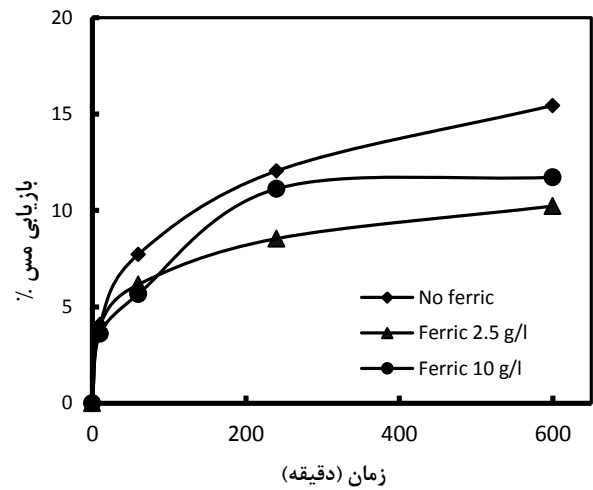
به 10 g/l یون فریک (در محدوده زمانی $10-240$ دقیقه) زیاد است که نشان‌دهنده‌ی بالا بودن سرعت انحلال پیریت و ورود آهن به محلول است. از حدود دقیقه ۶۰ به بعد، استخراج مس در حضور $2/5 \text{ g/l}$ یون فریک نسبت به آزمایش مربوط به 10 g/l ، کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش میزان یون فریک در دسترس برای انحلال کالکوپیریت است.



شکل ۵: تاثیر افزودن یون فریک بر انحلال مس در حضور 5 g/l پراکسید دی سولفات؛ ۱۰۰ دقیقه اول آزمایش



شکل ۶: تغییرات غلظت آهن محلول لیجینگ در غلظت‌های مختلف یون فریک در حضور 5 g/l پراکسید دی سولفات



شکل ۴: تاثیر افزودن یون فریک بر انحلال مس در حضور 5 g/l پراکسید دی سولفات؛ $T = 50^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2$

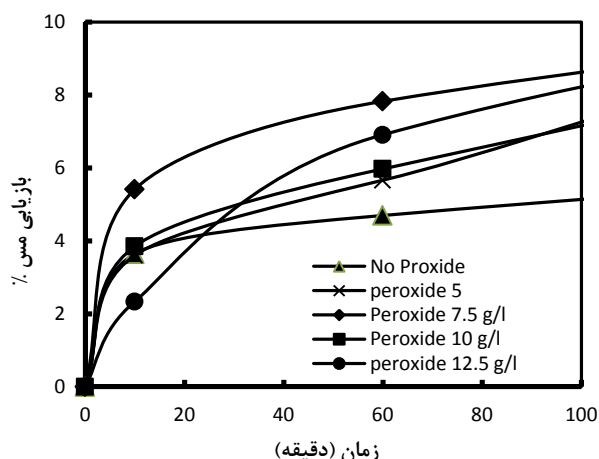
همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در حضور مقدار ثابت پراکسید دی سولفات، افزایش یون فریک سبب کاهش انحلال کالکوپیریت شده است.

برای آن‌که بتوان تحلیل دقیق تری از نقش یون فریک ارائه کرد، نمودار مربوط به استخراج مس در ۱۰۰ دقیقه اول را در نظر می‌گیریم (شکل ۵). در ۱۰ دقیقه اول، انحلال ترجیحی کالکوسیت و کانی‌های اکسیدی مس انجام می‌شود. پس از آن انحلال کالکوپیریت شروع می‌شود. وقتی پراکسید دی سولفات به تنهایی در محیط وجود دارد، به دلیل نقش اکسیدکنندگی آن، انحلال کالکوپیریت افزایش می‌یابد. مطابق نتایج بخش قبلی، پراکسید دی سولفات، مس را به صورت انتخابی نسبت به آهن (پیریت) حل می‌کند.

