



Imam Khomeini International University  
Vol. 8, No. 2, Summer 2023



نشریه مهندسی منابع معدنی  
Journal of Mineral Resources Engineering  
(JMRE)

## Research Paper

# Kinetics Investigation of Chalcopyrite Dissolution in the Presence of Acidic Ionic Liquid

Moazzami Y.<sup>1</sup>, Gharabaghi M.<sup>2\*</sup>, Shafaei S.Z.<sup>3</sup>

- 1- Ph.D Student, School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran  
2- Associate Professor, School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran  
3- Professor, School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: 15 Feb. 2022

Accepted: 21 Aug. 2022

**Abstract:** Today, the adoption of green technologies and sustainable development has dragged more attention in the metallurgical industry. Accordingly, in this study, the leaching kinetics of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) concentrate using 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ( $\text{BmimHSO}_4$ ) as an acidic ionic liquid was investigated. Effects of operational parameters including temperature,  $\text{BmimHSO}_4$  concentration,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, solid-to-liquid ratio and particle size on the rate of copper dissolution from  $\text{CuFeS}_2$  were systematically examined. The results showed that the concentration of hydrogen peroxide and temperature had the greatest and the least effect on the dissolution of chalcopyrite, respectively. Also, the highest Cu extraction (ca. 97%) in this work was achieved using 40%  $\text{BmimHSO}_4$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and 10 g/L solid to liquid ratio for particle sizes less than 37  $\mu\text{m}$  and 45 °C for leaching time of 180 min. Kinetics study using Shrinking Core Model (SCM) revealed that  $\text{CuFeS}_2$  leaching process using  $\text{BmimHSO}_4$  follows the chemical reaction-controlled process. In addition, the orders of reaction with respect to  $\text{BmimHSO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, solid to liquid ratio, particle size were estimated to be 0.5386, 0.933, -0.676 and -1.1078, respectively. Under these circumstances, the activation energy and Arrhenius constant were 46.63 kJ/mol and  $0.2596 \times 10^6$ , respectively.

**Keywords:** Ionic liquids, Leaching kinetics, Chalcopyrite concentrate, Hydrogen peroxide, Shrinking Core Model.

### How to cite this article

Moazzami, Y., Gharabaghi, M., and Shafaei S. Z. (2023). "Kinetics investigation of chalcopyrite dissolution in the presence of acidic ionic liquid". Journal of Mineral Resources Engineering, 8(2): 113-128.

DOI: [10.30479/JMRE.2022.16911.1578](https://doi.org/10.30479/JMRE.2022.16911.1578)

\*Corresponding Author Email: [gharabaghi@ut.ac.ir](mailto:gharabaghi@ut.ac.ir)

### COPYRIGHTS



©2023 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

## INTRODUCTION

Chalcopyrite, with the chemical formula of  $\text{CuFeS}_2$ , is highly resistant to dissolution, mainly due to its chemical structure, variations on the surface of mineral, and formation of passive layer with substantial porosity on its surface [1]. Therefore, there are numerous studies on leaching of copper from  $\text{CuFeS}_2$ . Due to low dissolution rate of this mineral, several processes including chloride leaching [2], ammonia leaching [3], bio-leaching [4] and pressure sulfate leaching [5] have been developed for Cu extraction from  $\text{CuFeS}_2$ . However, due to the issues regarding solvent extraction from the product, incomplete extraction, safety, toxicity, environmental pollution, and high expenses for solvent management, there are some controversies about the applicability of solvent-based leaching of Cu from  $\text{CuFeS}_2$  [6]. Therefore, novel hydrometallurgical processes are necessary for the green and sustainable development of metallurgy industry for efficient Cu production with low energy consumption, minimal acid requirement, and less pollution under ambient conditions. As a result, ionic liquids have been considered as a viable alternative in metallurgical processes, due to their higher solubility in organic/inorganic compounds, non-volatile nature, and thermal stability [7]. In recent years, several studies on leaching of Cu from  $\text{CuFeS}_2$  with ionic liquids as solvent have been conducted successfully [6-10]. All of the works done in this field reveal the significant effect of ionic liquids during chalcopyrite leaching. In addition, achievement of considerable efficiency using ionic liquid requires utilization of oxidative agent. The main oxidative agents are  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{Fe}^{3+}$  which have been used in  $\text{CuFeS}_2$  dissolution [8]. Among them, hydrogen peroxide constitutes a potentially green and environmentally-friendly oxidant because it releases only water as by-product. Therefore, In the current study, the dissolution of chalcopyrite using  $\text{BmimHSO}_4$  in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidizing agent, was investigated. In addition, the effects of operational parameters such as temperature,  $\text{BmimHSO}_4$  concentration,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, solid-to-liquid ratio, and particle size on the leaching of chalcopyrite have been investigated. Also, the kinetics of chalcopyrite leaching and the effects of operational parameters on the kinetics using the shrinking core model method were investigated.

## METHODS

X-ray diffraction (XRD) analysis (D8-Advance, Bruker axs, USA) was carried out in order to identify the minerals. Accordingly, the main mineral in the sample was  $\text{CuFeS}_2$  along with trace amounts of Pyrite. Microscopic mineralogy revealed less than 5% Cu with trace amounts of Cu oxide minerals, chalcocite, and bornite which were not detectable by XRD analysis.  $\text{BmimHSO}_4$  ( $\geq 94.5\%$  purity),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 wt%) and de-ionized water were used throughout the experiments. The leaching solution was prepared in a 50 ml Erlenmeyer flask using digital magnetic stirrer-hot plate. Aliquot samples of the solution were drawn and filtered at certain times from start of each experiment. The amount of leached Cu was analyzed using Atomic Absorption Spectrophotometer (Varian, AA240, USA).

## FINDINGS AND ARGUMENT

### Effect of $\text{BmimHSO}_4$ concentration

The influence of  $\text{BmimHSO}_4$  concentration on the degree of copper leaching was investigated in solutions containing different initial  $\text{BmimHSO}_4$  concentrations (10%, 20%, 30% and 40%) at 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 40 °C, 10 g.L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio, particle size of less than 37  $\mu\text{m}$  and leaching time of 180 min. Results showed that, by increasing the  $\text{BmimHSO}_4$  concentration from 10 to 40%, Cu extraction increases from 57.6 to 89.1% after 3 h of leaching.

