

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

رحمان احمدی^{۱*}، غلامرضا کریمی^۱، مصطفی جعفری^۲

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)

چکیده

از جمله مشکلات فرآیند لیچینگ در محیط سولفات به عنوان یک محیط معمول برای لیچینگ کالکوپریت، 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 کالکوپریت در محیط سولفات بررسی شده است. برای اعتباربخشی به نتایج به دست آمده در شرایط مختلف، سطح کالکوپریت پس از لیچینگ، با روش SEM-EDS آنالیز سطحی شد. شرایط ثابت آزمایش‌ها شامل غلظت سولفوریک اسید ۰/۴ مول بر لیتر و غلظت آهن ۰/۱۱ 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 کالکوپریت 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 کالکوپریت مطابق تصاویر SEM با دو مکانیزم سایش و برخورد، باعث افزایش بازیابی فرآیند لیچینگ تا حدود ۳۱ درصد شد. نتایج همچنین نشان داد که اکسید روی به دلیل تشکیل یک لایه رسوب سفید رنگ بر سطح کالکوپریت، کاهش بازیابی کالکوپریت را به همراه داشته است. در شرایط بهینه پارامترهایی مانند محدوده پتانسیل محلول ۴۳۰-۴۱۰ میلی‌ولت، مقدار سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر، سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه و دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، بازیابی کالکوپریت به حدود ۵۲ درصد (۵۱/۹۰ درصد) افزایش یافت.

کلمات کلیدی

کالکوپریت، لیچینگ اتمسفری، پتانسیل محلول^۱ (ORP)، سیلیس، اکسید روی.

۱- مقدمه

کالکوپیریت (CuFeS_2) 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 معمولاً 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 سرمایه‌گذاری 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 [۳، ۴]. این روش‌ها مزایایی همچون تولید مس الکترولیتی 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 بیولوژیکی را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۵]. اما کانی کالکوپیریت به واسطه سنتیک پایین انحلال نسبت به هر دو فرآیند بیولیچینگ و لیچینگ شیمیایی، کانی مقاوم شناخته می‌شود. عوامل کنترلی و مکانیزم‌های انحلال کالکوپیریت طی سال‌های اخیر بررسی شده، اما عمدتاً 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 در این ارتباط ارایه نشده است [۷]. بر اساس نتایج برخی از محققان، لایه غیرفعال‌کننده می‌تواند گوگرد عنصری، رسوب ترکیبات آهن، فاز جامد میانی الکترولیتی، سولفیدهای کم فلز یا دیگر پلی‌سولفیدها 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 پتانسیل محلول پالپ 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 سولفات افزایش داد [۹، ۱۰]. پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) یکی از مهمترین پارامترها در طی فرآیند انحلال کالکوپیریت است. این پارامتر تأثیر 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، می‌توان بر انحلال ناقص مس از کالکوپیریت غلبه کرد [۱۲].

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 ۴۵۰-۴۰۰ میلی‌ولت است که در پتانسیل بالای این محدوده مقدار بازیابی و نرخ استخراج مس کاهش می‌یابد [۱۳، ۱۴].

برخی از تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که انحلال کالکوپیریت با کنترل پتانسیل در مقدار نسبتاً پایین (حدود ۰/۴ ولت Ag/AgCl) می‌تواند تسریع شود و پتانسیل‌های کاهش خیلی بالا (بالاتر از ۰/۵ ولت Ag/AgCl) در مراحل اولیه بیولیچینگ می‌تواند به سادگی باعث غیرفعال شدن کالکوپیریت و در نتیجه جلوگیری از انحلال بیشتر شود. برخی از محققان پیشنهاد کرده‌اند که کالکوپیریت در پتانسیل‌های پایین می‌تواند به کالکوسیت (Cu_2S) احیا شود؛ کالکوسیت تشکیل شده می‌تواند به سرعت اکسید شده و باعث تسریع انحلال کالکوپیریت شود. احیای اولیه کالکوپیریت باید مرحله محدودکننده در طی فرآیند بیولیچینگ باشد. بعضی از محققان پتانسیل ریداکس را در محدوده بهینه حفظ کرده‌اند تا بازدهی بیولیچینگ 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 [۱۵، ۱۶]، کربن فعال [۱۷]، سدیم کلراید [۱۸، ۱۹]، دی‌اکسید منگنز [۲۰]، پیریت [۲۱، ۲۲] و نانو سیلیس [۲۳] در فرآیند