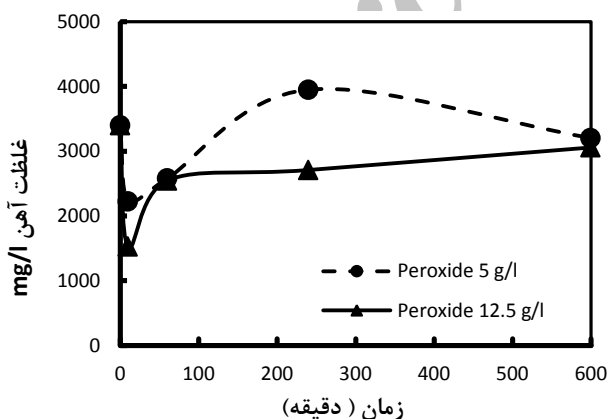
بر اساس شکل ۵، در ۶۰ دقیقه اول، میزان استخراج مس در حضور مقادیر مختلف یون فریک تقریباً یکسان است (حدود ۰.۶٪) در حالی که در حضور 5 g/l یون پراکسید دی سولفات و بدون افزودن یون فریک، میزان استخراج پس از ۶۰ دقیقه حدود ۰.۸٪ است. با توجه به بالا بودن پتانسیل محیط ($800-880 \text{ mV}$)، رقابت پیریت با کالکوپیریت برای واکنش با یون فریک، انحلال کالکوپیریت را کاهش می‌یابد.

شکل ۶ تغییرات غلظت آهن در آزمایش‌های بالا را نشان می‌دهد. علیرغم کاهش ناگهانی غلظت آهن موجود در محلول در لحظات اولیه آزمایش (احتمالاً به علت تشکیل رسوب و خروج یون فریک از محلول)، شیب نمودار غلظت آهن در محلول در آزمایش مربوط

حالت 5 g/l بازیابی کمی دارد که دلیل آن می‌تواند کم بودن مقادیر یون فریک در دسترس (نسبت به آزمایش های 10 g/l و $12/5$) باشد. با این حال مشاهده می‌شود در حالتی که از $7/5 \text{ g/l}$ پراکسید استفاده شده است به دلیل مناسب بودن مقدار اکسید کننده در دسترس بازیابی مس بیشتر است. روند افزایشی انحلال در حالت 5 g/l تا حدود دقیقه ۲۶۰ ادامه می‌یابد و پس از آن سرعت انحلال به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. با این حال در حالت 10 g/l انحلال کالکوپریت در تمام طول آزمایش با سرعت تقریباً ثابت ادامه داشته به طوری که بعد از گذشت ۱۰ ساعت بالاترین بازیابی به مقدار حدود ۱۸٪ حاصل شده است.

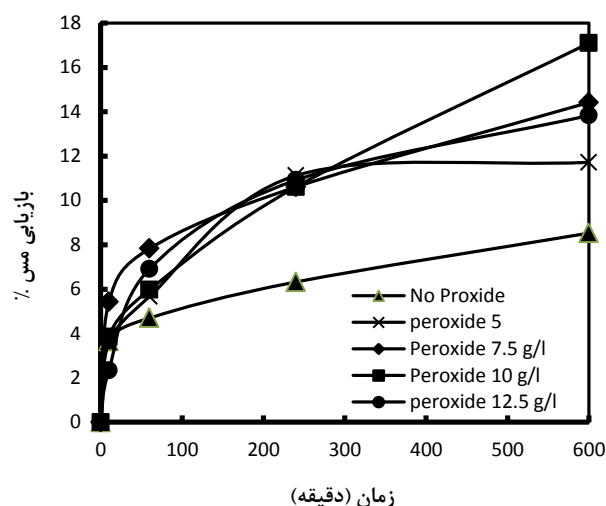


شکل ۷: تاثیر افزودن مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات بر انحلال مس در حضور 10 g/l یون فریک در شروع آزمایش



شکل ۸: تغییرات غلظت آهن در محلول لیچینگ با افزودن مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات در حضور 10 g/l یون فریک

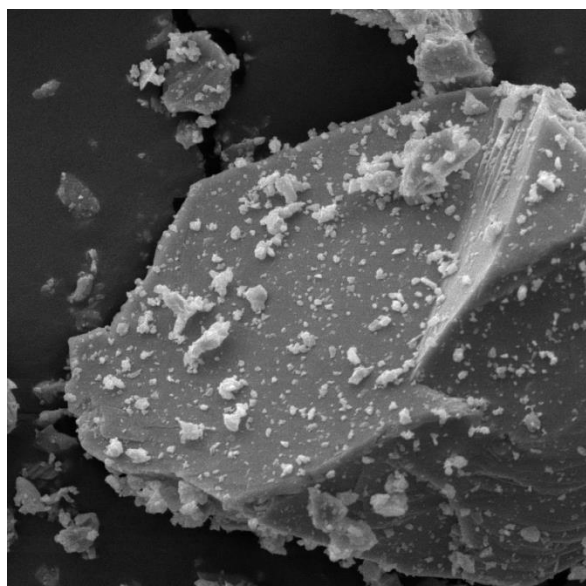
۳-۴- تاثیر افزودن مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات در حضور مقدار ثابت یون فریک بر انحلال مس
به منظور انجام بررسی‌های بیشتر، اثر افزایش مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات به محلول لیچینگ در حضور مقدار ثابت 10 g/l یون فریک بررسی شد. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: تاثیر افزودن مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات بر انحلال مس در حضور 10 g/l یون فریک؛ $\text{pH} = 2$ ، $T = 50^\circ \text{C}$

