

استفاده از مخلوط آمونیاک و کربنات آمونیوم جهت انحلال کنسانتره کالکوپیریت مجتمع مس سرچشمه در فشار محیط و دمای متوسط

علی نبی زاده^۱، والح آقازاده^{۲*}

^۱دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشجوی کارشناسی ارشد فراوری مواد معدنی، a_nabizadeh@sut.ac.ir
^۲دانشگاه صنعتی سهند تبریز، استادیار فراوری مواد معدنی، هیدرومتالورژی، v.aghazadeh@sut.ac.ir

(دریافت ۲۶ خرداد ۱۳۹۲، پذیرش ۲۲ مهر ۱۳۹۲)

چکیده

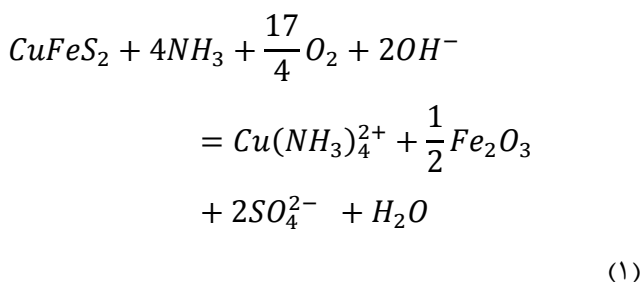
نرخ انحلال کالکوپیریت در محیط سولفات و در فشار اتمسفری به دلیل تشکیل لایه رویین بر روی ذرات آن در مقایسه با لیچینگ سولفیدهای ثانویه و اکسیدهای مس آهسته تر می باشد. این امر استفاده از محیط های سولفات را در مقیاس صنعتی با مشکلات جدی رو به رو ساخته است. در این بین عوامل لیچینگ آمونیاک و نمک های آمونیوم به دلیل بازیابی بالای مس از کالکوپیریت در فشار اتمسفری مورد توجه قرار گرفته اند. در این تحقیق آزمایش هایی جهت بررسی پارامترهای موثر بر لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه با ۵۳/۰۲۹ درصد کالکوپیریت و مقدار ۲۵ درصد مس، در فشار اتمسفری با عوامل انحلال آمونیاک و کربنات آمونیوم، در راکتور لیچینگ پرداخته شده است. یافته های این تحقیق به روشنی پارامترهای غلظت آمونیاک، کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع، سرعت همزنی، دبی اکسیژن و زمان لیچینگ را مهم ترین عوامل موثر در این لیچینگ بیان می دارد. تحت شرایط مناسب ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱/۲۰، سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، دبی اکسیژن ۱ لیتر بر دقیقه و ۲۴۰ دقیقه زمان لیچینگ، بازیابی بیش از ۷۱ درصد به دست آمد.

کلمات کلیدی

لیچینگ آمونیاکی، کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه، آمونیاک، کربنات آمونیوم

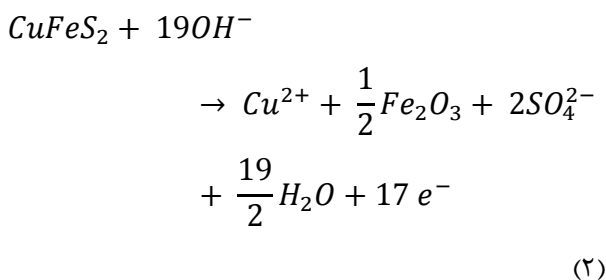
۱- مقدمه

مزایایی همچون؛ سمیت پایین، هزینه کم، قابلیت بازیافت آسان، تولید استخراج کننده‌های مناسب محیط‌های آمونیاکی، دلایل گسترش استفاده از لیچینگ آمونیاکی در فرایندهای هیدرومتالورژیکی به ویژه در لیچینگ می‌باشند [۸، ۹، ۱۰ و ۱۱]. علیرغم مزایای موجود، این روش قابلیت لیچینگ کمتری نسبت به عوامل اسیدی دارد و نیز تیخیر آمونیاک از جمله مشکلاتی است که نسبت به عوامل لیچینگ اسیدی، این روش را تحت تأثیر قرار می‌دهد هرچند هیدرولیز آمونیاک به صورت اوره حمل و نقل آن را آسان ساخته است. کالکوپریت در حضور اکسیژن و محلول آمونیاکی به صورت واکنش زیر حل می‌گردد [۱۲ و ۱۳]:



مطالعات صورت گرفته نشان داده‌اند که انحلال کالکوپریت در محیط‌های آمونیاکی یک واکنش الکتروشیمیایی است که متشکل از دو نیم واکنش کاتدی و آندی می‌باشد. از این رو می‌توان واکنش (۱) را به دو نیم واکنش کاتدی و آندی مجزا به صورت زیر نوشت [۱۴]:

- نیم واکنش آندی:



- نیم واکنش کاتدی:



افزودن یک عامل اکسیدکننده مطابق واکنش ۱ در لیچینگ سولفیدها امری ضروری است. برمات‌ها، کلرات‌ها، یون فریک، پر اکسید هیدروژن و اکسیژن معمول‌ترین اکسیدکننده‌هایی هستند که در این صنعت به صورت موفقیت‌آمیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این بین، اکسیژن به خاطر ارزانی و فراوانی آن بیشتر مورد استفاده صنعت قرار

