

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کالکوپریت در حضور پراکسید دی سولفات سدیم

الهه حسینی^۱؛ حجت نادری^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد
 ۲- استادیار فرآوری مواد معدنی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، naderi@yazd.ac.ir
 (دریافت ۲۵ مرداد ۱۳۹۵، پذیرش ۱۳ تیر ۱۳۹۶)

چکیده:

رفتار الکتروشیمیایی کالکوپریت با استفاده از الکتروکد خیمیری کربن (CPE) در محیط سولفات و در حضور یون های فریک و پر اکسید دی سولفات بررسی شد. از روش ولتامتری سیکی (CV) و ولتامتری خطی (LSV) و امپدانس الکتروشیمیایی برای مطالعه واکنش های سطحی استفاده شد. تاثیر پارامترهای جهت جریان، pH، غلظت یون فریک و حضور یون پراکسید دی سولفات مطالعه شد. آزمایش ولتامتری سیکی الکتروکد کالکوپریت در جهت آندی نشان داد که اکسیداسیون کالکوپریت در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۲۵ V صورت می گیرد. در مسیر برگشت دو پیک کاتدی مربوط به احیا محصولات حاصل از اکسیداسیون در مرحله قبل (کالکوپریت ناقص) و احیا یون های مس به مس فلزی دیده شد. کاهش pH محیط به ۱، سبب افزایش میزان احیاء کالکوپریت به دلیل افزایش حضور یون H^+ در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۳۲ mV می شود. حضور یون های فریک و پراکسید دی سولفات سبب افزایش شدت پیک های کاتدی در پتانسیل های کاتدی می شود. آزمایش ولتامتری سیکی الکتروکد کالکوپریت در جهت کاتدی نشان داد که پیک مربوط به احیا شدن کالکوپریت به کالکوسیت و کولیت در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۳۳ mV ظاهر می شود و اکسیداسیون این محصولات در مسیر برگشت سبب ظاهر شدن پیک آندی در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۳۶ mV می شود. نمودار تافل الکتروکد کالکوپریت یک شیب منفی در محدوده آندی (SCE vs. ۰/۲ V تا ۰/۰۵ V) نشان می دهد که بیانگر تشکیل یک لایه مقاوم در سطح کالکوپریت می باشد. در حضور پراکسید دی سولفات، شیب منفی شاخه آندی حذف شده است. به عبارت دیگر حضور پراکسید دی سولفات از تشکیل لایه مقاوم جلوگیری می کند. آزمایش های امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در حضور یون پراکسید دی سولفات، مقاومت در برابر انتقال بار کاهش یافته و سرعت انحلال کالکوپریت افزایش می یابد.

کلمات کلیدی:

کالکوپریت، لیچینگ کمکی، پراکسید دی سولفات سدیم، ولتامتری سیکی، امپدانس الکتروشیمیایی

۱- مقدمه

کالکوپیریت، $CuFeS_2$ ، فراوانترین 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 محصولاتی است که در شرایط اکسیدی بسیار پایدار می‌باشند [۱]. تاکنون یک اجماع کلی در مورد تشکیل یک لایه مقاوم بر روی سطح کالکوپیریت که سبب کند شدن واکنش اکسیداسیون می‌شود وجود دارد. با این حالت ماهیت دقیق این لایه تا کنون 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 $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. یکی از راه‌های بهبود سرعت لیچینگ کالکوپیریت استفاده از کاتالیزورهایی مانند یون‌های نقره، ذرات کربن، نانوسیلیس، پراکسیددی‌سولفات، حلال‌های قطبی و... می‌باشد. [۴].

مهتا و همکاران در سال ۱۹۸۳ به‌طور آزمایشگاهی تاثیر 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 تاثیر قرار می‌دهد. حضور پیریت در پالپ منجر به افزایش ۱۵-۲ برابری نرخ انحلال کالکوپیریت می‌شود. کلینی و همکاران پیریت را به‌عنوان 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.

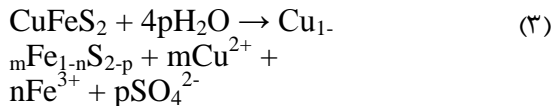
کوردوبا و همکاران در سال ۲۰۰۹ لیچینگ کالکوپیریت با کاتالیزور نقره در حضور و یا عدم حضور اکسیژن را مورد بررسی قرار دادند [۸]. پارامترهای بررسی شده در این مطالعه شامل مقاومت در برابر فرایند انتقال الکترون در سطح کالکوپیریت و در نتیجه افزایش سرعت و میزان انحلال می‌شود.

غلظت یون نقره (سه غلظت مختلف: $g Ag/Kg Cu$ ۱۰، ۱ و ۵)، غلظت یون فریک (g/l ۰/۵ و ۵) و تاثیر اکسیژن بودند. نتایج آنها 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.

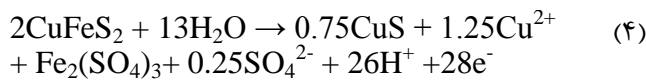
میسرا و همکاران در سال ۲۰۰۵ تاثیر نانوسیلیس را بر انحلال کالکوپیریت بررسی کردند [۹]. پارامترهای اندازه ذرات، نوع و غلظت اکسیدکننده (یون فریک، یون کلرید و پراکسید هیدروژن)، غلظت نانوسیلیس (در محدوده‌های g/l ۳/۵، ۱۱/۷ و ۱۷/۵)، چگالی پالپ و درجه حرارت (در محدوده‌های ۲۵، ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفتند. 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.

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

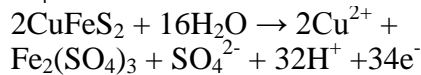
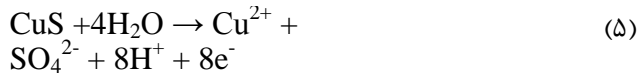
داکوبا و همکاران [۱۲] امکان استفاده از پراکسید دی‌سولفات $(S_2O_8^{2-})$ برای بهبود فرایند هیپ لیچینگ کانه کالکوپیریتی با محلول اسید سولفوریک در حضور یون فریک را مورد بررسی قرار دادند. مطالعات آنها بر روی کانی خالص کالکوپیریت و کانه کم عیار هیپوزن انجام شد. نتایج آنها نشان داد که حضور پراکسید دی‌سولفات سبب افزایش انحلال مس می‌شود. بر اساس مطالعات الکتروشیمیایی، پراکسید دی‌سولفات سبب کاهش پراکسید دی‌سولفات، قویترین اکسیدکننده از خانواده ترکیبات پراکسیژن است. پتانسیل اکسایش-احیا استاندارد پراکسید دی‌سولفات به صورت معادله زیر بیان می‌شود:



واکنش های (۲) و (۳) مشابه هستند که نشان می دهد محصول گوگردی تشکیل شده در واکنش (۳) بر خلاف لایه مقاوم تشکیل شده در واکنش (۲) فعال است. سرعت انحلال کالکوپریت تابعی از نرخ تجزیه لایه به دست آمده در واکنش (۳) است. افزایش پتانسیل به محدوده بالاتر ($1/0.85 \leq E \leq 1/1.16 \text{V vs. SHE}$) باعث خروج کامل آهن از شبکه کالکوپریت و تشکیل لایه CuS در سطح الکتروود بر طبق واکنش (۴) می شود:



لایه CuS در پتانسیل های بالاتر از 0.116V vs. SHE ناپایدار است و انحلال کامل تری از کالکوپریت با افزایش بیشتر پتانسیل به دست می آید، بر طبق واکنش های (۵) و (۶):



(۶)

در پتانسیل های بالاتر، ژاروسیت بر روی سطح کالکوپریت تشکیل می شود و نرخ انحلال الکتروود را کاهش می دهد. در حقیقت محصولات واکنش (۲) منجر به تشکیل ژاروسیت بر روی سطح الکتروود می شود.