### Effect of $\text{H}_2\text{O}_2$ concentration

The effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the dissolution of chalcopyrite was investigated for 7.5, 15, 22.5 and 30% at 40%  $\text{BmimHSO}_4$ , 40 °C, 10 g.L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio, particle size of less than 37  $\mu\text{m}$ , and leaching time of 180 min. Studies on the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration indicated that the copper recovery increases by enhancing the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration. Also, was observed that the improvement of  $\text{CuFeS}_2$  dissolution by increasing  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in the range of 7.5 to 15% was more significant than in the range of 15 to 30%.

### Effect of solid to liquid ratio

The influence of solid to liquid ratio on the dissolution of chalcopyrite was investigated at different

levels of 10, 20, 30 and 40 g.L<sup>-1</sup> at 40% BmimHSO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, particle size of less than 37 μm, 40 °C, and leaching time of 180 min. It was found that, by increasing the solid to liquid ratio, copper recovery decreased; after 180 min, increasing the ratio from 10 to 40 g L<sup>-1</sup> led to the decrease in copper recovery 89.1 to 50%.

#### Effect of particle size

The influence of particle size on the copper leaching rate was examined for four different size fractions (-37, 37-53, 53-74, and 74-88 μm) at 40% BmimHSO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 g.L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio and leaching time of 180 min. The results indicated that after 180 min, the Cu extraction efficiency increased from 45.8 to 89.1% by decreasing the particle size from 74-88 μm to less than 37 μm.

#### Effect of temperature

The influence of temperature on the dissolution of chalcopyrite was investigated at temperature of 30, 35, 40, and 45 °C at 40% BmimHSO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 g.L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio, particle size of less than 37 μm, and leaching time of 180 min. Results showed that the copper recovery increases as the temperature increases. Also, was observed that the improvement of CuFeS<sub>2</sub> dissolution by increasing temperature in the range of 30 to 40 °C was more significant than in the range of 40 to 45 °C.

#### Kinetic model of dissolution in ionic liquid

Investigation of kinetic models showed that dissolution of CuFeS<sub>2</sub> using BmimHSO<sub>4</sub> in it, is well described by Shrinking Core Model (SCM). Also, results of leaching kinetics study using SCM demonstrated that the leaching process using BmimHSO<sub>4</sub> does not follow the diffusion-controlled reaction and the results fit better with the chemical reaction-controlled mechanism. Under these circumstances, the calculated activation energy was 46.63 kJ/mol. Moreover, the orders of reaction with respect to BmimHSO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, solid to liquid ratio, particle size were estimated to be 0.539, 0.933, -0.676 and -1.108, respectively, and the obtained Arrhenius constant was 0.26×10<sup>6</sup>. Finally, the kinetic model for CuFeS<sub>2</sub> leaching using BmimHSO<sub>4</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidative agent is obtained as Equation 1.

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=0.26 \times 10^6 [\text{BmimHSO}_4]^{0.54} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.93} \left[\frac{s}{l}\right]^{-0.68} [\text{size}]^{-1.11} \exp\left(\frac{-46625.74}{RT}\right) t \quad (1)$$

## CONCLUSIONS

In the current study, the effects of leaching operational parameters, i.e. BmimHSO<sub>4</sub> concentration, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, solid to liquid ratio, temperature, and particle size on leaching of CuFeS<sub>2</sub> were investigated. The results are summarized as follows:

- The highest Cu extraction was achieved using 40% BmimHSO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and 10 g.L<sup>-1</sup> solid to liquid ratio for particle sizes less than 37 μm and 45 °C for leaching time of 180 min.
- It was found that the increase in BmimHSO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, and temperature content, as well as the decrease in solid to liquid ratio and particle size, contribute to the dissolution of chalcopyrite.
- Results of CuFeS<sub>2</sub> leaching kinetics study using SCM demonstrated that the leaching process using BmimHSO<sub>4</sub> does not follow the diffusion-controlled reaction and the results fit better with the chemical reaction-controlled mechanism. The calculated activation energy was 46.63 kJ/mol.
- The orders of reaction with respect to BmimHSO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, solid to liquid ratio, particle size were estimated to be 0.539, 0.933, -0.676 and -1.108, respectively. Under these circumstances, the calculated Arrhenius constant was 0.2596×10<sup>6</sup>.

## REFERENCES

- [1] Nazari, G., and Asselin, E. (2009). "Morphology of chalcopyrite leaching in acidic ferric sulfate media". *Hydrometallurgy*, 96: 183-188.
- [2] Watling, H. (2014). "Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options". *Hydrometallurgy*, 146: 96-110.
- [3] Radmehr, V., Koleini, S. M. J., Khalesi, M. R., and Mohammadi, M. R. T. (2013). "Ammonia Leaching: A new approach

- of copper industry in hydrometallurgical processes*". Journal of The Institution of Engineers (India): Series D, 94: 95-104.
- [4] Panda, S., Akcil, A., Pradhan, N., and Deveci, H. (2015). "Current scenario of chalcopyrite bioleaching: a review on the recent advances to its heap-leach technology". Bioresource Technology, 196: 694-706.
- [5] Padilla, R., Vega, D., and Ruiz, M. (2007). "Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid–oxygen media". Hydrometallurgy, 86: 80-88.
- [6] Whitehead, J., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., and Lawrance, G. (2007). "Application of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores". Hydrometallurgy, 88: 109-120.
- [7] Carlesi, C., Cortes, E., Dibernardi, G., Morales, J., and Muñoz, E. (2016). "Ionic liquids as additives for acid leaching of copper from sulfidic ores". Hydrometallurgy, 161: 29-33.
- [8] Hu, J., Zi, F., and Tian, G. (2021). "Extraction of copper from chalcopyrite with potassium dichromate in 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution". Minerals Engineering, 172: 107179.
- [9] Aguirre, C. L., Toro, N., Carvajal, N., Watling, H., and Aguirre, C. (2016). "Leaching of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) with an imidazolium-based ionic liquid in the presence of chloride". Minerals Engineering, 99: 60-66.
- [10] Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q., and Zhou, D. (2009). "Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid". Hydrometallurgy, 99: 33-38.