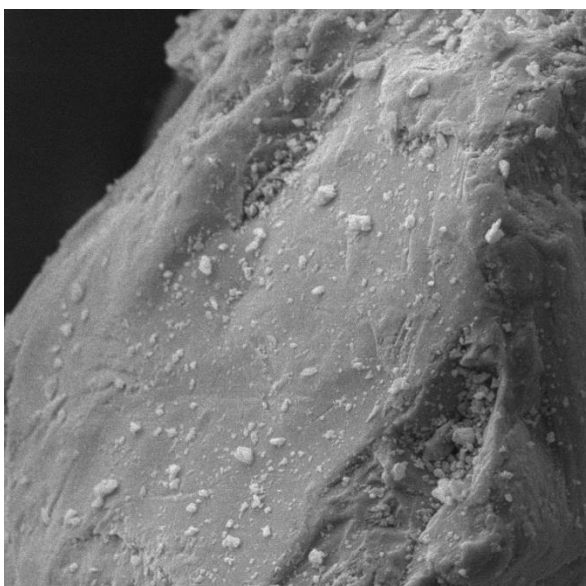
مطابق شکل ۷، به طور کلی در حضور 10 g/l یون فریک، افزایش پراکسید دی سولفات باعث افزایش استخراج مس از کالکوپریت شده است. میزان بازیابی مس در غیاب پراکسید دی سولفات بعد از ۱۰ ساعت (در دمای 50°C درجه سانتیگراد) حدود ۸٪ است. افزودن 5 g/l پراکسید دی سولفات باعث افزایش ۴ درصدی استخراج مس می‌شود. افزودن مقادیر بیشتر پراکسید دی سولفات تا 10 g/l سبب بهبود استخراج مس می‌شود به طوری که بعد از ۱۰ ساعت حدود ۱۸٪ از مس استخراج شده است. با این حال، مقادیر بیشتر پراکسید دی سولفات ($12/5 \text{ g/l}$) بازیابی مس را کاهش داده است.

برای بررسی دقیق‌تر، نمودار بازیابی مس در بازه زمانی کوچک‌تر (۱۰۰ دقیقه اول) در شکل ۸ نشان داده شده است. در حالتی که از $12/5 \text{ g/l}$ پراکسید استفاده شده است، در ۱۰ دقیقه اول، کمترین میزان بازیابی حاصل شده است که علت آن را می‌توان افزایش سرعت انحلال پیریت در رقابت با کالکوپریت دانست. شکل ۹ تغییرات غلظت آهن را نشان می‌دهد. شیب زیاد نمودار در زمان‌های اولیه بیانگر سرعت بالای انحلال پیریت است. نمودار



SEM HV: 15 kV WD: 9.31 mm VEGA3 TESCAN
View field: 47.5 μm Yazd University 10 μm

شکل ۱۱: تصویر SEM سطح ذرات کالکوپیریت قبل از لیچینگ



SEM HV: 15 kV WD: 9.09 mm VEGA3 TESCAN
View field: 47.5 μm Yazd University 10 μm

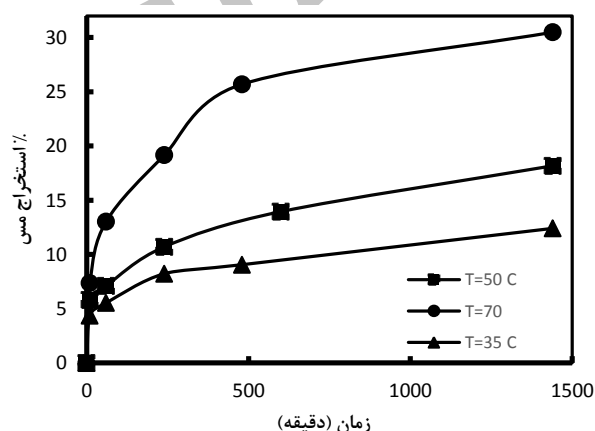
شکل ۱۲: تصویر SEM سطح ذرات پسماند لیچینگ در محیط اسید