در تحقیق قبلی توسط این گروه تاثیر مثبت یون پراکسید دی سولفات بر انحلال کنسانتره کالکوپریت نشان داده شد [۱۸]. در این مقاله، رفتار الکتروشیمیایی کالکوپریت در حضور و عدم حضور پراکسید دی سولفات مورد بررسی قرار گرفته و با استفاده از روش های الکتروشیمیایی، مکانیزم عمل یون پراکسید دی سولفات مطالعه شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

کانی کالکوپریت از معدن مس سرچشمه تهیه شد. بر اساس نتایج آنالیز XRD، حدود ۹۹ درصد نمونه کالکوپریت و حدود ۱ درصد پیریت بوده است. اسید سولفوریک، سولفات فریک ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)، سولفات فرو (FeSO_4) و پراکسید

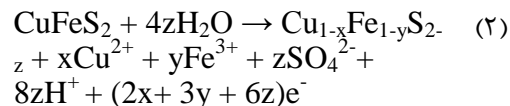


مقدار E° برای $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ از مقدار E° برای H_2O_2 ($1/8 \text{ V}$) و پرمنگنات ($1/7 \text{ V}$) بیشتر است.

در فرایند هیپ لیچینگ، مهمترین مزیت پراکسید دی سولفات نسبت به سایر اکسید کننده ها مانند پراکسید هیدروژن و اوزون، سرعت پایین واکنش آن است. در مطالعات آزمایشگاهی، نرخ تجزیه آن در تماس با کانی سولفیدی، در حدود ۱۰٪ در هفته اندازه گیری شده است. این امر سبب می شود تا امکان نفوذ پراکسید در قسمت های پایین هیپ فراهم شود.

مزیت دیگر پراکسید دی سولفات در محلول اسید سولفوریک، امکان تولید مجدد آن با استفاده از سلول الکتروشیمیایی می باشد. هزینه انرژی مورد نیاز برای تولید پراکسید دی سولفات از محلول اسید سولفوریک $0.2 \text{ \$/kg}$ می باشد [۱۲]. پراکسید دی سولفات بعد از واکنش به یون سولفات تبدیل می شود که می توان آن را مجدداً به پراکسید دی سولفات تبدیل کرد.

محققین زیادی رفتار الکتروشیمیایی کالکوپریت را بررسی کرده اند [۱۷-۱۳]. این مطالعات نشان داد که انحلال کالکوپریت در پتانسیل های آندی پایین شروع می شود ($1/0.15 \text{V vs. SHE}$) و منجر به تشکیل لایه پلی سولفیدهای غیر استوکیومتری با ترکیب $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ بر طبق معادله زیر می شود:



در این محدوده پتانسیل غلظت یون مس حل شده بسیار پایین است. $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ یک فیلم مقاوم است که سرعت انحلال کالکوپریت را کم می کند. در پتانسیل های بالاتر ($1/0.85 \text{V vs. SHE}$) مقدار کمی از مس در محلول یافت شد که انحلال جزئی لایه پلی سولفید را تایید می کند. واکنشی که برای انحلال کالکوپریت در پتانسیل های بالاتر پیشنهاد شده عبارت است از:

دی سولفات سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) با خلوص آزمایشگاهی تولیدی شرکت مرک (آلمان) مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش ها

برای ساخت الکتروود خمیری کالکوپیریت^۱، ۰/۸ گرم گرافیت با ۰/۲ گرم کانه (کالکوپیریت) در یک هاون سنگی ساییده شد؛ سپس ۰/۸ میلی لیتر پارافین به پودر حاصل اضافه شد تا خمیره همگنی به دست آید. این خمیره در یک لوله شیشه‌ای با ۴ mm قطر فشرده شد. اتصال الکتریکی با یک سیم مسی از انتهای لوله حاصل شد. الکتروود مرجع کالومل (SCE) و الکتروود شناساگر پلاتین از شرکت آذر الکتروود ارومیه تهیه شد.

آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (SAMA 500) و اتولب (Autolab) متصل به کامپیوتر و الکتروودهای کار (الکتروود خمیری کربن)، شناساگر (الکتروود پلاتین) و مرجع (کالومل) و در یک سلول سه الکتروودی انجام شد. پس از ساخت الکتروود خمیری کربن، محلول الکتروولیت مورد نظر تهیه و الکتروودهای مرجع، شناساگر و کار درون الکتروولیت قرار گرفت (محلول الکتروولیت متشکل از محلول اسید سولفوریک با pH مورد نظر و مقادیر مورد نیاز از یونهای فریک و پراکسید دی سولفات بود). به منظور پایدار شدن و به دست آوردن نتایج تکرار پذیر، الکتروود خمیری کربن درون الکتروولیت به مدت ۱۰ دقیقه نگهداری شد و سپس آزمایش‌های الکتروشیمیایی مورد نظر انجام گرفت. پس از هر آزمایش سطح الکتروود خمیری کربن به منظور ایجاد سطح تازه پولیش داده شد.

آزمایش‌های لیچینگ در یک 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 نمونه کالکوپیریت به رآکتور اضافه شدند. در زمان‌های مشخص از محلول داخل رآکتور نمونه گیری شد. نمونه فیلتر و جهت آنالیز مس به آزمایشگاه ارسال شدند. آنالیز مس با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل ورین) در آزمایشگاه هیدرومتالورژی دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفت.

تاثیر پارامترهای مختلف مانند pH، یون فریک، حضور پراکسید دی سولفات و نرخ اسکن بررسی شد. همچنین لیچینگ کانی

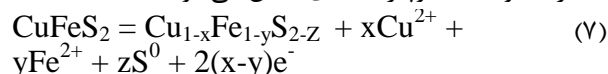
کالکوپیریت در حضور و عدم حضور پراکسید دی سولفات مطالعه شده و پسماند لیچینگ با تکنیک‌های الکتروشیمیایی بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر pH

آزمایش‌های ولتامتری سیکلی در محدود پتانسیل V vs SCE $0.8 - 0.45$ در pH های ۱ و ۲/۵ انجام شد. شکل ۱ نتایج را نشان می‌دهد.