کالکوپریت (CuFeS_2) فراوان‌ترین و مهم‌ترین منبع فلز مس بر روی پوسته‌ی زمین است [۱] که بیش از ۷۰ درصد ذخایر مس جهان را به خود اختصاص داده است [۲]. مرسوم‌ترین روش فراوری این کانی جهت استحصال مس این است که کانی مورد نظر، با عملیات استاندارد کانه آرایی تغلیظ شده و سپس کنسانتره به دست آمده در دمای بالا ذوب یا تشویه می‌شود و در نهایت با عملیات تصفیه مس با عیار ۹۹/۹۹ درصد از آن به دست می‌آید. روش‌های هیدرومتالورژی، با توجه به هزینه‌های سنگین مواد اولیه، سرمایه گذاری بالا، نیروی انسانی و وجود مشکلاتی نظیر آلودگی‌های زیست‌محیطی، مصرف بالای انرژی و عدم امکان استفاده مجدد از مواد مصرفی در مقایسه با روش‌های حرارتی، از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. تحولات و پیشرفت این رشته در صنعت متالورژی استخراجی ناشی از سازگاری بیشتر این روش با محیط‌زیست و مصرف کمتر انرژی می‌باشد که گسترش آن مرهون کشف و ساخت حلال‌ها و رزین‌های آلی انتخابی و کاربرد میکرواورگانیسیم‌ها است [۳].

کالکوپریت در محیط‌های سولفات‌ها و در فشار اتمسفری به دلیل تشکیل لایه مقاوم بر روی ذرات آن به کندی حل می‌شود [۴]. روش‌های مختلفی برای افزایش سرعت لیچینگ کالکوپریت در دما و فشار محیط ابداع شده است مانند استفاده از فرایند تحت فشار، میکرواورگانیسیم‌ها، خردایش بسیار ریز، استفاده از یون‌های نقره و کلر که سرعت انحلال کالکوپریت را در محیط‌های سولفات‌ها تسریع می‌بخشند [۵، ۶ و ۷]. در تمامی این روش‌ها اغلب؛ سایر عناصر از جمله آهن به همراه مس وارد محلول شده و محلول باردار با چندین عنصر به دست می‌آید که مشکلات بعدی در جداسازی و خالص‌سازی این محلول جهت بازگرداندن آن به فرایند لیچینگ وجود دارد که اغلب به سختی و با هزینه‌ی زیاد صورت می‌گیرد.

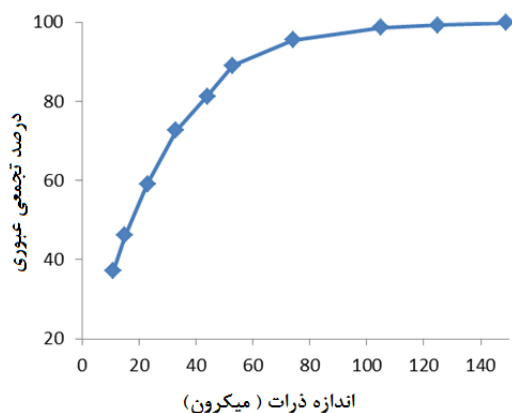
لیچینگ آمونیاکی برای اولین بار در کارخانه Kennecott در آلاسکا مورد استفاده قرار گرفت. به خاطر اینکه کانسنگ‌های اکسیدی مس، حاوی مقدار زیادی گانگ کربناتی در سنگ آهک دولومیتی بودند که قابلیت انحلال زیادی در محیط‌های اسیدی دارند؛ بنابراین مصرف اسید را شدیداً بالا می‌بردند.

آمونیاک معمولاً برای عناصری نظیر مس، نیکل و کبالت به دلیل تشکیل انتخابی گونه‌های پایدار فلزی بکار می‌رود. کمپلکس احاطه شده با آمونیاک به خاطر گونه‌ی فعال نیتروژن، مس را در ساختار کمپلکس خود احاطه می‌کند.

۳۰/۰۵	S	۲۵/۰۰	Cu
۵/۴۲	SiO ₂	۲۳/۵۶	Fe
۰/۱۳	TiO ₂	۲/۲۹	Al ₂ O ₃
۰/۱۹	CaO	۱/۰۱	ZnO
۰/۳۹	PbO	۰/۴۲	K ₂ O

جدول ۲- نتایج آنالیز مینرالوژیکی کنسانتره مس توسط XRD و آنالیز میکروسکوپی

مقدار (%)	فرمول شیمیایی	نام کانی
۰/۹۳۵	Cu ₅ FeS ₄	بورنیت
۵۳/۰۲۹	CuFeS ₂	کالکوپیریت
۱/۱۱۷	ZnS	اسفالریت
۲/۲۶۵	Cu ₂ S	کالکوسیت
۶/۹۶۹	CuO	کولیت
۲۳/۰۴	FeS ₂	پیریت
۱۲/۶۴	ترکیبات سیلیکاته	



شکل ۱- نمودار دانه بندی کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه ($d_{80}=42\mu\text{m}$)

آمونیاک و کربنات آمونیوم صنعتی به ترتیب با خلوص ۲۰ درصد و ۹۶ درصد در این آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت تا شرایط آزمایش‌ها به مقیاس صنعتی نزدیک‌تر باشد.

