



آماده سازی مکانیکی کالکوپیریت پیش از عملیات حل سازی

علیرضا کمالی^{۱*}، سیدمحمدمهری هادوی^۲- حکمت رضوی زاده^۳

۱- دانشجوی دکتری، موسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاعی

۲- استادیار، موسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاعی

۳- دانشیار، دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

E-mail:alirezakam@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق ، تاثیر آماده سازی مکانیکی کنسانتره کالکوپیریت بر آندمان حل سازی مس در محلول اسیدی کلرید فریک مورد بررسی قرار گرفت. آماده سازی بوسیله خردایش کنسانتره در یک آسیای گلوله ای انجام شد. افزایش زمان آسیاکاری موجب افزایش راندمان حل سازی مس در مرحله حل سازی شد. مشاهده شد که با افزایش زمان نگهداری کنسانتره پس از آسیاکاری، از سرعت حل سازی بعدی کاسته می شود. در این تحقیق همچنین رابطه ضریب تاثیر خردایش بر آندمان حل سازی با زمان خردایش محاسبه شده و مشاهده شد که این ضریب در مراحل اولیه آسیاکاری بسیار قابل توجه بوده و با افزایش زمان آسیاکاری، بطور نمایی کاهش می یابد.

کلمات کلیدی: کنسانتره کالکوپیریت، خردایش ، آسیای گلوله ای ، حل سازی

مقدمه

بصورت متعارف، استخراج مس از کنسانتره های سولفیدی مس بروش پیرومتوالورژی و از کنسانتره های اکسیدی بروش هیدرومتوالورژی انجام می پذیرد. با این وجود، محدودیتهای زیست محیطی موجود در فرآیندهای پیرومتوالورژی مرتبط با نشر دی اکسید گوگرد در محیط موجب شده است که روش هیدرمتوالورژی در خصوص سنگ های معدن سولفیدی مورد توجه قرار گیرد. در این روشها گوگرد موجود در کنسانتره بصورت گوگرد عنصری در پسماند حل سازی آزاد می گردد و دفع یا بازیابی گوگرد از این پسماند

*تهران- خیابان شریعتی- بالاتراز میرداماد- کوچه زیبا- پلاک ۴



نسبت به آزاد شدن دی اکسید گوگرد در محیط در بردارنده زبانهای زیست محیطی کمتری است [۱]. کالکوپیریت (CuFeS_2) مهمترین و در عین حال پایدارترین کنسانتره سولفیدی مس می باشد. در فرآیند استخراج هیدرومالتالورژیکی مس از کنسانتره کالکوپیریت، اولین گام اتحال کنسانتره در یک حلال مناسب می باشد. در این خصوص، محلول اسیدی کلرید فریک به عنوان یک حلال مناسب شناخته شده است [۲-۵]. کالکوپیریت در محلول اسیدی کلرید فریک مطابق رابطه زیر حل می شود [۶] :



در این فرآیند برای اجتناب از هیدرولیز یونهای آهن بایستی محیط اسیدی باشد. معمولاً انجام عملیات خردایش کنسانتره به وسیله آسیای گلوله ای پیش از مرحله حل سازی، موجب بهبود اتحال کنسانتره می گردد [۷ و ۶]. انجام عملیات آسیاکاری موجب بروز پدیده های مختلفی از جمله کاهش اندازه ذرات و افزایش دانسیته عیوب کریستالی کنسانتره گشته و در نهایت موجب تسهیل اتحال آن در مرحله حل سازی می گردد [۸].

در این تحقیق تاثیرآماده سازی مکانیکی کنسانتره کالکوپیریت مس سرچشمه بر فرآیند اتحال بعدی مورد بررسی قرار گرفته است. جهت آماده سازی مکانیکی از فرآیند خردایش کنسانتره در یک آسیای گلوله ای پرانرژی استفاده شده است.