در محدوده پتانسیل 0.25 V، پیک آندی A مشاهده می‌شود که مربوط به اکسیداسیون کالکوپیریت می‌باشد. بر اساس نظر السا و همکاران [۱۳]، اکسیداسیون کالکوپیریت بر اساس معادله زیر منجر به تولید کالکوپیریت‌های ناقص می‌شود:



پیک کاتدی C_1 در محدوده 0.4 V مربوط به احیا محصولات حاصل از اکسیداسیون کالکوپیریت (کالکوپیریت ناقص) می‌باشد. همچنین در محدوده 0.16 V پیک احیایی C_2 وجود دارد. هالیدی و همکاران [۱۴] معتقدند که این پیک مربوط به نیم واکنش‌های زیر می‌باشد:

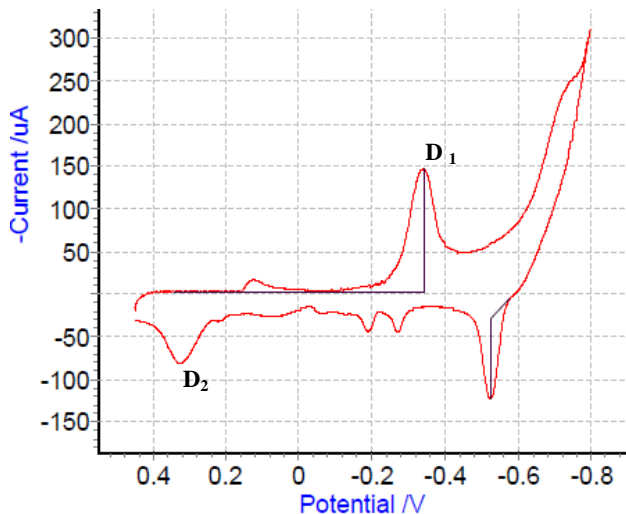
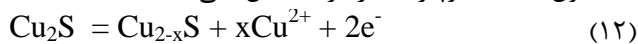


در نمودار مربوط به $\text{pH}=1$ ، پیک احیایی C_3 در محدوده پتانسیل 0.32 V ظاهر شده است. طبق نظر اقبال نیا و همکاران [۱۵]، در پتانسیل‌های منفی (کمتر از 0.25 V) و pH های پایین، کالکوپیریت در حضور یون H^+ به کالکوسیت احیا می‌شود:

¹ Carbon paste electrode

منفی در نظر گرفته شد به طوری که، پتانسیل از +۰/۴۵ شروع و تا -۰/۸ ادامه یافت. شکل ۲ نتیجه را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل ملاحظه می‌شود، ابتدا پیک کاتدی D_1 در محدوده پتانسیل V -۰/۳۳ ظاهر شده است. این نتیجه با نتایج ارائه شده توسط السا و همکاران [۱۳] و اقبال نیا و همکاران [۱۵] مطابقت دارد. در این محدوده، کالکوپیریت به کالکوسیت و کوولیت احیا می‌شود (معادله ۱۱).

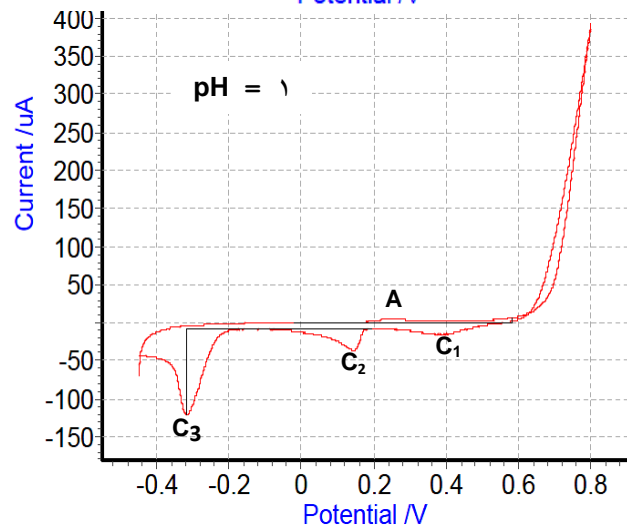
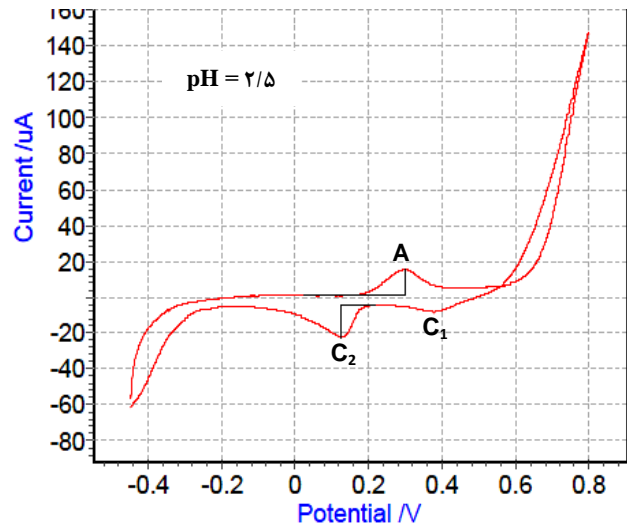
در مسیر برگشت (آندی)، پیک D_2 در محدوده پتانسیل V +۰/۳۶ ظاهر شده است که مربوط به اکسیداسیون کالکوسیت (محصول احیا کالکوپیریت در مرحله قبل) می‌باشد:



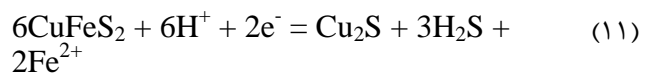
شکل ۲: اعمال پتانسیل در جهت معکوس؛ محدوده پتانسیل -۰/۸۷ تا +۰/۴۵، نرخ اسکن ۰/۰۲ V/S، pH=۱ و دمای محیط

۳-۳- تاثیر یون فریک

تاثیر حضور یون فریک در محیط بر واکنش‌های سطحی کالکوپیریت با افزودن مقادیر ۰/۰۵ و ۰/۰۱ mol/L یون فریک به محلول لیچینگ بررسی شد. شکل (۳) نتایج را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، شدت پیک احیایی C_2 در این شرایط بیشتر شده است. طبق نظر هالیدی و همکاران [۱۴]، دلیل این امر احیا شدن همزمان Cu^{2+} به Cu^0 و Fe^{3+} به Fe^{2+} می‌باشد.



شکل ۱: ولتامتری سیکلی الکتروکاتالکوپیریت در محیط اسید سولفوریک در pH های مختلف؛ محدوده پتانسیل -۰/۸۷ تا +۰/۴۵، نرخ اسکن ۰/۰۲ V/S، دمای محیط

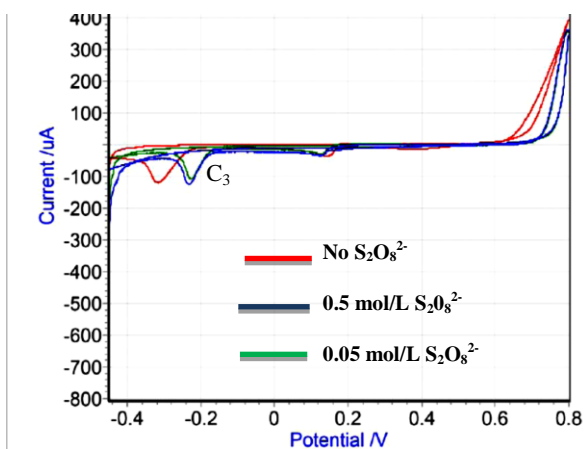


در $pH = 2/5$ ، به دلیل پایین بودن غلظت یون H^+ نسبت به حالت قبل، پیک C_3 ظاهر نشده است.

۳-۲- اعمال پتانسیل کاتدی

به منظور بررسی رفتار کالکوپیریت در پتانسیل‌های احیایی، آزمایش ولتامتری سیکلی با جهت معکوس انجام شد. برای این منظور جهت روبش از پتانسیل‌های مثبت به سمت پتانسیل‌های

شده است. آزمایش برای مقادیر 0/15 و 0/35 mol/L نیز تکرار شد که نتایج مشابه بودند.