سولفوریک بدون حضور اکسید کننده

۳-۵- تأثیر دما بر انحلال کالکوپیریت در حضور پراکسید دی

سولفات سدیم

تأثیر دما بر انحلال کالکوپیریت در حضور پراکسید دی سولفات سدیم در سه سطح ۳۵، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. شکل ۱۰ نتایج را نشان می‌دهد. با افزایش دما، سرعت و میزان انحلال مس افزایش می‌یابد که به دلیل بالا بودن انرژی فعال‌سازی کالکوپیریت است [۱۳]. در دمای بالاتر، شبکه کالکوپیریت آسانتر شکسته می‌شود. در زمان ۲۴ ساعت و در حضور ۱۰ g/l پراکسید دی سولفات، با افزایش دما از ۳۵ درجه به ۷۰ درجه سانتیگراد، میزان بازیابی مس از حدود ۱۲ درصد به حدود ۳۱ درصد افزایش یافت.



شکل ۱۰: تأثیر دما بر انحلال کالکوپیریت در حضور پراکسید دی سولفات سدیم؛ یون فریک ۱۰ g/l، پراکسید دی سولفات ۱۰ g/l

۳-۷- مطالعات سطحی

شکل‌های ۱۱-۱۳ تصویر SEM کنسانتره قبل و بعد از لیچینگ در حضور و عدم حضور پراکسید دی سولفات را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۱۲، در غیاب پراکسید دی سولفات یک لایه مقاوم فشرده در سطح ذرات تشکیل شده است.

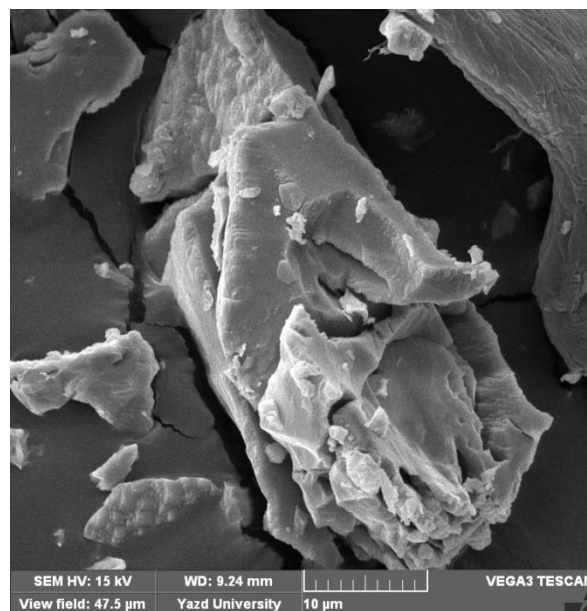
با افزودن پراکسید دی سولفات به محیط لیچینگ، لایه تشکیل شده از لحاظ ساختاری متفاوت بوده و متخلخل است. به همین دلیل مقاومت در برابر انتقال جرم و انتقال بار کاهش یافته و انحلال کالکوپیریت بهبود می‌یابد.

قوی‌ترین اکسید کننده از خانواده ترکیبات پراکسیژن است. نتایج نشان داد که در $\text{pH} = 2$ ، بدون حضور یون فریک، افزودن پراکسید دی سولفات تا 5 g/l بازایی مس را تا ۱۴ درصد افزایش می‌دهد ولی افزودن مقادیر بیشتر ($7/5 \text{ g/l}$) انحلال مس را کاهش می‌دهد. هنگامی که از یون فریک به تنهایی به‌عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود، مقدار بهینه‌ای برای آن وجود دارد زیرا افزودن بیش از حد یون فریک به محلول سبب افزایش پتانسیل و در نتیجه کم شدن سرعت انحلال مس از کالکوپیریت می‌شود. در حضور 10 g/l یون فریک، افزودن یون پراکسید دی سولفات تا 10 g/l سبب افزایش انحلال می‌شود. افزایش درصد جامد نیز سبب کاهش نرخ انحلال می‌شود. بالاترین بازایی در شرایط کنسانتره 10 g/l ، غلظت پراکسید دی سولفات 10 g/l ، غلظت یون فریک 10 g/l ، $\text{pH} 1$ و زمان ۲۴ ساعت به‌دست آمد و برابر ۳۹٪ بود. یافته. مطالعات SEM نشان داد که در حضور پراکسید دی سولفات، ساختار لایه محصول تشکیل شده بر سطح کالکوپیریت متفاوت بوده و متخلخل است.

