

## سینتیک انحلال شیمیایی کانه کم عیار سوپرژن مس معدن دره زار

حجت نادری<sup>۱</sup>، محمود عبدالهی<sup>۲\*</sup>، نوید مستوفی<sup>۳</sup>، سید محمد جواد کلینی<sup>۴</sup>، سید عباس شجاع الساداتی<sup>۵</sup>، زهرا منافی<sup>۶</sup>

۱- دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش معدن [minmabd@modares.ac.ir](mailto:minmabd@modares.ac.ir)

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

۴- دانشیار فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش معدن

۵- استاد گروه بیوتکنولوژی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

۶- کارشناس واحد تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، کرمان

### چکیده

در این تحقیق لیچینگ شیمیایی کانه سوپرژن کم عیار معدن دره زار بررسی شد. کانی های اصلی مس در نمونه، کالکوسیت، کوولیت و کالکوپیریت به همراه کانی های کوارتز، میکا، کانی های رسی، فلدسپار و پیریت است. تأثیر پارامترهایی مانند دما، غلظت آهن، غلظت یون های فریک و فرو و نسبت آن ها، pH، درصد جامد و دور همزن تحت شرایط ثابت (با کنترل عوامل فوق در مقادیر مورد نظر) بررسی شد. نتایج نشان داد که پیریت نقش مؤثری در انحلال مس دارد. میزان تغییر سرعت انحلال پیریت در اثر تغییر عواملی مانند دما، غلظت یون فریک، غلظت یون فرو، پتانسیل و غیره مستقیم بر انحلال کانی های مس اثر می گذارد زیرا با افزایش انحلال پیریت و مصرف یون فریک توسط آن، سرعت نسبی انحلال کانی های مس کاهش می یابد. واکنش انحلال شامل دو مرحله با سینتیک متفاوت است. مرحله اول دارای سینتیک سریع با انرژی اکتیواسیون ۱۷ kJ/mol و مرحله دوم دارای سینتیک کند با انرژی اکتیواسیون ۱۴۰ kJ/mol است.

### کلمات کلیدی

لیچینگ شیمیایی، کالکوسیت، کانه کم عیار، سینتیک

\*نویسنده مسئول مکاتبات

<sup>-۱</sup> در حال حاضر استادیار دانشگاه یزد

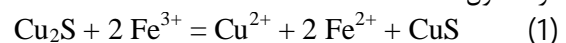
## 1- مقدمه

در سال‌های اخیر تقاضای جهانی برای مس افزایش یافته است. با کاهش میزان ذخایر پر عیار، تمایل صنایع برای فرآوری کانه‌های کم عیار، روباره‌ها و باطله‌های معدنی که مورد استفاده قرار نمی‌گرفتند، افزایش یافته است. استخراج مس از این مواد به صورت اقتصادی نیازمند استفاده از روش‌هایی با هزینه پایین سرمایه‌گذاری و اجرایی است. در سال‌های اخیر استفاده از روش بیولیچینگ توده‌ای برای استخراج فلزاتی مانند مس، طلا، نقره و اورانیوم از کانه‌های کم عیار و باطله‌ها مورد توجه قرار گرفته است [1].

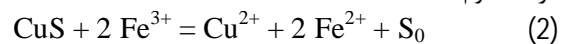
در حال حاضر شرکت ملی مس ایران با همکاری شرکت مینتک آفریقای جنوبی پروژه بیولیچینگ توده‌ای کانه کالکوپریتی را در مقیاس نیمه‌صنعتی در مجتمع مس سرچشمه اجرا می‌کند. این معدن از دو بخش هیپوزن و سوپرزون تشکیل شده است. در این فرایند کانه سوپرزون و هیپوزن با نسبت مشخص با یکدیگر مخلوط و از آن برای ساخت هیپ استفاده می‌شود [1].

یکی از عوامل موثر در فرایند هیپ (بیو) لیچینگ کانی-شناسی و تأثیرات متقابل کانی‌های مختلف بر یکدیگر در طول فرایند است. به همین دلیل شناخت و آگاهی دقیق از رفتار هر یک از کانی‌ها (کالکوسیت، کالکوپریت و غیره) در کانه‌های مختلف (سوپرزون و یا هیپوزن) برای بررسی و تحلیل عملکرد کلی فرایند بسیار مفید است. در این مقاله لیچینگ شیمیایی کانه سوپرزون دره‌زار که کانی اصلی آن کالکوسیت است مورد بررسی قرار گرفته است. اولین کسی که لیچینگ کالکوسیت را به صورت سیستماتیک بررسی کرد سالیوان بود [2]، [3] او با مطالعه انحلال این کانی در محیط سولفات آهن و دمای 23-95 درجه سانتیگراد نشان داد که لیچینگ آن در دو مرحله طبق معادلات زیر انجام می‌شود:

مرحله اول:



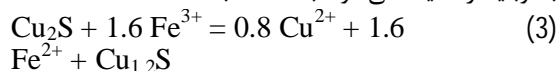
مرحله دوم:



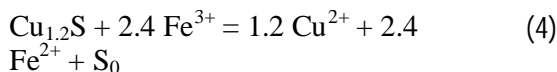
واکنش مرحله اول بسیار سریع‌تر از واکنش مرحله دوم است و تا قبل از انحلال 50 درصد مس هیچ‌گونه گوگرد عنصری تشکیل نمی‌شود. بر اساس نتایج وی، سرعت انحلال در مرحله اول مستقل از اندازه ذرات، غلظت یون  $\text{Fe}^{3+}$  و غلظت یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{2+}$  است. همچنین در ابتدای آزمایش سرعت مستقل از دما بود و افزایش دما تأثیری در سرعت انحلال اولیه ندارد. پس از وی، فرمر و کلومبو نیز این نتایج

را تأیید کردند [3]. مولاک نیز انحلال کالکوسیت در محلول سولفات آهن را با استفاده از روش دیسک دوار در دمای 90-30 درجه سانتیگراد مطالعه کرد. بر اساس مشاهدات وی، انحلال کالکوسیت با تشکیل محصول میانی  $\text{CuS}$  همراه است. نتایج کار وی نشان داد که واکنش در دمای کمتر از 60 درجه سانتیگراد به صورت انتقال جرم کنترل می‌شود و دارای انرژی اکتیواسیون پایین در حدود  $1/5 \text{ kcal/mol}$  است. در دمای بیشتر از 60 درجه سانتیگراد، انحلال  $\text{CuS}$  بیشتر شده و واکنش به صورت شیمیایی-انتقال جرم با انرژی اکتیواسیون  $5/3 \text{ kcal/mol}$  کنترل می‌شود. وی همچنین نشان داد که واکنش مرحله اول انحلال مستقل از غلظت اسید است ولی در محدوده غلظت  $0/005-0/05 \text{ M}$  نسبت مستقیم با غلظت  $\text{Fe}^{3+}$  دارد. محققین دیگری مانند کوپلوف و همکاران و همچنین مک دونالد این نتایج را تأیید کردند [4].

