

مطالعه سینتیکی فرآیند فروشویی کانه کم‌عیار اکسید مس در اسیدسولفوریک

سید محسن موسوی نژاد<sup>۱\*</sup>، رضا ایرانخواه<sup>۲</sup>

مقاله پژوهشی

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران.

۲- استادیار، دپارتمان سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir \*

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۱	در این پژوهشی، فرآیند فروشویی سنگ معدن اکسیدی کم‌عیار مس در اسیدسولفوریک ۱ مولار در بازه دمایی ۵۵-۵۰°C
پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۰۵	۲۵ از منظر سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر دما و نسبت مایع به جامد بر سرعت انحلال بررسی شد. از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت بررسی سازوکار واکنش و استخراج معادلات حاکم بر فرآیند استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد
کلید واژگان:	افزایش نسبت مایع به جامد تا ۸ ml/g باعث افزایش بازدهی فرآیند انحلال مس شده اما افزایش بیشتر آن تأثیری بر
فروشویی مس	بازدهی فرآیند نخواهد داشت. بیشترین درصد بازیابی مس پس از یک ساعت فروشویی در اسیدسولفوریک یک مولار،
اسیدسولفوریک	سرعت هم زدن ۳۵۰ rpm و نسبت مایع به جامد ۸ ml/g به میزان ۹۵٪ برای دمای ۵۵°C به دست آمده است. نتایج
سینتیک	همچنین نشان می‌دهد مدل ریاضی سرعت فرآیند انحلال، منطبق بر مدل سینتیکی گامپرتز است. بررسی‌های سینتیکی
سنگ معدن.	حاکمی از آن است که واکنش تحت کنترل نفوذ هم‌زمان در لایه مرزی مایع (فیلم مایع) و در لایه‌ی خاکستر (لایه‌ی محصولات جامد) است. مقدار انرژی فعال‌سازی ۱۲/۵ kJ/mol برای واکنش به دست آمد.

Kinetic Study of Leaching of Low-Grade Copper Oxide Ore in Sulfuric Acid

Seyed Mohsen Moosavi Nezhad<sup>1\*</sup>, Reza Irankhah<sup>2</sup>

1- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Gonabad, Gonabad, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Ceramic, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

\* mohsenmoosavi@gonabad.ac.i

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Copper Leaching

Sulfuric Acid

Kinetic

Ore.

Abstract

In this research, the leaching process of low-grade copper oxide ore in dilute sulfuric acid in the temperature range of 25-55 °C was studied from a kinetic's point of view. The effect of temperature and liquid to solid ratio on dissolution rate was investigated. Shrinking core model (SCM) was used to investigate the reaction mechanism and to extraction of kinetic equations governing the process. The results show that increasing the liquid to solid ratio up to 8 ml/g increases the efficiency of the copper dissolution process, but its further increase will not affect the process efficiency. Maximum copper recovery equal to 95 wt% was achieved after one hour of leaching in 1 M sulfuric acid at 55 °C, stirring speed of 350 rpm and liquid to solid ratio of 8 ml/g. The results also show that Mathematical model of dissolution rate, can be described by Gumpertz equation. Kinetic studies indicate that the reaction is controlled by simultaneous diffusion in the liquid boundary layer (liquid film) and in the ash layer (solid products layer). The activation energy of 12.5 kJ/mol was obtained for the process.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Seyed Mohsen Moosavi Nezhad, Reza Irankhah, Kinetic Study of Leaching of Low-Grade Copper Oxide Ore in Sulfuric Acid, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 13-24.

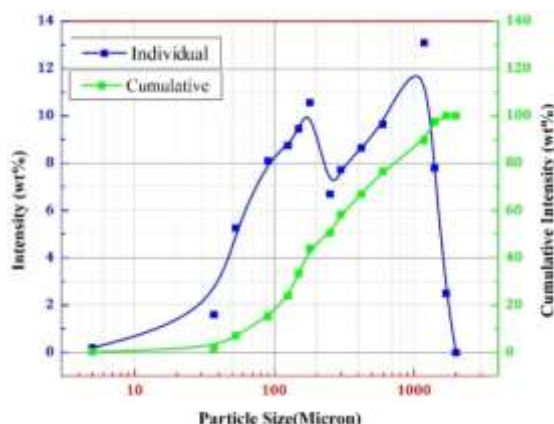
## ۱- مقدمه

در سالیان اخیر به دلیل تقاضای روزافزون مس از طرف صنایع، ذخایر معدنی پر عیار مس در اثر حفاری‌های گسترده کاهش یافته و ذخایر معدنی کم عیار و منابع ثانویه مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۱-۳]. کانسنگ‌های مس عمدتاً به دو گونه کانسنگ‌های سولفیدی همچون کالکوپیریت و کالکوسیت و کانسنگ‌های اکسیدی مثل آزوریت و مالاکیت یافت می‌شوند. در صنعت، استخراج مس از این گونه‌ها به روش‌های پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی انجام می‌شود. استحصال مس از کانه‌های سولفیدی بیشتر به روش پیرومتالورژی انجام می‌شود زیرا که اولاً سولفیدهای مس در اسید غیرقابل انحلال هستند و دوماً امکان تغلیظ آن‌ها به روش شناورسازی وجود دارد [۳-۴]. در مقابل کانه‌های اکسیدی بیشتر به روش هیدرومتالورژی فرآوری می‌شوند. در کانه‌های مخلوط، ابتدا به روش شناورسازی کانه‌های سولفیدی از اکسیدی جدا شده و سپس کانه‌های سولفیدی در رآکتورهای دمای بالا و کانه‌های اکسیدی به روش تر فرآوری می‌شوند [۳-۴]. پیچیدگی‌های کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی ذخایر کم عیار مس و رفتار متفاوت کانی‌ها با اسید، انتخاب عامل فروشویی و روش مناسب فروشویی را برای کانه‌های اکسیدی و سولفیدی دشوار ساخته است. درعین حال اسیدسولفوریک اولین گزینه در انحلال ارزان و مؤثر مس از کانه‌های اکسیدی در طول ده‌های متمادی محسوب می‌گردد [۴-۶]. مس حل شده در اسیدسولفوریک ۱ مولار، پس از فیلتراسیون یا از طریق سمانتاسیون با آهن یا از طریق فرآیند استخراج حلالی متصل به الکترووینینگ، بازیابی می‌گردد [۳]. بررسی دقیق سرعت فرآیند فروشویی و پارامترهای مؤثر بر آن، تأثیر بسزایی در طراحی و انتخاب اقتصادی‌ترین روش فرآوری مس از سنگ معدن داشته و موجب کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و تولید خواهد شد [۷-۱۰].