## بررسی سینتیک انحلال کالکوپیریت در حضور مایع یونی اسیدی

یاسر معظمی<sup>۱</sup>، مهدی قراباغی<sup>۲\*</sup>، سید ضیاءالدین شفائی<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران
- ۲- دانشیار، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران
- ۳- استاد، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۳۰

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۶

### چکیده

امروزه پذیرش فناوری‌های سبز و توسعه پایدار توجه بیشتری را در صنعت متالورژی به خود معطوف کرده است. در همین راستا، لیچینگ کنسانتره کالکوپیریت با استفاده از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات ( $BmimHSO_4$ ) در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهایی همچون دما، غلظت مایع یونی  $BmimHSO_4$ ، غلظت هیدروژن پراکسید، نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات بر روی نرخ انحلال کالکوپیریت بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد، غلظت هیدروژن پراکسید بیشترین تاثیر و دما کمترین تاثیر را بر روی نرخ انحلال کالکوپیریت دارند. همچنین تحت شرایط، غلظت مایع یونی  $BmimHSO_4$  ۴۰٪، غلظت هیدروژن پراکسید ۳۰٪، دما ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه استحصال مس بیش از ۹۷ درصد به دست آمد. بررسی مطالعات سینتیکی نیز با استفاده از مدل هسته کوچک شونده نشان داد مکانیزم فرآیند لیچینگ کالکوپیریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  از مکانیزم شیمیایی پیروی می‌کند. همچنین مرتبه واکنش نسبت به غلظت  $BmimHSO_4$ ، غلظت  $H_2O_2$ ، نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات به ترتیب ۰٫۵۳۸۶، ۰٫۹۳۳، (-۰٫۶۷۶) و (-۱٫۱۰۷۸) محاسبه شد. در این شرایط انرژی فعال‌سازی و ثابت آرنیوس نیز به ترتیب ۴۶٫۶۳ kJ/mol و  $۰٫۲۵۹۶ \times ۱۰^۶$  به دست آمد.

### کلمات کلیدی

مایعات یونی، سینتیک لیچینگ، کنسانتره کالکوپیریت، هیدروژن پراکسید، مدل هسته کوچک شونده.

### استناد به این مقاله

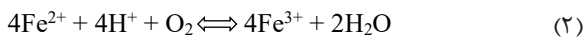
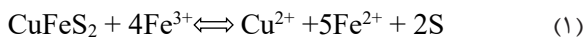
معظمی، ی.، قراباغی، م.، شفائی، س. ض.؛ ۱۴۰۲؛ "بررسی سینتیک انحلال کالکوپیریت در حضور مایع یونی اسیدی". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره هشتم، شماره ۲، ص ۱۲۸-۱۱۳.

DOI: 10.30479/JMRE.2022.16911.1578

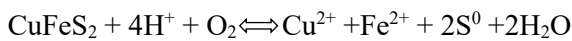


## ۱- مقدمه

است. اولین مطالعات با استفاده از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوئوروبورات ( $BmimBF_4$ ) و عامل اکسندۀ تترافلئوئوروبورات آهن ( $Fe(BF_4)_3$ ) بر روی کنسانتره کالکوپیریت انجام گرفت [۱۹، ۱۶]. نتایج این تحقیق نشان داد که ۹۰ درصد استحصال مس در مدت زمان ۸ ساعت و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل دسترسی است. در مطالعه بعدی، استحصال مس از کنسانتره کالکوپیریت حاوی حدوداً ۲۰ درصد مس و ۳۴ درصد آهن، با استفاده از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات ( $BmimHSO_4$ ) و آهن سه ظرفیتی به عنوان اکسیدکننده بررسی شد [۷]. بر اساس این مطالعه نشان داده شد که افزایش غلظت مایع یونی، موجب افزایش انحلال کالکوپیریت می‌شود. محققان چینی نیز در مطالعه بر روی انحلال کنسانتره کالکوپیریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  و گاز اکسیژن به عنوان اکسیدکننده نشان دادند که افزایش غلظت مایع یونی، افزایش انحلال کالکوپیریت را به دنبال دارد و رابطه ۳ را به عنوان واکنش انحلال اصلی کالکوپیریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  پیشنهاد دادند که از جمع روابط ۱ و ۲ حاصل می‌شود [۲۰].



(۳)



همچنین این محققان گزارش کردند که مکانیزم سینتیک انحلال کنسانتره کالکوپیریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  و گاز اکسیژن، به دلیل بالا بودن انرژی فعال‌سازی (۶۹،۴ kJ/mol) از نوع کنترل سطحی الکتروشیمیایی است. در سال ۲۰۱۶ کارلسی و همکاران [۸]، لیچینگ کالکوپیریت از کانسنگ سولفیدی با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  و 3-h-1-متیل ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات ( $HmimHSO_4$ ) را بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که همانند تحقیقات قبلی [۲۰، ۷]، با افزایش غلظت مایع یونی و دما، انحلال کالکوپیریت افزایش می‌یابد. همچنین مایع یونی  $HmimHSO_4$  نسبت به  $BmimHSO_4$  برتری نسبی دارد و در صورت ترکیب با اسید سولفوریک، میزان استحصال مس از کالکوپیریت به بیش از ۷۰ درصد می‌رسد. کلودیا و همکاران [۲۱]، لیچینگ کالکوپیریت با استفاده از مایعات یونی

کالکوپیریت با فرمول شیمیایی  $CuFeS_2$  به دلیل ساختار ترکیب شیمیایی، تغییرات در سطح کانی و تشکیل یک لایه پسیو متخلخل بر روی سطح آن، مقاومت بالایی در برابر انحلال دارد [۱]. به همین منظور تحقیقات گسترده‌ای در خصوص لیچینگ این کانی انجام شده و به دلیل انحلال‌پذیری پایین آن، برخی فرآیندهای لیچینگ، شامل لیچینگ کلریدی [۲]، لیچینگ آمونیاکی [۳]، بایولیچینگ [۴] و لیچینگ سولفات تحت فشار [۵] تا به امروز برای استحصال مس از کالکوپیریت توسعه یافته‌اند.