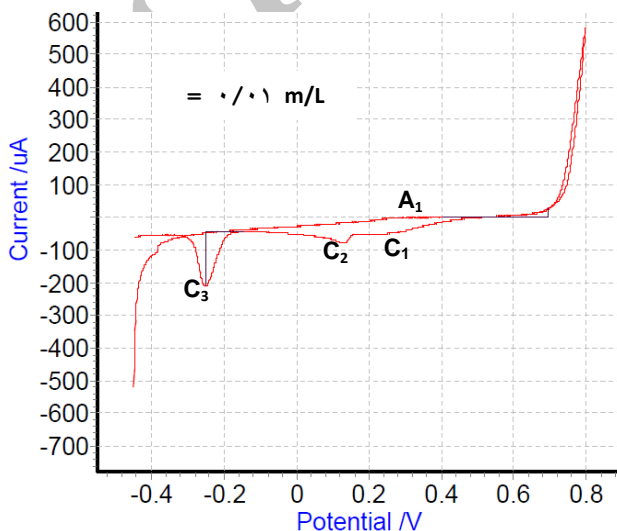
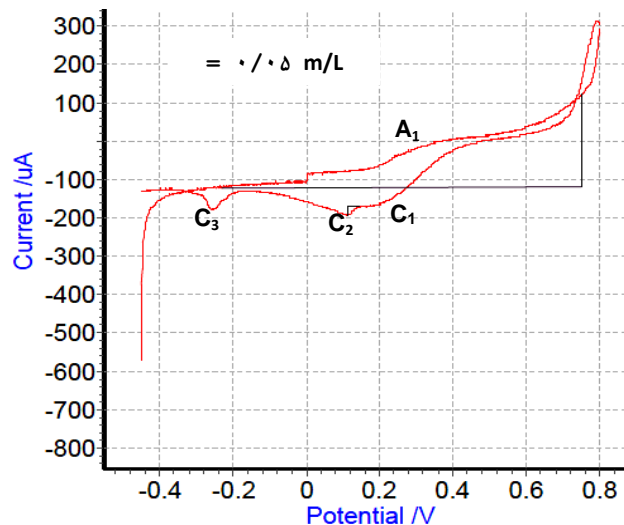


شکل ۴: تاثیر پراکسیددی سولفات؛ محدوده پتانسیل 0/8V تا 0/45V، نرخ اسکن 0/02 V/S، محیط اسید سولفوریک pH=1 و دمای محیط

۳-۵- تاثیر افزودن همزمان یون فریک و پراکسیددی سولفات جهت بررسی تاثیر حضور همزمان یونهای فریک و پراکسیددی سولفات، مقدار 0/5 mol/L پراکسیددی سولفات و 0/05 mol/L یون فریک به محلول اضافه شد. شکل ۵ نتایج را نشان می‌دهد.

مقایسه شکل ۵ با شکل‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهد پیک کاتدی C1 که در شکل‌های ۳ و ۴ ظاهر شده بود در این شرایط بسیار کوچک است و توسط پیک C2 پوشانده شده است. علت افزایش شدت پیک C2، احیا شدن همزمان یونهای Cu²⁺ به Cu⁰، یون Fe³⁺ به Fe²⁺ و یون S₂O₈²⁻ می‌باشد.

۳-۶- آزمایش‌های ولتامتری خطی (رسم نمودار تافل) شکل ۶ نمودار تافل الکتروکاتالیز در محیط اسید سولفوریک و pH=2 را نشان می‌دهد. نمودار تافل یک شیب منفی در محدوده آندی (0/2 V vs SCE تا 0/05) نشان می‌دهد. طبق نظر قهرمانی‌نژاد و همکاران [۱۶] این شیب منفی بیانگر تشکیل یک لایه مقاوم در سطح الکتروپیریت می‌باشد. در نمودار تافل الکتروکاتالیز در حضور پراکسیددی سولفات، (شکل ۷) شیب منفی شاخه آندی حذف شده است. به عبارت

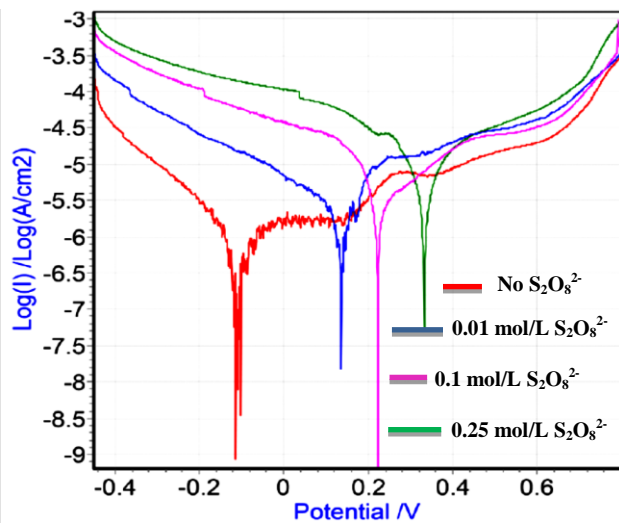


شکل ۳: تاثیر یون فریک؛ محدوده پتانسیل 0/8V تا 0/45V، نرخ اسکن 0/02 V/S، محیط اسید سولفوریک pH=1 و دمای محیط

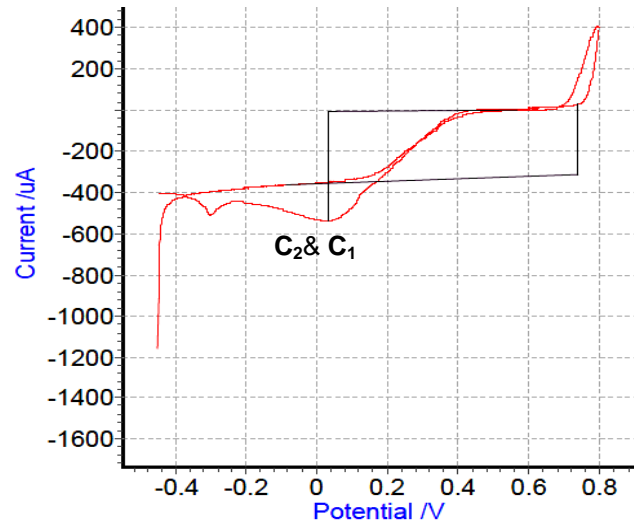
مقایسه مقادیر 0/05 و 0/01 mol/L یون فریک نشان می‌دهد که در مقادیر بیشتر یون فریک شدت پیک کاتدی C2 به دلیل احیای بیشتر Fe³⁺ به Fe²⁺ بیشتر است.