تحقیقات در زمینه میزان انحلال و سینتیک فرآیند انحلال کانسنگ‌های کربناتی مس من جمله آزوریت و مالاکیت

توسط تعدادی از محققین در طول سالیان اخیر انجام شده است. عطا و همکاران<sup>۱</sup> [۱۱] به کمک روش طراحی آزمایش‌های تاگوچی، بهترین شرایط برای انحلال کانه‌ی مس حاوی مالاکیت در اسیدسولفوریک را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند از میان همه‌ی پارامترها، اندازه ذرات مس و سرعت هم زدن بیشترین تأثیر را بر میزان انحلال می‌گذارد. بینگول و همکاران<sup>۲</sup> [۱۲] نیز فروشویی کانه اکسیدی مس در اسیدسولفوریک را بررسی نموده و نشان دادند انحلال اولیه‌ی کانه یک واکنش تحت کنترل نفوذ است. در سال ۲۰۰۸، انحلال کانه اکسیدی مس سرچشمه (مالاکیت) در اسیدسولفوریک از منظر سینتیکی توسط رضوی زاده و همکاران<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت [۱۳]. نتایج تحقیقات این محققین حاکی از آن بود که در شرایطی که درصد انحلال مس کمتر از ۸۵٪ وزنی باشد، انحلال تحت کنترل نفوذ و در درصدهای بالاتر از آن تحت کنترل واکنش شیمیایی است. در همین زمینه و در سال ۲۰۱۸، بای و همکاران<sup>۴</sup> [۵] مطالعه‌ی انحلالی و سینتیکی فروشویی مس از سنگ معدن حاوی کوپریت در اسیدسولفوریک را بررسی نمودند. آن‌ها متوجه شدند نرخ هم زدن تأثیری بر سرعت انحلال ندارد و نرخ انحلال توسط واکنش شیمیایی سطحی کنترل می‌شود. آن‌ها انرژی فعال‌سازی را معادل ۴۵ کیلوژول بر مول به دست آوردند. اخیراً در مقاله‌ای که توسط حسین زاده و همکاران<sup>۵</sup> [۳] منتشر شده است، انحلال دورریز سنگ‌شکن فکی کارخانه مس در اسیدسولفوریک از منظر سینتیکی بررسی شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد انحلال تحت کنترل هم‌زمان نفوذ و واکنش شیمیایی است هر چند فرآیند نفوذ به‌عنوان سازوکار غالب معرفی شده است.

معدن مس فریمان واقع در استان خراسان رضوی، از جمله معادنی محسوب می‌شود که تا به حال کمتر مورد توجه محققین قرار گرفته و تحقیقات اندکی پیرامون روش‌های بازیابی مس از این معدن و سینتیک فرآیند انحلال آن انجام شده است [۸]. این سنگ معدن حاوی مخلوطی از کانه‌های



شکل (۱): توزیع اندازه ذرات نمونه سنگ معدن حاوی مس بر حسب درصد وزنی.

جدول (۱): درصد عناصر موجود در نمونه بر اساس آنالیز XRF.

عنصر	مس	سیلیسیم	آهن	آلومینیوم	منیزیم	L.O.I
درصد وزنی	۲/۰۷	۱۷/۷	۱۲/۳۸	۶/۲۹	۵/۹۵	۱۴/۳
عنصر	کلسیم	پتاسیم	روی	تیتانیوم	سدیم	
درصد وزنی	۱/۷۳	۰/۶۳	۰/۱۵	۰/۲۸	۰/۶۵	

## ۲-۲- روش تحقیق

آزمایش‌های فروشویی در یک ارلن مایر ۲۵۰ ml و به کمک دستگاه هات پلیت مگنت آزمایشگاهی با قابلیت تنظیم دما و سرعت هم زدن انجام شد. در هر آزمایش ۱۰ گرم از نمونه مورد استفاده قرار گرفت. جهت تهیه محلول فروشویی از اسیدسولفوریک تجاری با خلوص ۹۸٪ استفاده شد که توسط آب مقطر به غلظت ۱ مولار رسانده شد. حجم محلول بر اساس مقدار از پیش تعیین شده نسبت مایع به جامد (میلی لیتر بر گرم) محاسبه گردید. در ابتدا مقدار موردنظر از اسیدسولفوریک ۱ مولار در ارلن مایر ریخته شد و بر روی هات پلیت مگنت با دمای موردنظر قرار گرفت. دمای اسید از طریق یک دماسنج جیوه‌ای به صورت لحظه‌ای اندازه‌گیری شده است. هنگامی که محلول به دمای موردنظر رسید، نمونه را درون ارلن ریخته شد و هم‌زن دستگاه را در سرعت ۳۵۰ rpm تنظیم شد. لحظه‌ای اضافه کردن نمونه به اسید، لحظه شروع فرآیند انحلال (زمان صفر) در نظر گرفته شد. در حین فرآیند انحلال و در بازه‌های زمانی مشخص، هم زدن متوقف شده، مقدار ۳ ml از محلول جدا شده و بعد از فیلتراسیون جهت تعیین مقدار مس حل شده

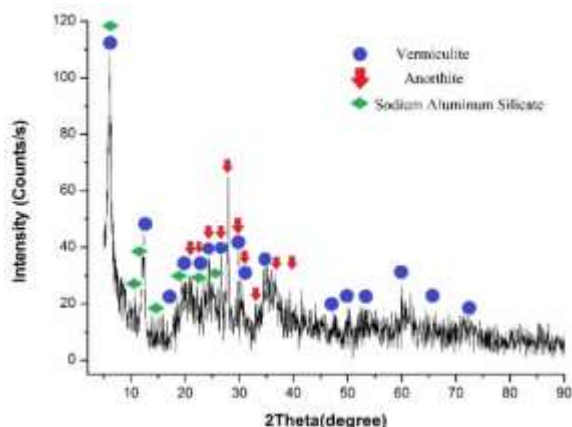
آذورت و مالاکیت است. در این تحقیق تلاش شده است علاوه بر معرفی بهترین شرایط انحلال و بررسی مرحله‌ی کنترل‌کننده سرعت، مدلی ریاضی جهت تعیین معادله‌ی انحلال استخراج گردد. این جامعیت در تحلیل سینتیکی، این تحقیق را از پژوهش‌های پیشین متمایز کرده است. آزمایش‌های بر روی سنگ معدن مس با عیار تقریبی ۲ درصد وزنی، در اسیدسولفوریک ۱ مولار و در بازه‌ی دمایی ۵۵ °C- ۲۵ انجام شد و معادلات حاکم بر سرعت فرآیند استخراج گردید. از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت تعیین سازوکار سینتیکی فروشویی و مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش استفاده شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

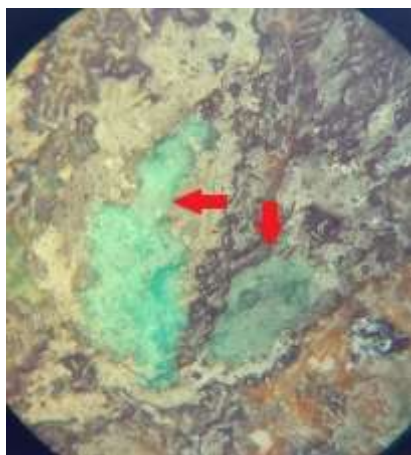
### ۲-۱- ماده

نمونه‌ی مس مورد استفاده در این پژوهش، از سنگ معدن مس واقع در غرب شهر فریمان از شهرهای استان خراسان رضوی انتخاب شده است. نمونه‌ی موردنظر طی چند مرحله خردایش در سنگ‌شکن‌های فکی، چکشی و ضربه‌ای قرار گرفته است تا سینتیک انحلال تا حد امکان بهبود یابد. نمونه‌ی خرد شده جهت تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی تحت انجام آنالیزهای دستگاهی از جمله آنالیز اندازه ذرات، فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفت. توزیع اندازه ذرات توسط دستگاه الک شیکر آزمایشگاهی اندازه‌گیری گردید که نتایج در شکل ۱ گزارش شده است. جهت تعیین ترکیب شیمیایی نمونه از دستگاه XRF مدل ARL PERFORM'X استفاده گردید. نتایج این آزمون که بر اساس استاندارد مرجع ASTM E 1621-21 انجام شد، در جدول ۱ آمده است. دستگاه XRD مدل Cu) Burker D8 Advance (به منظور بررسی فازهای موجود در نمونه به کار گرفته شد.