بر اساس نظر پترسن و همکاران، مکانیزم انحلال کالکوسیت در محیط سولفات آهن شامل دو مرحله است که از لحاظ سینتیکی با یکدیگر متفاوت هستند [5]، [6]. مرحله اول شامل تشکیل یک سولفید به صورت محصول میانی است که بلانولیندر نامیده می‌شود (معادله 3):



سپس این محصول میانی به گوگرد عنصری اکسید می‌شود (معادله 4):



سینتیک مرحله اول بسیار سریع است و به‌وسیله انتقال جرم یون‌های فریک به سطح کانی کنترل می‌شود و بنابراین انرژی اکتیواسیون آن پایین است. سینتیک مرحله دوم بسیار کندتر است و به‌وسیله نرخ انتقال بار در فرایند تجزیه آندی کنترل می‌شود و انرژی اکتیواسیون آن زیاد است ( $\text{kJ mol}^{-1}$  80-100) [6].

در این مقاله لیچینگ شیمیایی کانه کم عیار سولفیدی مس از بخش سوپرزون معدن دره‌زار که کانی عمده آن کالکوسیت است مورد بررسی قرار گرفته و رفتار آن در شرایط مختلف مطالعه شده است.

## 2- مواد، تجهیزات و روش تحقیق

## 2-1- مواد

جدول 2: درصد وزنی کانی‌های مهم در بخش ابعادی 0/5 mm-

کالکوسیت	کوولیت	کالکوپیریت	پیریت
Cu <sub>2</sub> S	CuS	CuFeS <sub>2</sub>	FeS
0/212	0/085	0/156	16/51

جدول 3: توزیع مس در فازهای مختلف در بخش ابعادی 0/5 mm-

کالکوسیت	کوولیت	کالکوپیریت	اکسید مس
Cu <sub>2</sub> S	CuS	CuFeS <sub>2</sub>	CuO
49/14	16/50	15/82	18/54

### 3-2- تأثیر دما

انحلال نمونه در سه دمای 55، 65 و 75 درجه سانتیگراد بررسی شد. علت انتخاب این سطوح، نزدیکی آن به دمای مورد نظر در اجرای عملیات هیپ بیولیچینگ با باکتری ترموفیل (70-60 درجه سانتیگراد) است. سایر شرایط ثابت و به صورت  $pH = 1/5$ ،  $Eh = 500 \text{ mV}$  (Pt-Ag/AgCl)،  $[Fe]_{tot} = 0/5 \text{ g/l}$ ، دور همزن 800 rpm و مقدار جامد در محلول 35 g/l بود. شکل (1) نتایج را نشان می‌دهد. بر اساس جدول 3، میزان کل مس موجود در فاز اکسیدی حدود 18/5 درصد و میزان مس موجود در فاز سولفیدی 81/5 درصد است که 49 درصد آن به صورت کانی کالکوسیت است. بنابراین می‌توان گفت که حدود 60 درصد از کل مس سولفیدی موجود در نمونه در فاز کالکوسیت قرار دارد. نکته قابل ذکر آن است که در محاسبات مربوط به درصد بازیابی مس، درصد مربوط به مس اکسیدی موجود در نمونه حذف شده است. به عبارت دیگر درصد استخراج مس نشان داده شده در نمودار از مجموع مس موجود در فاز سولفیدی محاسبه شده است.

با توجه به این که 60 درصد از مس سولفیدی به صورت کانی کالکوسیت است و با در نظر گرفتن انحلال 40 درصد از کالکوسیت در مرحله اول (سینتیک سریع)، مقدار مس که در شروع آزمایش حل می‌شود برابر 24 درصد از کل مس (سولفیدی) موجود است. این مطلب به خوبی در شکل 1 ملاحظه می‌شود به طوری که قبل از 10 دقیقه از شروع آزمایش، بیش از 25 درصد مس سولفیدی در دمای 55 درجه سانتیگراد حل شده است.

تأثیر دما بر مرحله اول لیچینگ بسیار ناچیز است و واکنش حتی در دمای محیط به سرعت انجام می‌شود. با این حال سینتیک مرحله دوم انحلال بسیار کندتر و به دما حساس‌تر است. در این مرحله، سرعت واکنش در دمای اتاق بسیار پایین است و با افزایش دما سرعت انحلال نیز افزایش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل 1 ملاحظه می‌شود، در دمای 75 درجه، پس از 2 ساعت حدود 50 درصد مس بازیابی می‌شود.

کانه مورد مطالعه از بخش سوپرژن معدن دره‌زار کرمان تهیه شد. مقدار 35 کیلوگرم نمونه از مغزه‌های اکتشافی بخش سوپرژن معدن دره‌زار از مجتمع مس سرچشمه تهیه شد. نمونه معرف از کل نمونه تهیه و آنالیز XRD و کانی شناسی انجام شد. پس از خردایش نمونه توسط سنگ شکن فکی، آنالیز سرنندی نمونه در 8 بخش ابعادی انجام شد. آنالیزهای شیمیایی و کانی‌شناسی کمی طبقات سرنندی در آزمایشگاه کانی‌شناسی واحد تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه انجام شد. از بخش 0/5 mm- برای مطالعه لیچینگ شیمیایی استفاده شد.