آلدريج، 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 کالکوپریت پس از سنگ‌شکنی در یک آسیای گلوله‌ای با روش خشک تا $d_{80}=300$ میکرومتر خرد شده و سپس 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 $d_{80}=75$ 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 $d_{100}=210$ میکرومتر خردایش شد. کنسانتره نهایی کالکوپریت 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 سانتی‌گراد، خشک شد. ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌ها 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 316L انجام شد. برای گرم کردن و همزدن محلول لیچ از دستگاه هات پلیت مگنت Dragon مدل MS7 H550Pro به همراه سنسور دمایی PT1000 برای کنترل و تثبیت دقیق‌تر دمای محلول استفاده شد. مقادیر ثابت در تمامی آزمایش‌ها شامل ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۰٫۴ مول بر لیتر سولفوریک اسید، ۰٫۱۱ مول بر لیتر آهن کل اولیه و ۷٫۵ گرم کنسانتره کالکوپریت بوده است. در این آزمایش‌ها ابتدا سولفوریک اسید غلیظ به آب مقطر اضافه

لیچینگ و بیولیچینگ استفاده کرده‌اند. میسرا و همکارانش در سال ۲۰۰۵ لیچینگ کالکوپریت را در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، 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 کالکوپریت پس از لیچینگ از سولفور عنصری پوشیده شد. در حالیکه به هنگام استفاده از نانوذرات سیلیس، سطح کالکوپریت در پایان فرآیند لیچینگ تنها از این نانو ذرات و به مقدار خیلی جزئی 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 کالکوپریت در فرآیند لیچینگ در محیط سولفات‌ها 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 دوره‌های همزنی مختلف و همچنین اثر اکسید روی بر حذف لایه مقاوم سطح کالکوپریت 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 کالکوپریت در فرآیند لیچینگ اتمسفری محیط سولفات‌ها 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 کالکوپریت 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 کالکوپریت، سطح این کانی پس از هر آزمایش با تکنیک آنالیز تصویری SEM-EDS پروب شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

نمونه‌های کالکوپریت مورد استفاده در آزمایش‌های لیچینگ از معدن مس مزرعه واقع در استان آذربایجان شرقی 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 (۹۷ درصد) شرکت سیگما

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 Spectrophotometer آنالیز شدند.

۲-۲-۳- مطالعات SEM-EDS

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

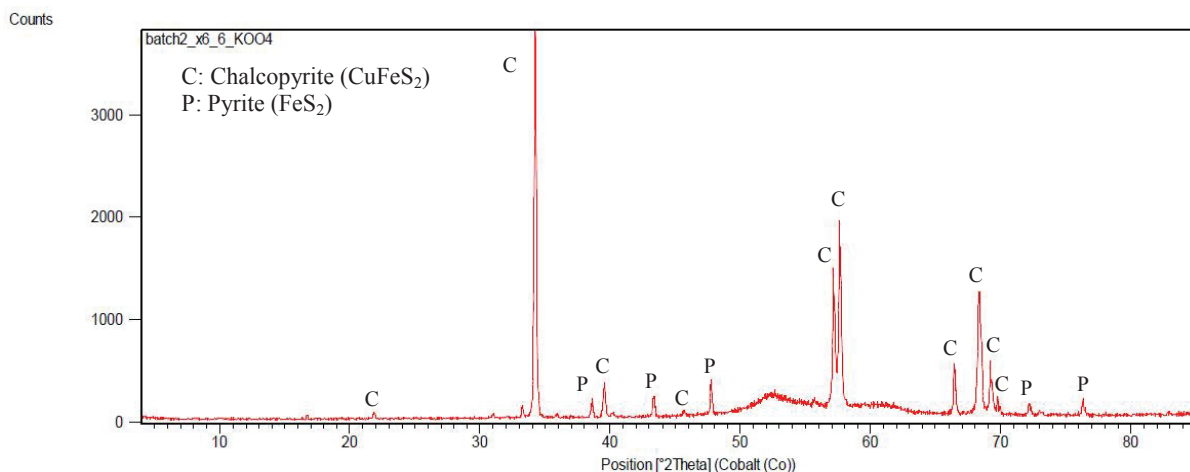
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات شناسایی نمونه