است. بر اساس گراف اشعه ایکس نمونه (شکل ۲) می‌توان گفت فازهای اصلی شامل ورمیکولیت با ترکیب  $Mg_{5.35}Fe_{0.96}Al_{2.88}Si_{5.44}O_{36}$ ، انورتیت (یا همان سیلیکات آلومینیوم، کلسیم و سدیم) با ترکیب  $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$  و سیلیکات آلومینوم سدیم است. از آنجا که فاز حاوی مس کمتر از ۵٪ وزنی است پیک‌های آن در شکل قابل مشاهده نمی‌باشد. درعین حال مشاهدات میدانی و بررسی برخی از مقاطع میکروسکوپی نشان می‌دهد مس بیشتر در ترکیبات اکسیدی و به شکل آزوریت و مالاکیت در نمونه وجود دارد. شکل ۳ یکی از مقاطع میکروسکوپی سنگ معدن که حاوی کانه‌ی مالاکیت است را نشان می‌دهد. در این شکل فاز سیزرنگ، فاز مالاکیت است و فازهای اطراف آن را باطله‌های سیلیکاتی تشکیل می‌دهند.



شکل (۲): گراف اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی حاوی مس.



به دستگاه طیف سنجی جذب اتمی (AAS) ارسال شد. به‌منظور جبران کاهش حجم محلول، پس از هر بار نمونه‌برداری مقدار ۳ ml از محلول تازه به رآکتور فروشویی اضافه گردید.

میزان انحلال مس بر اساس دو پارامتر R (بازیابی مس) و X (میزان پیشرفت واکنش) تعیین می‌گردد و بر اساس روابط زیر به دست می‌آید:

$$X_t = \frac{M_t}{M_0} \quad (1)$$

$$R_t = X_t \times 100 \quad (2)$$

در اینجا  $M_0$  مقدار وزنی مس موجود در نمونه‌ی اولیه و  $M_t$  مقدار وزنی مس پس از گذشت زمان t از انحلال است.  $X_t$  میزان پیشرفت واکنش انحلال مس و  $R_t$  بازیابی مس را نشان می‌دهد. این پارامترها به ترتیب در بازه‌های ۰-۱۰۰ و ۰-۱۰۰ می‌توانند تغییر می‌کنند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه نمونه اولیه

شکل ۱ توزیع اندازه ذرات نمونه‌ی مورد استفاده (نمونه خرد شده) را به نمایش گذاشته است. بر اساس نتایج به‌دست آمده ۵۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۲۵۰ میکرون و ۹۰٪ آن‌ها کوچک‌تر از ۱/۲ mm است. توزیع اندازه ذرات به‌صورت نرمال با دو قله می‌جزا در ۱۸۰ میکرون و ۱۱۸۰ میکرون است. این بدان معناست که ذرات نمونه دارای دو طیف ریزدانه و درشت‌دانه هستند. کوچک بودن نسبی ابعاد نمونه‌ی خردشده تأثیر فراوانی بر افزایش سرعت انحلال از طریق افزایش سطح خارجی ذرات (محل انجام واکنش‌های شیمیایی) می‌گذارد.

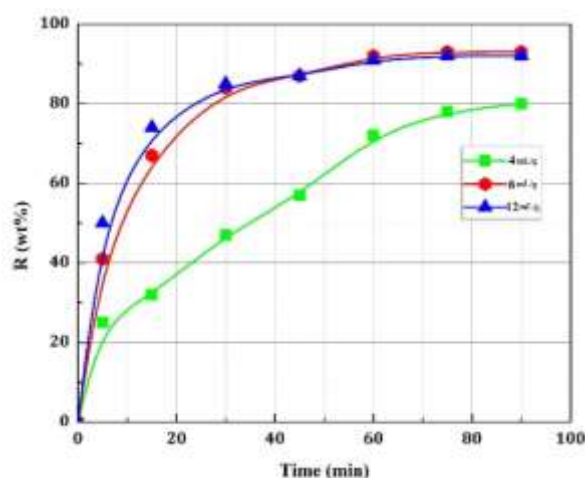
جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه را برحسب درصد وزنی عناصر موجود در آن گزارش کرده است. باقیمانده نمونه تا ۱۰۰٪ شامل اکسیژن و مقدار اندکی گوگرد است. ۲/۰۷ درصد وزنی نمونه را مس تشکیل داده است. ناخالصی‌های عمده‌ی نمونه شامل ترکیبات سیلیسی و اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منیزیم

شکل (۳): تصویری از مقطع میکروسکوپی نمونه سنگ معدن. فلش سبز فاز مالاکیت را نشان می‌دهد.

## ۳-۲- اثر پارامترهای انحلالی

### ۳-۲-۱- اثر زمان و نسبت مایع به جامد

اثر زمان فروشویی بر میزان انحلال در بازه‌های زمانی ۹۰-۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۴ نتایج به دست آمده از فروشویی نمونه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و در سه نسبت مایع به جامد ۴ ml/g، ۸ ml/g و ۱۲ ml/g را به نمایش گذاشته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فروشویی، درصد انحلال مس در محلول افزایش یافته است. بیشترین بازیابی مس پس از ۹۰ دقیقه به میزان ۹۳/۱٪ برای نسبت مایع به جامد ۸ ml/g حاصل شده است.



شکل (۴): اثر نسبت جامد به مایع بر بازیابی مس بر حسب زمان در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برای نسبت‌های ۴، ۸ و ۱۲ میلی‌لیتر بر گرم.

شیب نمودار سرعت انحلال را نشان می‌دهد. انحلال مس در اسیدسولفوریک در ابتدا از سرعت بالایی برخوردار بوده است و با گذشت زمان از سرعت انحلال کاسته شده است. به نحوی که پس از گذشت ۶۰ دقیقه، انحلال تقریباً متوقف شده است. در نسبت مایع به جامد ۸ ml/g، درصد انحلال مس با افزایش زمان انحلال از ۶۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه تنها به میزان ۱٪ افزایش یافته است. این مسئله برای نسبت جامد به مایع ۱۲ ml/g هم صادق است. میزان انحلال و سرعت آن برای نسبت جامد

به مایع ۴ ml/g کمتر از مقادیر متناظر برای نسبت‌های بالاتر است. به‌عنوان مثال درصد انحلال مس در این نسبت در ۶۰ دقیقه ۷۲/۲٪ و در ۹۰ دقیقه ۸۰٪ گزارش شده است. به نظر می‌رسد در نسبت مایع به جامد ۴ ml/g، به علت غلظت بالاتر مس در محلول، نفوذ یون‌های مس در محلول و عبور از لایه مرزی نفوذی در سطح ذرات کانه‌ی مس، با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد. لذا زمان بیشتری برای انحلال کامل مس در محلول نیاز است. از طرفی در نسبت‌های بالاتر مایع به جامد اسیدسولفوریک در دسترس برای انجام واکنش‌های انحلال افزایش یافته و بدین طریق درصد انحلال افزایش می‌یابد.