### 3-2- تجهیزات و روش آزمایش

برای انجام آزمایش‌ها از یک رآکتور شیشه‌ای به حجم 1/5 لیتر استفاده شد. این رآکتور در داخل حمام آب گرم قرار داشت و دمای مورد نیاز در نقطه مورد نظر برای هر آزمایش ثابت بود. از کنترل کننده Eh و pH مدل M718 ساخت شرکت متروم مجهز به پمپ‌های تزریق اسید (4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> مولار) و باز (هیدروکسید سدیم 1 نرمال) و همچنین محلول آب اکسیژنه (30 % v/v) برای ثابت نگه داشتن پتانسیل مورد نظر برای هر آزمایش استفاده شد. اندازه‌گیری Eh با الکتروود Pt-Ag/AgCl انجام شد. از همزن مکانیکی در سرعت ثابت 800 دور بر دقیقه استفاده شد. از سولفات فرو و سولفات فریک (با خلوص آزمایشگاهی، شرکت مرک) برای تهیه محلول سولفات آهن با غلظت مناسب یون‌های فریک و فرو استفاده شد. در هر آزمایش، در زمان لازم، نمونه‌های 5 ml از محلول تهیه و آنالیز مس و آهن با دستگاه جذب اتمی انجام شد.

### 3- نتایج و بحث

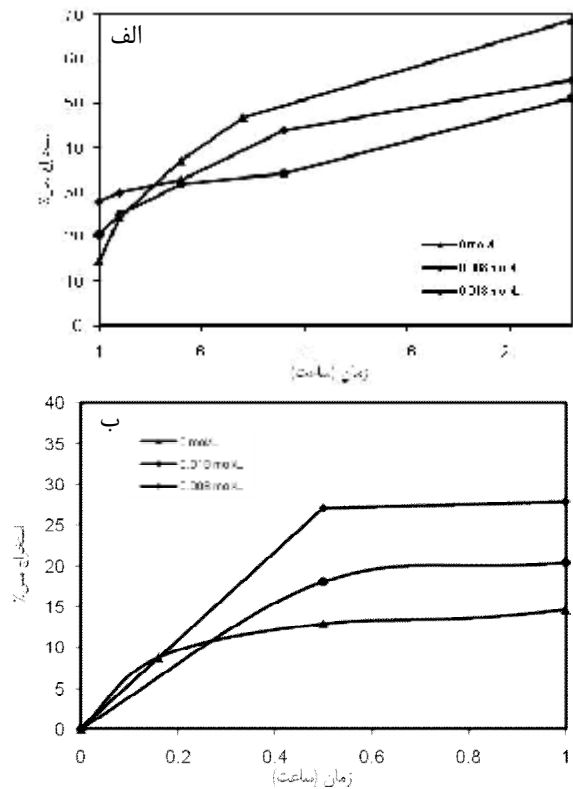
#### 3-1- کانی‌شناسی و آنالیز شیمیایی نمونه

بر اساس نتایج مطالعات کانی‌شناسی، کانی‌های اصلی در کانه کالکوپیریت، کالکوسیت و کوولیت به همراه کوارتز، میکا، کانی‌های رسی، فلدسپار و پیریت می‌باشند. جدول 1 آنالیز شیمیایی، جدول 2 آنالیز کانی شناسی و جدول 3 توزیع مس در فازهای مختلف در بخش ابعادی 0/5- میلی‌متر را نشان می‌دهد.

جدول 1: آنالیز XRF و شیمیایی بخش ابعادی 0/5 mm-

عنصر	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
درصد وزنی	0/36	7/97	8/37	49/92	17/85
عنصر	Mo	FeO	CuO	سایر	
درصد وزنی	0/01	0/72	0/08	14/71	

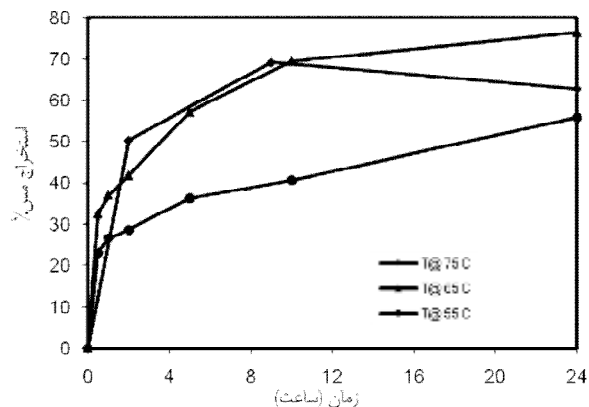
مستقیم متناسب با غلظت یون فریک است (درجه اول) اما، در غلظت‌های بالاتر این وابستگی کمتر می‌شود. افزایش بیشتر آهن تا  $0/018 \text{ mol/L}$  سبب کاهش سرعت انحلال مرحله اول شده است. با افزایش میزان یون فریک، انحلال پیریت افزایش می‌یابد. مطالعات بردلی و همکاران [8]، [9] نشان داد که حضور پیریت در کانه بر سرعت انحلال مس تأثیر می‌گذارد.



شکل 2: تأثیر غلظت اولیه آهن افزوده شده بر مرحله دوم انحلال مس از کانه سوپرژن حاوی کالکوسیت؛ (الف) مرحله اول، (ب) مرحله دوم؛  $500 \text{ mv}$  ،  $\text{pH} = 1/5$  ، دور همزن  $800 \text{ rpm}$  ، دما  $55$  درجه سانتیگراد، مقدار جامد در پالپ  $35 \text{ g/l}$

مقادیر بالای پیریت سبب ایجاد رقابت برای یون‌های فریک و کاهش سرعت انحلال مس می‌شوند. به علاوه، انحلال پیریت باعث وارد شدن مقدار زیادی آهن به سیستم در مقایسه با انحلال کالکوپیریت می‌شود. این کار باعث تشکیل مقدار زیادی رسوب ترکیبات آهن و مسدود شدن منافذ و کاهش انحلال مس می‌شود.

البته در این دما پس از  $10$  ساعت مقداری کاهش در بازیابی مشاهده می‌شود که دلیل آن جذب سطحی مس بر روی رسوبات تشکیل شده (ترکیبات گوگرد و آهن) است. هنگام فیلتر کردن پسماند لیچینگ، لایه‌ای از رسوب تشکیل شده بر سطح ذرات ایجاد می‌شد به طوری که امکان جدا کردن آن از ذرات وجود داشت. مقداری از این رسوب و همچنین کل پسماند لیچینگ آنالیز شد. در حالی که عیار مس در خوراک برابر  $0/36$  درصد بود، عیار مس در پسماند لیچینگ و رسوب به ترتیب  $0/08$  و  $0/05$  درصد به دست آمد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود عیار مس در رسوب گوگرد و آهن قابل توجه است که نشان‌دهنده جذب سطحی مس بر روی رسوبات است. به دلیل آن که در دمای  $75$  درجه سانتیگراد مقدار گوگرد بیشتری تشکیل می‌شود، جذب سطحی مس بر روی آن بیشتر و مشخص‌تر است.