۲-۲-۲- روش آزمایش

آزمایش‌های لیچینگ در یک مخزن (راکتور) شیشه‌ای دو جداره مجهز به سیستم همزنی مکانیکی انجام گرفت. سیستم گرمادهی و کنترل دما با دقت بالایی از طریق حمام آب گرم مجهز به پمپ آب سیرکوله تأمین شد. در ورودی مخزن محلهایی برای اضافه کردن محلول و نمونه کنسانتره مورد نظر

گرفته است [۱۵]. مهم‌ترین ویژگی لیچینگ آمونیاکی در انتخابی عمل کردن برای عنصر مورد نظر است و علاوه بر این، گونه‌های مزاحم از جمله آهن به صورت آهن سه ظرفیتی تبدیل و به دنبال آن به صورت اکسید آهن آبدار در محلول رسوب می‌کند. مس آزاد شده با ظرفیت +۲ به حالت اکسید شده با آمونیاک کمپلکس تشکیل داده و در محلول باقی می‌ماند. جزییات شیمی انحلال سولفیدها در محلول‌های آمونیاکی بسیار پیچیده و به صورت چند مرحله‌ای است. به صورت مختصر سولفیدها به گونه‌های محلول از جمله سولفات (SO_4^{2-}) به همراه مقادیر جزیی از حالت‌های اکسیدشده کم مانند تیوسولفات ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)، تری تیونات ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) و سولفامات ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$) تبدیل می‌شوند [۱۲].

با توجه به مشکلات عدیده‌ای که در محیط‌های اسیدی در شرایط فشار محیطی و دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد برای لیچینگ کالکوپیریت ارائه شد و با توجه به بازیابی پایین مس در زمان‌های کوتاه تحت شرایط فوق در محیط سولفات، در این مطالعه برای افزایش بازیابی مس از مخلوط آمونیاک به همراه یکی از نمک‌های آن یعنی کربنات آمونیوم استفاده شد. با مراجعه به تحقیقات گذشته از این سیستم لیچینگ برای کنسانتره مس حاوی کالکوپیریت استفاده نشده و یا در صورت استفاده خیلی کم می‌باشد. در ضمن این تحقیق مطالعه موردی در مورد کنسانتره مس سرچشمه می‌باشد که برای اولین بار صورت گرفته است.

در این تحقیق به بررسی پارامترهای موثر بر روی انحلال کنسانتره کالکوپیریت مجتمع مس سرچشمه در محلول آمونیاک و کربنات آمونیوم پرداخته شد و سعی شد علاوه بر اینکه سرعت لیچینگ کالکوپیریت بالا برده شود، محلولی عاری از یون‌های مزاحم تولید گردد.

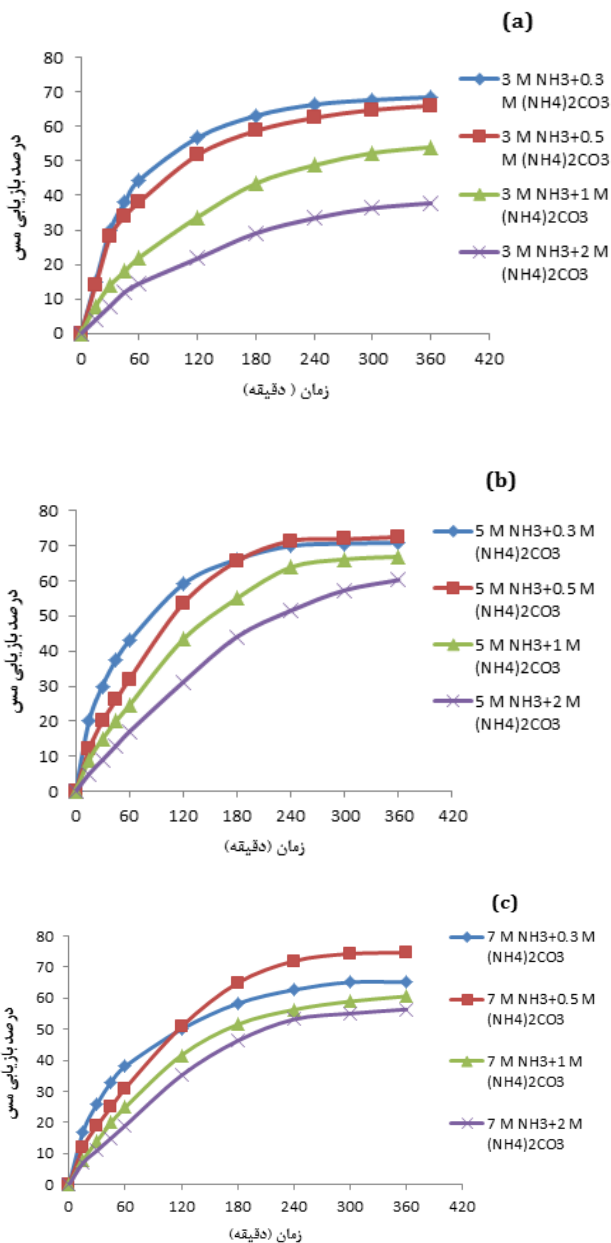
۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- مواد