انتخاب زمان و نسبت جامد به مایع بهینه‌ی فروشویی تأثیر بسزایی در اقتصادی بودن فرآیندهای انحلال صنعتی مس دارد. هر چه زمان انحلال و نسبت جامد به مایع کمتر باشد فرآیند اقتصادی‌تر است. بر اساس شکل ۴ می‌توان مقادیر بهینه زمان و نسبت مایع به جامد برای انحلال نمونه موردنظر در اسیدسولفوریک ۱ مولار را انتخاب نمود. نسبت مایع به جامد ۸ ml/g علاوه بر اینکه میزان انحلال بالاتری را در مقایسه با نسبت ۴ ml/g از خود نشان می‌دهد در مقایسه با نسبت مایع به جامد ۱۲ ml/g در زمان‌های بیشتر از ۳۰ دقیقه تفاوت محسوسی از خود نشان نمی‌دهد و حتی مقدار اندکی افزایش را نشان داده است. از طرفی سرعت انحلال مس پس از ۶۰ دقیقه به شدت کاهش یافته است و درصد مس در محلول در نسبت‌های ۸ ml/g و ۱۲ ml/g تقریباً ثابت شده است. بر اساس آنچه گفته شد، فرآیندهای فروشویی بعدی در این پژوهش در نسبت مایع به جامد ۸ ml/g و تا حداکثر زمان ۶۰ دقیقه انجام شده است.

### ۳-۲-۲- اثر دما

تأثیر دما بر میزان انحلال در بازه‌ی دمایی  $25-55^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۵ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ابتدای فرآیند فروشویی، میزان انحلال مس در محلول‌های با دمای بالاتر بیشتر بوده است ولی با گذشت زمان، میزان انحلال در دماهای

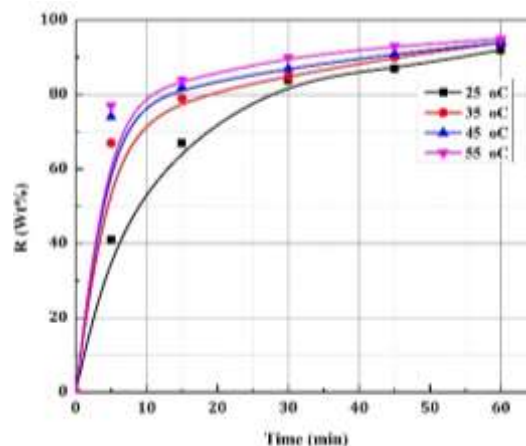
واکنش‌دهنده یا محصول به صورت تابعی از زمان مشخص می‌شود. برای واکنش انحلال مس در اسید سولفوریک، تغییر غلظت مس معیار مناسبی محسوب می‌شود. از آنجا که حجم محلول در بازه‌ی زمانی آزمایش‌های ثابت نگه‌داشته شده است، نسبت مستقیمی میان غلظت مس و درصد انحلال آن در محلول وجود دارد. لذا می‌توان به‌جای پارامتر غلظت در معادلات سرعت از پارامترهای  $R$  یا  $X$  استفاده نمود. معادله‌ی ۳ رابطه‌ی عمومی سرعت فرآیند انحلال بر اساس زمان را نشان می‌دهد.

$$f(R) = kt \quad (3)$$

در این رابطه  $k$  ثابت سرعت واکنش و  $t$  زمان است. با رسم  $f(R)$  برحسب زمان و برازش یک منحنی خطی از آن می‌توان بهترین مدل ریاضی برای سرعت انحلال را به دست آورد. معادلات مختلفی برای تعیین سرعت انحلال توسط محققین استفاده شده است. در این تحقیق ۴ معادله سرعت که برای فرآیندهای انحلالی کاربرد بیشتری دارند انتخاب شده است و میزان انطباق‌پذیری داده‌های تجربی با این معادلات بررسی شده است.

شکل ۶ نمودار تغییرات  $f(R)$  برحسب زمان برای حالتی که  $f(R)$  تابعی لگاریتمی است نشان داده است. این معادله زمانی به دست می‌آید که نرخ انحلال رابطه‌ای خطی با غلظت ماده‌ی اولیه داشته باشد. همچنین بهترین منحنی خطی بر اساس روش کمترین مربعات، بر داده‌های تجربی برازش گردید و مقادیر  $R^2$  (ضریب همبستگی داده‌های آزمایشگاه) برای هر منحنی محاسبه شد. هر چه پارامتر  $R^2$  برای یک منحنی برازش شده به عدد یک نزدیک‌تر باشد، همبستگی بالاتری میان مدل پیشنهادی و داده‌های تجربی وجود خواهد داشت. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار ضریب همبستگی برای دمای  $45^\circ\text{C}$  و به میزان  $0/89$  به‌دست‌آمده است. مقادیر پایین ضریب همبستگی نشان از این دارد که معادله‌ی سرعت درجه یک انطباق مناسبی با داده‌های تجربی ندارد.

مختلف به همدیگر نزدیک شده است. به‌عنوان مثال پس از ۱۵ دقیقه میزان انحلال در دمای  $25^\circ\text{C}$  معادل  $67/2\%$  بوده است که این میزان برای دمای  $55^\circ\text{C}$  به  $83/9\%$  افزایش یافته است. نتایج مشابهی برای انحلال مس در آمونیاک توسط آقازاده و همکاران [۱۷] گزارش شده است. بر اساس گزارش این محققین، بازیابی مس در ۲۰ دقیقه ابتدایی انحلال، به‌شدت متأثر از دما بوده اما پس از آن زمان، دما تأثیر خود را از دست داده است. بر اساس شکل ۵ و پس از ۶۰ دقیقه، انحلال مس در دماهای  $25^\circ\text{C}$ ،  $35^\circ\text{C}$ ،  $45^\circ\text{C}$  و  $55^\circ\text{C}$  به ترتیب معادل  $91/9\%$ ،  $93/8\%$ ،  $94/1\%$  و  $95/1\%$  بوده است. در واکنش‌های سیال-جامد، انتقال جرم در محلول و واکنش شیمیایی، مراحل کنترل‌کننده سرعت فرآیند محسوب می‌شوند. هر دوی این پدیده‌ها در اثر افزایش دما بهبود یافته و سرعت را افزایش می‌دهند [۱۸].



