

## مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره تپه

یادداشت فنی

والح آقازاده<sup>۱\*</sup>، علی نبی زاده<sup>۲</sup>

۱- استادیار دانشگاه صنعتی سهند تبریز v.aghazadeh@sut.ac.ir

۲- دانشجوی دکترا دانشگاه صنعتی سهند تبریز a\_nabizadeh@sut.ac.ir

(دریافت ۵ بهمن ۱۳۹۲، پذیرش ۱۷ شهریور ۱۳۹۴)

### چکیده

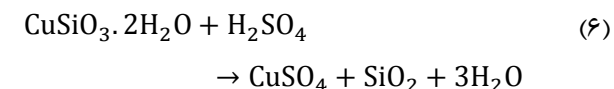
معدن مس اکسیدی قره تپه با عیار مس ۱/۲۱ درصد با باطله کربناته در شهرستان ماکو و در استان آذربایجان غربی واقع شده است. برای لیچینگ مس از این معدن از عوامل لیچینگ اسیدی و قلیایی استفاده شد. در ابتدا چندین آزمایش لیچینگ با اسید سولفوریک در pHهای ثابت ۰/۸، ۱/۳ و ۱/۵ و به مدت ۲ ساعت انجام شد که در نتیجه آن بازیابی بالای ۹۵ درصد مس به دست آمد، علی رغم بازیابی بالای مس، مشکل مصرف بسیار زیاد اسید و فیلتراسیون محلول و جامد باقی مانده مشهود بود. برای غلبه بر این مشکلات، آزمایش‌هایی در رآکتور لیچینگ با عوامل انحلال آمونیاک و کربنات آمونیوم روی این کانسنگ انجام شد. نتایج این مرحله بیانگر آن بود که غلظت آمونیاک، کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع و ابعاد ماده معدنی مهم‌ترین عوامل مؤثر در لیچینگ آمونیاکی کانسنگ مذکور هستند. در شرایط مناسب ۳ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱:۱۰، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰ دقیقه زمان لیچینگ، بازیابی بیش از ۹۴ درصد به دست آمد. محلول و جامد باقی مانده در لیچینگ آمونیاکی به راحتی فیلتر شد. مدل سینتیکی مناسب برای لیچینگ این کانسنگ در محیط آمونیاکی ارائه شد و مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش طبق مطالعات سینتیکی ۱۶ کیلوژول بر مول محاسبه شد. مقایسه لیچینگ اسیدی و آمونیاکی برای کانسنگ اکسیدی مس قره تپه با باطله کربناته نشان داد که لیچینگ آمونیاکی مناسب‌ترین روش برای انحلال مس از این کانسنگ است.

### کلمات کلیدی

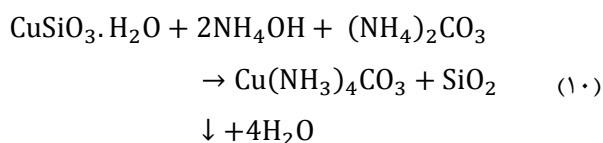
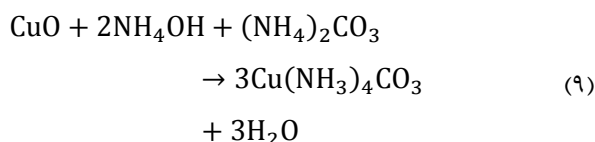
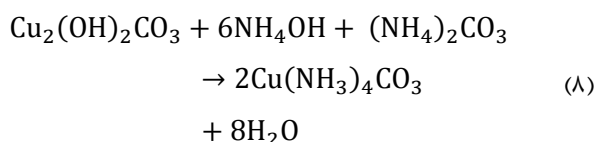
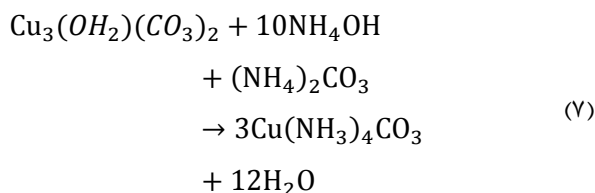
کانسنگ اکسیدی مس، باطله کربناته، لیچینگ، آمونیاک، اسید سولفوریک، سینتیک

\* نویسنده مسئول مکاتبات

۱- مقدمه



آزوریت، مالاکیت، تنوریت و کریزوکولا که بارزترین کانسنگ‌های اکسیدی مس در طبیعت می‌باشند طبق واکنش‌های ۷ تا ۱۰ با آمونیاک واکنش می‌دهند.