نمونه کنسانتره کالکوپیریت از معدن مجتمع مس سرچشمه کرمان تهیه و جهت عیارسنجی و تشخیص فاز مینرالوژیکی به واحد آنالیز آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه فرستاده شد. آنالیز شیمیایی و مشخصات مینرالوژیکی نمونه از طریق آزمایش‌های XRF، XRD و آنالیز میکروسکوپی تعیین شد که نتایج حاصل در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱- نتایج آنالیز شیمیایی کنسانتره مس توسط XRF

عناصر و مقدار	عناصر و مقدار
اکسیدهای آن‌ها (%)	اکسیدهای آن‌ها (%)



شکل ۲- تأثیر غلظت‌های مختلف آمونیاک و کربنات آمونیوم بر روی بازیابی مس

مطابق شکل ۲(a) تا ۲(c) مقدار مناسب غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم به ترتیب ۵ مول و ۰/۳ مول تعیین گردید.

۳-۲- تأثیر نسبت جامد به مایع

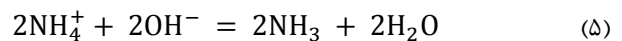
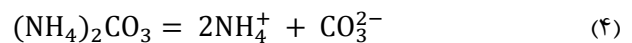
نسبت‌های جامد به مایع ۱/۵۰، ۱/۲۰، ۱/۱۰ و ۱/۵ تحت شرایط ثابت؛ ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، دور همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و دبی اکسیژن ۱ لیتر بر دقیقه در این آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید با افزایش این نسبت بازیابی کاهش یافته و بعد از مقدار ۱/۵۰ تغییری در بازیابی صورت نگرفت. با کاهش مقدار جامد در واحد حجم، مقدار آمونیاک کافی جهت انجام لیچینگ فراهم می‌شود. مطابق شکل ۳ نسبت جامد بر

و همچنین محل نمونه‌برداری مناسب تعبیه شد. هر آزمایش با مقدار ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت‌های متغیری از آمونیاک و کربنات آمونیوم انجام گرفت. همچنین نسبت‌های متغیری از جامد به مایع، سرعت همزنی، دبی اکسیژن و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در هر آزمایش مقدار ۵ سی‌سی از محلول در زمان‌های مشخص از مخزن برداشته شد. بعد از فیلتراسیون، محلول جهت اندازه‌گیری مس به جذب اتمی فرستاده شد. به منظور ثابت ماندن حجم محلول اولیه بعد از هر مرحله نمونه‌برداری مقدار ۵ سی‌سی واکنش‌گر تازه سریعاً به مخزن اضافه شد.

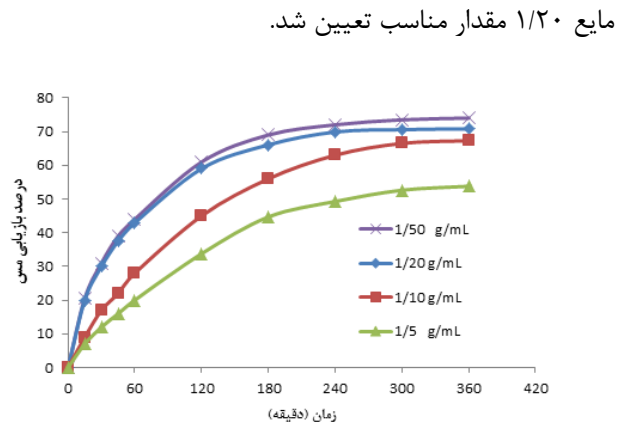
۳- نتایج

۳-۱- تأثیر غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم

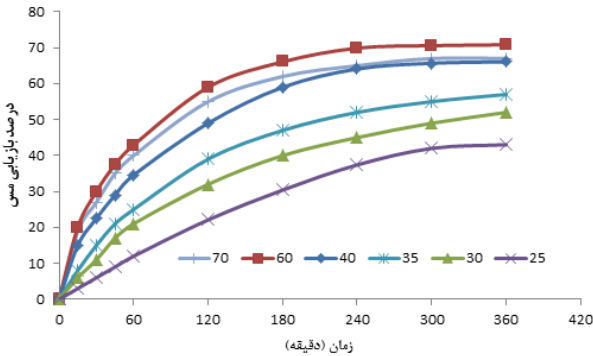
غلظت‌های متغیری از آمونیاک و کربنات آمونیوم در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، دور همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد به مایع ۱/۲۰ و دبی اکسیژن ۱ لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل‌های ۲(a) تا ۲(c) مشخص گردید با افزایش غلظت آمونیاک بازیابی رو به افزایش بوده و برای مقدار ثابتی از آمونیاک با کاهش مقدار غلظت کربنات آمونیوم بازیابی افزایش می‌یابد؛ اما وجود مقدار مشخصی از غلظت کربنات آمونیوم جهت تنظیم pH محلول در محدوده پایدار و مطلوب کمپلکس آمونیاک با مس ضروری است. مقادیر زیاد کربنات آمونیوم با پایین آوردن pH محلول، سبب رسوب مس به صورت گونه‌های هیدروکسیدی می‌شود. نتایج تحقیقات معتبر علمی در محیط‌های آمونیاکی این نکته را به اثبات رسانده که گونه‌های پایدار کمپلکس مس و آمونیاک در بازه pH ۸ تا ۱۰/۵ می‌باشد [۱۶]. بنابراین جهت دستیابی به این محدوده مطلوب از pH، استفاده از این نمک آمونیاک اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. علاوه بر این مطابق واکنش‌های ۴ و ۵ وجود کربنات آمونیوم منجر به افزایش غلظت آمونیاک شده و بدین ترتیب بازیابی افزایش می‌یابد.