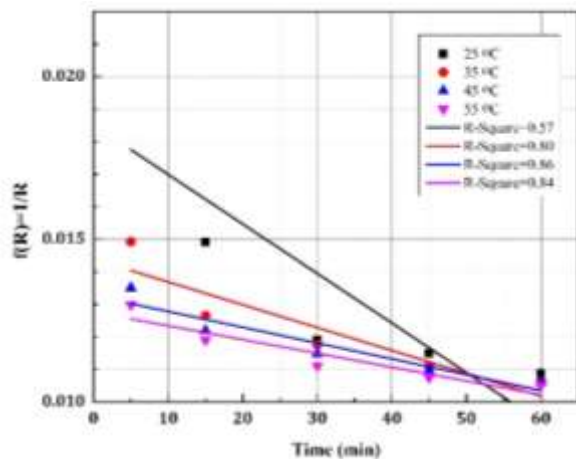
شکل (۵): اثر دما بر میزان انحلال مس در اسید سولفوریک.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از اثر پارامترهای مختلف، بیشترین راندمان انحلال در شرایطی حاصل می‌شود که دمای محلول  $55^\circ\text{C}$ ، نسبت مایع به جامد  $8\text{ ml/g}$  و زمان انحلال ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شود.

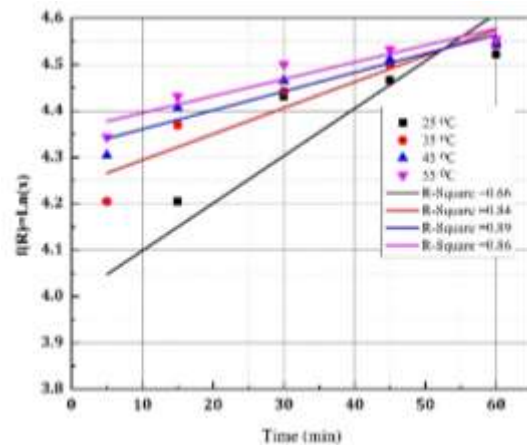
### ۳-۳- تعیین مدل سینتیکی انحلال

سرعت فرآیند انحلال می‌تواند بر اساس یک رابطه‌ی ریاضی پیش‌بینی شود. این رابطه معمولاً بر اساس تغییر غلظت یک

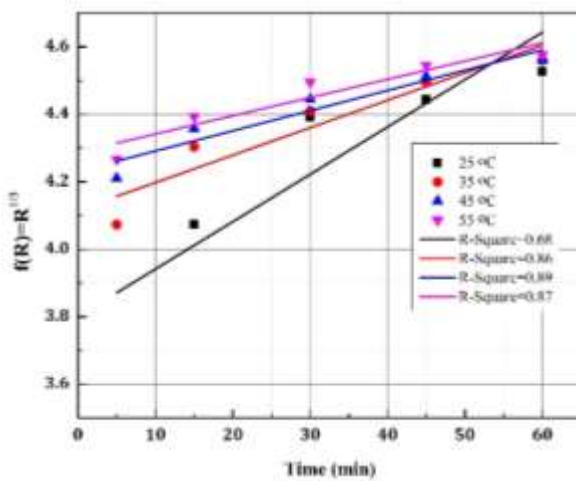




شکل (۷): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی سرعت درجه‌ی ۲ در دماهای مختلف.



شکل (۸): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی سرعت درجه‌ی یک در دماهای مختلف.



شکل (۹): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی هیکسون-کرویل در دماهای مختلف.

مدل گامپرتز توسط برخی محققین برای انحلال ذرات در محیط‌های آبی از جمله انحلال ذرات قرص یا دارو در محلول‌های آبی بدن انسان پیشنهاد شده است [۲۰]. در این مدل رابطه زیر میان غلظت عامل حل شونده و زمان انحلال برقرار است:

$$\ln \left[ -\ln \left( \frac{C_t}{C_{max}} \right) \right] = \ln(\alpha) + \beta \log(t) \quad (۴)$$

در معادله فوق،  $C_{max}$  بیشترین مقدار انحلال در بازه زمانی انحلال،  $\alpha$  نسبت حل نشده از ماده در زمان  $t=1$  دقیقه یا پارامتر مقیاس<sup>۷</sup> و  $\beta$  نرخ انحلال در واحد زمان یا پارامتر شکل<sup>۸</sup> نامیده

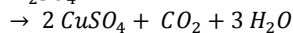
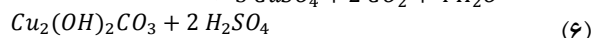
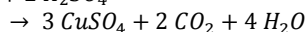
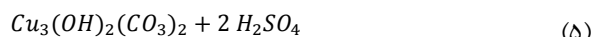
در فرآیندهایی که سرعت انحلال تابعی درجه‌ی ۲ از غلظت ماده اولیه است، رابطه‌ی  $f(R)=1/R$  حاصل می‌شود. در شکل ۷ مقادیر  $f(R)$  برای معادله سرعت درجه‌ی ۲ برحسب زمان به همراه منحنی‌های خطی برازش شده رسم شده است. مقادیر ضریب همبستگی در محدوده  $0/۵۷ - 0/۸۶$  متغیر است و پایین بودن آنها حاکی از عدم انطباق مناسب معادله سرعت درجه‌ی ۲ با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

هیکسون و کرویل<sup>۶</sup> مدلی را ارائه کردند که بر مبنای آن نرخ انحلال ذرات با ریشه سوم وزن آنها متناسب بوده و در آن مساحت سطحی و قطر ذرات ثابت فرض نشده است [۱۹-۲۰]. در چنین شرایطی  $f(R)=R^{1/3}$  به دست می‌آید. مقادیر مربوط به تابع  $F(R)$  در مدل هیکسون کرویل برحسب زمان در شکل ۸ به نمایش گذاشته شده است. ضرایب همبستگی برای داده‌های به دست آمده در دماهای مختلف کمتر از  $0/۹$  بوده و نشان می‌دهد این مدل نیز انطباق‌پذیری مناسبی با نتایج آزمایش‌های ندارد.

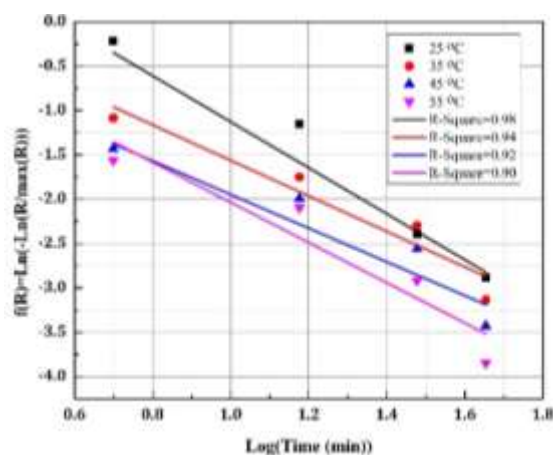
است که واکنش‌ها ابتدا در لایه‌ی خارجی ذره اتفاق می‌افتد و سپس منطقه واکنش به داخل ذره حرکت کرده و پشت سر خود محصولات و ناخالصی‌های موجود در ذره را باقی می‌گذارد. این لایه به لایه خاکستر معروف است. این مدل به‌طور گسترده در بررسی‌های سینتیکی انحلال مس از سنگ‌های کم‌عیار در محلول‌های اسیدی و قلیایی توسط محققین استفاده شده است و انطباق بیشتری با واقعیت دارد. در این تحقیق از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت بررسی مرحله کنترل‌کننده سرعت استفاده شده است. در این مدل ذرات جامد به‌صورت همگن، کروی شکل و در دمای ثابت فرض شده‌اند. همچنین فرض بر این است که اندازه ذرات در طول واکنش تغییر نمی‌کند. در این مدل مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت می‌تواند یکی از مراحل زیر باشد:

- ۱- نفوذ در فیلم مایع
- ۲- نفوذ در لایه خاکستر
- ۳- واکنش در مرز هسته واکنش نکرده
- ۴- ترکیب مراحل ۱ و ۲

معادلات مربوط مراحل ۱-۳ توسط لونشیل<sup>۱۱</sup> [۱۸] و معادله‌ی مربوط به مرحله‌ی ۴ توسط دیکینسون و هیل<sup>۱۲</sup> [۲۱] محاسبه و گزارش شده است که در جدول ۲ قابل مشاهده است. شکل ۱۰ شماتیکی از مراحل ۴ گانه در مدل هسته‌ی کوچک شونده را به نمایش گذاشته است. منظور از نفوذ در مراحل ۱ و ۲ می‌تواند نفوذ مواد واکنش‌دهنده (یون‌های  $H^+$ ) به طرف محل واکنش (سطح خارجی هسته واکنش نکرده) و یا نفوذ محصولات واکنش (یون  $Cu_2^+$ ،  $CO_2$  و  $H_2O$ ) به طرف توده محلول باشد. از آنجا که ترکیبات حاوی مس آذوریت<sup>۱۳</sup> و مالاکیت<sup>۱۴</sup> هستند، منظور از واکنش در مرحله‌ی ۳ روابط زیر می‌باشد:



می‌شود. برای بررسی میزان انطباق‌پذیری مدل فوق با داده‌های آزمایشگاهی، لازم است در معادله‌ی ۳ تابع  $f(R)$  برحسب  $\log(t)$  رسم گردد. شکل ۹ نمودار به‌دست آمده را به نمایش گذاشته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر ضریب همبستگی برای این مدل برای تمامی دماها بالاتر از ۰/۹ می‌باشد و در دمای  $25^\circ C$  مقدار آن به ۰/۹۸ نیز رسیده است. لذا می‌توان گفت معادله‌ی گامپرتز تفسیر مناسبی از سرعت انحلال مس در اسیدسولفوریک در بازه‌ی زمانی ۶۰-۰ دقیقه ارائه داده است.

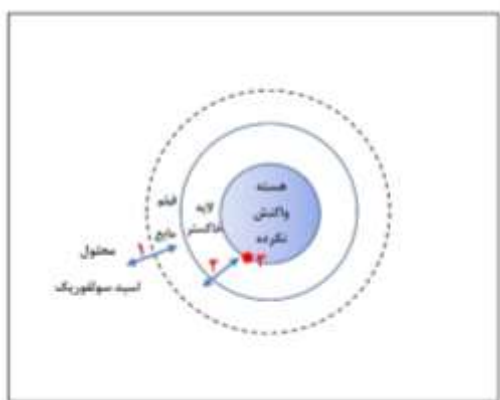


شکل (۹): مقادیر تابع  $f(R)$  برای معادله‌ی گامپرتز در دماهای مختلف.

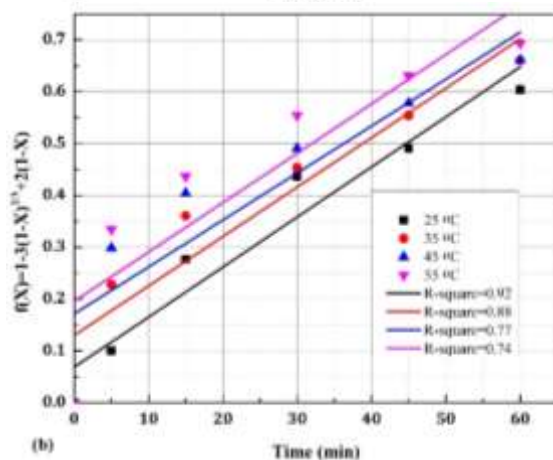
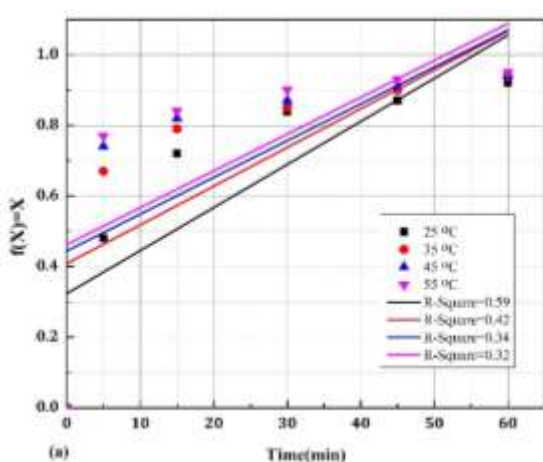
### ۴-۳- تعیین سازوکار واکنش

واکنش مس موجود در ذرات سنگ معدن با محلول اسیدسولفوریک یک واکنش غیرهمگن جامد-مایع محسوب می‌گردد. بررسی سینتیکی این نوع از واکنش‌ها عمدتاً تحت دو مدل ریاضی تبدیل پیش‌رونده<sup>۹</sup> (PCM) و مدل هسته‌ی کوچک‌شونده<sup>۱۰</sup> (SCM) انجام می‌شود [۱۸]. در مدل تبدیل پیش‌رونده فرض بر این است که واکنش‌های انحلال در همه‌ی زمان‌ها در سرتاسر ذره جامد اتفاق می‌افتد. این حالت زمانی حاصل می‌شود که ذره متخلخل بوده تا امکان نفوذ سریع محلول در آن فراهم شود. از آنجا که ذرات سنگ معدن تخلخل اندکی داشته، چنین فرضی در مورد آن‌ها منطقی به نظر نمی‌رسد. در مدل هسته‌ی کوچک‌شونده فرض بر این





شکل (۱۰): شماتیک مدل هسته واکنش نکرده و مراحل مربوطه.



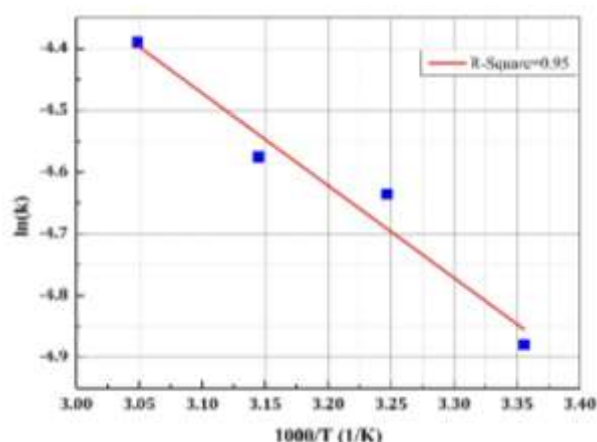
به منظور تعیین مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت برای ۴ سازوکار بیان شده توابع  $f(X)$  برحسب زمان رسم شده و میزان انطباق پذیری هر کدام از طریق محاسبه ضریب همبستگی تعیین می‌گردد. پارامتر  $X$  در معادلات، میزان پیشرفت واکنش‌های انحلال یا تبدیل را نشان می‌دهد. شکل ۱۱ نمودارهای  $f(X)$  برحسب زمان برای ۴ سازوکار کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش در مدل هسته‌ی کوچک شونده را به نمایش گذاشته است. جدول ۲ معادلات ریاضی مربوط به هر سازوکار به همراه معادله منحنی‌های خطی برازش شده بر آن‌ها و مقادیر  $R^2$  مربوطه را گزارش کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر  $R^2$  برای حالتی که مرحله‌ی کنترل‌کننده سرعت مخلوطی از نفوذ در فیلم مایع و نفوذ در لایه خاکستر است (ردیف‌های ۱۶-۱۳ جدول ۲)، بیشترین مقدار را در مقایسه با دیگر سازوکارها به خود اختصاص داده است. لذا می‌توان گفت فروشویی مس در اسیدسولفوریک تحت کنترل نفوذ دوگانه در فیلم مایع و لایه خاکستر است.