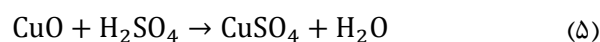
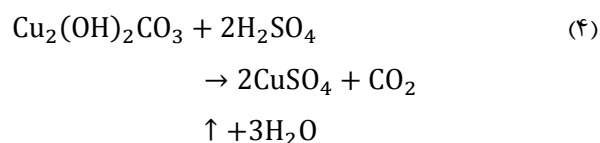
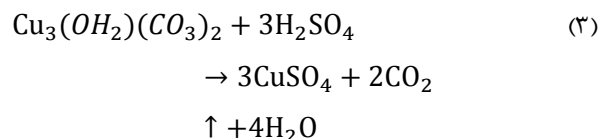
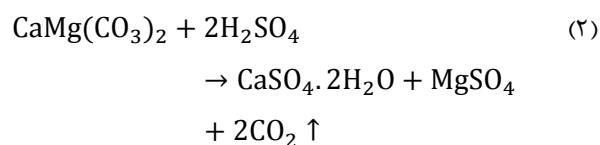
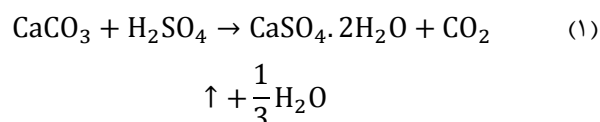
امروزه در صنعت لیچینگ، آمونیاک به دلیل عملکرد انتخابی طی فرآیند لیچینگ و تشکیل کمپلکس‌های پایدار، به طور گسترده در لیچینگ عناصری نظیر مس، روی، نیکل و کبالت استفاده می‌شود. دلیل عملکرد انتخابی آمونیاک تولید کمپلکس آمونیاکی (به خاطر گونه‌ی فعال نیتروژن) است. این کمپلکس در مرحله لیچینگ برخی از عناصر همچون مس را به طور انتخابی در ساختار کمپلکس خود احاطه می‌کند که موجب انحلال آن می‌شود [۲-۹].

لیچینگ آمونیاکی برای اولین بار در کارخانه Kennecott در آلاسکا استفاده شد. چون کانسنگ مس، حاوی مقدار زیادی باطله کربناتی در سنگ‌آهک دولومیتی بود که قابلیت انحلال زیادی در محیط‌های اسیدی را داشت و میزان مصرف اسید را به شدت بالا می‌برد [۱].

Bingol و همکارانش به مطالعه سینتیک انحلال مالاکیت در محیط آمونیاک و کربنات آمونیوم پرداخته‌اند. نمونه جامد مورد آزمایش کانسنگ مالاکیت با ۲۸/۴ درصد مس و با باطله

کانی‌های اکسیدی مس مانند آزوریت<sup>۱</sup>، مالاکیت<sup>۲</sup>، تنوریت<sup>۳</sup> و کریزوکولا<sup>۴</sup> در محیط‌های اسیدی و بازی، در دما و فشار محیط می‌توانند به صورت مطلوبی حل شوند. معمول‌ترین اسید برای انحلال کانسنگ‌های اکسیدی مس اسید سولفوریک است که بسته به طبیعت کانسنگ میزان مصرف اسید می‌تواند از ۰/۴ تا ۰/۷ تن به ازای هر تن مس تولیدی متغیر باشد. همچنین هیدروکسید سدیم، آمونیاک و آهک مرسوم‌ترین حلال‌های لیچینگ قلیایی هستند که در صنعت لیچینگ استفاده می‌شوند [۱].

مشکل اساسی در لیچینگ اسیدی کانسنگ‌های اکسیدی به‌ویژه با باطله کربناته، علاوه بر مصرف زیاد اسید، فیلتراسیون محلول زله‌ای به دست آمده است. همچنین به دلیل آزاد شدن گاز دی‌اکسید کربن طی فرآیند لیچینگ مخزنی مطابق واکنش‌های ۱ تا ۴ موجب تولید مقدار زیادی کف در مخزن لیچینگ می‌شود؛ بنابراین از فضای عملیاتی مفید مخزن کاسته می‌شود. همچنین در شرایط لیچینگ این کانی‌ها با اسید سولفوریک مطابق واکنش‌های ۱ و ۲، مقادیر زیادی ژپس (سولفات کلسیم آبدار،  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) نیز تشکیل می‌شود. واکنش‌های ۳ تا ۶ نیز به ترتیب نحوه واکنش آزوریت، مالاکیت، تنوریت و کریزوکولا را با اسید سولفوریک نشان می‌دهند. لیچینگ آمونیاکی با رفع این مشکلات، بهترین گزینه برای انحلال کانسنگ‌های اکسیدی مس با باطله کربناته است.



( $150 \mu\text{m} + 250 \mu\text{m} - 75 \mu\text{m} - 150 \mu\text{m}$ ) برای انجام آزمایش خرد و دانه بندی شد.

آنالیز کانی شناسی و شیمیایی نمونه به ترتیب از طریق روش XRD به همراه آنالیز مقاطع میکروسکوپی و روش XRF تعیین شد که نتایج به ترتیب در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱: نتایج آنالیز کانی شناسی نمونه به روش XRD و

مقاطع میکروسکوپی

نام کانی	فرمول شیمیایی
مالاکیت	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
آزوریت	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
کوپریت	$\text{Cu}_2\text{O}$
تنوریت	$\text{CuO}$
دولومیت	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
کلسیت	$\text{CaCO}_3$
کوارتز	$\text{SiO}_2$

جدول ۲: نتایج آنالیز نمونه به روش XRF

عناصر و اکسیدهای آن ها	مقدار (%)	عناصر و اکسیدهای آن ها	مقدار (%)
Cu	۱/۲۱	CaO	۶۴/۶۸
Fe	۱/۶۹	$\text{SiO}_2$	۲/۵۵
$\text{Al}_2\text{O}_3$	۰/۹۸	MgO	۲۵/۲۴
$\text{K}_2\text{O}$	۰/۱۷	C	۳/۳۸