روش تحقیق

در این تحقیق از کنسانتره کالکوپیریت مس سرچشمه ایران با ترکیب مندرج در جدول ۱ استفاده شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه

ترکیب شیمیایی	Cu	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO	سایر اجزاء
درصد وزنی	۳۰	۲۵	۳۵/۵	۶/۴	۱/۷	۰/۹	۰/۵

دانه بندی کنسانتره اولیه در جدول ۲ ملاحظه می گردد. فازهای شناسایی شده در کنسانتره عبارت از SiO_2 ، FeS_2 ، CuFeS_2 بودند. با توجه به حضور تمام مس در فاز کالکوپیریت، میزان کالکوپیریت موجود در کنسانتره ۸۶/۶۲ درصد وزنی محاسبه شد.



جدول ۲: توزیع ذرات در کنسانتره اولیه

شماره	-۶۰+۱۰۰	+۱۷۰	+۲۳۰	+۳۲۵	۳۲۵+۴۰۰	-۴۰۰
الک (ASTM)		-۱۰۰	-۱۷۰	-۲۳۰	-	
درصد وزنی	۲۸/۹	۹/۶	۸/۶	۷/۴	۱۷/۳	۲۸/۲

جهت انجام آماده سازی مکانیکی، از یک آسیای گلوله ای پرانرژی مدل FRITSCH با نسبت وزنی گلوله به کنسانتره ۵ استفاده شد. جهت حل سازی کنسانتره از یک محلول با ترکیب $M/L = [FeCl_3] = 0/283 M/L$ و $[HCl] = 0/4$ استفاده شد. برای انجام حل سازی مقادیر استوکیومتری در رابطه ۱ مورد توجه قرار گرفتند. در تمام آزمایشات حل سازی از یک همزن مکانیکی با سرعت همزدن 400 rpm استفاده شده و دمای حل سازی با دقت $2^\circ\text{C} \pm 80^\circ\text{C}$ حفظ شد. کاهش حجم ناشی از برداشتن حجم مشخصی از محلول، بوسیله افزودن همان مقدار از محلول حل سازی و کاهش حجم ناشی از تبخیر، بوسیله افزودن آب مقطر هم دما با محلول جبران شد. برای سنجش میزان یون مس موجود در محلول از یک دستگاه جذب اتمی مدل AAS ۳ استفاده شد.

نمونه های کنسانتره به مدت زمانهای مختلف از $10^{\text{th}} \text{ to } 180^{\text{th}}$ دقیقه تحت آسیاکاری قرار گرفتند. نمونه های مذبور به مدت 40^{th} ساعت در زیر یک دسیکاتور نگهداری شده و سپس مورد آزمایش حل سازی قرار گرفته و پس از نمونه برداری ورقیق کردن، توسط دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفتند. در نهایت راندمان انحلال مس به صورت زیر محاسبه شد:

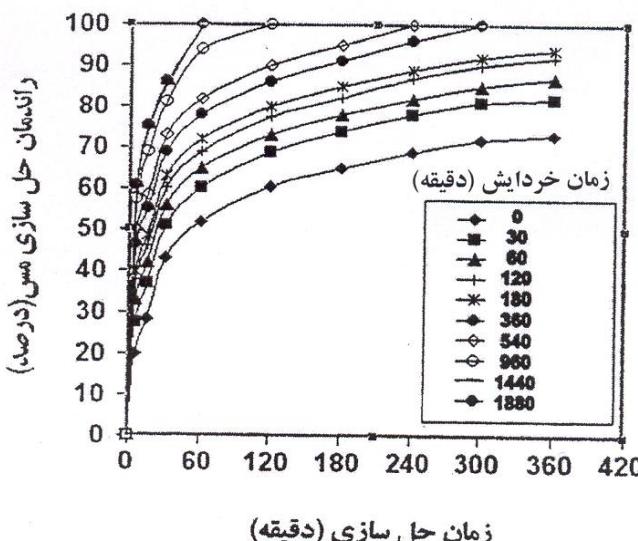
راندمان حل سازی = $100 \times (\text{میزان مس موجود در کنسانتره اولیه} / \text{میزان مس موجود در محلول})$
 نمونه های کار شده، بوسیله سرندهای آزمایشگاهی آزمایشگاهی دانه بندی شدند. جهت مطالعه اثر فاصله زمانی موجود بین اتمام آسیاکاری و آغاز حل سازی، هر بار مقداری کنسانتره به مدت 24^{th} ساعت تحت آسیاکاری قرار گرفت. پس از اتمام آسیاکاری، کنسانتره از $10^{\text{th}} \text{ to } 160^{\text{th}}$ دقیقه نگهداری شده و سپس مورد آزمایش حل سازی قرار گرفت.



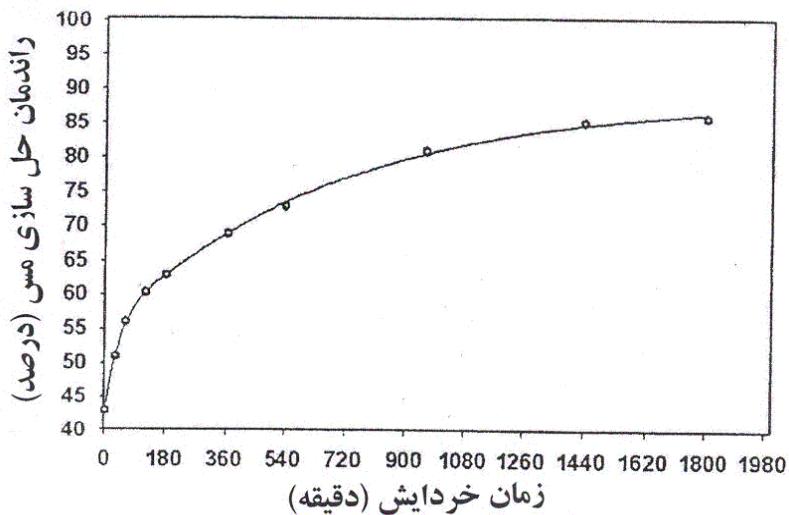
نتایج

در نمودارهای شکل ۱، اثر زمان خردایش بر روند حل سازی کنسانتره کالکوپیریت در محلول اسیدی کلرید فریک نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش مدت زمان خردایش از ۰ تا ۱۸۰۰ دقیقه، راندمان حل سازی بطور قابل ملاحظه ای افزایش یافته است. با اعمال آسیاکاری به مدت ۳۶۰ و ۵۴۰ و ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه می توان در زمانهای حل سازی به ترتیب ۳۰۰ و ۲۴۰ و ۱۲۰ و ۶۰ دقیقه در یک محلول اسیدی رقیق از کلرید فریک به حل سازی کامل دست یافت. این درحالی است که در مورد کنسانتره کارنشده، پس از ساعت حل سازی، تنهام‌دار ۷۳ درصد از مس موجود حل شد. اعمال فقط ۳۰ دقیقه آسیاکاری افزایش قابل ملاحظه ای را در سرعت حل سازی مس ایجاد کرده است. با این وجود، با افزایش مدت زمان خردایش، راندمان حل سازی مس با آهنگ ثابتی افزایش نمی یابد. در شکل ۲، راندمان حل سازی مس پس از گذشت ۳۰ دقیقه از حل سازی بر حسب مدت زمان خردایش رسم شده است.

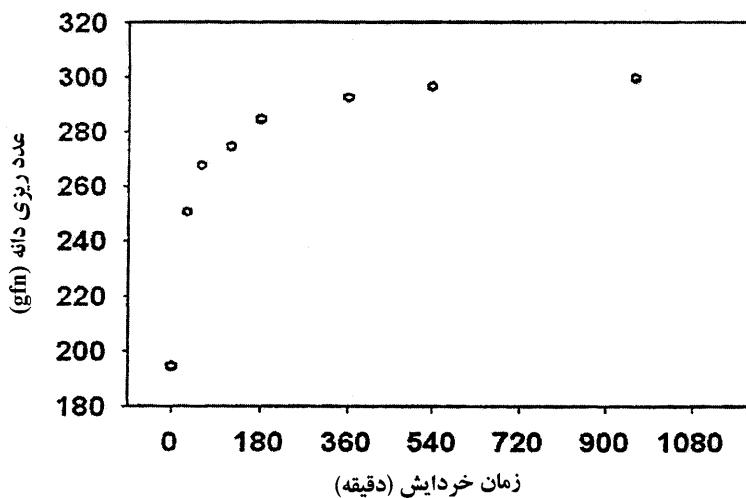
برای یافتن ارتباط بین افزایش حلالیت و ریز شدن دانه های کنسانتره در اثر آسیاکاری، از عدد ریزی دانه استفاده شد. عدد ریزی تقریباً متناسب با نسبت سطح به واحد وزن ذرات می باشد. بدیهی است که با افزایش نسبت سطح به وزن، بر سرعت انحلال افزوده می شود. می توان عدد ریزی دانه (gfn) را پس از اعمال مدت زمانهای مختلف خردایش محاسبه کرد (شکل ۳).



شکل ۱: راندمان حل سازی مس بر حسب زمان حل سازی در زمانهای مختلف خردایش



شکل ۲: راندمان حل سازی مس پس از ۳۰ دقیقه حل سازی برحسب مدت زمان خردایش



شکل ۳: عدد ذرات در مقابل مدت زمان خردایش



بحث

با استفاده از نرم افزار سیگما پلات و روش سعی و خطاب بهترین معادله برای انطباق برمقادیر موجود در شکل ۲ بصورت زیر تعیین شد:

$$\alpha = A + a(1 - \exp(-bt) + c(1 - \exp(-dt)) \quad (3)$$

در رابطه فوق α و t به ترتیب عبارت از راندمان حل سازی مس و مدت زمان خردایش و ضرایب A, a, b, c, d ضرایب معادله فوق می باشند. برای ارزیابی اثر مدت زمان خردایش بر راندمان حل سازی مس می توان از ضریب تاثیر خردایش (K_m) با تعریف زیر استفاده کرد:

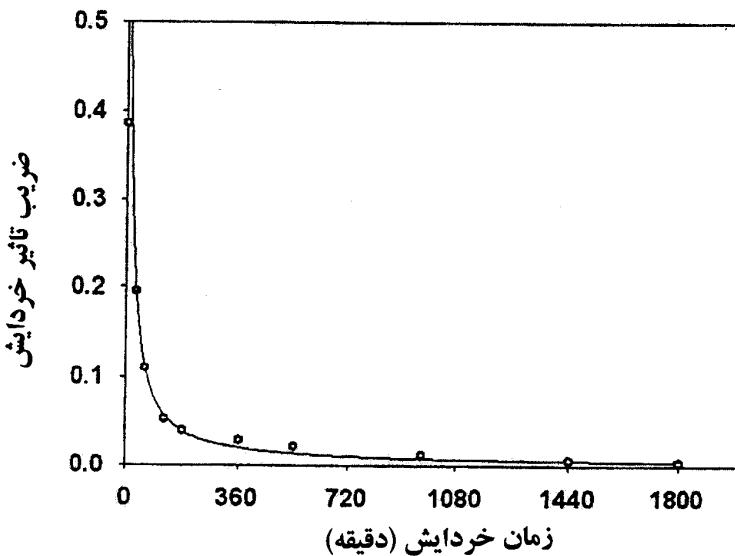
$$(K_m)_t = (d\alpha/dt)_t. \quad (4)$$

$(K_m)_t$ معرف تاثیر خردایش به مدت زمان t می باشد. با توجه به نتایج تجربی خواهیم داشت:

$$\alpha = 42.93 + 12.48(1 - e^{-0.27t}) + 23.59(1 - e^{-0.011t}) \quad (5)$$

$$K_m = d\alpha/dt = -0.34e^{-0.27t} + 0.05e^{-0.011t} \quad (6)$$

در شکل ۴، مقادیر K_m در مقابل t رسم شده است. از مطالعه این شکل آشکار است که با افزایش زمان خردایش از ضریب تاثیر خردایش بصورت نمایی کاسته می شود. از شکل ۳ قابل مشاهده است که در اثر انجام آسیاکاری، عدد ریزی دانه افزایش می یابد. از سوی دیگر با افزایش زمان آسیاکاری، از شیب منحنی کاسته می شود. به این معنی که در زمانهای اولیه آسیاکاری نرخ کاهش اندازه ذرات کنسانتره قابل ملاحظه بوده و با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری نرخ ریز شدن ذرات کاهش می یابد. لذا مطابق با شکل ۲، با افزایش زمان آسیاکاری، در ابتدا راندمان حل سازی مس با نرخ چشمگیری افزایش می یابد و در زمانهای بیشتر از شدت تاثیر خردایش بر راندمان حل سازی کاسته می شود. این روند در توافق با روند مشاهده شده در شکل ۴ می باشد.

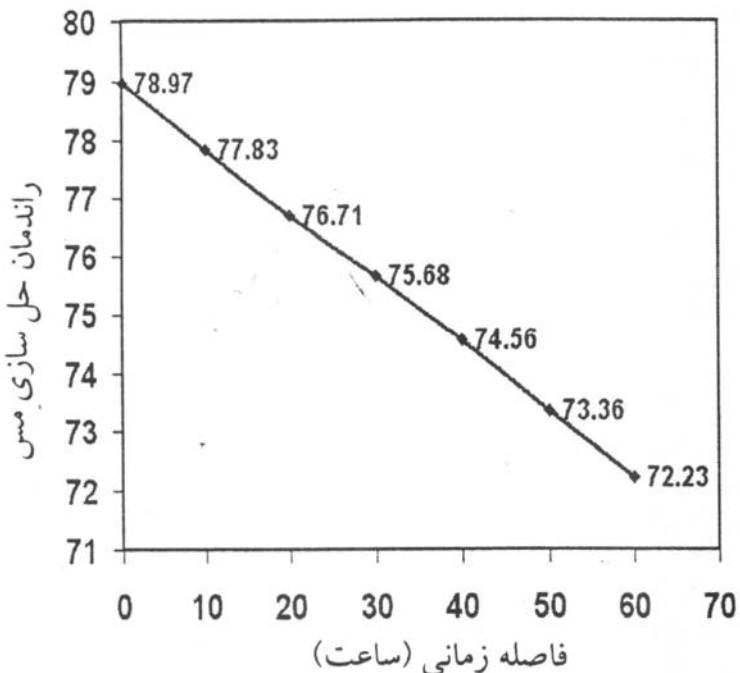


شکل ۴: ضریب تاثیر خردایش بر حسب مدت زمان خردایش

شکل ۵ مبنی ارتباط فاصله زمانی بین اتمام آسیاکاری و آغاز حل سازی با راندمان حل سازی است. با توجه به ارتباط تقریباً خطی مشاهده شده می‌توان معادله زیر را بر مقدیر موجود در شکل ۵ منطبق کرد:

$$\alpha = -0.1124 + 78.97 \quad (7)$$

قابل مشاهده است که با افزایش فاصله زمانی مزبور، از راندمان حل سازی مس کاسته می‌شود. در این فاصله فوق، α و t به ترتیب عبارت از راندمان حل سازی و فاصله زمانی موجود بین اتمام آسیاکاری و آغاز حل سازی است. احتمالاً بهبود ایجاد شده در راندمان حل سازی مس در اثر انجام آسیاکاری، تنها به دلیل ریزشدن ذرات نمی‌باشد. باعماق آسیاکاری، بر میزان اعوجاج و چگالی عیوب شبکه کالکوپیریت از جمله نابجاییها افزوده می‌شود. میور و هیسکی [۸] افزایش چگالی نابجاییها را در اثر افزایش فشار شوک ثابت کرده اند. افزایش اعوجاج و عیوب شبکه ای موجب افزایش انرژی آزاد شبکه شده و در نتیجه واکنش پذیری سطح کالکوپیریت را افزایش می‌دهد. پس از آسیاکاری، در صورت زماندهی به کنسانتره، ممکن است اعوجاج کریستالی و نابجاییهای ایجاد شده در اثر آسیاکاری کاهش یافته و اثرات مثبت آنها بر راندمان حل سازی مس کاسته شود. همچنین ممکن است سطوح فعال و تازه ای که بر اثر آسیاکاری ایجاد می‌شود، در اثر زماندهی به ذرات کنسانتره به تدریج بواسطه تماس بالتمسفر، تغییر یافته و از فعالیت آن کاسته شود.



شکل ۵: راندمان حل سازی مس در مقابل فاصله زمانی موجود بین آسیاکاری و حل سازی

نتیجه گیری

در این تحقیق، آماده سازی مکانیکی کنسانتره کالکوپیریت مس سرچشممه کرمان بوسیله یک آسیاگلوله ای پرانرژی واثر آن بر راندمان حل سازی مس دریک محلول اسیدی از کلرید فریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج زیر ماحصل این کوشش می باشد:

۱- با افزایش مدت زمان آسیاکاری از ۰ تا ۱۸۰ دقیقه، راندمان حل سازی مس پس از ۳۰ دقیقه حل سازی از ۴۳ تا ۸۶ درصد افزایش یافت.

۲- ضریب تاثیر خردایش بالافزايش زمان آسیاکاری بطبق رابطه زیر کاهش می یابد:

$$\alpha = -0.112t + 78.97$$



۳- با افزایش زمان آسیاکاری از ۰ تا ۹۶۰ دقیقه، عدد ریزی دانه (gfn) از ۱۹۵ تا ۳۰۰ افزایش می یابد. این افزایش در ابتدا زیاد بوده و با گذشت زمان از آهنگ آن کاسته می شود. این روند باروند مشاهده شده در خصوص تغییر ضربت تاثیر خردایش بازمان آسیاکاری هم خوانی دارد.

۴- بازمان دهی به کنسانتره، پس از آسیاکاری و قبل از حل سازی، از سرعت حل سازی مس کاسته شد.

منابع

- [۱] Subramanian, k.N. and Jennings, P.H., (۱۹۷۲), "Review of the hydrometallurgy of chalcopyrite concentrates", CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY Volume ۱۱ Number ۲, pp ۳۸۷-۴۰۰.
- [۲] Dutrizac, J.E.,(۱۹۸۱),"The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media",METALLURGICAL TRANSACTION B Volume ۱۲B,pp۳۷۱-۳۷۸.
- [۳] Seon-Hyo Kim,H. and Warren,G.W.,(۱۹۸۶),"An investigation the thermodynamics and kinetics of the ferric chloride brine leaching of galena concentrate",METALLURGICAL TRANSACTION B Volume ۱۷B,pp ۲۹-۳۹.
- [۴] Puvvada, G.V.K. and Murthy, D.S.R.,(۲۰۰۰)," Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride/hypochlorite media",HYDROMETALLURGY Volume ۵۸,PP ۱۸۵-۱۹۱.
- [۵] Lu, Z.Y. and Jeffrey, M.I.,(۲۰۰۰)," An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions", HYDROMETALLURGY Volume ۵۶, PP ۱۴۵-۱۵۵.
- [۶] Maurice,D. and Hawk, J.A.,(۱۹۹۸)," Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite", HYDROMETALLURGY Volume ۴۹, PP ۱۰۳-۱۲۳.
- [۷] Maurice, D. and Hawk, J.A.,(۱۹۹۹), " ferric chloride leaching of a mechanically activated pentlandite – chalcopyrite concentrate",HYDROMETALLURGY Volume ۵۲, PP ۲۸۹-۳۱۲.
- [۸] Murr, L.E. and Hiskey, J.B.,(۱۹۸۱), " Kinetic effect of particle-size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite", METALLURGICAL TRANSACTIONS B Volume ۱۲B, pp ۲۵۵-۲۶۷.