شکل 3: تأثیر دما بر انحلال مس از کانه سوپرژن حاوی کالکوسیت  $0/5 \text{ g/l}$  ،  $\text{pH} = 1/5$  ،  $\text{Eh} = 500 \text{ mv}$  ، دور همزن  $800 \text{ rpm}$  ، مقدار جامد در پالپ  $35 \text{ g/l}$

### 3-3- تأثیر میزان آهن کل

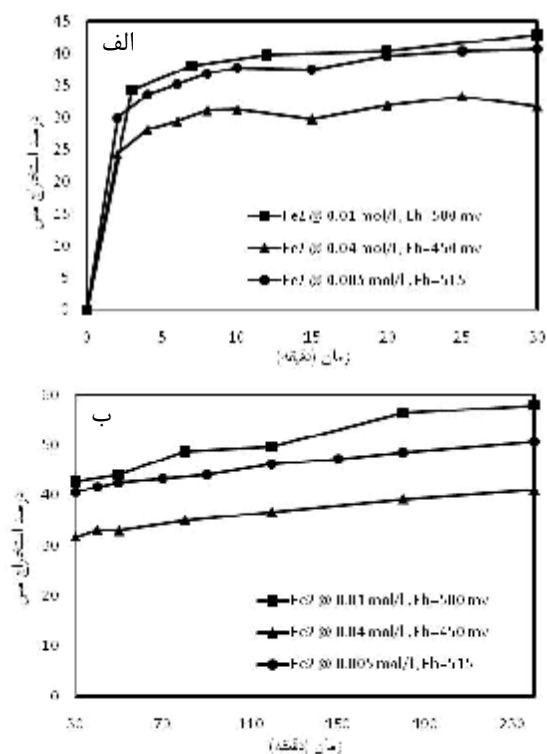
تأثیر میزان آهن اولیه موجود در محلول لیچینگ بر انحلال کانه سوپرژن در سه سطح  $0 \text{ mol/L}$  (بدون افزایش آهن اولیه)،  $0/008$  و  $0/018$  بررسی شد. شکل 2 نتایج استخراج مس در مراحل اول و دوم لیچینگ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش میزان آهن اولیه به  $0/008 \text{ mol/L}$  سبب افزایش سرعت واکنش در مرحله اول انحلال شده است زیرا در شروع آزمایش، میزان در دسترس بودن یون فریک برای انحلال کانی‌ها عامل کنترل کننده سینتیک است. این نتیجه با مشاهدات سایر محققین مطابقت دارد. بعضی از محققین سرعت لیچینگ را مستقل از غلظت یون فریک دانسته‌اند [3]، [7]. همچنین در بعضی از تحقیقات، گفته شده است که سرعت واکنش به صورت

یون فریک بر انحلال مس مشهودتر است به طوری که با افزایش غلظت یون فریک از 0/058 mol/L به 0/174 mol/L سبب کاهش میزان استخراج مس از حدود 57% به 37% پس از 240 دقیقه شده است. علت آن این است که در مرحله اول در رقابت بین کالکوسیت و پیریت، کالکوسیت موفقتر است و سریعتر حل می‌شود اما در مرحله دوم تأثیر انحلال پیریت بر کوولیت و کالکوپیریت که سرعت ذاتی انحلال آن‌ها کندتر است بیشتر و کاهش انحلال مس نمایان-تر است.

### 3-5- تأثیر غلظت یون فرو

بررسی تأثیر غلظت یون فرو در غلظت ثابت یون فریک 0/015 mol/L، دمای 50 درجه سانتیگراد و pH=1/5 انجام شد.

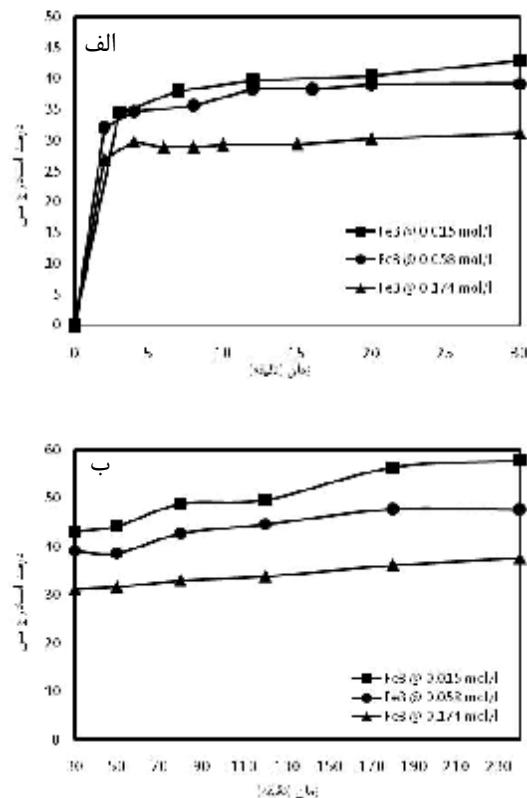
شکل 4 تأثیر یون فرو بر مراحل اول و دوم انحلال مس از کانه سوپرژن را نشان می‌دهد. افزایش غلظت یون فرو از 0/005 mol/L به 0/01 mol/L تأثیر کمی بر مرحله اول استخراج مس دارد زیرا سبب کاهش پتانسیل محلول و در نتیجه کاهش انحلال پیریت که رقیب جدی برای انحلال کانی‌های سولفیدی مس است می‌شود. با این حال، افزایش



شکل 4: تأثیر غلظت یون فرو بر (الف) مرحله اول و (ب) مرحله دوم انحلال کانه سوپرژن؛  $[Fe^{+2}] = 0/015 \text{ mol/L}$ ،  $T = 50 \text{ C}$ ،  $pH = 1/5$

### 3-4- تأثیر غلظت یون فریک

تأثیر یون فریک بر انحلال مس با استفاده از محلول پرمنگنات پتاسیم به عنوان اکسیدکننده انجام شد. برای آن-که امکان تحلیل مناسب فراهم شود، نتایج در دو بخش انحلال مرحله اول (30 دقیقه اول لیچینگ) و انحلال مرحله دوم (از زمان 30 دقیقه تا پایان آزمایش) بررسی می‌شود. بررسی تأثیر غلظت یون فریک در غلظت ثابت یون فرو 0/010 mol/L، دمای 50 درجه سانتیگراد،  $pH = 1/5$  انجام شد. شکل (3) تأثیر یون فریک بر مراحل اول و دوم انحلال مس از کانه سوپرژن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش غلظت یون فریک تا 0/058 mol/L تأثیری بر انحلال مس در مرحله اول ندارد. با این حال، افزایش بیشتر آن تا 0/174 mol/L سبب کاهش میزان استخراج مس شده است.