مطالعات مقاطع میکروسکوپی نمونه، دلالت بر این دارد که کانی های عمده مس، مالاکیت و آزوریت می باشند. مقدار مس نمونه از طریق آنالیز به روش XRF، ۱/۲۱ درصد تعیین شد. لازم به ذکر است مقدار مس نمونه مربوطه بروش جذب اتمی در آزمایشگاه تجزیه مجتمع مس سونگون و سازمان زمین شناسی تبریز به ترتیب ۱/۱۸ و ۱/۲۵ درصد تعیین شدند. چون میزان مس بروش XRF تفاوت کمی با مقادیر بالا دارد بنابراین در این تحقیق برای محاسبه بازیابی از عیار مس ۱/۲۱ درصد که به روش XRF تعیین شده بود استفاده شد. باطله در این نمونه به صورت عمده، دولومیت ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )، کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ ) و به مقدار کم کوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) شناسایی شد.

## ۲-۲- روش آزمایش

آزمایش های لیچینگ در یک مخزن (راکتور) شیشه ای مجهز به سیستم همزنی مکانیکی انجام گرفت. سیستم گرمادهی و کنترل دما با دقت بسیار خوبی از طریق حمام آب گرم تأمین شد. در ورودی مخزن محلهایی برای اضافه کردن

سیلیسی بوده است. ضرورت استفاده از آمونیاک و کربنات آمونیوم تنها به دلیل وجود کربنات موجود در ساختار مالاکیت بوده و هیچ گونه کربناتی در باطله آن مشاهده نمی شود [۱].

Ekmekyapar و همکارانش به مطالعه سینتیک انحلال کانسنگ های اکسیدی مس در حضور کلرید آمونیوم پرداخته اند. نمونه جامد حاوی ۱۰/۵۵ درصد  $\text{CuO}$  و ۵۰/۴۱ درصد  $\text{SiO}_2$  به عنوان باطله بوده است. مقدار مصرف بهینه کلرید آمونیوم ۴ مول بر لیتر گزارش شده است. با توجه به آنالیز شیمیایی نمونه مورد استفاده، علاوه بر اینکه مشکل لیچینگ اسیدی و تشکیل حالت ژله ای برای آن انتظار نمی رود مقدار زیاد کلر آزاد شده از کلرید آمونیوم می تواند بسیار خورنده باشد [۹].

LIU Wei و همکارانش سینتیک انحلال کانسنگ های مس کم عیار را در محلول آمونیاک و کلرید آمونیوم مورد مطالعه قرار داده اند. نمونه حاوی ۱/۴۴  $\text{CuO}$  و ۲۶/۱۰ درصد  $\text{SiO}_2$  بوده و بنابراین می توان عمده باطله را از نوع سیلیسی در نظر گرفت. شرایط مناسب لیچینگ ۰/۵ مول آمونیاک، ۲ مول کلرید آمونیوم و نسبت جامد به مایع ۱۰ به ۲۵۰ گرم بر میلی لیتر گزارش شده است. در این شرایط حدود ۷۰ درصد مس قابل بازیابی است. علاوه بر خورنده بودن محیط حاوی کلر، مقدار درصد جامد بسیار پایین و بازیابی پایین مس مانع از استفاده صنعتی آن می شود [۵].

با توجه به ماهیت کانسنگ اکسیدی مس قره تپه مورد مطالعه در این تحقیق که حاوی مقدار زیادی باطله کربناته بود سعی شد تا روش مناسب لیچینگ مس از آن ارائه شود. برای امکان سنجی لیچینگ اسیدی، آزمایش هایی با محلول اسید سولفوریک انجام گرفت که در تمامی این آزمایش ها علی رغم بازیابی بالای ۹۵ درصد مس، مشکل فیلتراسیون محلول خروجی بارز بود. علاوه بر این با توجه به مصرف بیش از حد اسید به دلیل وجود باطله کربناته، انجام چنین فرایندی از لحاظ اقتصادی قابل توجیه نبود. در ادامه روش لیچینگ آمونیاکی، مناسب ترین روش برای انحلال مس از این کانسنگ تشخیص داده شد و پارامترهای مؤثر بر روی انحلال کانسنگ اکسیدی مس قره تپه در محلول آمونیاک و کربنات آمونیوم مورد ارزیابی قرار گرفت و مدل سینتیکی لیچینگ نیز برای آن ارائه شد.