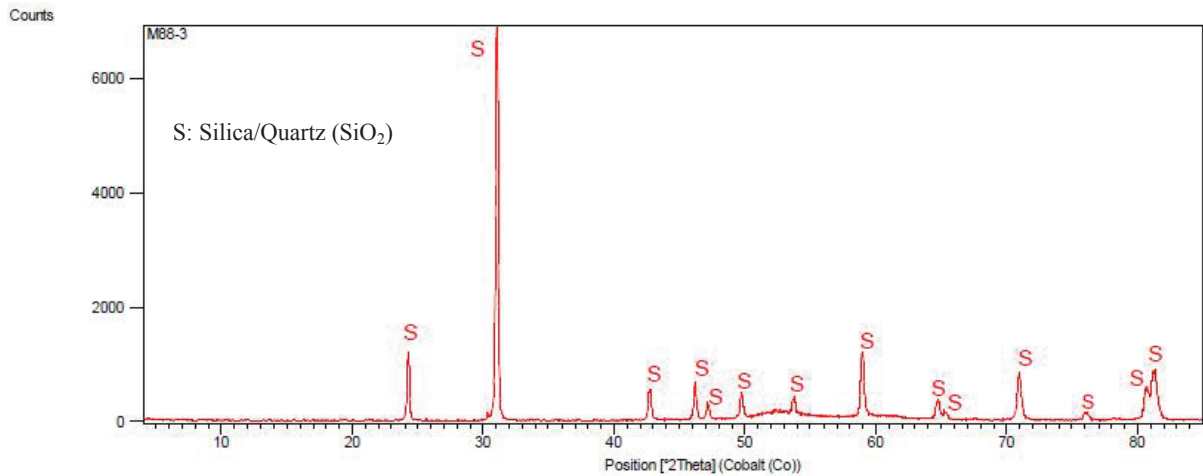
نمودارهای XRD نمونه‌های کالکوپیریت و سیلیس به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ و آنالیز XRF نمونه کالکوپیریت در جدول ۱ آمده است. مطابق نتایج نیمه کمی XRD، کنسانتره کالکوپیریت حاوی ۹۵٫۶ درصد کالکوپیریت و ۴٫۴ درصد پیریت بوده است. نمودار XRD سیلیس حاکی از خلوص بالای این نمونه است. نمونه اولیه کالکوپیریت دارای ۱٫۷ درصد مس و ۳۵ درصد Fe_2O_3 بوده است.

شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، سولفات‌های آهن ۲ و ۳ به محلول اضافه و محلول به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت پایین (۳۰۰ دور در دقیقه) هم زده شد. در ادامه، کنسانتره کالکوپیریت 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 یون‌های Fe^{3+}/Fe^{2+} برای تنظیم پتانسیل محلول و از هیدروژن پراکسید برای نگهداشتن پتانسیل در مقدار مطلوب استفاده و پتانسیل محلول لیچینگ هر ۵ دقیقه اندازه‌گیری و کنترل شد. به جز یون‌های فریک و فرو که بیشترین نقش در تعیین مقدار پتانسیل را داشتند، سایر یون‌ها به مقدار جزئی در محلول حاضر بودند یا اصلاً 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.