جدول (۲): معادلات خطوط برازش شده بر داده‌های  $f(X)-t$  و مقادیر

ضرایب همبستگی مربوطه بر اساس شکل ۱۱.

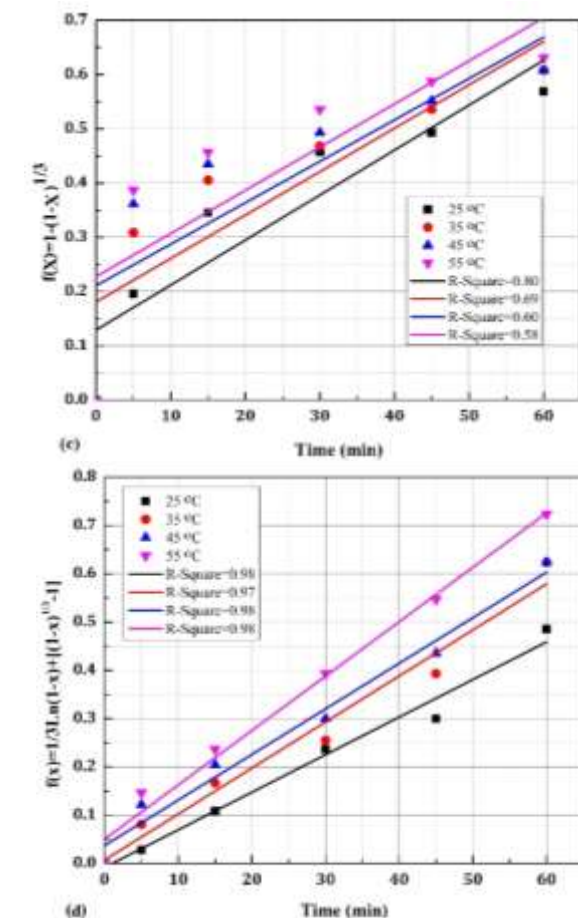
ردیف	معادله سرعت واکنش	دما °C	معادله خط برازش شده	$R^2$
۱	$X = kt$	۲۵	$y = 0.32 + 0.012x$	۰/۵۹
۲		۳۵	$y = 0.41 + 0.011x$	۰/۴۲
۳		۴۵	$y = 0.44 + 0.010x$	۰/۳۴
۴	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt$	۵۵	$y = 0.46 + 0.010x$	۰/۳۲
۵		۲۵	$y = 0.13 + 0.008x$	۰/۸۰
۶		۳۵	$y = 0.18 + 0.008x$	۰/۶۹
۷	$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = kt$	۴۵	$y = 0.21 + 0.008x$	۰/۶۰
۸		۵۵	$y = 0.23 + 0.008x$	۰/۵۸
۹		۲۵	$y = 0.068 + 0.0097x$	۰/۹۲
۱۰	$(1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt$	۳۵	$y = 0.130 + 0.0095x$	۰/۸۷
۱۱		۴۵	$y = 0.171 + 0.0091x$	۰/۷۷
۱۲		۵۵	$y = 0.195 + 0.0095x$	۰/۷۴
۱۳	$+\frac{1}{3}Ln(1 - X) - 1 = kt$	۲۵	$y = 0.008 + 0.0078x$	۰/۹۸
۱۴		۳۵	$y = 0.007 + 0.0095x$	۰/۹۷
۱۵		۴۵	$y = 0.037 + 0.0094x$	۰/۹۸
۱۶	$= kt$	۵۵	$y = 0.050 + 0.0113x$	۰/۹۸

برابر با  $E/R$  خواهد بود. با انتخاب ثابت سرعت (شیب خطوط برازش شده) برای حالتی که سرعت فرآیند تحت کنترل نفوذ دوگانه در فیلم مایع و لایه‌ی خاکستر است (ردیف‌های ۱۶-۱۳ از جدول ۴) و رسم نمودار  $\ln(k)-1000/T$  (شکل ۱۲ این مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش به دست می‌آید. شکل ۱۲ این نمودار را به نمایش گذاشته است. ضریب همبستگی برای منحنی خطی رسم شده ۰/۹۵ است که نشان‌دهنده‌ی انطباق مناسب داده‌ها با معادله آرنیوسی سرعت واکنش است. مقدار انرژی فعال‌سازی نیز بر اساس شیب نمودار  $12/5 \text{ kJ/mol}$  به دست آمده است.



شکل (۱۲): نمودار معادله‌ی آرنیوسی ثابت سرعت برحسب دما (رابطه ۸).

انرژی فعال‌سازی پارامتر مهم دیگری است که در محاسبات سینتیکی همیشه مورد توجه بوده است. انرژی فعال‌سازی در رابطه‌ی میان ثابت سرعت با دما ظاهر می‌شود و لذا با داشتن ثابت سرعت برای دماهای مختلف می‌توان مقدار آن را محاسبه نمود. معادله‌ی ۷ رابطه آرنیوسی ثابت سرعت برحسب دما را نمایش می‌دهد [۲۲]:



شکل (۱۱): معادلات  $f(X)$  برحسب زمان برای سازوکارهای (a) نفوذ در فیلم مایع، (b) نفوذ در لایه خاکستر، (c) واکنش شیمیایی و (d) نفوذ دوگانه.