مایع ۱/۲۰ مقدار مناسب تعیین شد. ۳۵، ۴۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط ثابت ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، دور همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، نسبت جامد بر مایع ۱/۲۰ و دبی اکسیژن ۱ لیتر بر دقیقه صورت گرفت. مطابق شکل ۵ با افزایش دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد نرخ انحلال کالکوپیریت افزایش می‌یابد. بعد از مقدار ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل کاهش انحلال آمونیاک و اکسیژن در فشار اتمسفری مطابق شکل ۶، بازیابی رو به کاهش نشان می‌دهد. مقدار مناسب دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد تعیین گردید.



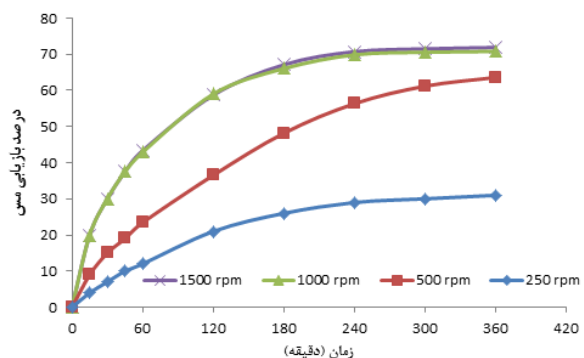
شکل ۳- تأثیر نسبت جامد به مایع در بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریت



شکل ۴- تأثیر دما بر روی بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریت

۳-۳- تأثیر سرعت همزنی

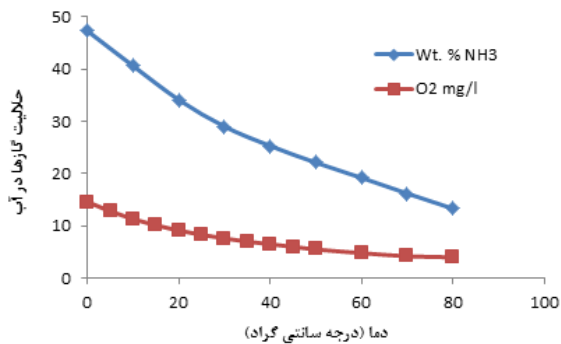
سرعت‌های همزنی ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ دور بر دقیقه با مقادیر ثابت ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد بر مایع ۱/۲۰ و دبی اکسیژن ۱ لیتر بر دقیقه در این آزمایش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که با افزایش سرعت همزنی بازیابی رو به افزایش است. مطابق شکل ۴ بعد از سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تغییری در بازیابی مشاهده نشد و سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه مقدار مناسب تعیین گردید. سرعت‌های همزنی کمتر از ۲۵۰ دور بر دقیقه به دلیل ته نشینی مواد جامد و عدم اختلاط کامل مورد استفاده قرار نگرفت. اعمال سرعت همزنی شدید جهت غلبه بر لایه‌ی هماتیته تشکیل شده بر روی ذرات و نیز انحلال بیشتر اکسیژن در محلول بسیار ضروری است [۱۳]. انحلال اکسیژن در محلول با افزایش سرعت همزنی، با تولید حباب‌های ریز توسط همزن و نیز آشفته‌گی بیشتر محلول افزایش می‌یابد.



شکل ۵- تأثیر سرعت همزنی بر روی بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریت

۳-۴- تأثیر دما

برای بررسی تأثیر دما آزمایش‌هایی در دماهای ۲۵، ۳۰،



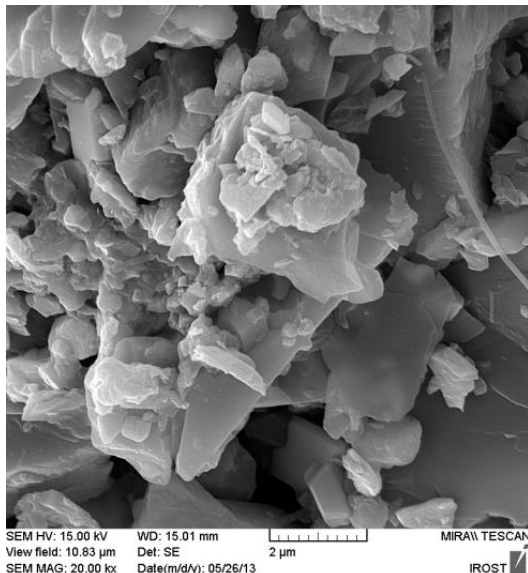
شکل ۶- انحلال گاز آمونیاک و اکسیژن در آب نسبت به دما [۱۷]