## ۲- مواد و روش آزمایش

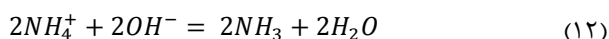
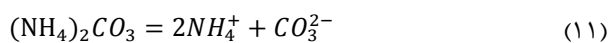
### ۲-۱- مواد

نمونه معرف تهیه شده از کانسنگ معدن قره تپه واقع در شهرستان ماکو از توابع استان آذربایجان غربی، ابتدا توسط سنگ شکن های فکی و غلتکی تا ابعاد زیر دو میلی متر خرد شد و در ادامه توسط آسیای گلوله ای به ابعاد مورد نظر

برای تشکیل گونه‌های پایدار مس الزامی است. همچنین ثابت شده است که در این شرایط بازیابی مس در صورت عدم وجود کربنات آمونیوم بسیار پایین است [۸، ۱۰]. مقادیر زیاد کربنات آمونیوم با پایین آوردن pH محلول، سبب رسوب مس به صورت گونه‌های هیدروکسیدی و اکسیدی می‌شود.

نتایج تحقیقات انجام گرفته در محیط‌های آمونیاکی این نکته را به اثبات رسانده که گونه‌های پایدار کمپلکس مس و آمونیاک در بازه pH ۸ تا ۱۰/۵ است [۱۱]. بنابراین برای دستیابی به این محدوده مطلوب از pH، استفاده از این نمک آمونیاک اجتناب ناپذیر است. در نتیجه غلظت‌های متغیری از آمونیاک و کربنات آمونیوم در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱/۱۰ و ذرات با ابعاد ۱۵۰-۷۵ μm بررسی شد.

مطابق جدول ۳ مشخص شد با افزایش غلظت آمونیاک بازیابی رو به افزایش بوده و برای مقدار ثابتی از آمونیاک کاهش مقدار غلظت کربنات آمونیوم بازیابی افزایش می‌یابد. علاوه بر این مطابق واکنش‌های ۱۱ و ۱۲ وجود کربنات آمونیوم منجر به افزایش غلظت آمونیاک می‌شود. طبق واکنش‌های ۷ تا ۱۰، آمونیاک موجود در محلول به محض حل شدن مس، آن را به صورت کمپلکس در ساختار خود احاطه می‌کند و مطابق با اصل لوشاتلیه موجب می‌شود که واکنش به سمت راست هدایت‌شده و از این طریق موجب افزایش بازیابی مس می‌شود.



جدول ۳: تأثیر غلظت‌های مختلف آمونیاک و کربنات آمونیوم بر روی بازیابی مس (نسبت جامد به مایع ۱/۱۰، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

غلظت عوامل لیچینگ (مولار)		بازیابی طی ۱ ساعت (%)
آمونیاک	کربنات آمونیوم	
۱/۵	۰/۱۵	۷۵/۴۰
	۰/۵	۷۱/۳۲
۲	۰/۱۵	۸۸/۱۵
	۰/۵	۸۵/۴۲
۳	۰/۳	۹۴/۱۷
	۰/۵	۸۵/۷۰
	۱	۸۱/۴۲
۵	۰/۳	۹۵/۲۴
	۰/۵	۹۰/۳۰
	۱	۸۸/۰۰

مطالعات نشان داد که در لیچینگ آمونیاکی حالت ژله‌ای حین لیچینگ تشکیل نمی‌شود. همچنین مشاهده شد که محتویات

محلول و نمونه خوراک مورد نظر و همچنین محل نمونه‌برداری مناسب تعبیه شده بود. هر آزمایش با مقدار ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های متغیری از آمونیاک و کربنات آمونیوم انجام گرفت. سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه مورد استفاده قرار می‌گرفت، زیرا با توجه به تحقیقات انجام شده قبلی در سرعت‌های همزنی بالاتر از ۴۵۰ دور بر دقیقه می‌توان تأثیر سرعت همزنی را نادیده گرفت [۱، ۵]. همچنین دانه‌بندی‌های مختلف، نسبت‌های متغیری از جامد به مایع و نیز دماهای مختلف به طور کامل بررسی شد. در هر آزمایش مقدار ۵ سی‌سی از محلول در زمان‌های مشخص از مخزن گرفته شد. بعد از سانتریفیوژ، محلول به مقدار لازم برای عیارسنجی مس به روش جذب اتمی به آزمایشگاه فرستاده شد. به منظور ثابت ماندن حجم محلول اولیه، بعد از هر مرحله نمونه‌برداری مقدار ۵ سی‌سی واکنش‌گر تازه به سرعت به مخزن اضافه شد.

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- نتایج آزمایش‌های لیچینگ اسیدی