با این حال، به دلیل مشکلات ناشی از جداسازی این حلال‌ها از محصولات، بازیافت کامل آن‌ها، مخاطرات محیط زیستی و هزینه‌های هنگفتی که صرف کنترل این حلال‌ها می‌شود، این فرآیندها نیز بسیار بحث برانگیز هستند [۷، ۶]. در نتیجه بررسی فرآیندهای هیدرومتالورژیکی جدید با توجه بیشتر به توسعه پایدار و سبز صنعت متالورژی برای تولید مس تحت شرایط اتمسفر محیط، در دمای پایین، با مصرف کم انرژی و اسید و همچنین بدون انتشار آلودگی، اهمیت روز افزون پیدا کرده است. به همین منظور مایعات یونی به دلیل انحلال‌پذیری بیشتر ترکیبات آلی و معدنی، غیرفرار بودن، اشتعال ناپذیری و پایداری حرارتی بالا مورد توجه قرار گرفتند [۸].

مایعات یونی دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی‌اند که با داشتن خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده خود قادر به ایجاد محیط‌های شیمیایی سبز برای اجرای فرآیندهای شیمیایی بوده و جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی و معدنی به حساب می‌آیند، چرا که باعث پدید آمدن یک محیط آلی مایع غیرآبی می‌شود که انجام واکنش‌های متعدد آلی را امکان‌پذیر می‌کند [۹-۱۲، ۷]. از میان کاربردهای بی‌شمار مایعات یونی برخی در زمینه هیدرومتالورژی کاربرد دارند. به طوری که از این مایعات در فرآیند لیچینگ طلا و نقره [۱۴، ۱۳، ۷]، عناصر نادر خاکی [۱۶، ۱۵]، اکسیدهای فلزی [۱۷-۱۹، ۱۲] به عنوان حلال استفاده می‌شود. تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که این مایعات قابلیت بالایی در انحلال فلزات و اکسیدهای فلزی دارند و امکان فرآوری و پرمیارسازی فلزات به روش آیونومتالورژی را نیز فراهم می‌آورند [۸].

در سال‌های اخیر چندین مطالعه در راستای استحصال مس از کالکوپیریت با استفاده از مایعات یونی انجام شده

تبدیل می‌شود و آلاینده‌های اضافی تولید نمی‌کند [۲۳]. بنابراین در این تحقیق از مایع یونی  $BmimHSO_4$  در کنار  $H_2O_2$  به عنوان عامل اکسیدکننده برای بررسی انحلال کالکوپیریت استفاده شد. تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند غلظت مایع یونی، غلظت اکسیدکننده، نسبت جامد به مایع، دما و اندازه ذرات بر روی لیچینگ کالکوپیریت مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین سینتیک لیچینگ کالکوپیریت و تاثیر پارامترهای عملیاتی در سینتیک با استفاده از روش مدل هسته کوچک شونده بررسی شد.

## ۲- مواد، روش و تجهیزات

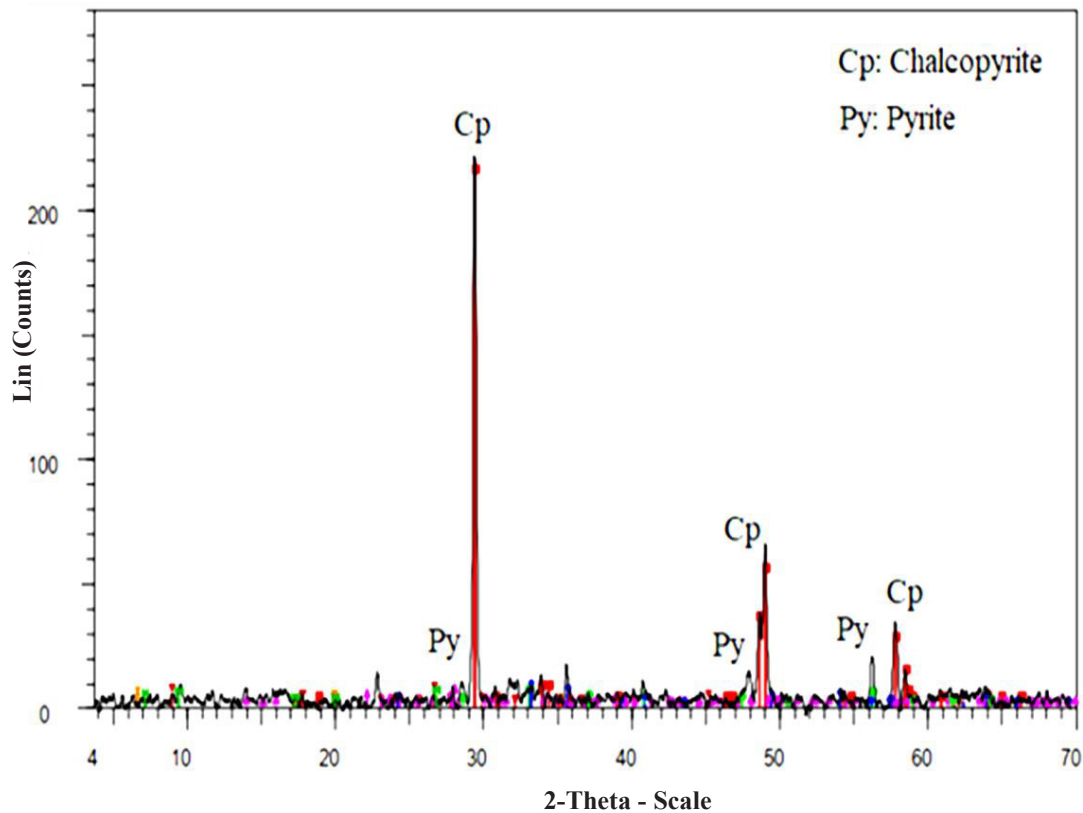
### ۲-۱- مشخصات نمونه کنسانتره کالکوپیریت

کنسانتره کالکوپیریت مورد استفاده در این تحقیق از واحد فلوتاسیون مجتمع معادن مس تکنار واقع در استان خراسان رضوی تهیه شد. برای شناسایی نیمه کمی فازهای موجود در کنسانتره مورد مطالعه، آنالیز XRD بر روی کنسانتره کالکوپیریت انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۱ ارایه شده است. بر اساس نتایج آنالیز انجام گرفته اصلی‌ترین کانی تشکیل‌دهنده این نمونه، کالکوپیریت به همراه مقدار کمی پیریت است. برای شناسایی کامل کانی‌های موجود در نمونه مورد مطالعه، از میکروسکوپ نوری استفاده شد. در مطالعه کانی‌شناسی میکروسکوپی، مقادیر بسیار کمی از کانی‌های اکسیدی مس، کالکوسیت و بورنیت نیز در نمونه تشخیص داده شد که در آنالیز XRD قابل تشخیص نبود و مقدار مس موجود در این کانی‌ها کمتر از ۵ درصد برآورد شد. نمونه مورد نظر به روش تر و با استفاده از تجزیه سردی در چهار فراکسیون  $(+۷۴, -۸۸)$ ،  $(+۵۳, -۷۴)$ ،  $(+۳۷, -۵۳)$  و زیر ۳۷ میکرون طبقه‌بندی شد که نتایج آنالیز XRF و شیمیایی آنها در جدول ۱ ارایه شده است.