۳-۵- تأثیر دبی اکسیژن

برای تعیین تأثیر میزان اکسیژن بر روی بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریت آزمایش‌هایی با ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد بر مایع ۱/۲۰ و سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و مقدار ۰/۵ و ۱ لیتر بر دقیقه اکسیژن خالص و همچنین با مقدار ۱ و ۲ لیتر بر دقیقه هوای معمولی صورت گرفت. مطابق شکل ۷ با افزایش میزان اکسیژن بازیابی رو به افزایش است؛ اما به دلیل میزان اکسیژن کم موجود در هوای معمولی (حدود ۲۱ درصد) بازیابی نسبت به اکسیژن خالص بسیار پایین است. مقادیر بیش از مقدار ذکر شده برای اکسیژن خالص و هوای معمولی سبب ایجاد آشفته‌گی شدید در مخزن همزنی شد و انجام آزمایش در

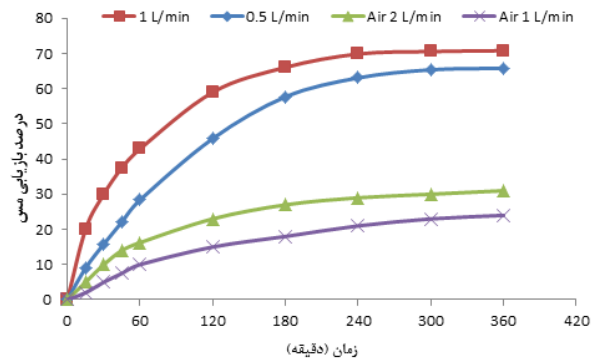
حین لیچینگ با محلول آمونیاکی

نتایج حاصل از تصویرهای گرفته شده توسط SEM، بر روی نمونه کنسانتره کالکوپیریتی مورد استفاده در این تحقیق و نیز پسماند حاصل از لیچینگ آمونیاکی و همچنین آنالیز این لایه توسط EDAX نشان دادند که تشکیل لایه‌ای نفوذناپذیر از جنس اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن بر روی سطح ذرات کالکوپیریت مانع از لیچینگ کامل آن در محیط آمونیاکی می‌شود. شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ سطح ذرات کالکوپیریت را به ترتیب قبل از لیچینگ، زمان ۲ ساعت و ۴ ساعت لیچینگ آمونیاکی نمایش می‌دهند. شکل ۸ نمایی از سطح ذرات کالکوپیریت را نشان می‌دهد که عاری از هر گونه لایه می‌باشد. شکل ۹ شروع تشکیل لایه در طی ۲ ساعت و شکل ۱۰ پوشیده شدن کامل سطح ذرات را بعد از ۴ ساعت زمان لیچینگ نشان می‌دهند. نتایج تحقیقات سایر محققین نیز نشان می‌دهند که جنس لایه اکسید و یا هیدروکسیدهای آهن مانند گوتیت و هماتیت می‌باشد [۱۵ و ۱۳].



شکل ۸- سطح ذرات کالکوپیریت قبل از عمل لیچینگ آمونیاکی

این شرایط امکان‌پذیر نبود. لذا، مقدار ۱ لیتر بر دقیقه اکسیژن خالص مقدار مناسب تعیین شد.



شکل ۷- تأثیر میزان اکسیژن خالص و هوای معمولی بر روی بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریت

۳-۶- تأثیر زمان لیچینگ

مطابق آنچه که در شکل‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است مشخص می‌شود که با افزایش زمان لیچینگ میزان انحلال مس از کنسانتره کالکوپیریت افزایش می‌یابد. در مقدار مناسب ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱/۲۰، سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و دبی ۱ لیتر بر دقیقه اکسیژن، میزان انحلال مس در زمان ۱۵ دقیقه ۲۰ درصد و در زمان ۲۴۰ دقیقه ۷۱/۳۱ به دست آمد. بعد از زمان ۲۴۰ دقیقه تغییر بارزی در میزان بازیابی مشاهده نشد. لذا زمان ۲۴۰ دقیقه مقدار مناسب برای لیچینگ مس به دست آمد.

۳-۷- بررسی تکرار لیچینگ بر روی جامد پسماند حاصل از

مراحل اول و دوم جهت افزایش بازیابی

به منظور افزایش بازیابی مس، جامد پسماند حاصل از مرحله اول و دوم با ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد بر مایع ۱/۲۰، سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و مقدار ۱ لیتر بر دقیقه اکسیژن مورد لیچینگ قرار گرفت. در مرحله دوم لیچینگ به مقدار ۸ درصد و در مرحله سوم به مقدار ۳ درصد افزایش بازیابی طی ۴ ساعت حاصل شد. به نظر می‌رسد تشکیل لایه‌ای از جنس اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن مانع از لیچینگ کامل ذرات کالکوپیریت در محلول آمونیاکی می‌شود. لذا ادامه فرایند لیچینگ بر روی پسماند حاصل از مراحل قبلی نتایج رضایت بخشی در پی ندارد. از این رو یک مرحله لیچینگ جهت استحصال مس از کنسانتره کالکوپیریتی توسط محلول آمونیاکی مناسب به نظر می‌رسد.