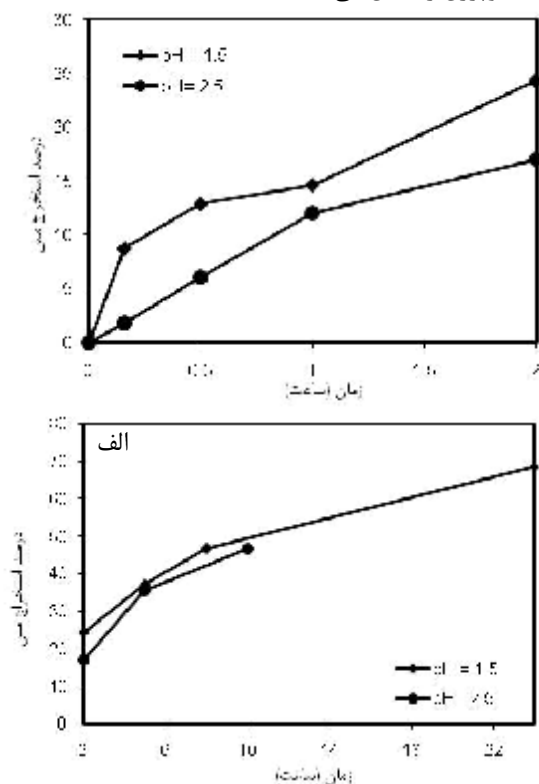
شکل 3: تأثیر غلظت یون فریک بر (الف) مرحله اول و (ب) مرحله دوم انحلال کانه سوپرژن؛  $[Fe^{+2}] = 0/010 \text{ mol/L}$ ،  $T = 50 \text{ C}$ ،  $pH = 1/5$

همان‌گونه که قبلاً گفته شد، افزایش یون فریک سبب افزایش انحلال پیریت می‌شود که بر انحلال کانی‌های مس تأثیر منفی دارد. در مرحله دوم، تأثیر منفی افزایش غلظت

در نسبت  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  برابر 4، در مرحله اول انحلال، رقابتی بین انحلال کالکوسیت و پیریت وجود دارد. با این حال تا زمانی که کالکوسیت در محیط وجود دارد، انحلال آن بر انحلال پیریت غالب تر است [10]. اگرچه انحلال پیریت سبب تضعیف انحلال کالکوسیت نسبت به آزمایش با  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  برابر با 1/5 شده است.

### 3-6- تأثیر pH

در یک غلظت مشخص از یون فریک، سرعت لیچینگ مستقل از غلظت اسید سولفوریک در محدوده 0/3 mol/L - 0/03 است. مهمترین اثر اسیدیته شاید ایجاد شرایط پایداری یون فریک در محیط باشد [11]. با این حال، کنترل اسیدیته به خصوص هنگامی که واکنش‌های جانبی تولید کننده و یا مصرف کننده اسید در محیط وجود دارند (مانند انحلال مواد باطله و یا اکسیداسیون یون فرو به فریک) ضروری است. شکل 6 تأثیر pH بر مراحل اول و دوم انحلال کانه سوپرژن را نشان می‌دهد.

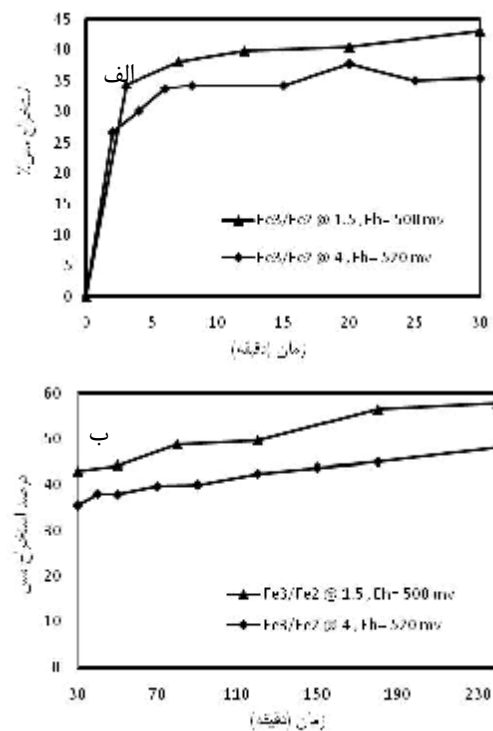


شکل 6: تأثیر pH بر الف) مرحله اول و ب) مرحله دوم انحلال کانه سوپرژن  $[Fe]_{total} = 0 \text{ g/L}$ ،  $T = 55 \text{ C}$ ، دور همزن 800 rpm، جامد در پالپ 35 g/L

بیشتر تا 0/04 mol/L سبب کاهش استخراج مس می‌شود زیرا کاهش زیاد پتانسیل را در پی دارد. از آنجا که با کاهش پتانسیل سرعت انحلال کالکوسیت و کوولیت نیز کاهش می‌یابد برآیند کلی به صورتی است که استخراج کلی مس با کاهش مواجه شده است. در مرحله دوم استخراج، افزایش غلظت یون فرو از 0/005 mol/L به 0/04 mol/L سبب کاهش میزان استخراج مس از 58% به 41% در مدت 240 دقیقه شده است.

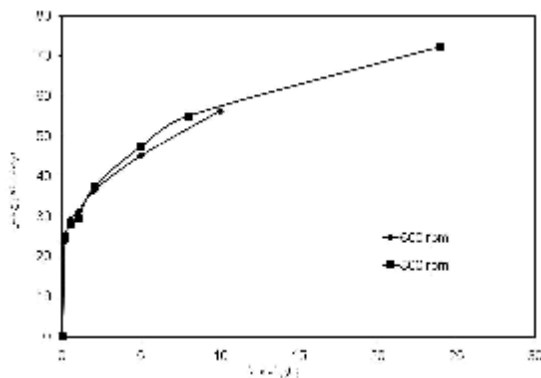
### 3-5- تأثیر نسبت $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

بررسی تأثیر نسبت  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  در غلظت ثابت آهن کل اولیه 0/025 mol/L (1/4 g/L)، دمای 50 درجه سانتیگراد و pH 1/5 انجام شد.



شکل 5: تأثیر نسبت  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  بر الف) مرحله اول و ب) مرحله دوم انحلال کانه سوپرژن؛  $[Fe]_{total} = 0/025 \text{ mol/L}$ ،  $T = 50 \text{ C}$ ،  $pH = 1/5$

شکل (5) تأثیر نسبت  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  بر مراحل اول و دوم انحلال مس از کانه سوپرژن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ، در مرحله اول، استخراج مس حدود 5% کاهش یافته است. این کاهش در مرحله دوم افزایش یافته و به حدود 10% رسیده است.



شکل 8: تأثیر دور همزن بر انحلال مس از کانه سوپرزن حاوی کالکوسیت  $[Fe]_{tot} = 0 \text{ g/l}$ ،  $pH = 1/5$ ،  $T = 55$ ،  $Eh = 400 \text{ mV}$

### 3-9- سینتیک انحلال

همانگونه که در شکل 1 ملاحظه می‌شود، در همه دماها، واکنش انحلال دارای دو مرحله مشخص است. مرحله ابتدایی که در آن انحلال سریع است و مرحله دوم که سرعت واکنش کمتر است. در طی مرحله اول، کالکوسیت به کوولیت تبدیل می‌شود. با پیشرفت واکنش، لایه‌ای از کوولیت بر سطح کانی تشکیل می‌شود که در ادامه کوچک‌تر شده تا جایی که انحلال کوولیت نیز کامل شود [12]. در محدوده دمایی بررسی شده، انحلال مس در 30 دقیقه اول (حدود 40 درصد از مس موجود در فاز کالکوسیت حل شده است) نسبت به زمان خطی است که به تبدیل شدن تمام کالکوسیت موجود به کوولیت مربوط می‌شود. این تغییرات خطی با معادله سرعت ثابت انحلال سازگار است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$X = k_1 t \quad (5)$$

که در آن  $X$  بخش واکنش داده و  $k_1$  ثابت سرعت واکنش در مرحله اول است.

از ثابت سرعت  $k_1$ ، که از شیب خطوط در شکل 1 به دست می‌آید، برای ترسیم نمودار آرنیوس مربوط به مرحله اول لیچینگ استفاده می‌شود.

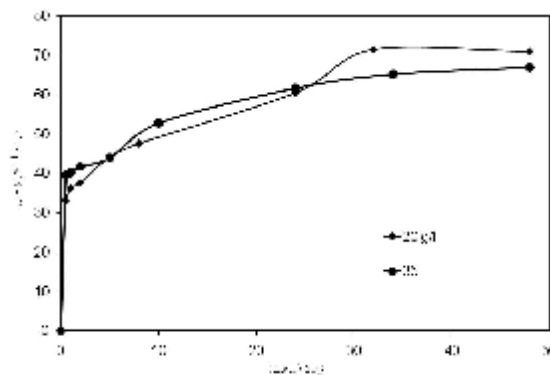
شکل 9 نحوه محاسبه انرژی فعال سازی واکنش انحلال بر مبنای معادله آرنیوس را نشان می‌دهد. میزان انرژی فعال سازی مرحله اول، بر مبنای میزان مس حل شده در 30 دقیقه اول لیچینگ در دماهای 55 و 65 درجه سانتیگراد با استفاده از شیب خط شکل 1 بر اساس معادله (6) برابر  $17 \text{ J/mol}$  تعیین شد. این مقدار در محدوده ای قرار دارد که دیفیوژن در لایه مرزی عامل کنترل‌کننده سینتیک می‌باشد.

در 2 ساعت اول، سرعت انحلال مس در  $pH = 2/5$  نسبت به  $pH = 1/5$  کمتر است به طوری که میزان مس حل شده بعد از 2 ساعت از حدود 25 درصد در  $pH = 1/5$  به حدود 17 درصد در  $pH = 1/5$  کاهش یافته است. اما در ادامه واکنش در مرحله دوم، با افزایش غلظت آهن موجود در محلول و تامین یون فریک مورد نیاز، سرعت انحلال مس افزایش یافته و به نتایج آزمایش با  $pH = 1/5$  نزدیک شده است.

در این آزمایش بعد از 2 ساعت، افت شدید پتانسیل باعث بالا رفتن مصرف اکسید کننده می‌شد و کنترل  $Eh$  بسیار مشکل بود. با توجه به واکنش مربوط به تشکیل رسوب ترکیبات آهن و گوگرد، در  $pH = 2/5$ ، خارج شدن مداوم یون های فریک از محیط در اثر تشکیل رسوب و تولید یون  $H^+$  را می‌توان سبب ناپایداری محیط و عدم امکان کنترل پتانسیل و همچنین کاهش مداوم آن دانست.

### 3-7- تأثیر درصد جامد

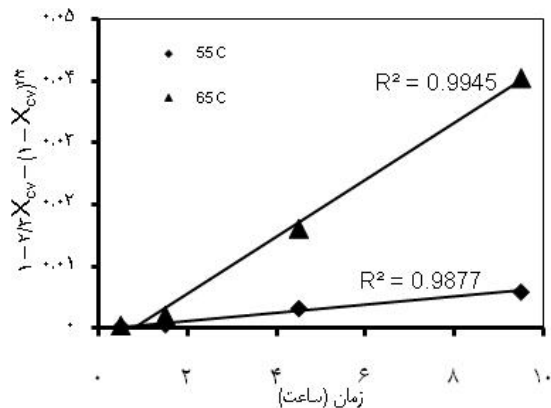
برای بررسی تأثیر درصد جامد بر انحلال، 2 آزمایش با مقدار اولیه جامد در پالپ 35 و 20 گرم بر لیتر انجام شد. شکل (7) نتایج را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود افزایش درصد جامد تأثیری بر سرعت انحلال ندارد. این نتیجه با نتایج سایر محققین مطابقت دارد. به دلیل وجود مقدار کافی یون فریک در محلول افزایش درصد جامد تأثیر منفی بر انحلال نخواهد داشت.



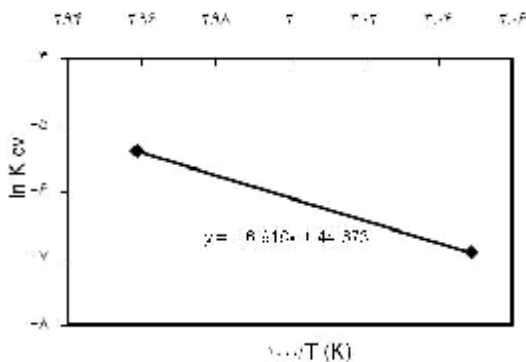
شکل 7: تأثیر درصد جامد بر انحلال مس از کانه سوپرزن حاوی کالکوسیت  $[Fe]_{tot} = 0/5 \text{ g/l}$ ،  $pH = 1/5$ ،  $T = 55$ ،  $Eh = 400 \text{ mV}$ ، دور همزن  $800 \text{ rpm}$

### 3-8- تأثیر دور همزن

دور همزن در دو سطح 600 rpm و 800 rpm بررسی شد (شکل 8). همانگونه که انتظار می‌رفت و سایر محققین نیز بیان کرده‌اند، دور همزن تأثیری بر سرعت انحلال ندارد.

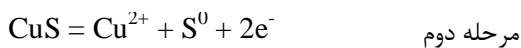
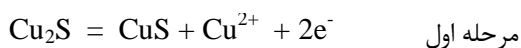


شکل 10: مرحله دوم استخراج مس از کالکوسیت بر اساس رابطه 1 -  $2/3X_{cv} - (1 - X_{cv})^{2/3}$

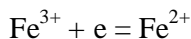


شکل 11: لیچینگ کانه سوپرژن؛ نمودار آرنیوس برای مرحله دوم لیچینگ

مکانیزم الکتروشیمیایی شامل واکنش های آندی زیر است.

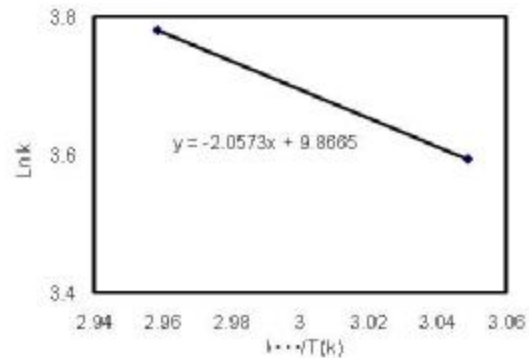


همچنین واکنش کاتدی برای هر دو مرحله به صورت زیر است:



به دنبال آن یون های  $\text{Fe}^{2+}$  تشکیل شده بوسیله اکسیژن موجود در محلول به  $\text{Fe}^{3+}$  تبدیل می شوند.

این مکانیزم در شکل 12 ذره کروی نشان داده شده است. در این تصویر، در طی مرحله اول لیچینگ، واکنش آندی در سطح مشترک I،  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuS}$ ، انجام می شود در حالی که، واکنش کاتدی در سطح مشترک II، محلول -  $\text{CuS}$ ، اتفاق می افتد. در عین حال امکان انجام این واکنش



شکل 9: لیچینگ کانه سوپرژن؛ نمودار آرنیوس برای مرحله اول لیچینگ

$$\ln(k/T) = -E/R \quad (6)$$

$$\text{شیب خط} = -2/057 = (-E/R) = 17 \text{ kJ/mol}$$

در معادله فوق  $E$  انرژی اکتیواسیون ( $\text{kJ/mol}$ ) و  $R$  ثابت جهانی گازها است.

همان گونه که در شکل 1 ملاحظه می شود، سینتیک مرحله دوم بسیار متفاوت از مرحله اول است. در این مرحله، کوولیت که جدید تشکیل شده است به همراه کوولیت که از ابتدا در کانه وجود دارد، حل شده و سبب ایجاد لایه سولفور بر روی ذرات کوولیت واکنش نداده می شود. با فرض این که دو مرحله انحلال به صورت سری اتفاق می افتد (هرچند ممکن است در دماهای بالا همپوشانی وجود داشته باشد)، و با در نظر گرفتن  $\alpha = 0/40$  به عنوان مقدار مس حل شده وقتی که مرحله اول کامل می شود، مقدار کوولیت حل شده،  $X_{cv}$ ، را می توان از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$X_{cv} = (X - 0.40)/0.66, \quad X \geq 0.40 \quad (7)$$

زمان انحلال برای مرحله دوم لیچینگ به صورت  $t_{cv} = t - t_{dg}$ ، که  $t$  کل زمان لیچینگ و  $t_{dg}$  زمان مربوط به تبدیل شدن کامل دیژنیت (یا کالکوسیت) به کوولیت است.

ترسیم  $1 - 2/3X_{cv} - (1 - X_{cv})^{2/3}$  نسبت به  $t_{cv}$  رابطه خطی خوبی را نشان داد که حاکی از آن است که مرحله دوم انحلال توسط انتقال یون های  $\text{Fe}^{3+}$  در لایه سولفور سطح کانی کنترل می شود (شکل 10). با استفاده از شیب خطوط شکل 10 می توان نمودار آرنیوس مربوط به مرحله دوم لیچینگ را رسم نمود (شکل 11). بر این اساس انرژی اکتیواسیون مرحله دوم برابر  $140 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد. این نتایج با نتایج ارائه شده توسط روئیز و همکاران مطابقت دارد [12].



$S^0$ ، اتفاق می‌افتد و مرحله دوم لیچینگ یک کوپل خوردگی را ارائه می‌کند. در این مرحله، نفوذ جزء اکسید کننده در لایه گوگردی و سرعت انحلال کوولیت عامل کنترل کننده سرعت واکنش است.

### 10-3- نتیجه‌گیری

در این تحقیق لیچینگ شیمیایی مس از کانه سوپرزن کم عیار معدن دره زار بررسی شد. بر اساس آنالیزهای شیمیایی و کانی شناسی عیار مس در نمونه 0/36 درصد و کانی‌های عمده مس در آن کالکوسیت، کوولیت و کالکوپیریت به همراه کانی‌های کوارتز، میکا، کانی‌های رسی و فلدسپار و پیریت است.

در آزمایش‌های انحلال شیمیایی تأثیر پارامترهایی مانند دما، غلظت آهن، غلظت یون‌های فریک، فرو و نسبت آنها، pH و دور همزن بررسی شد. نتایج نشان داد که واکنش انحلال شامل دو مرحله با سینتیک متفاوت است. مرحله اول دارای سینتیک سریع با انرژی اکتیواسیون 17 kJ/mol و مرحله دوم دارای سینتیک کند با انرژی اکتیواسیون 140 kJ/mol است.

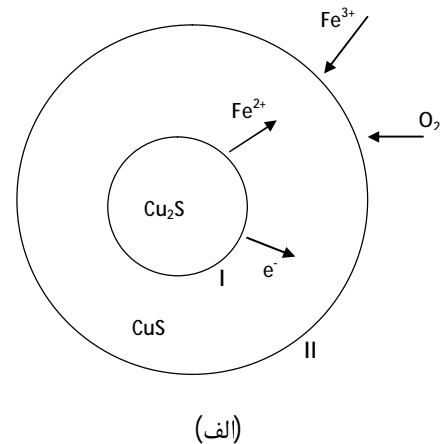
نتایج نشان داد که پیریت نقش موثری در انحلال مس دارد. میزان تغییر سرعت انحلال پیریت در اثر تغییر عواملی مانند دما، غلظت یون فریک، غلظت یون فرو، پتانسیل و غیره به-طور مستقیم بر انحلال کانی‌های مس اثر می‌گذارد. زیرا با افزایش انحلال پیریت و مصرف یون فریک توسط آن، سرعت نسی انحلال کانی‌های مس کاهش می‌یابد.

### تقدیر و تشکر

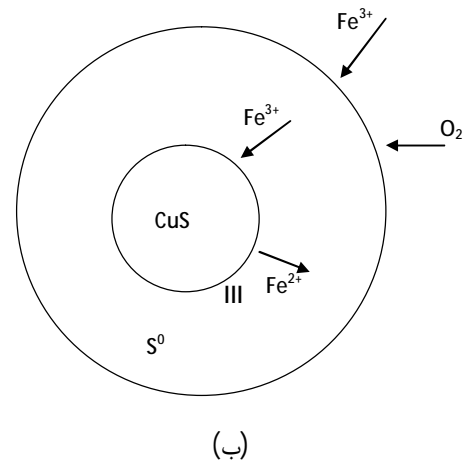
بدین وسیله از دانشگاه تربیت مدرس و همچنین مسئولین محترم مرکز تحقیقات مس سرچشمه بخصوص آقای مهندس آتش دهقان که زمینه انجام این تحقیق را فراهم آوردند تشکر می‌شود.

### مراجع

- [1]. H. R. Watling, 2006, *The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-A review*, Hydrometallurg, Vol 84, pp. 81-108.
- [2]. E. Jackson, 1986, *Hydrometallurgical extraction and reclamation*, Ellis Harwood.
- [3]. A. R. Burkin, 2001, *Chemical hydrometallurgy*, Imperial Collage Press.



(الف)



(ب)

شکل 12: دیاگرام شماتیک انحلال الکتروشیمیایی کالکوسیت در محلول سولفات فریک، (الف) مرحله اول؛ کوپل گالوانیکی (ب) مرحله دوم؛ کوپل خوردگی

فراهم است زیرا لایه CuS قادر به انتقال الکترون است. هرچند، مرحله اول لیچینگ به صورت کوپل گالوانیکی است. چنانچه دو مرحله لیچینگ به صورت سری اتفاق بیفتد، در مرحله اول، سطح خارجی کانی بایستی تا زمانی که کل کالکوسیت به کوولیت تبدیل شود ثابت باشد. در نتیجه، اگر سینتیک بوسیله دیفیوژن در لایه مرزی یون های  $Fe^{3+}$  در سطح خارجی کانی کنترل شود، ثابت سرعت واکنش عدد ثابتی خواهد بود.

در طی مرحله دوم لیچینگ، لایه سولفور بر سطح ذرات کوولیت تشکیل می‌شود. از آنجا که لایه سولفور قادر به هدایت الکترون نیست، یون  $Fe^{3+}$  که اکنون در نقش اکسیدکننده عمل می‌کند، بایستی در CuS نفوذ کند. بنابراین، واکنش‌های آندی و کاتدی در سطح III - CuS-

- [4]. MacDonald, 1974, *The kinetics of dissolution of covellite in acidified ferric sulfate solutions*, Canadian Metallurgical Quarterly, 13(3), pp. 423-433.
- [5]. J. Petersen, D. Dixon, 2007, *Modelling and optimization of heap bioleach processes*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 153-176
- [6]. J. Petersen, D. Dixon, 2007, *Principles, mechanisms and dynamics of chalcocite heap bioleaching*, Biomining, Springer Netherlands, pp. 193-218
- [7]. S. A. Bolorunduro, 1999, *Kinetics of leaching of chalcocite in acid ferric sulfate media: chemical and bacterial leaching*, Master Thesis, Dep. of Metals and Materials Engineering, University of British Columbia.
- [8]. C. P. Bradely, 1992, *Model for ferric sulfate leaching of copper ores containing a variety of sulfide minerals: part I. modeling uniform size ore fragments*, Metallurgical Transactions, Vol 23B, pp. 537-548.
- [9]. C. P. Bradely, 1992, *Model for ferric sulfate leaching of copper ores containing a variety of sulfide minerals: part II. Process modeling of in situ operations*, Metallurgical Transactions, Vol 23B, pp. 549-555.
- [10]. J. Petersen, D. G. Dixon, 2006, *Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite*, Hydrometallurgy, Vol 83, pp. 40-49.
- [11]. G. Thomas, T. R. Ingraham, 1967, *Kinetics of dissolution of synthetic covellite in aqueous acidic ferric sulfate solution*, Canadian Metallurgical Quarterly, 6(2), pp. 153-156.
- [12]. M. C. Ruiz, S. Honores, R. Padilla, 1998, *Leaching kinetics of digenite concentrate in oxygenated chloride media at ambient pressure*, Metall. And Trans B, Vol 29B, pp. 961-969.