$BmimHSO_4$  همراه با کلرید به عنوان اکسیدکننده و اسید سولفوریک را بررسی و مطالعه کردند. این محققان نشان دادند که میزان استحصال مس بیش از ۸۰ درصد به دست می‌آید. همچنین آن‌ها نشان دادند که غلظت یون کلر و دما اثر مثبت بر روی استحصال مس از کالکوپیریت دارد. مکانیزم سینتیک انحلال کالکوپیریت توسط این محققان نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج این تحقیق مکانیزم سینتیک انحلال کالکوپیریت با مکانیزم واکنش شیمیایی همخوانی بیشتری دارد و انرژی فعال‌سازی آن  $60.4 \text{ kJ/mol}$  است. استحصال مس از کالکوپیریت به وسیله مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات ( $EmimHSO_4$ ) در حضور پتاسیم دی‌کرومات به عنوان اکسیدکننده نیز در سال ۲۰۲۱ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت [۲۲]. افزایش انحلال کالکوپیریت با افزایش غلظت  $EmimHSO_4$ ، پتاسیم دی‌کرومات و دما از نتایج این تحقیق بود. بررسی مکانیزم سینتیک انحلال نیز توسط این محققان نشان داد انحلال کالکوپیریت از مکانیزم نفوذ (Diffusion) از لایه تولیدی پیروی می‌کند و انرژی فعال‌سازی آن  $36.26 \text{ kJ/mol}$  است. بررسی تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که مایعات یونی تاثیر قابل توجهی بر روی انحلال کالکوپیریت دارند و اغلب محققان، به دلیل نتایج مطلوب، حلال بودن در آب، قیمت پایین و در دسترس بودن بهتر، از مایع یونی  $BmimHSO_4$  برای استحصال مس از کالکوپیریت استفاده کرده‌اند. به علاوه اینکه دستیابی به نتایج قابل توجه استحصال مس از کالکوپیریت با استفاده از مایعات یونی، مستلزم استفاده از اکسیدکننده‌ها است.  $H_2O_2$ ،  $K_2Cr_2O_7$ ،  $(NH_4)_2S_2O_8$ ،  $HClO$ ،  $NaClO_3$ ،  $KNO_3$  و  $Fe^{3+}$  از مهم‌ترین اکسیدکننده‌هایی هستند که در محیط اسیدی برای انحلال کالکوپیریت استفاده می‌شوند [۲۲]. از میان این اکسیدکننده‌ها  $H_2O_2$  یک اکسیدکننده سازگار با محیط زیست است، چرا که بعد از واکنش به آب و اکسیژن

جدول ۱: آنالیز XRF و شیمیایی فراکسیون‌های مختلف نمونه کنسانتره کالکوپیریت

عصر (%)				اندازه ذرات ( $\mu\text{m}$ )
Cu اکسید	Cu توتال	S	Fe	
۰.۳۲۵	۳۰.۶۶	۳۲.۶۳	۲۷.۵۸	-۳۷
۰.۳۱۱	۲۹.۱۳	۳۲.۴۹	۳۰.۲۰	(-۵۳, +۳۷)
۰.۳۵۸	۲۷.۸۴	۳۱.۵۱	۳۰.۷۴	(-۷۴, +۵۳)
۰.۳۶۲	۲۹.۰۴	۳۰.۶۰	۲۸.۴۸	(-۸۸, +۷۴)



شكل ۱: نمودار XRD كنسانتره كالكوپيريت (نمونه اوليه)

## ۲-۲- مواد شيميايی

به دليل حلال بودن در آب، قيمت پايين و در دسترس بودن بهتر، از مايع يونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ايميدازوليوم هيدروژن سولفات ( $BmimHSO_4$ ) با درصد خلوص  $\leq 94.5\%$  ساخت شرکت سيگما آلدریچ، هيدروژن پراکسيد ( $H_2O_2$ ) ۳۰ درصد وزنی ساخت شرکت مرک و همچنين آب مقطر برای انجام تمامی آزمايش‌ها استفاده شد.

## ۳-۲- آزمايش‌های ليچينگ

تمامی آزمايش‌های ليچينگ در يك ارلنماير ۵۰ ميلي‌ليتری انجام شد. همزدن و گرم کردن محلول ليچينگ با هات پليت مغناطیسی Deragoon مدل MS7 H550Pro مجهز به سنسور دمايی PT1000 برای کنترل و تثبيت دقيق تر دمايی محلول، انجام شد. برای انجام اين آزمايش‌ها مقادير محاسبه شده از محلول مايع يونی  $BmimHSO_4$  و اكسيدكننده هيدروژن پراکسيد با غلظت‌های مشخص بعد از انتقال به درون ارلنماير بر روی هات پليت مغناطیسی قرار گرفت تا دمايی آن

تا حد مورد نظر افزايش يابد. پس از رسيدن دمايی محلول به حد مورد نظر وزن مشخصی از نمونه مورد مطالعه که محدوده ابعادی مشخصی دارد، به محلول اضافه شد. سپس همزن مغناطیسی با دور مشخص روشن شده و فرآيند ليچينگ تا مدت زمان مورد نظر ادامه يافت. در هر آزمايش مقدار ۱ از محلول در بازه‌های زمانی مشخص، از درون ارلنماير برداشته شد و بعد از فيلتراسيون، برای تعيين مقدار مس نمونه‌ها از دستگاه جذب اتمی مدل Varian-AA240 استفاده شد. برای کاهش خطای هدر رفتن حجم در زمان نمونه‌برداری، از رابطه ۴ برای محاسبه استحصال مس استفاده شد [۲۴].

$$X_i = \frac{(V_0 - \sum_{i=1}^{i-1} v_i) C_i + \sum_{i=1}^{i-1} v_i C_i}{M(C_M/100)} \quad (4)$$

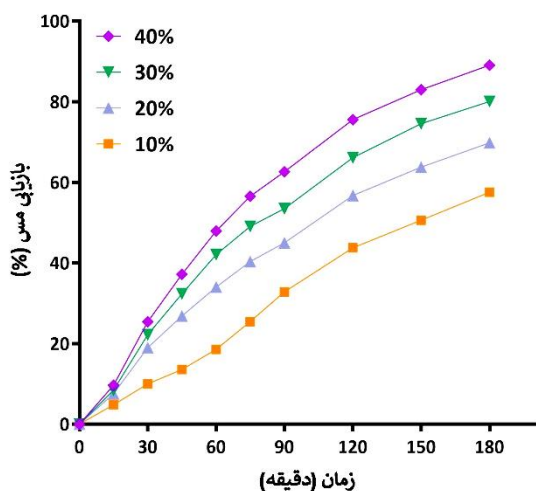
که در آن:

$X_i$ : درصد ميزان استحصال مس در نمونه  $i$  ام

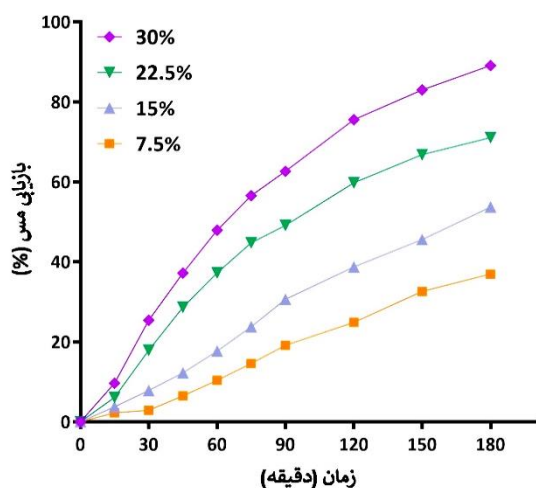
$V_0$ : حجم محلول ليچينگ در ارلنماير (ml)

$v_i$ : حجم نمونه  $i$  ام که از ارلنماير برداشته می‌شود (ml)





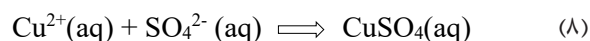
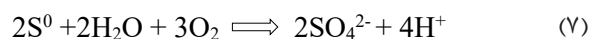
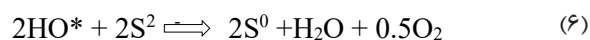
شکل ۲: تاثیر غلظت BmimHSO<sub>4</sub> بر روی انحلال کالکوپیریت



شکل ۳: تاثیر غلظت هیدروژن پراکسید بر روی انحلال کالکوپیریت



رادیکال هیدروکسیل فعال (HO\*) مطابق با رابطه ۶ با کالکوپیریت واکنش و گوگرد عنصری را تشکیل می‌دهد. گوگرد عنصری نیز مطابق با رابطه ۷ به یون سولفات تبدیل می‌شود و در نهایت مطابق با رابطه ۸ یون مس با یون سولفات واکنش داده و محلول آبی سولفات مس تشکیل می‌شود.



$C_i$ : غلظت Cu موجود در نمونه در ام (g/ml)  
 $M$ : وزن کنسانتره کالکوپیریت موجود در ارلنمایر (g)  
 $C_M$ : درصد Cu موجود در کنسانتره کالکوپیریت است.

### ۳- بحث و نتایج

#### ۳-۱- تاثیر غلظت BmimHSO<sub>4</sub>

برای بررسی تاثیر غلظت BmimHSO<sub>4</sub> بر روی انحلال کالکوپیریت، آزمایش‌هایی در غلظت‌های مختلف BmimHSO<sub>4</sub> (۱۰٪، ۲۰٪، ۳۰٪ و ۴۰٪)، تحت شرایط ثابت غلظت هیدروژن پراکسید ۳۰٪، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه انجام گرفت.

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، مطابق با نتایج مطالعات قبلی [۲۶، ۲۵، ۸]، با افزایش غلظت BmimHSO<sub>4</sub> میزان استحصال مس نیز افزایش می‌یابد. این روند افزایشی احتمالاً به دلیل بهبود فرآیندهای انتقال الکترون سطحی جامد-مایع یا کاهش مقاومت آبرانی در سطح مشترک جامد-مایع به دلیل میل ترکیبی مایع یونی با گوگرد و سطوح سولفیدی آب‌گریز است که به لیچینگ اسیدی مستمر در سطح جامد منجر می‌شود. بعلاوه اینکه عامل اصلی افزایش کم استحصال مس در غلظت‌های بالاتر BmimHSO<sub>4</sub> ممکن است افزایش ویسکوزیته محلول و در نتیجه ایجاد محدودیت در نفوذ باشد [۲۶، ۲۵]. برای بررسی تاثیر سایر پارامترها در فرآیند لیچینگ، غلظت BmimHSO<sub>4</sub> ۴۰٪ در نظر گرفته شد.

#### ۳-۲- تاثیر غلظت هیدروژن پراکسید

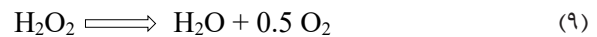
تاثیر غلظت‌های ۷٫۵، ۱۵، ۲۲٫۵ و ۳۰ درصد هیدروژن پراکسید با مقادیر ثابت غلظت BmimHSO<sub>4</sub> ۴۰٪، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه بر روی انحلال کالکوپیریت بررسی شد. مطابق شکل ۳ افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تاثیر قابل توجهی بر روی انحلال کالکوپیریت دارد. این امر با بالا بودن پتانسیل اکسیداسیون هیدروژن پراکسید در ارتباط است. بعلاوه اینکه افزایش انحلال کالکوپیریت در وجود هیدروژن پراکسید را می‌توان به این واقعیت نیز نسبت داد که وقتی هیدروژن پراکسید با مواد معدنی واکنش می‌دهد، طبق رابطه ۵ به آنیون هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) و رادیکال هیدروکسیل (HO\*) تجزیه می‌شود [۲۷]:

از ذرات در معرض محیط لیچینگ قرار می‌گیرد [۳۲، ۳۳]، بنابراین برای بررسی تاثیر سایر پارامترها در فرآیند لیچینگ، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون در نظر گرفته شد.

### ۳-۵- تاثیر دما

برای مشخص کردن میزان تاثیرگذاری دما، آزمایش‌های لیچینگ در چهار سطح ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط غلظت ۴۰٪  $BmimHSO_4$ ، غلظت هیدروژن پراکسید ۳۰٪، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه انجام شد. مطابق با شکل ۶ با افزایش دما، همانگونه که در مطالعات

همچنین مطابق با شکل ۳، تغییر غلظت هیدروژن پراکسید از ۷/۵٪ تا ۲۲/۵٪، نسبت به تغییر غلظت هیدروژن پراکسید از ۲۲/۵٪ تا ۳۰٪ بیشترین افزایش در استحصال مس را به دنبال دارد. این امر به این دلیل است که میزان تجزیه  $H_2O_2$  با غلظت آن متناسب است، به این معنی که سرعت تجزیه  $H_2O_2$  به آب و اکسیژن طبق رابطه ۹ در غلظت‌های بالاتر آن، سریعتر است [۲۹، ۲۸، ۲۳]، بنابراین غلظت ۳۰٪  $H_2O_2$  برای بررسی تاثیر سایر پارامترها در فرآیند لیچینگ در نظر گرفته شد.

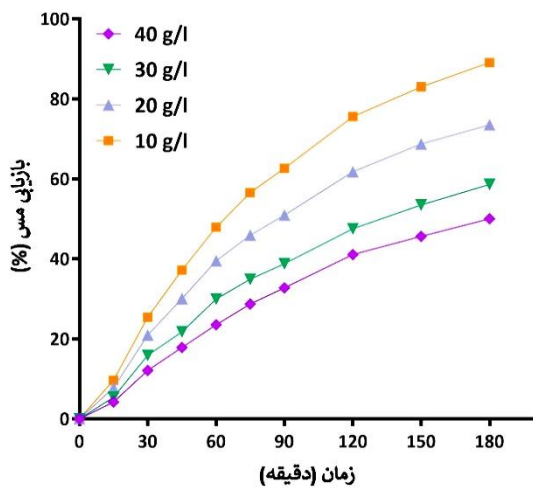


### ۳-۳- تاثیر نسبت جامد به مایع

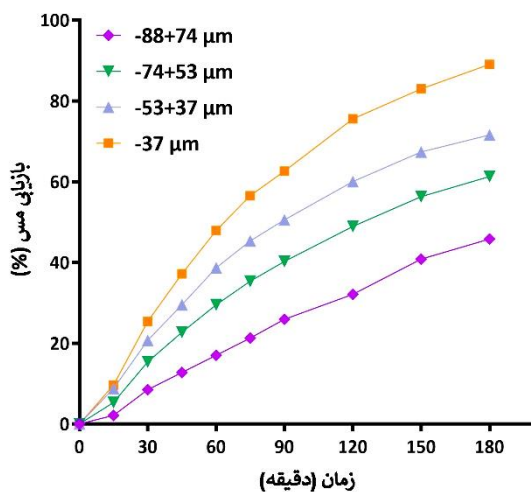
تاثیر نسبت جامد به مایع بر روی انحلال کالکوپیریت در چهار سطح مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ گرم بر لیتر و غلظت ۴۰٪  $BmimHSO_4$ ، غلظت هیدروژن پراکسید ۳۰٪، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه مطالعه شد. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود تاثیر نسبت جامد به مایع به گونه‌ای است که افزایش آن موجب کاهش استحصال مس می‌شود، به طوری که در مدت زمان ۳ ساعت با افزایش نسبت جامد به مایع، از ۱۰ تا ۴۰ گرم بر لیتر، به دلیل کاهش میزان محلول لیچینگ به ازای واحد جامد [۳۰] و افزایش مقاومت انتقال جرم به دلیل افزایش ویسکوزیته [۳۱] استحصال مس حدوداً از ۸۹٪ تا ۵۰٪ کاهش می‌یابد، بنابراین برای بررسی تاثیر سایر پارامترها در فرآیند لیچینگ، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

### ۳-۴- تاثیر اندازه ذرات

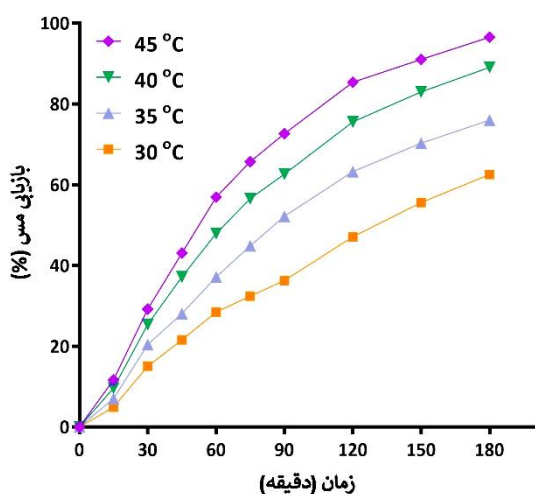
اندازه ذرات جامد خوراک در لیچینگ یک عامل اساسی است، زیرا مسایل اقتصادی فرآیند مقدار زیادی به هزینه‌های خردایش وابسته است. در همین راستا برای بررسی تاثیر اندازه ذرات، آزمایش‌هایی در چهار محدود ابعادی، (۷۴، -۸۸)، (۵۳، -۷۴)، (۳۷، -۵۳) و زیر ۳۷ میکرون، تحت شرایط ثابت غلظت ۴۰٪  $BmimHSO_4$ ، غلظت هیدروژن پراکسید ۳۰٪، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه انجام شد. همانگونه که در شکل ۵ دیده می‌شود با کاهش اندازه ذرات استحصال مس افزایش می‌یابد. این امر به این دلیل است که در اندازه ذرات ریزتر مساحت سطح بیشتری