۳-۸- بررسی لایه تشکیل شده بر روی ذرات کالکوپیریت در

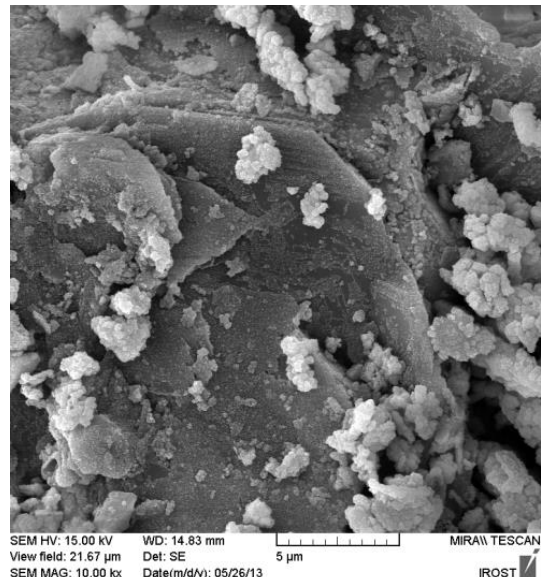
شیب خطوط به ترتیب مقادیر k_d و k_r محاسبه می‌شود. نتایج حاصل از یافته‌های این تحقیق و بررسی سینتیکی انجام شده بر روی داده‌های حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته بر روی لیچینگ آمونیاکی کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه و تلفیق آن با نتایج حاصل از آنالیزهای SEM و EDAX، به وضوح بیان می‌دارند که سینتیک انحلال کالکوپیریت در محلول آمونیاکی تحت کنترل دیفیوژن انجام می‌گیرد. نتایج حاصل از بررسی‌های سینتیکی انجام شده در جدول ۳ قابل مشاهده است. مطابق جدول ۳ و مشاهده مقدار R^2 برای هر دو مدل کنترل دیفیوژن (رابطه ۶) و کنترل شیمیایی (رابطه ۷) و همچنین مقدار انرژی فعال‌سازی برابر با ۲۵/۳۶۸۵ کیلوژول بر مول نتیجه‌ی فوق را به روشنی تأیید می‌کنند.

جدول ۳- نتایج حاصل از بررسی‌های سینتیکی و مقادیر R^2 برای دو مدل مختلف

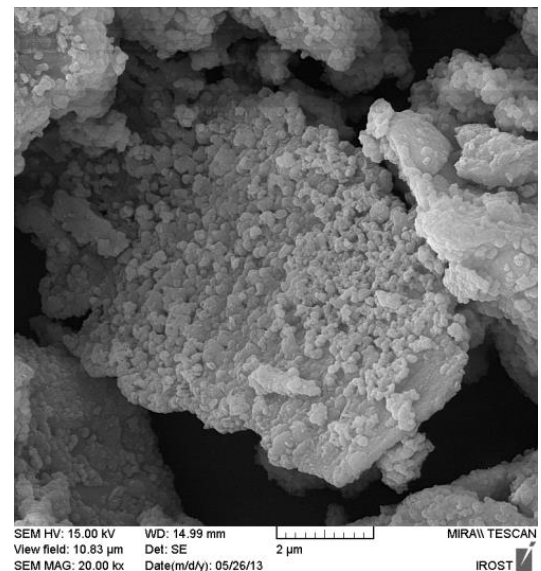
پارامتر	مدل کنترل شیمیایی		مدل کنترل دیفیوژن	
	$k_r(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2
T (°C)	۲۵	۰/۰۰۰۵	۰/۹۷۳	۰/۰۰۰۴
	۳۰	۰/۰۰۰۷	۰/۹۶۳۱	۰/۰۰۰۶
	۳۵	۰/۰۰۰۹	۰/۹۵۵۱	۰/۰۰۰۸
	۴۰	۰/۰۰۱۱	۰/۹۴۶۹	۰/۰۰۱۰
	۶۰	۰/۰۰۱۳	۰/۹۰۲۳	۰/۰۰۱۲
سرعت همزنی (rpm)	۲۵۰	۰/۰۰۰۵	۰/۹۶۲۶	۰/۰۰۰۱
	۵۰۰	۰/۰۰۰۹	۰/۹۸۱۷	۰/۰۰۰۶
	۱۰۰۰	۰/۰۰۱۳	۰/۹۰۲۳	۰/۰۰۱۱
	۱۵۰۰	۰/۰۰۱۳	۰/۹۰۶۹	۰/۰۰۱۲