اندازه‌گیری 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) انجام شد. 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. نمونه‌گیری از طریق یک سرنگ با حجم ۵ سی‌سی



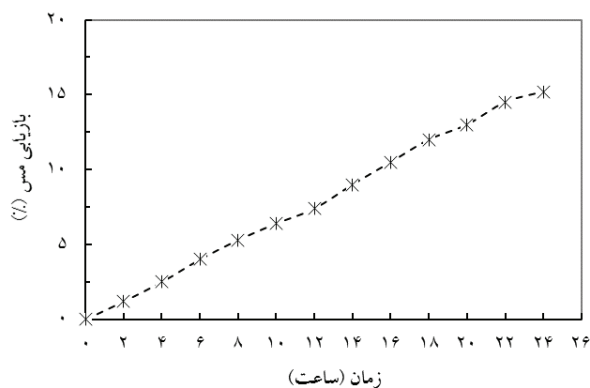
شکل ۱: آنالیز XRD کنسانتره کالکوپیریت



شکل ۲: آنالیز XRD نمونه سیلیس

جدول ۱: آنالیز XRF کنسانتره کالکوپیریت

کل (درصد)	درصد عناصر دیگر	Cu (درصد)	Fe (درصد)	S (درصد)	SiO ₂ (درصد)	Al ₂ O ₃ (درصد)	CaO (درصد)	MgO (درصد)	ترکیب/ عنصر
۱۰۰	۰٫۵	۳۲٫۴	۳۰٫۲	۳۴٫۴	۱٫۵	۰٫۴	۰٫۱	۰٫۲	کنسانتره کالکوپیریت



شکل ۳: بازیابی بر حسب زمان لیچینگ معمولی کالکوپیریت (بدون افزودنی‌ها و عدم کنترل پتانسیل، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه)

غیرفعال کننده و مسیر انحلال هنوز مورد بحث است [۲۸،۲۷].

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

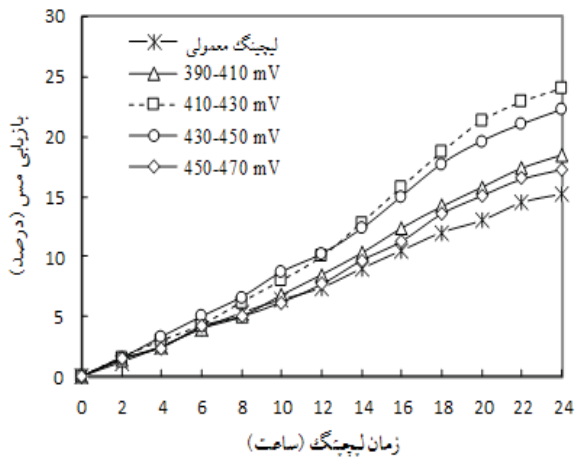
با توجه به سوابق تحقیقاتی، در این مقاله نقش پتانسیل

۳-۲- لیچینگ معمولی کالکوپیریت (بدون افزودنی‌ها و عدم کنترل پتانسیل)

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.

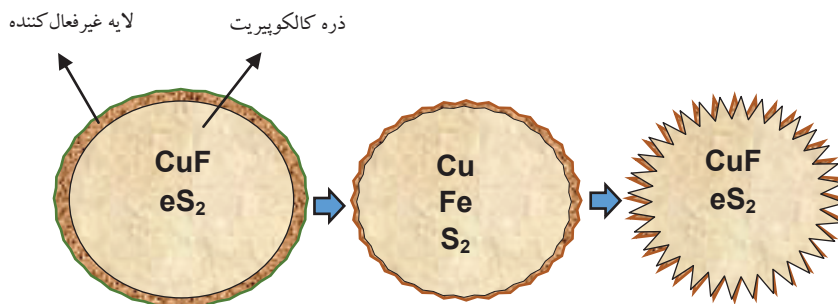
مطابق شکل ۳، لیچینگ معمولی کالکوپیریت دارای نرخ انحلال و بازیابی مس پایین است. به طوریکه پس از ۲۴ ساعت بازیابی تنها به ۱۵٫۲ درصد رسیده است. بازیابی پایین کالکوپیریت در این تحقیق تحت شرایط یاد شده با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان مطابقت دارد [۲۵،۲۴].

دلایل مختلفی برای این پدیده توسط محققان ارایه شده است. یکی از دلایل بازیابی پایین که افراد بیشتری بر آن تاکید کرده‌اند تشکیل لایه غیرفعال کننده 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

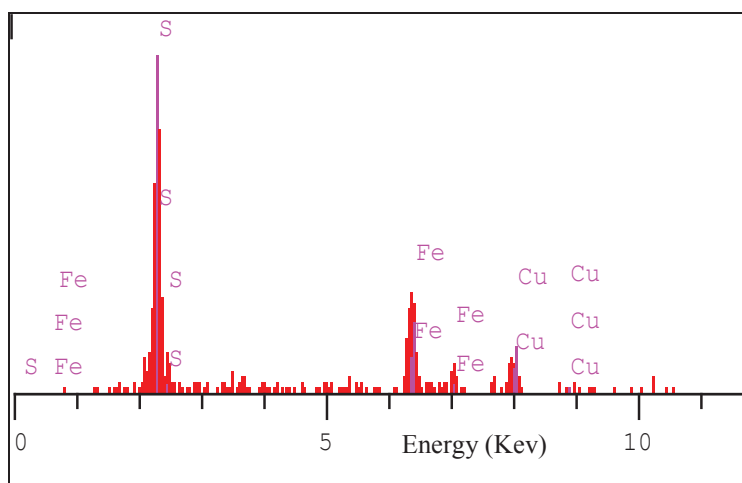


شکل ۴: بازیابی بر حسب زمان برای لیچینگ کالکوپیریت در محدوده‌های مختلف پتانسیل ORP (بدون افزودنی، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و دور همزن ۸۵۰ دور در دقیقه)

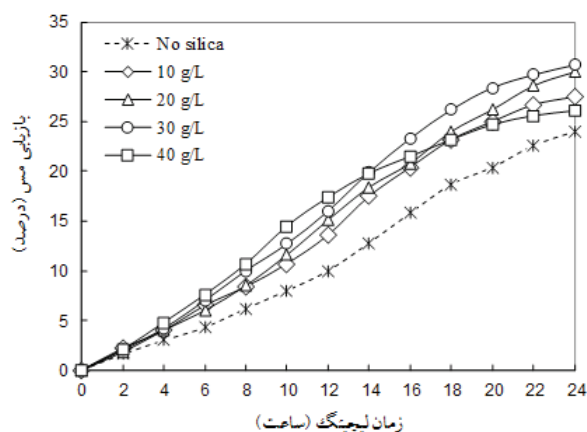
محلول بر لایه غیرفعال سطحی کالکوپیریت طی انجام آزمایش‌هایی بررسی شد. برای دستیابی محدوده بهینه پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) که کمترین غیرفعال شدن سطحی کالکوپیریت و بیشترین بازیابی مس را به همراه داشته باشد، آزمایش‌های بهینه‌سازی و کنترل پتانسیل در چهار محدوده ۳۹۰ تا ۴۱۰، ۴۱۰ تا ۴۳۰، ۴۳۰ تا ۴۵۰ و ۴۵۰ تا ۴۷۰ میلی‌ولت با نسبت یون فریک به فرو به ترتیب ۰٫۱، ۰٫۱، ۰٫۲۵ و ۰٫۴ انجام شد. در این آزمایش‌ها پتانسیل اولیه محلول با استفاده از نسبت غلظت یون فریک به فرو (Fe^{3+}/Fe^{2+}) تعیین شد. اثر پتانسیل پالپ در چهار محدوده متفاوت بر روی بازیابی مس از کالکوپیریت در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، با بالا رفتن محدوده پتانسیل از ۳۹۰-۴۱۰ تا ۴۵۰-۴۷۰ میلی‌ولت، بازیابی مس به یک مقدار ماکزیمم



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)



شکل ۶: آنالیز EDS از سطح کالکوپیریت در لیچینگ معمولی (عدم اعمال پتانسیل و بدون افزودنی سیلیس)



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 می‌شود.

دوگ 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].

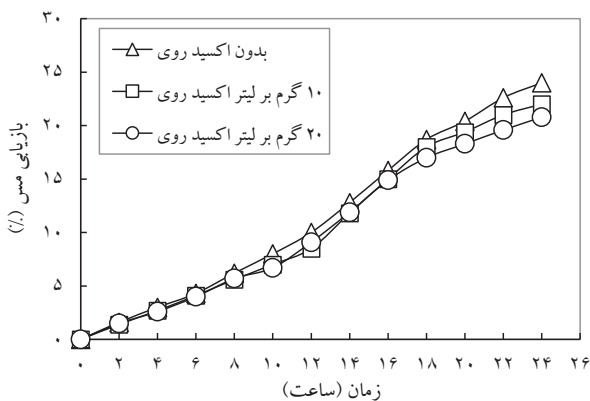
۳-۵- اثر افزودنی سیلیس بر لیچینگ کالکوپیریت در سرعت‌های مختلف همزنی پالپ

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 سانتی‌گراد 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

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 تشکیل عوامل غیرفعال کننده سطح کالکوپیریت است (شکل ۵). آنالیز تصویری سطح کالکوپیریت با دستگاه SEM مطابق شکل ۱۲-ب نیز نشان می‌دهد که در این بازه از پتانسیل سطح کالکوپیریت تمیزتر شده است (نسبت به شکل ۱۲-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 می‌رسد 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 می‌شوند، که آنالیز SEM سطحی کالکوپیریت نیز مطابق شکل ۶ موید این مطلب است. در محدوده پتانسیل ۴۱۰-۳۹۰ میلی‌ولت، غلظت یون‌های فریک کاهش یافته است. در این محدوده از پتانسیل، مقدار کافی یون فریک به عنوان عامل اکسیدکننده برای لیچینگ موثر کالکوپیریت وجود ندارد و به همین دلیل مقدار بازیابی مس نسبت به محدوده ۴۳۰-۴۱۰ میلی‌ولت کمتر بوده است. مقدار بازیابی ۲۴ ساعته مس در محدوده پتانسیل‌های ۴۱۰-۳۹۰، ۴۳۰-۴۵۰، ۴۳۰-۴۷۰ و ۴۵۰-۴۷۰ میلی‌ولت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر ۱۸٫۵، ۲۴، ۲۲٫۲ و ۱۷٫۳ درصد بوده است.

۳-۴- اثر افزودنی سیلیس بر بازیابی کالکوپیریت

سیلیس کانی با سختی بالا و خاصیت ساینده بسیار بالا است. با توجه به غیرفعال شدن سطحی کالکوپیریت در طی فرآیند لیچینگ، از خاصیت ساینده سیلیس برای سایش سطحی کانی کالکوپیریت استفاده شد. شکل ۷، اثر افزودن سیلیس بر بازیابی مس از کالکوپیریت در محدوده پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ 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 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)

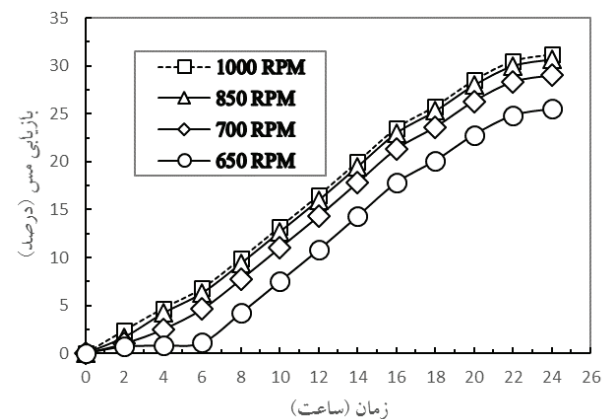
ایجاد حالت سیمانی و جلوگیری از تماس سطح با محلول لیچینگ بوده است. اکسید روی باعث آزاد شدن یون‌هایی که تعیین‌کننده و تغییردهنده پتانسیل اند نمی‌شود، بنابراین اثری روی پتانسیل ندارد. به نظر می‌رسد مقدار جزئی اکسیژن آزاد می‌کند که چندان قابل توجه نیست.

۷-۳- اثر دما بر لیچینگ کالکوپیریت

برای بررسی اثر دما بر انحلال کالکوپیریت، دماهای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۰، اثر دما بر بازیابی مس از کالکوپیریت در شرایط پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلی‌ولت، غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر و دور همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه را نشان می‌دهد. 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 است. مقدار بازیابی مس در مدت زمان لیچینگ ۲۴ ساعت برای دماهای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، ۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۳۰/۷، ۳۹/۹۱ و ۵۱/۹۰ درصد به دست آمده است.

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

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 جزئی بر بازیابی لیچینگ کالکوپیریت داشته است، بنابراین، دور همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه مقدار بهینه خواهد بود.

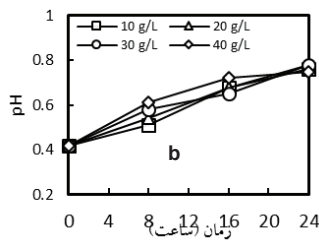


شکل ۸: بازیابی کالکوپیریت بر حسب زمان در سرعت‌های مختلف همزنی پالپ با غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر، پتانسیل محلول ۴۱۰-۴۳۰ میلی‌ولت و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد

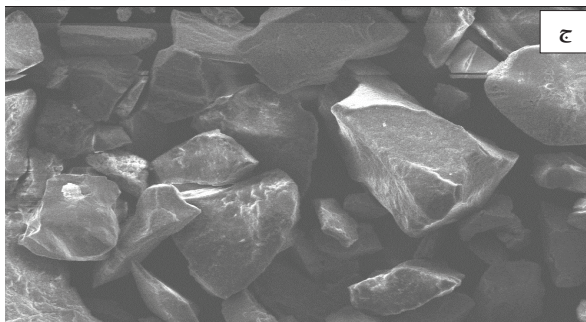
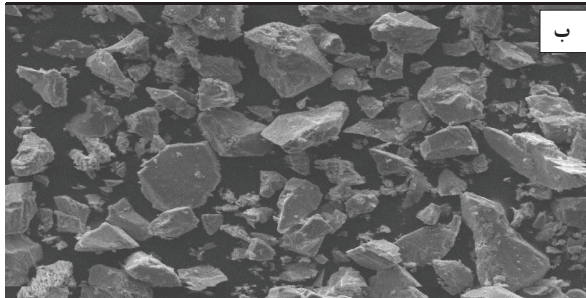
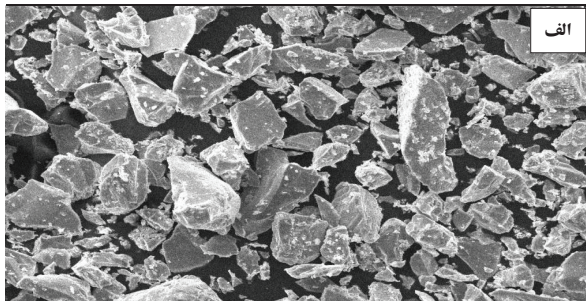
۳-۶- اثر افزودنی اکسید روی بر بازیابی کالکوپیریت

اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی در فرآیندهای مختلف گوگردزایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۰]. یکی از عوامل اصلی غیرفعال‌کننده 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

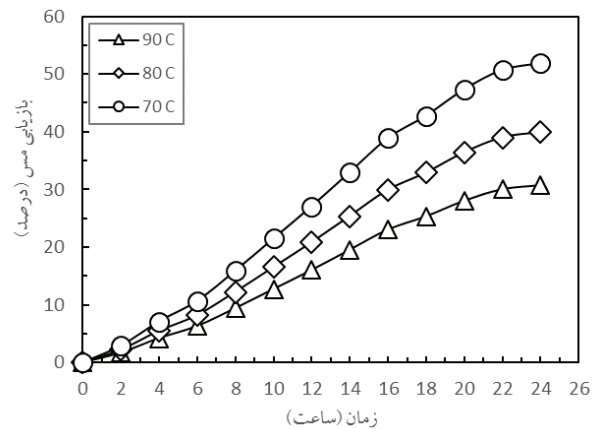


شکل ۱۱: تغییرات پتانسیل محلول (شکل a) و pH (شکل b) در مدت زمان آزمایش‌های لیچینگ و در حضور مقادیر مختلف سیلیس



شکل ۱۲: سطح ذرات کالکوپریت حاصل از لیچینگ سولفات‌ها (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

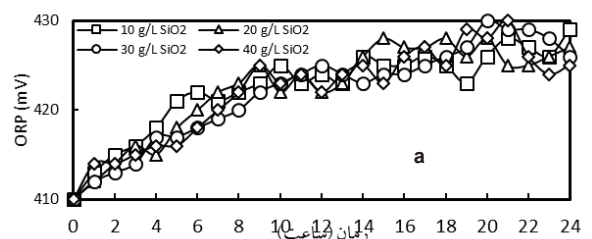
برای شکستن پیوندهای شبکه کریستالی کالکوپریت را نشان می‌دهد [۳۲]. همچنین بر اساس نتایج گزارش شده توسط برخی محققان، پتانسیل آزاد کالکوپریت با افزایش دما کاهش یافته و بنابراین کالکوپریت فعال‌تر شده و در نتیجه، انحلال آن افزایش می‌یابد [۳۳].



شکل ۱۰: اثر دما بر لیچینگ کالکوپریت تحت شرایط محدوده پتانسیل ۴۳۰-۴۱۰ میلی‌ولت، غلظت سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر و سرعت همزنی ۸۵۰ دور در دقیقه

۳-۸- 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 (b) نشان داده شده است. مطابق شکل ۱۱ (a)، در تمامی آزمایش‌ها، مقدار پتانسیل یک روند صعودی دارد که عموماً 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 pH پالپ نیز این تغییرات مطابق شکل ۱۱ (b) قابل مشاهده است. در مدت ۲۴ ساعت فرآیند لیچینگ، pH پالپ از ۰٫۴ تا ۰٫۸ متغیر بوده است. یک روند افزایشی مقدار pH پالپ در کلیه آزمایش‌های حاوی سیلیس با افزایش زمان لیچینگ وجود دارد.



۴- نتیجه گیری

بواسطه حمایت مالی از این تحقیق تشکر و قدردانی می شود.

۶- مراجع

- لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات‌ها 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 کالکوپیریت در شرایط بدون کنترل پتانسیل و بدون افزودنی دارای بازیابی پایین 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 عمدتاً از نوع گوگرد عنصری/سولفید کم‌فلز و آهن بوده است. آزمایش‌های لیچینگ با اعمال پتانسیل در بازه‌های مختلف پتانسیل محلول نشان داد که در محدوده پتانسیل ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلی‌ولت، بیشترین بازیابی مس معادل ۲۴٫۲ درصد حاصل شد که به دلیل کاهش تشکیل عوامل غیرفعال‌کننده در سطح کالکوپیریت در این محدوده پتانسیل بوده است. افزودنی سیلیس به واسطه مکانیزم برخورد و سایش سطح کالکوپیریت و حذف کامل‌تر لایه غیرفعال منجر به افزایش بازیابی کالکوپیریت 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 دقیقه، بازیابی کالکوپیریت بواسطه افزایش تعداد برخورد و شدت سایش سیلیس با سطح این کانی افزایش یافت. افزایش دمای لیچینگ نیز از ۷۰ درجه سانتی‌گراد به ۹۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش قابل توجه بازیابی لیچینگ شد. بازیابی لیچینگ سولفات‌ها کالکوپیریت تحت شرایط بهینه پارامترها شامل پتانسیل محلول ۴۱۰ تا ۴۳۰ میلی‌ولت، مقدار سیلیس ۲۰ گرم بر لیتر، سرعت همزنی ۸۵۰ دور بر دقیقه و دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به حدود ۵۲ درصد (۵۱٫۹۰ درصد) رسید.
- ۵- سپاس‌گزاری
- بدین وسیله از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران
- [1] 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] Eghbalian, 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.

- 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؛ "سنتر 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 Ballester, 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.
- [۱۲] لطفعلیان، م؛ رنجبر، م؛ فضائی پور، م. ح؛ شفیعی، م؛ منافی، ز؛ ۱۳۹۴؛ "افزایش بازیابی مس در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپریتی با کنترل الکتروشیمیایی پالپ در حالت پیوسته". نشریه علوم و مهندسی جداسازی، دوره هفتم، شماره ۱، ص ۴۳-۳۵.
- [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

¹ Oxidation Reduction Potential (ORP)