دما را نمایش می‌دهد [۲۲]:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (V)$$

در این معادله،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $k$  ثابت سرعت واکنش،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دمای واکنش برحسب کلون و  $A$  فاکتور اکسپونانسیلی سرعت است. مقدار ثابت سرعت از شیب منحنی‌های  $f(X)$  برحسب زمان به دست می‌آید. بر اساس معادله‌ی فوق اگر  $\ln(k)$  برحسب  $1/T$  رسم شود، شیب منحنی

## ۵- مراجع

- [1] M. K. Tanaydin, Z. B. Tanatdin & N. Demirkiran, "Optimization of process parameters and kinetic modelling for leaching of copper from oxidized copper ore in nitric acid solutions", *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 32, pp. 1301-1313, 2022.
- [2] M. Saldana, E. Galvez, P. Robles, J. Castillo & N. Toro, "Copper Mineral Leaching Mathematical Models—A Review", *MDPI Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 1757.
- [3] M. Hosseinzadeh, A. Entezari, L.S. Pasquier & A. Azizi, "Kinetic Investigation on leaching of copper from low-grade copper oxide deposit in sulfuric acid solution: A case study of the crushing circuit reject of a copper heap leaching plant", *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 7, pp. 1154-1168, 2021.
- [4] ص. محمدیان، ع. سعیدی، ر. ابراهیمی، ه. ناصری و ص. زیدآبادی، "استخراج مس از کنسانتره سولفیدی اکتیو شده مکانیکی از طریق فروشویی در اسیدسولفوریک"، فصلنامه علمی پژوهی مهندسی مواد مجلسی، سال سوم، شماره اول، صفحه ۲۷-۱۹، ۱۳۸۸.
- [5] S. Bai, X. Fu, C. Li & S. Wen, "Process improvement and kinetic study on copper leaching from low-grade cuprite ores", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 54, no. 2, pp. 300-310, 2018.
- [6] D. Wu, S. Wen, J. Yang, J. Deng & L. Jiang, "Dissolution Kinetics of Malachite as an Alternative Copper Source with an Organic Leach Reagent", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 46, no. 10, pp. 677-682, 2013.
- [7] H. K. Haghghi, D. Moradkhani, B. Sedaghat, M. Rajaie & A. Behnamfard, "Production of copper cathode from oxidized copper ores by acidic leaching and two-step precipitation followed by electrowinning", *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 111-117, 2013.
- [8] B. Bayati, A. Azizi & M. karamoozian, "A comprehensive study of the leaching behavior and dissolution kinetics of copper oxide ore in sulfuric acid lixiviant", *Scientica Iranica C*, vol. 25, no. 3, pp. 1412-1422, 2018.
- [9] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part III. Application to oxide, hydroxide and sulfide minerals", *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 71-81,

فرآیند نفوذ سازوکار غالب در سینتیک لیچینگ مس در اسیدسولفوریک محسوب می‌شود و مقدار انرژی فعال‌سازی  $11/7 \text{ kJ/mol}$  است. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان معادله‌ای برای تعیین درصد انحلال مس در محلول برحسب دما و زمان انحلال پیشنهاد کرد. بر اساس شکل ۱۱ ثوابت A و  $E_a$  در معادله‌ی ۷ به ترتیب مقادیر  $1/184 \text{ min}^{-1}$  و  $12440$  به دست می‌آید. لذا رابطه‌ی نهایی درصد انحلال بر اساس رابطه‌ی ۸ خواهد بود:

$$\frac{1}{3} \ln \left( 1 - \frac{R}{100} \right) + \frac{1}{\left( 1 - \frac{R}{100} \right)^{\frac{1}{3}}} - 1 = 1.184 e^{-\frac{1497}{T}} \times t \quad (8)$$

در این رابطه، t زمان برحسب دقیقه، T دما برحسب درجه کلوین و R بازیابی مس برحسب درصد وزنی می‌باشد.

## ۴- نتیجه گیری

فرآیند فروشویی سنگ معدن کم‌عیار مس اکسیدی در اسیدسولفوریک ۱ مولار در شرایط مختلف بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد افزایش نسبت مایع به جامد در مقادیر بالاتر از  $8 \text{ ml/g}$  نه تنها باعث افزایش راندمان فروشویی نخواهد شد بلکه هزینه‌های فرآیند را افزایش می‌دهد. بیشترین راندمان پس از ۶۰ دقیقه انحلال در اسیدسولفوریک ۱ مولار با سرعت هم‌زدن  $350 \text{ rpm}$ ، نسبت مایع به جامد  $8 \text{ ml/g}$  و دمای  $55^\circ\text{C}$  به مقدار ۹۵ درصد وزنی به دست آمد.

همچنین بررسی‌های سینتکی نشان می‌دهد، معادله‌ی ریاضی گامپرتز بهترین انتخاب برای مدل‌سازی سرعت انحلال مس در اسیدسولفوریک در بازه‌ی دمایی  $25-55^\circ\text{C}$  می‌باشد. از مدل هسته‌ی کوچک شونده جهت بررسی سازوکارهای کنترل سرعت فرآیند استفاده شد. بررسی‌ها حاکی از آن است که فرآیند تحت کنترل هم‌زمان نفوذ در فیلم مایع و لایه‌ی خاکستر است و انرژی فعال‌سازی واکنش  $12/5 \text{ kJ/mol}$  می‌باشد.

۱۰، شماره ۲۸، صفحه ۴۲-۳۵، ۱۳۹۴.

2014.

[18] O. Levenesipel, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, 3rd edition, 1999.

[19] R. Gouda, H. Baishya & Z. Qin, "Application of Mathematical Models in Drug Release Kinetics of Carbidopa and Levodopa ER Tablets", Journal of Developing Drugs, vol. 6, no. 2, pp. 171, 2017.

[20] H. Lokhandwala, A. deshpande & S. deshpande, "Kinetic modeling and dissolution profiles comparison: An Overview", International Journal of Pharma and Bio Sciences, vol. 4, no. 1, pp. 728-737.

[21] C. F. Dickinson & G. R. Heal, "Solid-liquid diffusion controlled rate equations", Thermochemica Acta, vol. 340-341, pp. 89-103, 1999.

[22] F. Habashi, "Kinetics of metallurgical processes", Métallurgie Extractive Québec Pub, 1999.

## ۶- پی نوشت

- [1] Ata et al
- [2] Bingol & Canbazoglu
- [3] Razavizadeh & Afshar
- [4] Bai et al
- [5] Hosseinzadeh et al
- [6] Hickson & Croville
- [7] Scale Parameter
- [8] Shape Parameter
- [9] Progressive Conversion Model
- [10] Shrinking Core Model
- [11] Levenesipel
- [12] Dickinson & Heal
- [13]  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
- [14]  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$

[10] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part VI a molecular viewpoint", Hydrometallurgy, vol. 161, pp. 34-44, 2016.

[11] O. N. Ata, S. Colak & Z. Ekinici, "Determination of the optimum condition for leaching of malachite ore in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution," Chemical Engineering & Technology, vol. 24, no.4, pp. 409-413, 2001.

[12] D. Bingol & M. Canbazoglu, "Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid", Hydrometallurgy, vol 72, No. 1-2, pp. 159-165, 2004.

[13] H. Razavizadeh & M. R. Afshar, "Leaching of Sarcheshmeh copper oxide ore in sulfuric acid solution", Minerals and Metallurgical Processing, vol. 25, no. 2, pp. 85-90, 2008.

[14] Y. Wang, S. Wena, Q. Feng, Y. Xiana & D. Liu, "Leaching Characteristics and Mechanism of Copper Flotation Tailings in Sulfuric Acid Solution", Russian Journal of Non-Ferrous Metals, vol. 56, no. 2, pp. 127-133, 2015.

[15] A. Ekmekyapar, N. Demirkıran, A. Künkül & E. Aktaş, "Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide", Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 32, no. 1, pp. 155-165, 2015.

[16] M. J. Nicol, "The kinetics of the dissolution of malachite in acid solutions", Hydrometallurgy, vol. 177, pp. 214-217, 2018.

[۱۷] و. آقازاده و ع. نبی زاده، "مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ معدن مس قره تپه"، نشریه مهندسی معدن، دوره