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به مطالعه‌ی پارامترهای موثر بر لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه در فشار اتمسفری با عوامل انحلال آمونیاک و کربنات آمونیوم پرداخته شد. در این مطالعه پارامترهای غلظت آمونیاک و کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع، سرعت همزنی، دبی اکسیژن و زمان لیچینگ مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط مناسب ۵ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت جامد به مایع ۱/۲۰، سرعت همزنی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، دبی ۱ لیتر بر دقیقه اکسیژن و ۲۴۰ دقیقه زمان لیچینگ، بازیابی بیش از ۷۱ درصد به دست آمد. همچنین مشاهده شد که لایه‌ای نفوذناپذیر از جنس اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن مانع از لیچینگ کامل کالکوپیریت در محلول آمونیاکی می‌شود. مطالعات سینتیکی صورت گرفته نیز نشان دادند که انحلال کالکوپیریت در محلول آمونیاکی تحت کنترل دیفیوژن انجام می‌گیرد.



شکل ۹- سطح ذرات کالکوپیریت بعد از ۲ ساعت زمان لیچینگ



شکل ۱۰- سطح ذرات کالکوپیریت بعد از ۴ ساعت زمان لیچینگ

۳-۹- بررسی سینتیک غالب بر روی لیچینگ آمونیاکی کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه

قوانین حاکم بر روابط سینتیکی انحلال فلزات از کانسنگ‌های مربوطه تحت عناوین مدل کنترل دیفیوژن و مدل کنترل شیمیایی به صورت ساده مطابق روابط ۶ و ۷ قابل بیان هستند [۱۸].

$$[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] = \frac{2M_B D C_A}{\rho_B a r_0^2} t = k_d t \quad (6)$$

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = \frac{k_c M_B C_A}{\rho_B a r_0} t = k_r t \quad (7)$$

با رسم نمودار سمت چپ معادله (۶) و (۷) نسبت به زمان از روی

- carbonat leaching. Hydrometallurgy vol. 76.
- [11] Meng, X., and Kenneth, N., 1996; "The principles and applications of ammonia leaching of metals—a review." Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review vol. 16.
- [12] Kuhn, M.C.; Arbiter, N., Kling, H. 1974; *Anaconda's arbiter process for copper*. CIM Bulletin, 62–73.
- [13] Beckstead, L.W and Miller, J.D.; 1977; Metall. Trans. B. vol. 8B,.
- [14] Bell, S.L., Welch, G.D., Bennett, P.G.; 1995; *Development of ammoniacallixivants for the in-situ leaching of chalcopyrite*. Hydrometallurgy vol. 39.
- [15] Kyung-Ho Park, Debasish Mohapatra, B. Ramachandra Reddy, Chul-Woo Nam; 2007; "A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu–Ni–Co–Fe) matte," *Hydrometallurgy*, pp. 164–171.
- [16] Kazuya Koyama, Mikiya Tanaka, and Jaechun Lee; 2004; *Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution*, Materials Transactions, Vol. 47, No. 7 pp. 1788 – 1792.
- [17] Solubility of gasses in water, 2013, www.engineeringtoolbox.com
- [18] Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, second edition, John Wiley and Sons Inc., New York.
- سیاسگزاری
- پشتیبانی مالی این تحقیق به همت شرکت ملی صنایع مس ایران در مجتمع مس سرچشمه کرمان تأمین شده است. نویسندگان کمال تشکر و قدردانی را از این شرکت به عمل می‌آورند.
- مراجع
- [1] Dutrizac, J.E.; 1978; *the kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media*. Metall. Trans. Vol. B.
- [2] Rivadeneira, J.; 2006; *Introduction. Mining innovation in Latin America Report. Publication via on-line (<http://www.mininginnovation.cl/content.html>)*. Santiago. Chile.
- [3] Boekema, C, Krupski, A.M, Varasteh, M, Parvin, K, Til, F, Woude, F, Sawatzky, G.A, 2004 "Cu and Fe Valance States in CuFeS₂," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- [4] Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L, Gonzalez, F., Ballester, 2009 A., *Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 oC*, Mineral Engineering, vol. 22. pp. 229–235.
- [5] Dreisinger, D; 2006; *Copper Leaching from Primary Sulfides: Options for Biological and Chemical Extraction of Copper*. Hydrometallurgy vol. 83.
- [6] Liu, Q. Y., Li, H., Zhou, L; 2007; *The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions*. Hydrometallurgy vol. 56,.
- [7] McDonald, R. G., Muir, D.M; 2007; "Pressure Oxidation Leaching of Chalcopyrite Part I: Comparison of High and Low Temperature Kinetics and Products " *Hydrometallurgy*, vol. 86.
- [8] Chmielewski, T., Wodka, J., Iwachow, L; 2009; *Ammoniapressure leaching for lubinshale middlings*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Vol. 43, pp. 5–20.
- [9] Adebayo, A. O and Sarangi, K; 2011; *Separation of Copper from Chalcopyrite – Ammoniacal Leach Liquor Containing Copper, Zinc, and Magnesium by Supported Liquid Membrane*, Chem. Biochem. Eng. Q. 25 (3). pp. 309–316.
- [10] Bingol, D., M. Canbazoglu, S. Aydogan; 2005; *Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium*