

## انحلال کالکوپیریت در محلول کلرید فریک غلیظ

مجید ذوالقدری

مری پژوهشی جهاد دانشگاهی تربیت مدرس، گروه پژوهشی فرآوری مواد معدنی  
majidzolghadri@Gmail.com

(دریافت ۲۴ فروردین ۱۳۹۱، پذیرش ۱۳ آذر ۱۳۹۳)

### چکیده

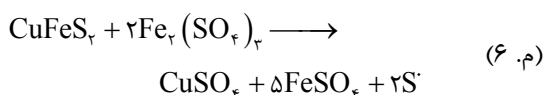
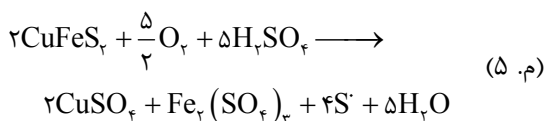
یکی از مشکلات موجود در لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفاتی، غیر فعال شدن سطح کالکوپیریت است که مانع انحلال کامل می‌گردد. در محیط کلریدی، که بر سرعت انحلال کالکوپیریت می‌افزاید، جلوگیری از غیر فعال شدن سطح کانی امکانپذیر است. در تحقیق حاضر یک کنسانتره کالکوپیریتی بوسیله محلول کلرید فریک با غلظت ۳۱/۵٪ تا ۴۶/۹٪، که بیش از غلظت مورد استفاده در فرآیند کوپرکس می‌باشد، تحت لیچینگ قرار گرفت و مشخص شد که تبخیر محلول کلرید فریک قبل از شروع لیچینگ، تاثیر بسزایی در افزایش انحلال کالکوپیریت دارد بگونه‌ای که ۹۷٪ کالکوپیریت ظرف مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۹ درجه سانتیگراد حل می‌شود. همچنین مشخص شد که اگر غلظت محلول کلرید فریک از حد معینی (حدود ۴۳/۵٪) فراتر رود، سرعت انحلال کاهش می‌یابد که این امر را می‌توان به زیاد شدن گرانیوی محلول در غلظت‌های بیش از ۴۳/۵٪ نسبت داد.

### کلمات کلیدی

کالکوپیریت، لیچینگ، کلرید آهن، غیر فعال‌شدگی

## ۱- مقدمه

عنصری سوق داد که در دمای کمتر از  $120^{\circ}\text{C}$  به صورت معادلات ۵ و ۶ قابل انجام است [۲].



واکنش‌های نشان داده شده در معادلات ۵ و ۶ نیاز به راکتورهای تحت فشار ندارد و در مخازن لیچینگ و تحت فشار جو قابل انجام است و در آن تولید اسید سولفوریک بسیار کمتر است.

اساساً ترجیح داده می‌شود که لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفاتی انجام شود؛ چرا که شیمی انحلال کالکوپیریت در محیط سولفاتی نسبتاً ساده است و می‌توان با استفاده از روش‌های شناخته شده استخراج حلال و استحصال الکتریکی (Electrowining)، به محصول نهایی (مس کاتدی) رسید. اما لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفیدی نسبت به دیگر کانی‌های سولفیدی مس (مانند کالکوسیت، بورنیت، کولیت و ...) دشوارتر است؛ چرا که در حین لیچینگ، یک لایه غیر فعال متخلخل روی سطح کالکوپیریت تشکیل می‌شود که مانع انحلال کامل آن می‌گردد [۳] و به جرأت می‌توان این مشکل را مانع اصلی استحصال هیدرومتالورژیکی مس از ذخایر کالکوپیریتی دانست.

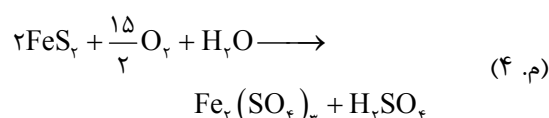
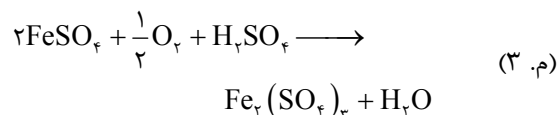
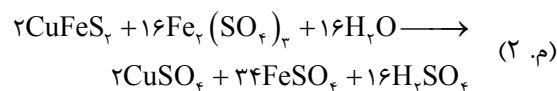
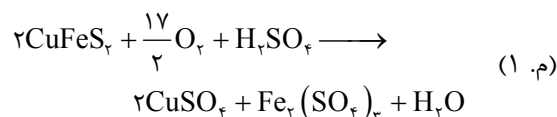
ماهیت لایه غیرفعال به چهار عامل لایه گوگردی، سولفید کم فلز (Metal deficient sulfide)، پلی سولفیدها و جاروسیت نسبت داده شده است که توضیح آنها به طور مشروح در مقالات مروری آورده شده است [۴]. تحقیقات زیادی برای حل مشکل مذکور انجام شده و روش‌های متعددی نیز ارائه گردیده است.

## ۱-۱- مقایسه لیچینگ کلریدی و سولفاتی کالکوپیریت

از دیدگاه غیرفعال‌شدگی کالکوپیریت، لیچینگ کلریدی با محلول کلرید فریک مزیت‌هایی بر لیچینگ در محیط‌های سولفاتی دارد. از جمله اینکه به علت ناچیز بودن غلظت یون

فراوان‌ترین و مهمترین کانی سولفیدی مس، کالکوپیریت است و یافتن روشی کارا و کم هزینه برای لیچینگ این کانی، گام اول در راستای توسعه فرآیندهای تولید هیدرومتالورژیکی مس - که به مراتب کم‌هزینه‌تر و کم‌انرژی‌تر از روش‌های بیرومتالورژیکی هستند - محسوب می‌شود.

هرچند که لیچینگ کامل این کانی در دمای بالا ( $230^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$ ) تحت فشار جزئی اکسیژن به میزان  $700 \text{ kPa}$  یکی از راه‌کارهای انحلال آن است (م. ۱ تا م. ۳) که در آن پیریت نیز همانند کالکوپیریت مطابق معادله ۴ حل می‌شود [۱].



همانگونه که در معادلات ۲ و ۴ مشاهده می‌شود، در راهکار لیچینگ تحت فشار اکسیژن و دمای بالا، در اثر اکسیداسیون گوگرد موجود در کالکوپیریت و پیریت مقدار قابل توجهی اسید سولفوریک رقیق تولید می‌شود. لذا در مواردی که اسید رقیق تولید شده در نزدیکی محل کارخانه قابل مصرف نباشد، راهکار مذکور به علت محدودیت‌های زیست محیطی و اقتصادی قابل اجرا نیست. ضمن اینکه لیچینگ تحت فشار هزینه سرمایه‌گذاری بالایی را طلب می‌کند. این امر محققان را به سمت راهکار اکسیداسیون ملایم یون سولفید و تولید گوگرد

فعال سازی کنسانتره، انحلال کامل کالکوپیریت در مدت زمان حدود ۳ ساعت امکان پذیر است اما بدون فعال سازی، در مدت ۶ ساعت، ۷۳٪ کالکوپیریت در حضور ۰/۲۸۳ مول بر لیتر یون فریک و ۰/۴ مول بر لیتر یون  $H^+$  حل می شود [۱۰]. از آنجایی که فعال سازی مکانیکی فرآیندی انرژی بر و هزینه بر است، در تحقیق حاضر سعی بر آن است که با بکارگیری محلول غلیظ کلرید فریک در محدوده ۳۱/۵٪ تا ۴۶/۹٪، که بیش از غلظت محلول کلرید فریک در فرآیند کوپرکس است [۱۱]، امکان رسیدن به انحلال بالای ۹۵٪ مورد بررسی قرار گیرد و در عین حال تاثیر غلظت، تبخیر و افزودن نمک طعام بر سرعت انحلال بررسی شود تا روش مناسبی برای انحلال کالکوپیریت بدون نیاز به فعال سازی به دست آید.

## ۲- آزمایش ها

### ۲-۱- شناسایی نمونه

به منظور انجام آزمایش ها، ۱۰ کیلوگرم نمونه کنسانتره مس از کارخانه کانه آری مس سرچشمه تهیه گردید. پس از همگن سازی، برای انجام آنالیز شیمیایی دو نمونه مجزا از کنسانتره مذکور به مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (واقع در کرج) ارسال شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه کنسانتره را بر اساس میانگین نتایج دو بار آنالیز شیمیایی نشان می دهد:

جدول ۱: آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره مس						
عنصر:	S	Au	Mo	Fe <sub>tot</sub>	Fe(II)	Cu
مقدار (٪)	۳۲/۵۰	۱/۳۵*	۰/۵۳	۲۵/۳۸	۶/۸۸	۲۶/۵۳

\* طلا بر حسب ppm است

به منظور شناسایی کانی ها، آنالیز XRD بر روی نمونه کنسانتره مس انجام گرفت که در آن پیکهای کانی های کالکوپیریت، پیریت و کوآتز بطور بسیار بارز قابل شناسایی بود و کانی های مسکویت و دیژنیت ( $Cu_9S_5$ ) نیز به میزان اندک در نمونه کنسانتره شناسایی شد. می توان با نسبت دادن آهن سه ظرفیتی به کانی کالکوپیریت که در منابع مورد تایید قرار گرفته است [۱۲] و همچنین نسبت دادن آهن دو ظرفیتی به

سولفات، امکان تشکیل جاروسیت بر روی سطح کالکوپیریت و غیر فعال شدگی ناشی از آن منتفی می گردد. علاوه بر این اثبات شده است وجود یون کلرید در عامل لیچینگ، موجب می شود که مرفولوژی گوگرد حاصل از انحلال کالکوپیریت متخلخل تر و درشت بلور تر باشد و غیر فعال شدگی رخ ندهد؛ بدون حضور یون کلرید، ساختار گوگرد حاصله غیر بلورین و یا نهان بلور است و سرعت لیچینگ آهسته تر است [۵،۶].

علاوه بر موارد فوق، در لیچینگ کلریدی کالکوپیریت، کانی پیریت تحت واکنش قرار نمی گیرد و بیش از ۹۵٪ یون سولفید موجود در ساختار کالکوپیریت به گوگرد عنصری اکسید می شود و کمتر از ۵٪ از آن به یون سولفات اکسید می شود [۷].

تحقیقات نشان می دهد یون کوپریک تولید شده طی واکنش انحلال کالکوپیریت در محلول کلرید فریک، می تواند در امر انحلال کالکوپیریت با یون فریک اثر هم افزایی داشته باشد [۸] در حالی که در محیط سولفاتی چنین نیست.

### ۲-۱- مزیت عامل اکسید کننده یون فریک بر اکسیژن

در لیچینگ کالکوپیریت با اسید سولفوریک و یا اسید کلریدریک، در حضور عامل اکسید کننده اکسیژن محلول، معمولاً به علت انحلال غیر استوکیومتری اولیه آهن، برخی سولفیدهای کم آهن (کم فلز) همچون  $Cu_{1.8}S_2$  روی سطح کالکوپیریت تشکیل می شود که نقش موثری در غیر فعال شدگی کالکوپیریت دارد [۹]. در لیچینگ با کلرید فریک، می توان انتظار داشت که به علت افزایش سریع غلظت یون فروس در دقایق ابتدایی لیچینگ، بر اساس اصل لوشاتولیه پدیده انحلال غیر استوکیومتری اولیه آهن (و نتیجتاً غیر فعال شدگی سطح کانی) تا حد زیادی کنترل شود.

### ۳-۱- فعالیت های تحقیقاتی داخل کشور

با توجه به موارد فوق می توان کلرید فریک را یکی از مهمترین عامل های لیچینگ برای انحلال کلریدی کالکوپیریت قلمداد کرد. در همین راستا در داخل کشور تحقیقی بر روی لیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی معدن مس سرچشمه با کلرید فریک انجام گرفت و اثر فعال سازی مکانیکی بر روی انحلال کالکوپیریت ارزیابی شد. نتایج حاکی از آن بود که در صورت

## ۲-۲- شرح آزمایش

در تمامی آزمون‌های لیچینگ، ۱۰ گرم نمونه کنسانتره با ۲۶/۵ گرم کلرید فریک و اکسنش داده می‌شد و غلظت عامل لیچینگ فقط با تغییر مقدار آب از ۳۱/۵ تا ۴۶/۹ درصد تغییر داده می‌شد. pH همهٔ محلول‌ها به شدت اسیدی بود و در تمامی موارد کمتر از ۰/۱ بود. در بخش اول آزمایش‌ها که هدف اصلی افزایش نرخ لیچینگ بود، زمان هر آزمون لیچینگ ۱ ساعت منظور شد و تاثیر تبخیر، دما و افزودن نمک طعام و غلظت بر سرعت لیچینگ بررسی شد. سپس یک رده آزمایش لیچینگ با زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت انجام گرفت تا میزان انحلال پذیری در محلول کلرید فریک تعیین شود. نهایتاً آنالیز XRD بر روی پسماند جامد انجام گرفت تا فازهای حل نشده تشخیص داده شود.

در هر آزمایش ابتدا محلول کلرید فریک با غلظت مطلوب تهیه می‌شد و سپس به داخل یک ارلنمایر درب‌دار ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته می‌شد. ارلنمایر در حمام روغن که دمای روغن آن در حد مطلوب (۱۰۴ و ۱۰۹ درجه سانتیگراد) ثابت نگهداشته شده بود قرار می‌گرفت و پس از رسیدن به دمای مطلوب، کنسانترهٔ کالکوپیریتی داخل ارلنمایر ریخته می‌شد؛ در حین لیچینگ، همواره منفذی برای خروج بخارات تعبیه شده بود تا از افزایش بیش از حد فشار در ارلنمایر (و نتیجتاً پریدن ناگهانی درب و پاشیدن مواد به بیرون) پیشگیری شود. به منظور هم‌خوردن مواد از یک مگنت ۳ سانتی‌متری استفاده می‌شد.

پس از گذشت زمان لیچینگ مقرر، ارلنمایر از حمام روغن خارج و بلافاصله محتویات آن فیلتر می‌شد. فاز محلول به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده و سپس برای انجام آنالیز شیمیایی به آزمایشگاه ICP ارسال می‌گردید و فاز جامد نیز پس از خشک شدن توزین و سپس برای اندازه‌گیری میزان آهن و مس به آزمایشگاه ICP فرستاده می‌شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- اثر تبخیر

شکل ۱ اثر ۱۰ دقیقه تبخیر محلول کلرید فریک قبل از شروع لیچینگ در دمای ۱۰۴°C را بر روی میزان انحلال مس

پیریت، فراوانی پیریت و کالکوپیریت موجود در نمونه کنسانتره را برآورد کرد. بدین صورت که به ازاء هر مول پیریت موجود در نمونه کنسانتره، یک مول آهن دو ظرفیتی وجود دارد بنابراین به ازاء ۶/۸۸٪ آهن دو ظرفیتی موجود در نمونه، می‌توان درصد وزنی پیریت را به این صورت تخمین زد:

$$\text{FeS}_r (\%) = \frac{\text{Fe}^{II} (\%) \times M_{\text{pyrite}}}{M_{\text{Fe}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{FeS}_r (\%) = \frac{6/88 \times 119/98}{55/85} = 14/78$$

به همین صورت با نسبت دادن آهن سه ظرفیتی به کالکوپیریت، می‌توان فراوانی کانی کالکوپیریت در نمونه را برآورد کرد:

$$\text{CuFeS}_r (\%) = \frac{\text{Fe}^{III} (\%) \times M_{\text{chalcopyrite}}}{M_{\text{Fe}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{CuFeS}_r (\%) = \frac{(25/38 - 6/88) \times 183/53}{55/85} = 60/8$$

با توجه به عیار مس در کانی کالکوپیریت که ۳۴/۶۳ درصد است می‌توان میزان مس کالکوپیریتی و سهم مس کالکوپیریتی در نمونه را تعیین کرد:

$$\text{Cu}_{\text{CuFeS}_r} (\%) = 60/8 \times 0/3463 = 21/06$$

$$\Phi = \frac{\text{Cu}_{\text{CuFeS}_r}}{\text{Cu}_{\text{total}}} = \frac{21/06}{26/53} = 0/794$$

نمونه کنسانتره با استفاده از سرندهای آزمایشگاهی و به صورت تر تجزیه سرندهی شد. جدول ۲ دانه‌بندی نمونه را نشان می‌دهد

جدول ۲: دانه بندی کنسانتره کالکوپیریتی

محدوده ابعادی (میکرون)	فراوانی (%)
+۷۵	۶/۱
+۷۵ -۵۳	۵/۸
+۳۸ -۵۳	۱۵/۹
-۳۸	۷۲/۲
کل	۱۰۰

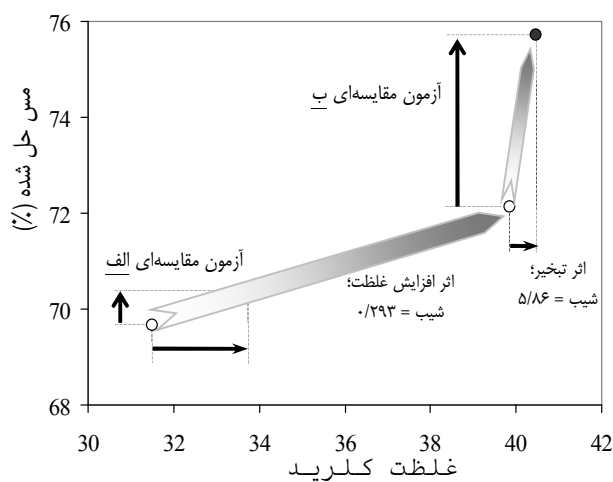
در منابع آمده است که سرعت لیچینگ کالکوپیریت در محیط‌های کلریدی، با افزودن HCl کاهش می‌یابد [۱۲] و همچنین گزارش‌هایی مبنی بر تاثیر منفی pH پایین بر میزان انحلال مس در محیط‌های کلریدی ارائه شده است [۱۳]. همانگونه که در بخش ۱-۲ متن حاضر بیان شد، زیاد بودن غلظت یون  $H^+$  موجب انحلال سریع آهن و عاری شدن سطح کالکوپیریت از آهن می‌شود که این امر به معنای ایجاد سولفیدهای کم فلز (کم آهن) بر روی سطح کانی کالکوپیریت است و عاملی برای غیر فعال‌شدگی و توقف انحلال کانی کالکوپیریت محسوب می‌گردد.

بر همین اساس افزایش چشمگیر انحلال مس در آزمون مقایسه‌ای «ب» (شکل ۱) را می‌توان اینگونه توجیه کرد: از آنجایی که در حین تبخیر محلول کلرید فریک بخارات اسیدی از آن خارج می‌شود، بنابراین غلظت یون  $H^+$  در فاز محلول کاهش یافته و امکان ایجاد سولفید کم فلز (کم آهن) بر روی سطح کالکوپیریت مرتفع می‌شود و در نتیجه پدیده غیر فعال‌شدگی بر روی سطح کالکوپیریت رخ نمی‌دهد. در تحقیق حاضر، با وجود اینکه pH محلول همواره بزرگتر از صفر بود اما pH بخارات خروجی از محلول کلرید فریک در حین تبخیر، کمتر از صفر بود که این امر مؤید خروج اسید و کاهش غلظت  $H^+$  در فاز محلول است.

در خصوص خروج بخارات اسیدی و کم شدن غلظت  $H^+$  شایان ذکر است که اساساً فعالیت یون  $H^+$  در حضور نمک‌های کلریدی افزایش می‌یابد؛ هرچه غلظت نمک افزایش یابد، فعالیت  $H^+$  نیز بیشتر می‌شود [۱۴] و این امر در نمک کلریدی کاتیون‌های دو ظرفیتی به مراتب شدیدتر از تک ظرفیتی است (شکل ۲). علاوه بر این هرچه غلظت نمک‌های کلریدی در محلول حاوی اسید کلریدریک بیشتر باشد، به هنگام جوشش، HCl بیشتری در بخارات متصاعد شده وجود خواهد داشت [۱۴] که این امر در شکل ۳ بخوبی نشان داده شده است.

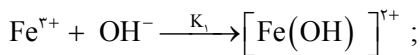
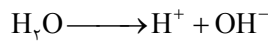
در مدت ۱ ساعت نشان می‌دهد. بررسی اثر تبخیر بر روی انحلال کنسانتره کالکوپیریتی در غلظت اولیه کلرید فریک ۳۱/۵٪ و ۳۹/۸۵٪ انجام شده است (دو دایره توخالی) که پس از تبخیر، غلظت کلرید فریک به ترتیب به ۳۳/۷۲٪ و ۴۰/۴۶٪ رسید (دو دایره توپر).

همانگونه که انتظار می‌رود به ازاء ۱۰ دقیقه تبخیر در دمای  $104^{\circ}C$ ، میزان غلیظ‌شدگی در آزمون مقایسه‌ای «الف» (غلظت اولیه ۳۱/۵٪) به علت پایین‌تر بودن نقطه جوش، بیشتر از آزمون مقایسه‌ای «ب» (غلظت اولیه ۳۹/۸۵٪) است. اما آنچه که بیشتر جلب توجه می‌کند، تغییرات سرعت انحلال مس است. با وجود اینکه میزان غلیظ‌شدگی طی ۱۰ دقیقه تبخیر در دمای  $104^{\circ}C$  در آزمون مقایسه‌ای «الف» بسیار بیشتر از آزمون مقایسه‌ای «ب» است، اما تغییر نسبتاً کمی در سرعت انحلال مس در آزمون مقایسه‌ای «الف» مشاهده می‌شود در حالی که در آزمون مقایسه‌ای «ب»، وضعیت کاملاً برعکس است؛ یعنی علی‌رغم جزئی بودن غلیظ‌شدگی در اثر تبخیر، انحلال مس بهبود چشمگیری داشته است.

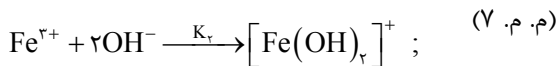


شکل ۱: اثر ۱۰ دقیقه تبخیر محلول کلرید فریک در دمای  $104^{\circ}C$  بر روی میزان انحلال مس طی یک ساعت لیچینگ در دمای  $104^{\circ}C$ .

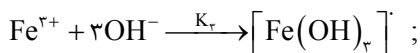
با توجه به شکل ۱، افزایش انحلال مس طی آزمون مقایسه‌ای «الف» بگونه‌ای است که باید آن را به افزایش غلظت ناشی از تبخیر نسبت داد. اما افزایش انحلال در آزمون مقایسه‌ای «ب»، آن قدر زیاد است که نمی‌توان آن را ناشی از افزایش غلظت دانست.



$$K_1 = 10^{11/87}$$



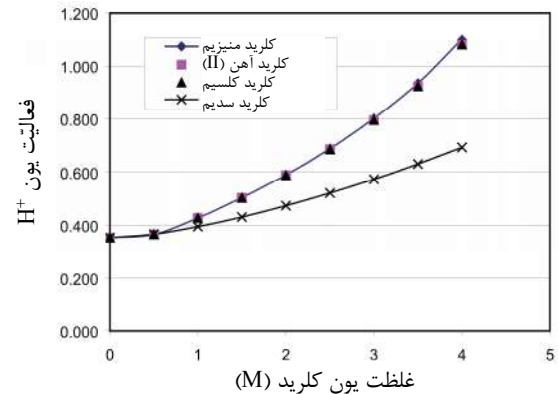
$$K_2 = 10^{21/17}$$



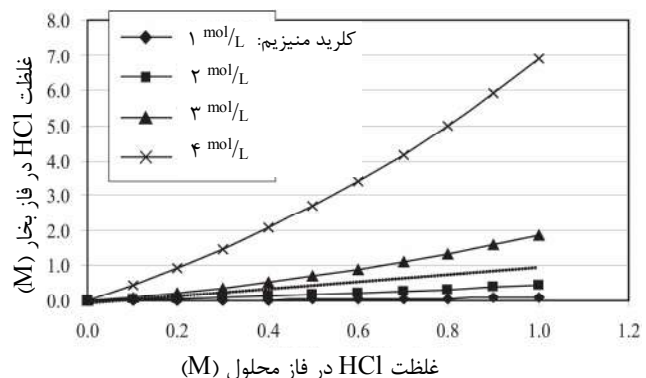
$$K_3 = 10^{29/67}$$

در واقع pH کمتر از ۰/۱ محلول کلرید فریک با غلظت‌های مورد آزمایش، نتیجه آمیزه‌سازی یون فریک با یون هیدروکسیل است. یون  $H^+$  تولید شده در اثر آمیزه‌سازی، به علت دامن زدن بر پدیده ایجاد سولفیدهای کم فلز (کم آهن) بر لیچینگ کالکوپیریت تاثیر سوء دارد لذا جوشاندن محلول غلیظ کلریدی که همراه با خروج HCl و کاهش غلظت  $H^+$  در محلول است (شکل ۳)، در پیشگیری از غیر فعال‌شدگی نقش مؤثری ایفا کرده است. در واقع می‌توان استنباط کرد که بهبود چشمگیر مشاهده شده در مقایسه «ب» شکل ۱، در اثر از برطرف شدن غیر فعال‌شدگی ناشی از ایجاد سولفید کم فلز (کم آهن) است.

شکل ۴ تاثیر تبخیر بیشتر را در غلظت اولیه ۳۹/۸۵٪ (آزمون مقایسه‌ای ب) نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، شیب نمودار در محدوده I بسیار شدیدتر از محدوده II است. شیب شدید در محدوده I نشان‌دهنده اثر تبخیر بر سرعت انحلال است و ملایم بودن شیب در محدوده II نشان‌دهنده کاهش اثر تبخیر بر سرعت انحلال است. در صورتی که تبخیر بیش از حد معینی باشد، سرعت انحلال روند کاهشی خواهد داشت (محدوده III). احتمالاً کاهش سرعت لیچینگ در محدوده III در اثر افزایش گرانی ناشی از غلیظ‌شدگی مفرط حاصل از تبخیر است؛ چراکه با افزایش گرانی، نرخ نفوذ کاهش می‌یابد. در همین راستا به منظور بررسی صحت این امر، پنج آزمون لیچینگ در غلظت‌های مختلف کلرید فریک انجام شد که در بخش بعد بدان پرداخته شده است.

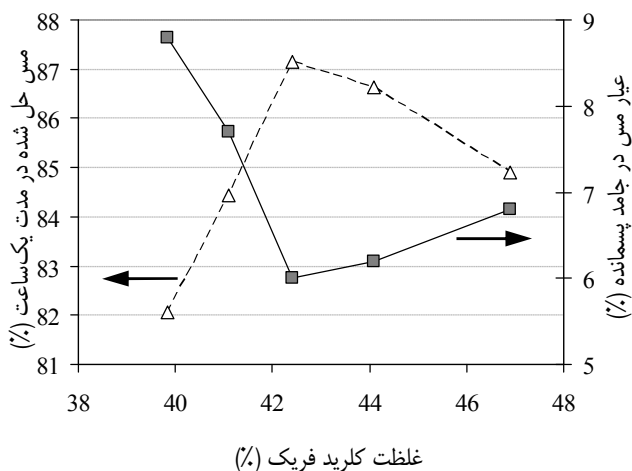


شکل ۲: فعالیت محاسبه شده یون  $H^+$  در اسید کلریدریک نیم مولار در حضور غلظت‌های مختلف نمک‌های  $FeCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  و  $MgCl_2$  [۱۴].

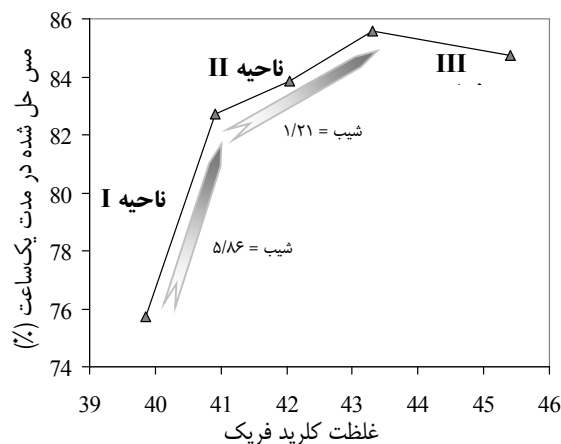


شکل ۳: حالت تعادل HCl در فاز محلول و بخار به هنگام جوشش در حضور غلظت‌های مختلف کلرید منیزیم [۱۴].

هر چند در تحقیق حاضر اسید کلریدریک به محلول‌های کلرید فریک اضافه نشده بود اما به دلیل میل شدید یون  $Fe^{3+}$  و یون  $OH^-$  به ایجاد آمیزه (Complex)، محلول به شدت اسیدی شده و pH به کمتر از ۰/۱ می‌رسید (مجموعه معادلات ۷):



شکل ۵: اثر غلظت محلول کلرید فریک بر روی میزان انحلال مس طی یک ساعت لیچینگ در دمای ۱۰۹ °C.



شکل ۴: اثر تبخیر محلول کلرید فریک (قبل از شروع لیچینگ) بر روی میزان انحلال مس طی یک ساعت لیچینگ

### ۲-۳- اثر غلظت محلول کلرید فریک

نتایج تحقیقات گذشته در خصوص لیچینگ کلریدی با یون فریک نیز نشان می‌دهد که معمولاً با افزایش غلظت کلرید فریک، سرعت لیچینگ افزایش می‌یابد [۱۵]. شکل ۵ تغییرات میزان انحلال مس طی لیچینگ ۱ساعته را در مقابل غلظت محلول کلرید فریک را نشان می‌دهد. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که از غلظت ۰.۴۴٪ و به بعد، سرعت انحلال مس کاهش می‌یابد. در این خصوص لازم به ذکر است انحلال کالکوپیریت در محلول کلرید فریک از مدل هسته کوچک شونده پیروی می‌کند و سرعت انحلال آن از نوع کنترل با نفوذ است [۸] و نتایج نشان داده شده در شکل ۵ اساساً باید با این امر مرتبط باشد. کاهش انحلال مس در غلظت کلرید فریک بالاتر از ۰.۴۴٪ را می‌توان به افزایش گرانی محلول نسبت داد؛ چراکه با افزایش گرانی، نرخ نفوذ مواد واکنش‌دهنده (یون فریک) از لایه گوگردی تشکیل شده حول ذره کالکوپیریت کاهش یافته و منجر به کاهش میزان انحلال مس می‌گردد.

با مقایسه شکل‌های ۵ و ۴ می‌توان دریافت که غلظت محلول کلرید فریک تبخیر شده در محدوده III شکل ۴، بیش از ۰.۴۴٪ می‌باشد لذا می‌توان کاهش سرعت انحلال در محدوده III شکل ۴ را ناشی از افزایش بیش از حد غلظت در اثر تبخیر و نتیجتاً زیاد شدن گرانی محلول دانست.

### ۳-۳- اثر افزودن نمک طعام

شکل ۶ تاثیر نمک طعام بر میزان انحلال مس در دمای ۱۰۴ °C را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که افزودن نمک طعام به اندازه ۴ درصد وزنی محلول کلرید فریک، می‌تواند در محلول‌های کلرید فریک غلیظ‌تر از ۳۵ درصد، موجب بهبود سرعت لیچینگ شود اما در صورت رسیدن مقدار نمک به ۰.۸٪، تاثیر منفی بر سرعت لیچینگ مس از کنسانتره کالکوپیریتی مشاهده می‌شود.

در محیط کلریدی غلیظ، یون کوپریک خاصیت اکسیدکنندگی دارد و افزودن نمک طعام به علت بالا بردن غلظت یون کلرید، می‌تواند خاصیت اکسیدکنندگی یون کوپریک را تشدید کند [۱۶]. این امر از آن جهت حائز اهمیت است که وجود یون کوپریک اثر هم‌افزایی با یون فریک دارد و می‌تواند سرعت لیچینگ را بهبود ببخشد [۸]. در شکل ۶ بهبود سرعت لیچینگ در غلظت‌های کلرید فریک بالای ۰.۳۵٪ در حالت افزودن ۰.۴٪ نمک طعام نیز در اثر همین پدیده است. به نظر می‌رسد با افزایش نمک طعام از ۰.۴٪ به ۰.۸٪، تاثیر منفی افزایش گرانی و افزایش فعالیت  $H^+$  ناشی از اضافه شدن غلظت یون کلرید، بر تاثیر مثبت ناشی از زیاد شدن قدرت اکسیدکنندگی یون کوپریک غالب شده باشد. بررسی تاثیر افزودن نمک طعام در لیچینگ کلریدی نیازمند تحقیقات بیشتری است.

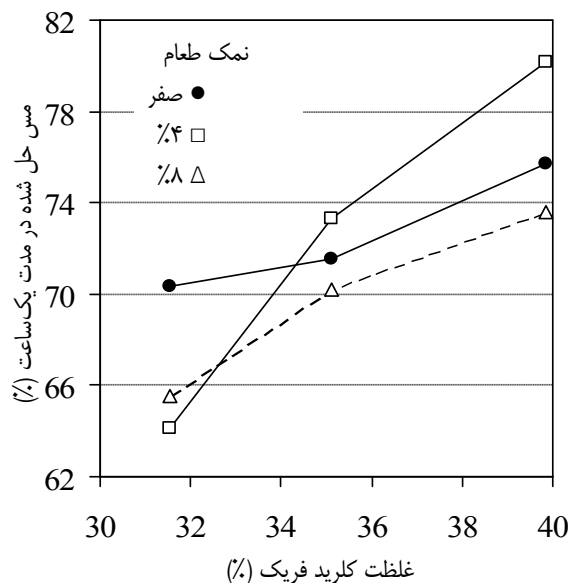
سه حالت، کاهش می‌یابد. بگونه‌ای که در زمان لیچینگ ۴ ساعت، انحراف معیار نتایج به حدود ۰/۰۵٪ می‌رسد که مقدار ناچیزی است لذا می‌توان دریافت که نمک طعام بر بازیابی نهایی مس از کنسانتره کالکوپیریتی عملاً تاثیری ندارد. همچنین بر اساس نتایج آزمایش‌ها میزان انحلال مس در طی ۴ ساعت به طور متوسط ۹۶/۶۵٪ است که این مقدار بسیار بیشتر از ۷۳ درصد گزارش شده توسط کمالی و وحدتی خاکی [۱۰] است.

### ۳-۵- بررسی پسماند جامد

بازمانده حاصل از لیچینگ چهارساعته، به منظور انجام بررسی‌های تکمیلی در دی‌سولفید کربن قرار داده شد تا گوگرد عنصری ایجاد شده در اثر لیچینگ حل و از فاز جامد جدا شود. سپس فاز جامد تحت آنالیز XRD قرار گرفت تا ترکیبات موجود در آن شناسایی شود. جدول ۳ طول نسبی پیکهای کانی‌های سولفیدی موجود در پسماند جامد را نشان می‌دهد. در نتایج حاصل از آنالیز XRD دو پدیده به وضوح مشهود بود:

اول اینکه: هیچ اثری از ترکیبات مزاحم همچون جاروسیت و پلی سولفیدهای مس در فاز جامد باقیمانده شناسایی نشد. بنابراین می‌توان ادعا کرد که در حین لیچینگ، سطح کانی کالکوپیریت غیر فعال نشده است و کم‌شدن سرعت واکنش در ساعت چهارم لیچینگ (جدول ۲) را باید به کاهش غلظت یون فریک و ضخیم‌تر شدن لایه گوگردی حول ذره کالکوپیریت و نتیجتاً کاهش سرعت نفوذ نسبت داد چراکه مدل انحلال کالکوپیریت در کلرید فریک با هسته کوچک شونده انطباق دارد [۸].

دوم اینکه: در هر سه فاز جامد باقیمانده، کانی تنانتیت با فرمول شیمیایی  $Cu_{12}As_4S_{13}$  شناسایی گردید. این کانی یک ترکیب سولفید-آرسنید است که عیار مس در آن حدوداً ۴۷/۵٪ است و از کانی کالکوپیریت مقاوم‌تر است [۱۷]. اگر به طور تقریبی طول پیکهای این دو کالیکوپیریت و تنانتیت در آنالیز XRD هر نمونه متناسب با فراوانی آنها فرض شود، می‌توان برآورد کرد که حدود ۴۰٪ از مس موجود در پسماند جامد، مربوط به کانی مقاوم تنانتیت است.



شکل ۶: اثر افزودن نمک طعام بر میزان انحلال مس در دمای  $104^{\circ}C$

### ۳-۴- میزان انحلال پذیری

به منظور تحقیق غیر فعال‌شدگی کالکوپیریت در لیچینگ با کلرید فریک، در سه رده آزمایش در حالات بدون نمک طعام، ۲ و ۵ درصد نمک طعام انجام شد. در هر حالت چهار آزمایش با مدت زمان لیچینگ ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت انجام شد که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: میزان انحلال پذیری کنسانتره کالکوپیریتی در طی ۴ ساعت بر حسب درصد

حالت	زمان لیچینگ (ساعت)			
	۴	۳	۲	۱
بدون نمک طعام	۹۶/۵۹	۹۵/۸۸	۹۲/۴۳	۸۶/۰۱
۲٪ نمک طعام	۹۶/۷۰	۹۵/۷۰	۹۲/۲۵	۸۶/۹۷
۵٪ نمک طعام	۹۶/۶۵	۹۵/۶۳	۹۳/۵۱	۸۶/۵۹
انحراف معیار	۰/۰۵	۰/۱۳	۰/۶۸	۰/۴۸

همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، هر چند بین سه حالت مذکور میزان انحلال مس طی یک ساعت (و همچنین ۲ ساعت) پراکندگی نتایج نسبتاً زیاد است که این امر حکایت از تاثیر وجود نمک بر انحلال در دو ساعت اول دارد؛ اما با افزایش زمان لیچینگ، پراکندگی مقدار انحلال مس در بین



جدول ۳: ارتفاع نسبی پیکهای بدست آمده از آنالیز XRD انجام شده بر روی پسماند حاصل از لیچینگ ۴ ساعته

کانی	پیریت FeS <sub>۲</sub> (Pyrite)	مولیبدنیت MoS <sub>۲</sub> (Molybdenite)	کالکوپیریت CuFeS <sub>۲</sub> (Chalcopyrite)	تنانتیت (Cu,Fe) <sub>۱۲</sub> As <sub>۴</sub> S <sub>۱۳</sub> (Tennantite)
20 (درجه):	۵۶/۲۹	۱۴/۳۹	۲۹/۴۵	۳۰/۳۸
ارتفاع نسبی پیکها (%)	بدون نمک:	۴۶/۶	۲۵/۴	۱۵/۶
	۲٪ نمک:	۳۷/۶	۲۸/۹	۹/۶
	۵٪ نمک:	۶۶/۶	۳۰/۵	۲۴/۶

بر اساس برآورد انجام شده در بخش شناسایی نمونه، ۷۹/۴٪ مس موجود در نمونه کنسانتره سهم کالکوپیریت است. همچنین بر اساس تحلیل نتایج XRD، ۶۰ درصد مس موجود جامد بازمانده سهم کالکوپیریت حل نشده است. بنابراین می توان میزان انحلال کالکوپیریت در مدت ۴ ساعت را به صورت زیر تخمین زد:

$$Cu_{res.} = 1 - Cu_{dis.} \Rightarrow Cu_{res.} = 1 - 0.9665 = 0.0335$$

$$\left( 1 - \frac{0.0335 \times 0.06}{0.794} \right) = 0.9747$$

با بهره گیری از محلول غلیظ و با استفاده از راهکار جوشش محلول قبل از شروع لیچینگ، میزان انحلال کالکوپیریت در مدت چهار ساعت لیچینگ به بالای ۹۷ درصد رسانده شد که بسیار بیشتر از مقدار ۷۳٪ گزارش شده توسط مرجع شماره ۱۰ است و آنالیز سطح جامد بازمانده از لیچینگ نشان داد که هیچ اثری از عوامل غیر فعال کننده مانند جاروسیت و یا سولفیدهای کم فلز (کم آهن) بر روی سطح تشکیل نشده است.

#### تقدیر و تشکر

لازم است از زحمات آقای مهندس ذاکری و مهندس اسمعیلی در خصوص مساعدتهای مدیریتی و مالی تشکر شود و همچنین از آقایان اباصلت اسدی و رامین دادرسی به جهت مساعدتهای اداری و اجرایی قدردانی می گردد.

#### منابع

- [1] McDonald, R.G.; Muir, D.M.; 2007; "Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products", *Hydrometallurgy* **86** (3-4), 191-205.
- [2] Habasi, F.; 1993; "part III- leaching processes", *A Textbook of Hydrometallurgy, Métallurgie Extractive*, Québec.

#### ۴- نتیجه گیری

افزایش غلظت کلرید فریک می تواند سرعت واکنش لیچینگ کالکوپیریت را زیاد کند اما اگر غلظت محلول کلرید فریک بیش از ۴۴٪ - ۴۳/۵٪ شود، تاثیر منفی بر سرعت انحلال کالکوپیریت خواهد داشت که علت آن افزایش گرانیوی محلول و به تبع آن کاهش سرعت نفوذ یون فریک می باشد.

تبخیر محلول کلرید فریک قبل از شروع لیچینگ، به دلیل تبخیر HCl و کم شدن غلظت یون H<sup>+</sup> در فاز محلول، از ایجاد لایه غیر فعال سولفید کم فلز (کم آهن) جلوگیری می کند و موجب بهبود قابل توجه سرعت انحلال کالکوپیریت می گردد مشروط بر اینکه غلظت محلول پس از تبخیر از حد بهینه ۴۳٪ فراتر نرود.

- [11] Dalton, R.F.; Price, R.; Hermana, E.; Hoffman, B.; 1988; “*Cuprex-New Chloridebased Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulfide Ores*”, Mining Engineering **40**(1), 24-28.
- [12] Córdoba. E.M.; Muñoz, J.A.; Blázquez, M.L.; González, F.; Ballester, A.; 2008; “*Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects*”, Hydrometallurgy **93**(3-4), 81-87.
- [13] Córdoba. E.M.; Muñoz, J.A.; Blázquez, M.L.; González, F.; Ballester, A.; 2008; “*Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process*”, Hydrometallurgy **93**(3-4), 97-105.
- [14] Demopoulos, G.P.; Li, Z.; Becze, L.; Moldoveanu, G.; Cheng, T.C.; Harris, B.; 2008; “*New technologies for HCl regeneration in chloride hydrometallurgy*”, World of Metallurgy-ERZMETALL, **61**(2), 89-98.
- [15] Hirato, T.; Kinoshita, M.; Awakura, Y.; Majima, H.; 1986; “*The leaching of chalcopyrite with ferric chloride*”, Metallurgical and Materials Transactions B **17**(1), 19-28.
- [16] Bonan, M.; Demarthe, J.M.; Renon, H.; Baratin, F.; 1981; “*Chalcopyrite leaching by  $CuCl_2$  in strong  $NaCl$  solutions*”, Metallurgical and Materials transactions B **12**(2), 269-274.
- [17] Miller, K.J.; Sylwestrzak, L.A.; Baxter, K.G.; 2008; “*Treatment of copper sulphide deposits–Evaluation of a Galvanox™ versus sepon circuit configuration*”, <http://www.bateman.com>
- [3] Hackl, R.P.; Dreisinger, D.B.; Peters, E.; King, J.A.; 1995; “*Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media*”, Hydrometallurgy **39**(1-3), 25-48.
- [4] 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**(1-4), 1-17.
- [5] Pikna, L.; Lux, L.; Grygar, T.; 2006; “*Electrochemical Dissolution of Chalcopyrite Studied by Voltammetry of Immobilized Microparticles*”, Chemical Papers **60**(4), 293-296.
- [6] Majima, H.; Awakura, Y.; Hirato, T.; Tanaka, T.; 1985; “*The Leaching of Chalcopyrite in Ferric Chloride and Ferric Sulfate Solutions*”, Canadian Metallurgical Quarterly **24**(4), 283-291.
- [7] Velásque-Yévenes, L.; 2009; “*The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media*”, Doctoral Thesis, Murdoch university, Australia.  
<http://core.kmi.open.ac.uk/download/pdf/11231111.pdf>
- [8] Al-Harabsheh, M.; Kingman, S.; Al-Harabsheh, A.; 2008; “*Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of  $CuCl_2$* ”, Hydrometallurgy **91**(1-4), 89-97.
- [9] Lu, Z.Y.; Jeffrey, M.I.; Lawson, F.; 2000; “*An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions*”, Hydrometallurgy **56**(2), 145-155.
- [10] Vahdati Khaki, J.; Kamali, A.R.; 2006; “*Effect of mechanical activation on the dissolution of copper sulfide concentrate*”, International Journal of Engineering Science (in Persian) **17**(4), 121-128.