۳-۴- تاثیر پراکسیددی سولفات به منظور بررسی اثر پراکسیددی سولفات بر روی سطح الکتروپیریت، مقادیر 0/05 و 0/5 mol/L از این ماده به محیط افزوده شد. شکل (۴) نمودارهای حاصل را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، حضور پراکسیددی سولفات باعث جابجایی پیک کاتدی C3 از پتانسیل 0/32- ولت به 0/22- ولت

¹ Liner Sweep Voltammetry (LSV)



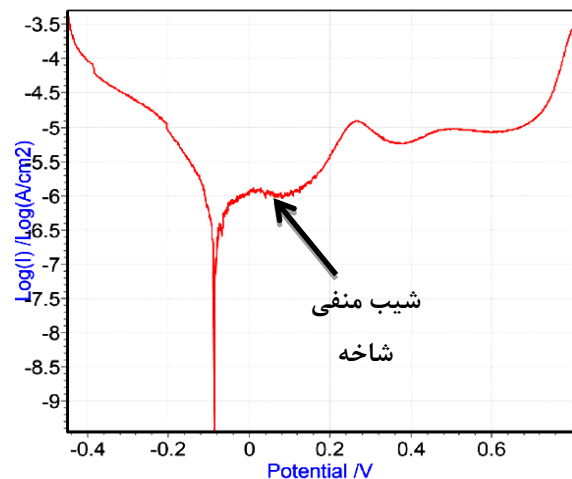
شکل ۷: تاثیر افزودن مقادیر مختلف پراکسید دی سولفات؛ محدوده پتانسیل -0.45V تا 0.8V ، نرخ اسکن 0.1 V/S ، محیط اسید سولفوریک $\text{pH}=1$ و دمای محیط



شکل ۵: تاثیر افزودن همزمان فریک و پراکسید دی سولفات؛ محدوده پتانسیل -0.8V تا 0.45V ، نرخ اسکن 0.02 V/S ، محیط اسید سولفوریک $\text{pH}=1$ و دمای محیط

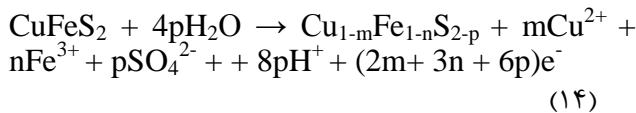
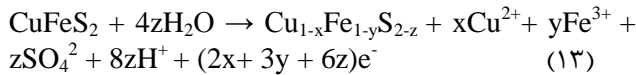
دیگر حضور پراکسید دی سولفات از تشکیل لایه مقاوم جلوگیری می کند.

نمودارهای تافل به منظور بررسی تاثیر پراکسید دی سولفات بر روی نرخ اکسیداسیون کالکوپریت رسم شد. آزمایش ها در شرایط حضور و عدم حضور پراکسید دی سولفات و در $\text{pH}=1$ و محیط اسید سولفوریک انجام شد. نرخ اکسیداسیون کالکوپریت بر مبنای محل تلاقی شیب شاخه آندی و کاتدی نمودار تافل به دست می آید [۱۲]. همان گونه که در شکل (۸) مشاهده می شود افزودن مقدار 0.1 mol/L پراکسید دی سولفات باعث افزایش نرخ اکسیداسیون از $0.562\text{ }\mu\text{A}$ به $6.3\text{ }\mu\text{A}$ می گردد. افزودن مقادیر بیشتر پراکسید دی سولفات تا 0.25 mol/L نرخ اکسیداسیون را به $12.5\text{ }\mu\text{A}$ افزایش می دهد. در شکل ۸ نیز نمودارهای تافل الکتروکالکوپریت در حضور یون های فریک و پراکسید دی سولفات مقایسه شده است. افزودن یون فریک نیز باعث افزایش نرخ اکسیداسیون کالکوپریت از $0.562\text{ }\mu\text{A}$ به $1.77\text{ }\mu\text{A}$ شده است.

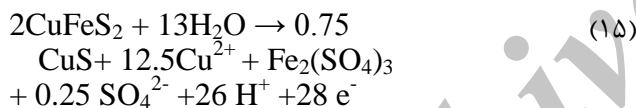


شکل ۶: نمودار تافل الکتروکالکوپریت؛ محیط اسید سولفوریک $\text{pH}=2$

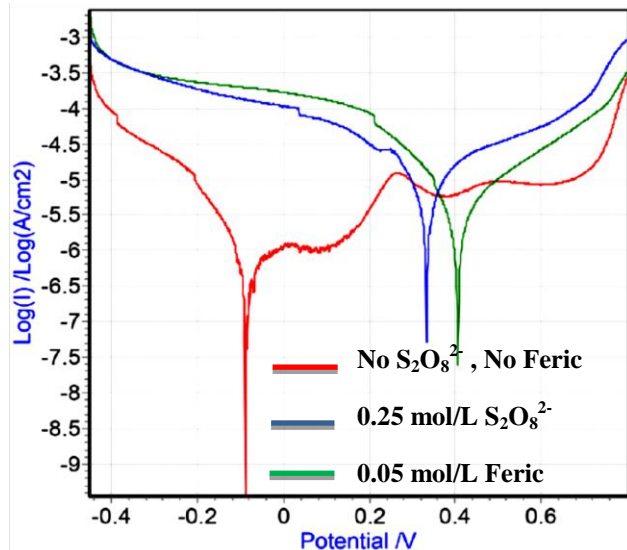
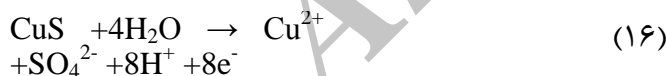
تابعی از سرعت روبش است که مربوط به تشکیل لایه سطحی می‌شود. بر اساس نظر قهرمانی نژاد و همکاران واکنش انجام گرفته به صورت زیر است [۱۷]:



در محدوده پتانسیل $0.3 \text{ V} - 0.4 \text{ V}$ ، مقدار جریان برای هر سه حالت تقریباً برابر است که نشان می‌دهد در این محدوده از پتانسیل سطح الکتروکاتود فعال بوده است. در این محدوده پتانسیل، لایه مقاوم تشکیل شده در مرحله قبل به صورت الکتروشیمیایی حل می‌شود. در پتانسیل‌های آندی بالاتر از 0.4 V مجدداً یک لایه مقاوم جدید در سطح الکتروکاتود تشکیل شده و سبب کاهش سرعت انحلال و در نتیجه میزان جریان شده است. در این مرحله آهن به صورت کامل از شبکه کالکوپیریت خارج شده و لایه CuS طبق واکنش زیر در سطح الکتروکاتود تشکیل می‌شود.



در پتانسیل‌های بالاتر از 0.72 V ، لایه CuS ناپایدار است. در این مرحله انحلال کامل کالکوپیریت و لایه CuS طبق واکنش-های زیر انجام شده و سبب افزایش جریان می‌شود:

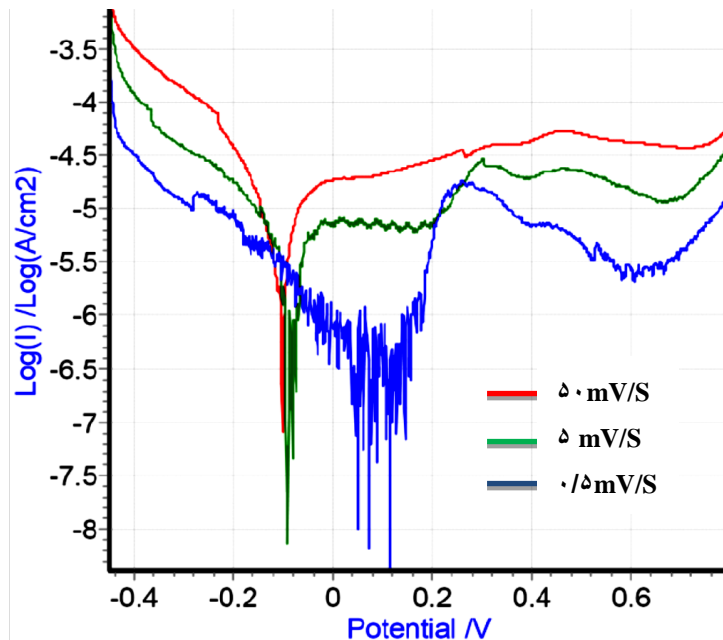


شکل ۸: تاثیر افزودن یونهای فریک و پراکسیددی سولفات؛ محدوده پتانسیل $0.45 \text{ V} - 0.8 \text{ V}$ ، نرخ اسکن 1 V/S ، محیط اسید سولفوریک $\text{pH}=1$ و دمای محیط

۳-۷- تاثیر نرخ اسکن بر نمودارهای تافل

به‌طور کلی اعمال نرخ‌های اسکن پایین‌تر، رفتار حالت پایدار الکتروکاتود را بهتر تشریح می‌کند. به عبارت دیگر در نرخ‌های اسکن پایین فرصت کافی برای تشکیل (و یا انحلال) لایه‌های سطحی وجود دارد و به‌همین دلیل در نمودار تافل تغییرات جریان با جزئیات بیشتری ظاهر می‌شود. در نرخ‌های اسکن پایین‌تر لایه سطحی تشکیل شده روی الکتروکاتود ضخیم‌تر و فشرده‌تر است [۱۷]. شکل ۹ نمودارهای تافل را برای الکتروکاتود کالکوپیریت در نرخ‌های اسکن 5 mV/s و 50 mV/s در محیط اسید سولفوریک 0.5 Molar نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، در پتانسیل‌های کاتدی پروفیل $E-\text{Log}i$ برای همه‌ی نمودارها یکسان است که نشان می‌دهد سطح اولیه الکتروکاتود در هر سه مورد خصوصیات مشابهی داشته است.

نگاه دقیق‌تر به شکل ۹ جزئیات بیشتری را در خصوص رفتار آندی کالکوپیریت به دست می‌دهد. در خصوص پتانسیل‌های آندی کم (از پتانسیل مدار باز تا 0.3 V)، نرخ جریان (انحلال)



شکل ۹: تاثیر نرخ اسکن بر نمودارهای تافل؛ محدوده پتانسیل $-0.45V$ تا $0.1V$ ، محیط اسید سولفوریک $0.1M$ و $pH=1$ و دمای محیط

۸-۳- آزمایش‌های لیچینگ

آزمایش‌های لیچینگ نمونه کانی کالکوپیریت در شرایط مختلف (بدون حضور اکسیدکننده، در حضور پراکسیددی سولفات و در حضور همزمان پراکسیددی سولفات و یون فریک) انجام شد. در ساعات‌های مختلف از پسماند جامد نمونه‌گیری شده و سپس الکتروکد خمیری کربن از آن تهیه و رفتار الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج نشان داد که بدون حضور اکسیدکننده میزان استخراج مس پس از ۱۰ ساعت بسیار ناچیز می‌باشد (کمتر از یک درصد). در حضور 0.05 mol/L پراکسیددی سولفات پس از ۱۰ ساعت از لیچینگ میزان بازیابی مس حدود ۱۳/۶ درصد بود. اما در حضور همزمان 0.05 mol/L پراکسیددی سولفات و 0.02 mol/L یون فریک پس از ۱۰ ساعت ۲۲ درصد از مس بازیابی شد. دلیل آن حضور یون فریک به‌عنوان عامل انحلال کالکوپیریت است. این نتیجه با نتایج داکوبا و همکاران [۱۲] مطابقت دارد.

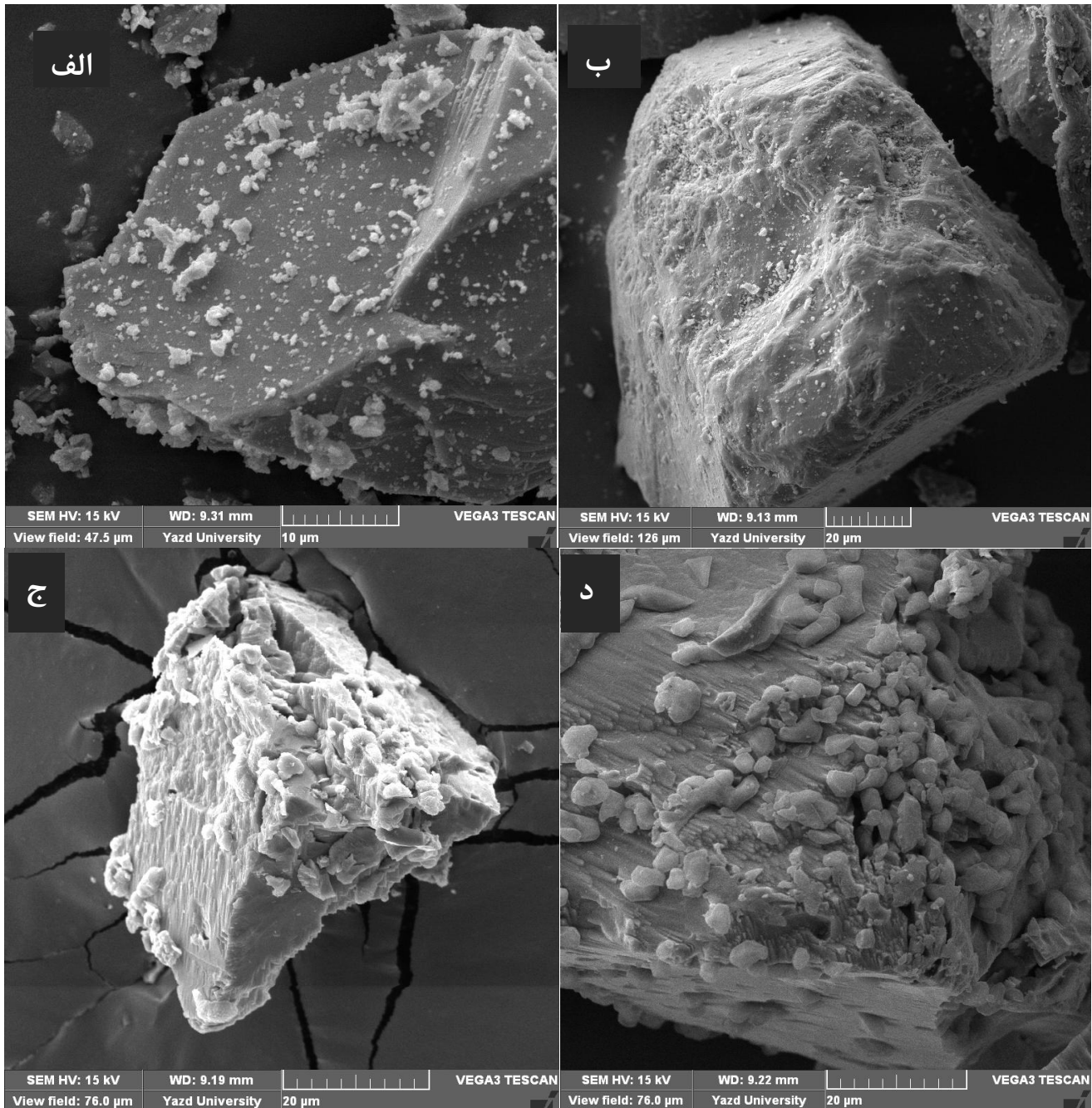
شکل ۱۰ تصویر SEM ذرات کالکوپیریت قبل از لیچینگ و بعد از لیچینگ در محلول اسید سولفوریک، در حضور و غیاب پراکسیددی سولفات، را نشان می‌دهد.