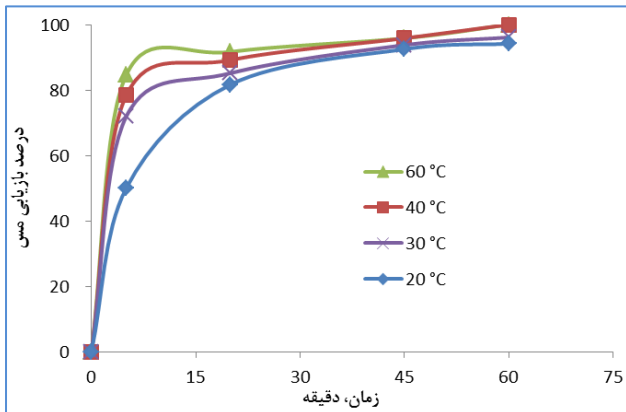
چندین آزمایش برای بررسی لیچینگ با اسید سولفوریک در pHهای ثابت ۰/۸، ۱/۳ و ۱/۵ بر روی ابعاد ۱۵۰-۷۵ میکرون به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. نتایج نشان داد که بازیابی مس تحت این شرایط بیش از ۹۵ درصد است و اسید سولفوریک به راحتی می‌تواند مس موجود در این کانسنگ را حل نماید. اما علی‌رغم بازیابی بالا، به علت مصرف بالای اسید در این آزمایش‌ها (۵۰۰ کیلوگرم اسید به ازای یک تن ماده معدنی) و همچنین تولید مقدار زیاد گاز دی‌اکسید کربن مطابق رابطه ۱ الی ۴، این روش برای استحصال مس از کانسنگ مذکور مناسب نیست. یکی دیگر از مشکلات اساسی در این فرایند، جامد و محلول باقی‌مانده حاصل از لیچینگ بود که به شدت خاصیت ژله‌ای به خود می‌گرفت و فیلتراسیون آن غیرممکن می‌شد. بنابراین در این شرایط قسمت عمده مس را نمی‌توان از محلول و جامد باقی‌مانده جدا کرد. به عبارتی بازیابی کل در سیستم لیچینگ با اسید برای کانسنگ مذکور بسیار پایین بود. همچنین آثار ناشی از تولید کف زیاد در دیواره‌های راکتور به وضوح قابل مشاهده بود. بنابراین روش آمونیاکی مناسب برای این ماده پیشنهاد شد و ادامه آزمایش‌ها با محلول آمونیاکی انجام گرفت.

#### ۳-۲- نتایج آزمایش‌های لیچینگ آمونیاکی

##### ۳-۲-۱- تأثیر غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم

مطالعات محققین نشان داده است که در لیچینگ آمونیاکی وجود مقدار کمی از کربنات آمونیوم برای تنظیم pH محلول

دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد تغییر چشمگیری در نرخ انحلال مس بعد از ۶۰ دقیقه مشاهده نشد. بعد از ۶۰ دقیقه زمان لیچینگ ۹۴/۱۷ درصد در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و بیش از ۹۹/۹ درصد در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بازیابی مس به دست آمد. همچنین مشاهده شد فقط در ۲۰ دقیقه اول شروع واکنش، بازیابی به شدت متأثر از دما بوده و بعد از ۲۰ دقیقه، دما تأثیر بارزی در انحلال مس از کانسنگ مس اکسیدی با باطله کربناته ندارد. بنابراین دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد مناسب‌ترین دمای انجام واکنش انتخاب شد.



شکل ۲: تأثیر دما بر روی بازیابی مس از کانسنگ مس اکسیدی (۳) مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱/۱۰، ابعاد ذرات ۱۵۰-۷۵ میکرون)

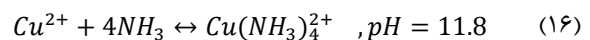
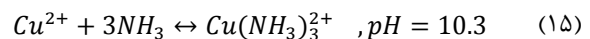
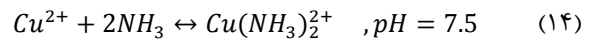
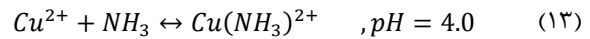
### ۳-۲-۳- تأثیر اندازه ذرات

برای بررسی تأثیر اندازه ذرات بر بازیابی مس از کانسنگ اکسیدی مس قره تپه، آزمایش‌هایی با سه بخش دانه‌بندی صورت گرفت. مطابق شکل ۳ مشاهده شد که با کاهش ابعاد ماده‌ی معدنی بازیابی بهبود می‌یابد. با کاهش اندازه ذرات درجه آزادی مطلوبی از ذرات با ارزش به دست می‌آید، همچنین افزایش سطح مخصوص ذرات طی فرایند خردایش موجب می‌شود که عامل لیچینگ با سطح بیشتری در تماس باشد. بنابراین کاهش اندازه ذرات از این طریق موجب افزایش بازیابی فلز مس مورد نظر در این آزمایش‌ها شده است. برای ذرات  $150\ \mu\text{m} - 250\ \mu\text{m}$  بازیابی ۸۴ درصد، برای ذرات  $75\ \mu\text{m} - 150\ \mu\text{m}$  بازیابی ۹۴ درصد و برای ذرات  $75\ \mu\text{m}$  بازیابی ۹۷/۵ درصد بعد از زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد. نتایج به خوبی نشان داد که برای ابعاد ریزتر بازیابی بهبود می‌یابد. اما با توجه به هزینه‌های زیاد نرم کنی در آسیاها، تولید ابعاد ریزتر مستلزم صرف هزینه و زمان زیادی است که مقرون به صرفه نیست. بنابراین دانه‌بندی  $75\ \mu\text{m} - 150\ \mu\text{m}$  مناسب‌ترین اندازه ذرات تعیین شد.

داخل رآکتور به محض خاموش کردن همزن مکانیکی به سرعت ته‌نشین شد.