اگرچه نتایج لیچینگ در حضور پراکسید دی سولفات قابل مقایسه با سایر افزودنی‌ها مانند پیریت نیست، با این حال این افزودنی هنوز از مزیت امکان تولید مجدد از محلول اسیدسولفوریک و عدم آلوده کردن محلول لیچینگ برخوردار است. در تحقیق آینده، مکانیزم عمل پراکسید دی سولفات در لیچینگ کالکوپیریت و امکان استفاده از آن برای افزایش راندمان فرایند هیپ لیچینگ مطالعه خواهد شد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب قدردانی و تشکر خود را از مجتمع مس سرچشمه کرمان بویژه مسئولین محترم بخش تحقیق و توسعه- واحد هیدرومتالورژی که زمینه انجام این تحقیق را فراهم آوردند، ابراز می‌دارند.



شکل ۱۳: تصویر SEM سطح ذرات پسماند لیچینگ در محیط اسید سولفوریک و در حضور پراکسید دی سولفات

میزان افزایش درصد استخراج مس در حضور پراکسید دی سولفات قابل ملاحظه با سایر افزودنی‌ها مانند پیریت نیست. به‌عنوان مثال کلینی و همکاران [۶]، تاثیر افزودن پیریت بر لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی سرچشمه را کردند. با افزودن مقدار پیریت با نسبت جرمی ۲:۱ نسبت به کانه سولفیدی، بعد از ۲۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد بیش از ۸۰٪ مس استخراج شد که قابل توجه است. اما در این مورد دو نکته وجود دارد. اول اینکه افزودن این مقدار پیریت از نظر اقتصادی و فنی قابل توجیه نیست. دوم اینکه با توجه به اهمیت تشکیل سلول گالوانیکی بین پیریت و کالکوپیریت و ضرورت تماس بین این دو کانی، امکان استفاده از پیریت در فرایند هیپ لیچینگ وجود ندارد.

با توجه به خصوصیات ذکر شده در مقدمه مقاله، و با توجه به نتایج مثبت تاثیر پراکسید دی سولفات بر انحلال کالکوپیریت، این ماده از پتانسیل زیادی برای استفاده در فرایند هیپ لیچینگ کالکوپیریت را دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، امکان بهبود لیچینگ مس از کنسانتره کالکوپیریتی مجتمع مس سرچشمه با استفاده از افزودنی پراکسید دی سولفات سدیم بررسی شد. پراکسید دی سولفات،

مراجع

- [1]. Dutrizac, J.E.; 1978; "The kinetics of dissolution of chalcopryrite in ferric ion media, Metall". Trans. B (9B):431-439.
- [2]. Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester A.; 2008; "Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part I: General aspects", Hydrometallurgy 93 (3-4): 81-87
- [3]. Klauber, C.; 2008; "A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopryrite with regards to hindered dissolution", Int. J. Min. Process (86):1-17.
- [4]. Hiroyoshi, N, Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M. ; 2000; "A model for ferrous-promoted chalcopryrite leaching", Hydrometallurgy (57):31-38.
- [5]. Mehta, A.P., Murr, L.E.; 1983; "Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides". Hydrometallurgy (9): 235-256.
- [6]. Javad Koleini, S.M., Aghazadeh, V., Sandstrom, A.; 2011; "Acidic sulphate leaching of chalcopryrite concentrates in presence of pyrite". Minerals Engineering (24): 381-386.
- [7]. Dixon, D.G., Mayne, D.D., Baxter, K.G.; 2008; *GalvanoxTM— a novel galvanically assisted atmospheric leaching technology for copper concentrate*". Can. Metall. Quart. (47): 327-336.
- [8]. Misra, M., and M. C. Fuerstenau; 2005; "Chalcopryrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica". Minerals engineering 18(3): 293-297.
- [9]. Córdoba, E. M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.; 2009; "Comparative kinetic study of the silver-catalyzed chalcopryrite leaching at 35
- [10]. Solis-Marcial, O. J., Lapidus, G. T.; 2012; "Improvement of chalcopryrite dissolution in acid media using polar organic solvents", Hydrometallurgy (131-132): 120-126.
- [11]. Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., Fuerstenau, M.C.; 2007; "Enhanced leaching of copper from chalcopryrite in hydrogen peroxide-glycol system." Minerals engineering 20(7): 670-674.
- [12]. Dakubo, Francis, James C. Baygents, and James Farrell.; 2012; "Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopryrite." Hydrometallurgy (121): 68-73.

Archive of SID