۹-۳- نتایج آزمایش‌های ولتامتری خطی بر روی پسماند

لیچینگ

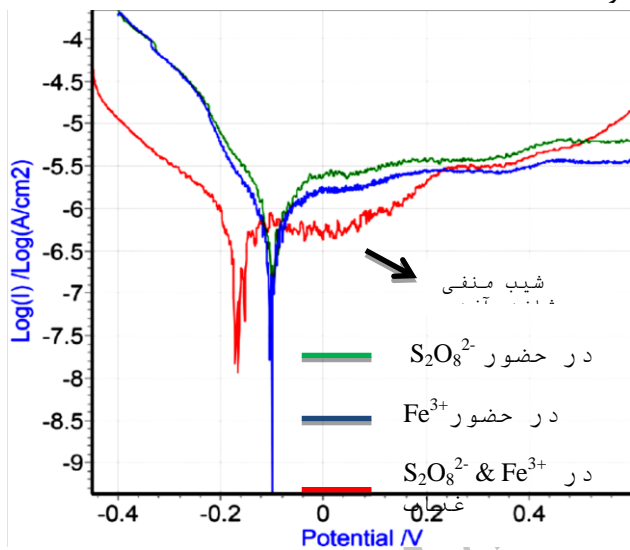
در طی آزمایش‌های لیچینگ، در زمان‌های مختلف از ذرات جامد داخل راکتور نمونه‌گیری شده و با استفاده از آن‌ها الکتروکدهای خمیری کربن تهیه شد سپس آزمایش ولتامتری خطی به‌منظور رسم نمودار تافل بر روی این الکترودها انجام شد.

شکل ۱۱ نمودار تافل مربوط به پسماند لیچینگ در زمان‌های ۱۰ و ۳۴ ساعت در غیاب عوامل اکسید کننده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، میزان جریان از $3/1 \mu A$ در زمان ۱۰ ساعت به $0/15 \mu A$ در زمان ۳۴ ساعت کاهش یافته است که بیان‌گر کاهش سرعت انحلال کالکوپیریت است. علت آن تشکیل لایه مقاوم در سطح ذرات و کند شدن فرایند انتقال الکترون می‌باشد.



شکل ۱۰: تصویر SEM سطح ذرات کالکوپیریت؛ الف) کانی کالکوپیریت ب) پسماند لیچینگ در محیط اسید سولفوریک ج) پسماند لیچینگ در محیط اسید سولفوریک و در حضور پراکسیددی سولفات د) پسماند لیچینگ در حضور همزمان یون فریک و پراکسیددی سولفات

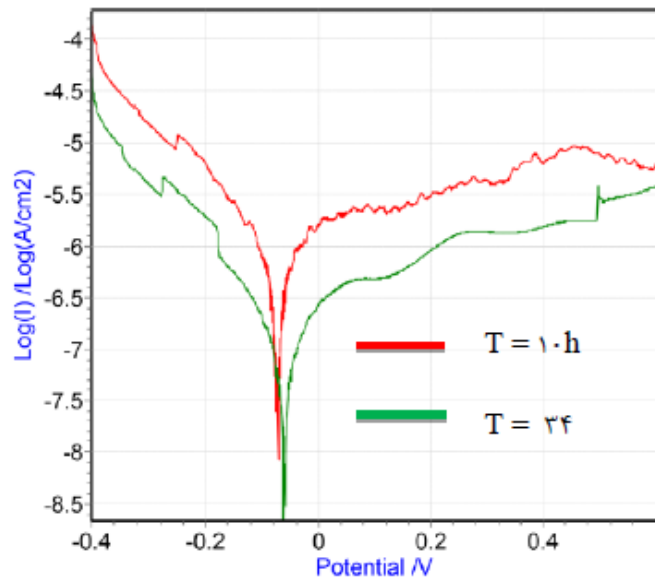
ساعت انتقال الکترون در سطح کالکوپریت امکان پذیر است. در شکل ۱۳ نمودار تافل مربوط به پسماند لیچینگ در زمان ۷۲ ساعت در حضور عوامل اکسید کننده مختلف با یکدیگر مقایسه شده است. همان گونه که در شکل دیده می شود در نمودار مربوط به الکترو د تهیه شده از پسماند لیچینگ بدون حضور اکسیدکننده شیب منفی در محدوده پتانسیل $0/1 - 0/0$ mV دیده می شود که بیان گر تشکیل لایه مقاوم در سطح ذرات کالکوپریت است. هم چنین میزان جریان عبوری و در نتیجه میزان انحلال در آزمایش های لیچینگ در حضور عوامل اکسیدکننده حتی پس از ۷۲ ساعت از لیچینگ هم چنان بیشتر از آزمایش لیچینگ کالکوپریت بدون عوامل اکسیدکننده یون فریک و پراکسیددی-سولفات است.



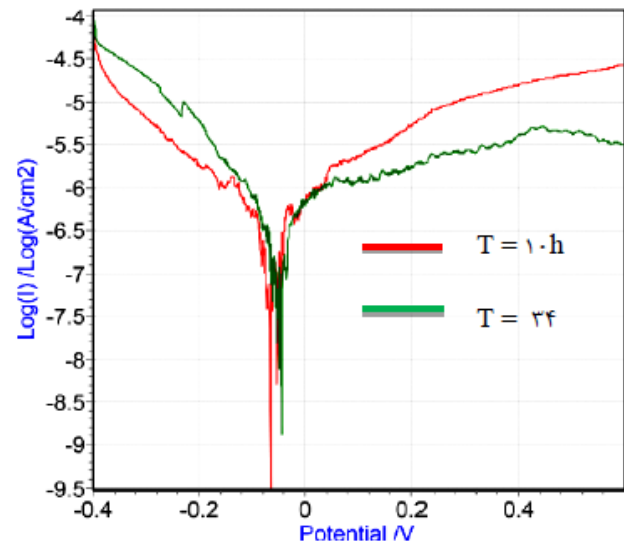
شکل ۱۱: نمودار تافل الکترو د پسماند لیچینگ کالکوپریت در غیاب عوامل اکسیدکننده؛ زمان ۱۰ و ۳۴ ساعت از لیچینگ، محدوده پتانسیل $0/45V$ تا $0/6$ ، محیط اسید سولفوریک $pH=1$ و دمای محیط

شکل ۱۲: نمودار تافل الکترو د پسماند لیچینگ کالکوپریت در حضور هم زمان پراکسیددی سولفات و یون فریک؛ زمان ۱۰ و ۳۴ ساعت از لیچینگ، محدوده پتانسیل $0/45V$ تا $0/6$ ، محیط اسید سولفوریک $pH=1$ و دمای محیط

۳-۱۰- نتایج آزمایش های امپدانس در حضور پراکسیددی سولفات به منظور بررسی نحوه تاثیر پراکسیددی سولفات بر انحلال کالکوپریت، آزمایش های امپدانس در حضور و غیاب پراکسیددی سولفات بر روی الکترو د کالکوپریت انجام شد. شکل (۱۴) مقایسه نمودار امپدانس الکترو د کالکوپریت در حضور و غیاب پراکسیددی سولفات در 300 mV نشان می دهد. در غیاب پراکسید دی سولفات، نمودار امپدانس خطی با شیب $+1$ می باشد که بیانگر بالا بودن مقاومت در برابر انتقال بار است.



شکل ۱۲: نمودار تافل الکترو د پسماند لیچینگ کالکوپریت در حضور عوامل اکسیدکننده؛ زمان ۱۰ و ۳۴ ساعت از لیچینگ، محدوده پتانسیل $0/45V$ تا $0/6$ ، محیط اسید سولفوریک $pH=1$ و دمای محیط



شکل ۱۳: نمودار تافل الکترو د پسماند لیچینگ کالکوپریت در حضور هم زمان پراکسیددی سولفات و یون فریک؛ زمان ۱۰ و ۳۴ ساعت از لیچینگ، محدوده پتانسیل $0/45V$ تا $0/6$ ، محیط اسید سولفوریک $pH=1$ و دمای محیط

شکل ۱۴: نمودار تافل مربوط به پسماند لیچینگ در زمان های ۱۰ و ۳۴ ساعت در حضور یون های فریک و پراکسیددی سولفات را نشان می دهد. میزان جریان در هر دو الکترو د تقریباً با یکدیگر برابر است ($0/5 \mu A$) که نشان می دهد حتی پس از گذشت ۳۴

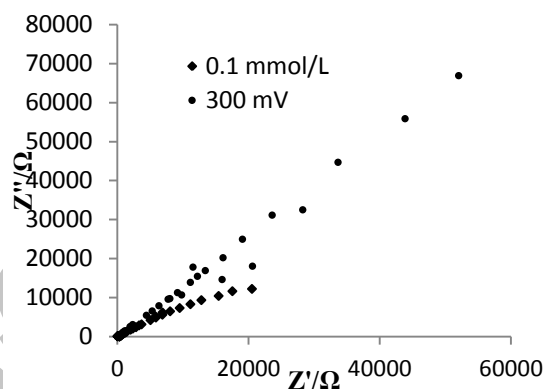
۴- نتیجه گیری

در مطالعه قبلی که توسط نویسندگان انجام شده است، تاثیر مثبت یون پراکسید دی سولفات بر انحلال کالکوپیریت نشان داده شد. در این مقاله، با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی، مطالعات تکمیلی جهت تعیین نحوه عملکرد پراکسید دی سولفات در فرایند انحلال کالکوپیریت انجام شد. بر اساس نتایج آزمایش ولتامتری سیکلی، در پتانسیل روبش آندی اکسیداسیون کالکوپیریت در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۲۵ V صورت می‌گیرد و در جهت کاتدی، دو پیک کاتدی مربوط به احیا محصولات حاصل از اکسیداسیون در مرحله قبل (کالکوپیریت ناقص) و احیا یون های مس به مس فلزی دیده شد. کاهش pH محیط به ۱، سبب افزایش میزان احیاشدن کالکوپیریت به دلیل افزایش حضور یون H^+ در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۳۲ mV - می‌شود. آزمایش ولتامتری سیکلی الکتروکاتدی کالکوپیریت در جهت کاتدی نشان داد که پیک مربوط به احیا شدن کالکوپیریت به کالکوسیت و کوولیت در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۳۳ mV - ظاهر می‌شود و اکسیداسیون این محصولات در مسیر برگشت سبب ظاهر شدن پیک آندی در محدوده پتانسیل SCE vs. ۰/۳۶ mV + می‌شود. نمودار تافل الکتروکاتدی کالکوپیریت یک شیب منفی در محدوده آندی (SCE vs. ۰/۲ تا ۰/۰۵ V) نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل یک لایه مقاوم در سطح کالکوپیریت می‌باشد. در حضور پراکسید دی سولفات، شیب منفی شاخه آندی حذف شده است. به عبارت دیگر حضور پراکسید دی سولفات از تشکیل لایه مقاوم جلوگیری می‌کند. آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که یون پراکسید دی سولفات سبب کاهش مقاومت در برابر انتقال بار شده و باعث افزایش انحلال کالکوپیریت می‌شود.

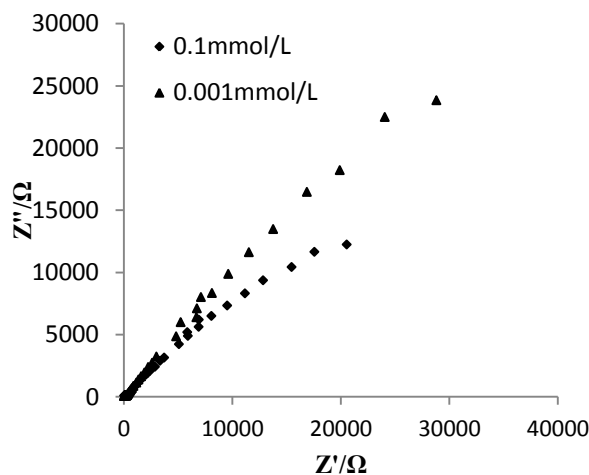
تقدیر و تشکر

بدین وسیله، از همکاری واحد تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه در انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌شود.

افزودن پراکسید دی سولفات به محیط سبب کاهش شیب خط (مقاومت در برابر انتقال بار) شده است. افزایش بیشتر مقدار پراکسید دی سولفات از ۰/۰۰۱ mmol/L به ۰/۱ سبب کاهش بیشتر شیب خط شده است که به معنی کاهش بیشتر مقاومت در برابر انتقال بار شده است (شکل ۱۵) که به معنی انتقال آسانتر الکترون در لایه سطحی کالکوپیریت و افزایش سرعت انحلال آن می‌باشد.



شکل (۱۴): تاثیر حضور پراکسید دی سولفات بر روی مقاومت انتقال بار



شکل (۱۵): تاثیر غلظت پراکسید دی سولفات بر روی مقاومت انتقال بار

مراجع

- 1- Dutrizac, J.E.; 1978; "The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media, Metall". Trans. B (9B):431-439.
 - 2- E.M. Cordoba, J.A. Munoz, M.L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester; 2008; "Leaching of chalcopyrite 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 chalcopyrite 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 chalcopyrite 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- S.M. Javad Koleini, Valeh Aghazadeh, ke Sandstrm; 2011; "Acidic sulphate leaching of chalcopyrite 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- Córdoba, E. M., Munoz., J.A., Blazquez. M.L., Gonzalez. F., Ballester. A.; 2009; "Comparative kinetic study of the silver-catalyzed chalcopyrite leaching at 35 and 68 C". International Journal of Mineral Processing 92(3): 137-143.
 - 9- Misra, M., and M. C. Fuerstenau; 2005; "Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica". Minerals engineering 18(3): 293-297.
 - 10- O. J., Solis-Marcial, G. T. Lapidus; 2012; "Improvement of chalcopyrite 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 chalcopyrite 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 chalcopyrite." Hydrometallurgy (121): 68-73.
 - 13- Elsa M. Arce, Ignacio GonzálezA, 2002. "comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution". Int. J. Miner. Process. 67, 17-28
 - 14- Holliday, R. I., Richmond, W.R, 1990, "An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution," Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, 288 (1-2), 83-98.
 - 15- Eghbalnia M., and Dixon, D. G., , 2011, "Electrochemical study of leached chalcopyrite using solid paraffin-based carbon paste electrodes," Hydrometallurgy, 110, 1-12.
 - 16- Ghahremaninezhad, A., Dixon, D., and Asselin, E , 2012, "Kinetics of the ferric-ferrous couple on anodically passivated chalcopyrite electrodes," Hydrometallurgy, 125, 42-49.
 - 17- Ghahremaninezhad, A., Asselin, E. and Dixon, D., 2010, "Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution," Electrochimica Acta, 55, 5041-5056.
- ۱۸- افشار، فاطمه، نادری، حجت، حسینی، الهه، ترابی، معصومه، ۱۳۹۵. "لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه با استفاده از افزودنی پراکسید دی سولفات سدیم"، نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره یازدهم، شماره ۳۰، صفحه ۳۹-۳۱.