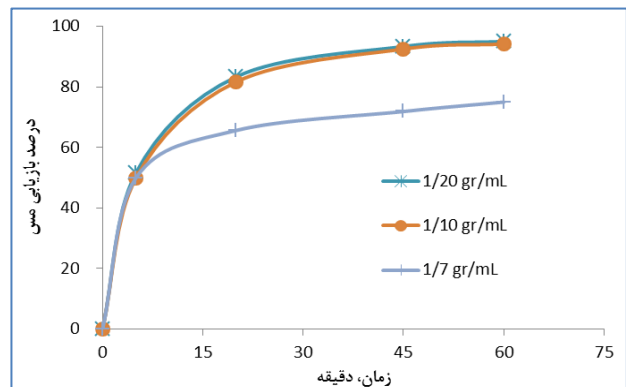
مطابق جدول ۳ مقدار مناسب برای غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم به ترتیب ۳ مول و ۰/۳ مول تعیین شد.

همچنین واکنش‌های کمپلکس ساز در داخل محلول آمونیاکی به صورت روابط ۱۳ تا ۱۶ با توجه به pH محلول اتفاق می‌افتد [۱۱]:



### ۳-۲-۳- تأثیر نسبت جامد به مایع

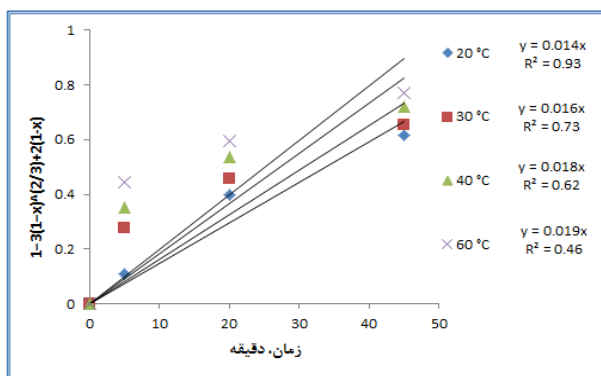
نسبت‌های جامد به مایع ۱/۲۰، ۱/۱۰ و ۱/۷ در این آزمایش‌ها بررسی و مشخص شد با افزایش این نسبت بازیابی کاهش یافته و بعد از مقدار ۱/۱۰ تغییر بارزی در بازیابی صورت نگرفت. با کاهش مقدار جامد در واحد حجم، مقدار آمونیاک کافی برای انجام لیچینگ فراهم می‌شود. مطابق شکل ۱ نسبت جامد به مایع ۱/۱۰ مقدار مناسب تعیین شد. سایر شرایط عبارت بودند از: ۳ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ذرات با ابعاد  $75\ \mu\text{m} - 150\ \mu\text{m}$ .



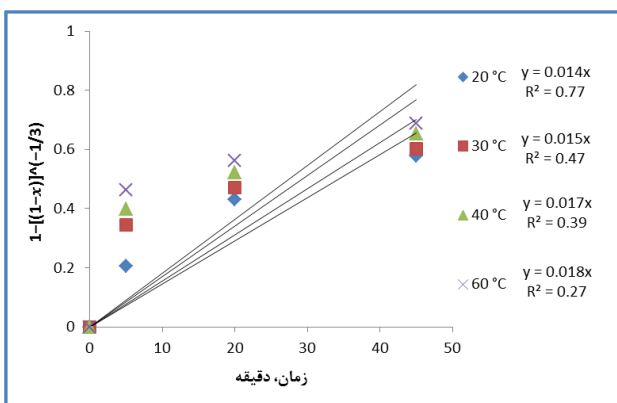
شکل ۱: تأثیر نسبت جامد به مایع در بازیابی مس از کانسنگ اکسیدی (۳) مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد، ابعاد ذرات ۱۵۰-۷۵ میکرون)

### ۳-۲-۳- تأثیر دما

برای بررسی تأثیر دما، آزمایش‌هایی در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مطابق شکل ۲ با افزایش



شکل ۴: نمودار  $1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)$  نسبت به زمان در دماهای مختلف

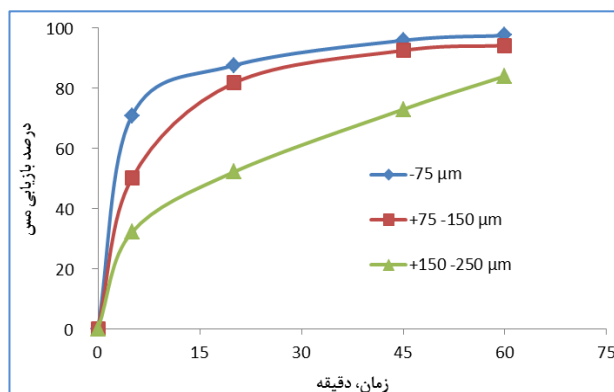


شکل ۵: نمودار  $1 - (1 - x)^{-1/3}$  نسبت به زمان در دماهای مختلف

بنابراین سعی شد از معادله جدید ارائه شده مطابق رابطه ۱۹ برای واکنش‌های سیال جامد ارائه شده استفاده شود. اساس این مدل نیز مطابق توضیحات داده شده در اوایل این بخش است. با این فرض که واکنش علاوه بر دیفیوژن از لایه تشکیل شده از محصولات واکنش، از طریق انتقال از فصل مشترک بین هسته واکنش نکرده و لایه تشکیل شده از محصولات واکنش نیز کنترل می‌شود [۱۳، ۱۴].

$$\frac{1}{3} \ln(1-x) - 1 + (1-x)^{-1/3} = kt \quad (19)$$

که در آن  $x$  کسری از واکنش که در زمان  $t$  انجام گرفته است و  $k$  ثابت نرخ واکنش است. نمودار مربوط به رابطه ۱۹ نسبت به زمان برای دماهای مورد بررسی در این تحقیق مطابق شکل ۶ رسم شد. با توجه به شکل ۶ و با در نظر گرفتن مقدار  $R^2$  برای نمودارهای مربوطه، واضح است که داده‌های حاصل از این آزمایش‌ها به خوبی با این مدل هم‌خوانی دارند. همچنین ثابت نرخ واکنش وابسته به دما نیز از رابطه‌ی آرنیوس (۲۰) قابل محاسبه است [۱۲، ۱۳].



شکل ۳: تأثیر ابعاد ذرات در بازیابی مس از کانسنگ اکسیدی (۳) مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱/۱۰، دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد)

### ۳-۳- مدل سینتیکی انحلال در محیط آمونیاکی

در واکنش‌های سیال-جامد از مدل هسته واکنش نکرده برای ارزیابی سینتیکی استفاده می‌شود. در این مدل فرض بر این است که واکنش شیمیایی از سطح ذره شروع و به طرف مرکز آن ادامه می‌یابد و در هر لحظه یک بخش واکنش نکرده در داخل ذره وجود دارد که به مرور زمان کوچک‌تر می‌شود. با فرض مدل مذکور برای واکنش‌های سیال جامد کنترل واکنش می‌تواند از طریق انجام واکنش شیمیایی در سطح ذره و یا دیفیوژن عامل انحلال و یا محصول مورد نظر از لایه تشکیل شده بر سطح ذره باشد. معادلات ریاضی ۱۷ و ۱۸ به ترتیب برای کنترل واکنش از طریق دیفیوژن و انجام واکنش شیمیایی است [۱۲]. در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نمودارهای حاصل از روابط ۱۷ و ۱۸ که بر روی داده‌های حاصل از این مطالعه اعمال شده‌اند، نشان داده شده است. با توجه به مقدار ضریب همبستگی داده‌های آزمایشگاه ( $R^2$ ) در این نمودارها، ضریب همبستگی کنترل واکنش از طریق دیفیوژن نسبت به ضریب همبستگی کنترل واکنش از طریق انجام واکنش سطحی به عدد یک نزدیک‌تر است. بنابراین می‌توان گفت کنترل واکنش بیشتر از طریق دیفیوژن است. با کمی دقت در ضریب همبستگی داده‌ها در شکل ۴ باز متوجه می‌شویم که ضریب همبستگی داده‌ها در دماهای مختلف خیلی به عدد یک نزدیک نیست. بنابراین در استفاده از این مدل احتمال خطا وجود دارد.

$$[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)] = k_{at} \quad (17)$$

$$[1 - (1-x)^{1/3}] = k_r t \quad (18)$$

## ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق به مطالعه‌ی روش مناسب برای لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس قره تپه پرداخته شد. ابتدا آزمایش‌هایی با محلول اسید سولفوریک انجام گرفت که در تمامی این آزمایش‌ها مشکل فیلتراسیون محلول خروجی و نیز مقدار مصرف بالای اسید بارز بود. در ادامه روش لیچینگ آمونیاکی مناسب‌ترین روش برای انحلال مس از کانسنگ مذکور تشخیص داده شد. پارامترهای غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع، دما و ابعاد ذرات در لیچینگ آمونیاکی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط مناسب ۳ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱/۱۰، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۶۰ دقیقه زمان لیچینگ، بازیابی بیش از ۹۴ درصد به دست آمد. در لیچینگ آمونیاکی مشکل فیلتراسیون جامد و محلول خروجی مشاهده نشد. مطالعات سینتیکی نشان دادند که سینتیک انحلال کانسنگ اکسیدی مس با باطله کربناته مطابق رابطه  $\frac{1}{3} \ln(1-x) - 1 + (1-x)^{-1/3} = kt$  صورت می‌گیرد. انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها برابر ۱۶ کیلوژول بر مول محاسبه شد. نتایج این تحقیق به روشنی روش لیچینگ آمونیاکی را مناسب‌ترین روش برای استحصال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره تپه با باطله کربناته ارائه داد.

## ۵- تشکر و قدردانی

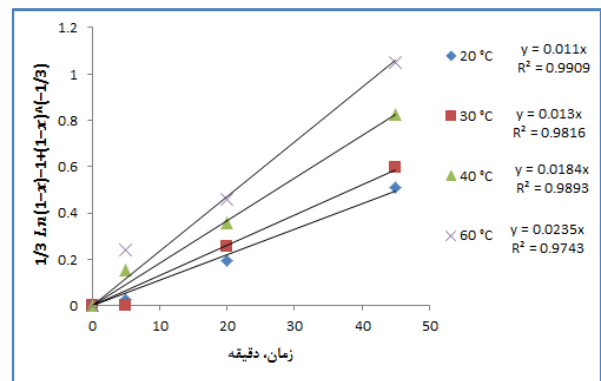
از شرکت صنایع پژوهان آذر به خاطر تأمین منابع مالی تشکر و قدردانی می‌شود.

## مراجع

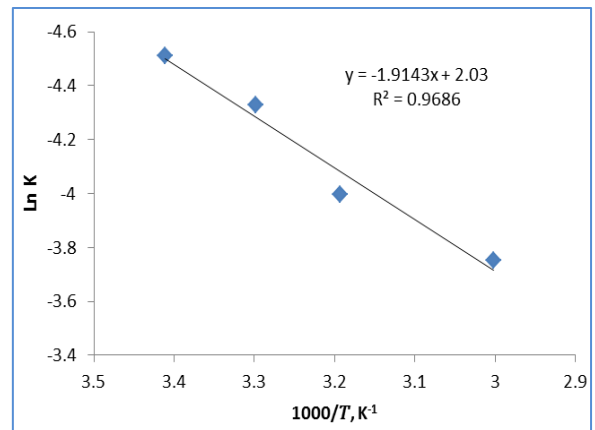
- [1] Bingol, D., Canbazoglu, M., Aydogan, S (2005) "Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching", Hydrometallurgy, 76, 55-62.
- [2] Meng, X. and N. Kenneth (1996) "The principles and applications of ammonia leaching of metals-a review", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 16, 23-61.
- [3] Han, K.N., Meng, X (1993) "The leaching behavior of nickel and cobalt from metals and ores-a review", The Paul E. Queneau International Symposium, Extractive metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Fundamental Aspects, 1, 709-733.
- [4] Vu, C., Han, K.N (1977) "Leaching behavior of cobalt in ammonia solutions", Transactions

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (20)$$

که در آن A ضریب آرنیوس،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی واکنش، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق است. شیب خط‌های حاصل از نمودار شکل ۶ بیان‌گر مقدار k برای هر سری آزمایش‌ها در دماهای مشخص است. با رسم نمودار  $\ln k$  نسبت به  $1000/T$  که در شکل ۷ نمایش داده شده است، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش برابر ۱۶ کیلوژول بر مول محاسبه گردید. با توجه به اینکه انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در محدوده دیفیوژن است بنابراین با اطمینان زیاد می‌توان گفت واکنش از طریق دیفیوژن و انتقال از فصل مشترک کنترل می‌شود. همچنین اثر دما که در شکل ۲ آورده شده است نشان می‌دهد که دما تأثیر قابل توجهی بر سرعت انجام واکنش ندارد. در نهایت از دلایل دیگری که می‌توان به درستی مدل ارائه شده اشاره کرد این است که انحلال در محیط آمونیاکی به‌طور کامل انتخابی است بنابراین در هر ذره مقدار قابل توجهی از مواد معدنی به صورت خاکستر باقی می‌ماند که می‌تواند به‌عنوان لایه دیفیوژن عمل کند.



شکل ۶: نمودار  $\frac{1}{3} \ln(1-x) - 1 + (1-x)^{-1/3}$  نسبت به زمان در دماهای مختلف



شکل ۷: نمودار منحنی آرنیوس به دست آمده از انحلال کانسنگ اکسیدی مس با باطله کربناته در محلول آمونیاکی

- of the Institution of Mining and Metallurgy, 86, 119–125.
- [5] Liu, W., M. Tang, et al. (2010) "*Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution*" Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, 910-917.
- [6] Park, K.H.; Mohapatra, D (2007) "*A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu-Ni-Co-Fe) matte*", Hydrometallurgy, 86, 3-4, 164-171.
- [7] Aydogan, S.; Aras, A.; Canbazoglu, M (2005) "*Oxidative ammonia leaching of sphalerite concentrate*", Selcuk Univ Eng Arc Fac, 20, 55.
- [8] Guo-dong, Z.; Qing, L (2010) "*Leaching of copper from tailings using ammonia/ammonium chloride solution and its dynamics*", International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE).
- [9] Ekmekyapar, A.; Oya, R (2003) "*Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution*", Chemical and biochemical engineering quarterly, 17, 4, 261-266.
- [10] Nizamettin Demirkıran (2009), "*Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions*", Hydrometallurgy, 95, 198–202.
- [11] Kazuya Koyama, Mikiya Tanaka, and Jaechun Lee; (2004), "*Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution*", Materials Transactions, 47, 1788 – 1792.
- [12] Levenspiel, O., (1999), "*Chemical Reaction Engineering, second edition*", John Wiley and Sons Inc., New York.
- [13] Wadsworth, M.E., Miller, J.D., (1979), "Rate processes of extractive metallurgy", In: Sohn, H.Y., Wadsworth, M.E. (Eds.), Hydrometallurgical processes (section 3). Plenum Press, New York, pp. 133– 153.
- [14] Dickinson, C.F., Heal, G.R., (1999). "*Solid-liquid diffusion controlled rate equations*". Thermochimica, Acta 340–341, 89– 103.

- 
- 1 .  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
  - 2 .  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
  - 3 .  $\text{CuO}$
  - 4 .  $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$