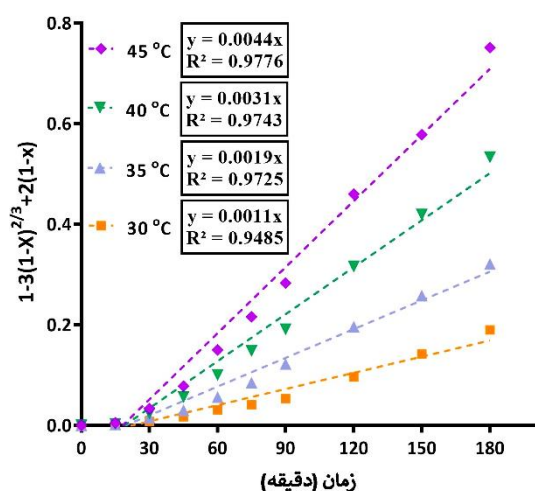
شکل ۴: تاثیر نسبت جامد به مایع بر روی انحلال کالکوپیریت



شکل ۵: تاثیر اندازه ذرات بر روی انحلال کالکوپیریت



شکل ۶: تاثیر دما بر روی انحلال کالکوپیریت



شکل ۷: نمودار  $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$  نسبت به زمان

$K_d$  و  $k_r$ : ثابت نرخ واکنش ( $\text{min}^{-1}$ ) است.

با توجه به تفاوت بسیار در مقاومت این مراحل، مرحله‌ای که بالاترین مقاومت را در برابر واکنش ایجاد کند، کنترل کننده یا محدودکننده سرعت واکنش نامیده می‌شود [۳۷،۳۵]. برای بررسی میزان تطابق فرآیند انحلال کالکوپیریت با مکانیزم‌های ارائه شده، از نمودار معادلات مربوط به مراحل محدودکننده بر مبنای زمان در محدوده دمایی مورد مطالعه استفاده شد. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب نمودارهای حاصل از روابط ۱۰ و ۱۱ را نشان می‌دهد. با توجه به مقدار ضریب همبستگی داده‌های آزمایشگاهی ( $R^2$ ) در این نمودارها، کنترل واکنش از طریق انجام واکنش‌های سطحی، ضریب همبستگی بالاتری را نسبت

قبلی [۳۴،۲۶،۲۵،۲۲،۸] به آن اشاره شده است، میزان انحلال کالکوپیریت نیز افزایش می‌یابد، اما افزایش دما از ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت به افزایش دما از ۴۰ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد، تاثیر بیشتری بر روی انحلال کالکوپیریت دارد. به طوری که در طول مدت زمان لیچینگ، با افزایش دما از ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد میزان انحلال از حدود ۶۳٪ تا ۸۹٪ می‌رسد، اما در همین مدت زمان افزایش دما از ۴۰ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد، حدوداً ۸٪ میزان انحلال را افزایش می‌دهد. این امر به این دلیل است که در دمای بالای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل افزایش تجزیه  $H_2O_2$ ، مقدار آن در محلول کاهش می‌یابد [۲۳].

#### ۴- مدل سینتیکی انحلال در مایع یونی

واکنشی که بین ذرات کالکوپیریت و محلول مایع یونی در طی فرآیند لیچینگ رخ می‌دهد یک نمونه معمول از واکنش‌های ناهمگن مایع و جامد (شامل مواد غیرمتخلخل و متراکم) است.

در این واکنش‌ها معمولاً سینتیک واکنش به وسیله مدل هسته کوچک‌شونده (SCM) قابل تفسیر است. در این مدل کنترل واکنش با یکی از روابط ۱۰ و ۱۱ به ترتیب کنترل از طریق نفوذ (دیفیوژن) از لایه تولیدی یا کنترل از طریق واکنش شیمیایی در سطح ذره قابل توصیف است [۳۶،۳۵].

$$1-3(1-x)^{\frac{2}{3}}+2(1-x)=\frac{2M_BDC_A}{\rho_B ar_0^2}t=k_d t \quad (10)$$

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=\frac{k_C M_B C_A}{\rho_B ar_0}t=k_r t \quad (11)$$

که در این روابط:

$x$ : کسر حل شده از جامد (در این تحقیق کالکوپیریت)

$D$ : ضریب دیفیوژن ( $\text{m}^2/\text{sec}$ )

$k_c$ : ثابت سینتیک ( $\text{m}/\text{sec}$ )

$M_B$ : وزن مولکولی جامد (در این تحقیق کالکوپیریت)

$C_A$ : غلظت  $A$  lixiviant حل شده در بخش عمده‌ای از محلول ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

$\rho_B$ : چگالی جامد (در این تحقیق کالکوپیریت) ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

$a$ : ضریب استوکیومتری معرف در واکنش لیچینگ

$t$ : زمان انحلال ( $\text{min}$ )

$r_0$ : شعاع ذره ( $\text{m}$ )

سرعت واکنش و پایین بودن انرژی فعال‌سازی (کمتر از ۲۰ kJ/mol) نشان می‌دهد که مکانیزم نفوذ ممکن است کنترل‌کننده یا محدودکننده سرعت واکنش باشد [۳۹]. در این زمینه برای فرآیند با مکانیزم کنترل شیمیایی، انرژی فعال‌سازی برابر با ۴۰-۸۰ kJ/mol نیز ذکر شده است [۴۰]. با توجه به این نتیجه‌ها و در نظر گرفتن انرژی فعال‌سازی محاسبه شده که بیشتر از ۴۰ kJ/mol است، می‌توان با اطمینان بیشتری عنوان کرد که مکانیزم فرآیند لیچینگ کالکوپریت با استفاده از مایع یونی BmimHSO<sub>4</sub> از مکانیزم نفوذ پیروی نمی‌کند و به مکانیزم واکنش شیمیایی نزدیک‌تر است. برای یافتن تاثیر پارامترهای آزمایش روی سینتیک

به کنترل واکنش از طریق نفوذ دارد، بنابراین می‌توان عنوان کرد که رابطه ۱۱ داده‌های حاصل از آزمایش‌ها را به خوبی توصیف می‌کند و مکانیزم فرآیند لیچینگ با مکانیزم واکنش شیمیایی همخوانی بیشتری دارد.

#### ۴-۱- تاثیر پارامترهای عملیاتی در سینتیک فرآیند لیچینگ

برای بررسی کامل سینتیک لیچینگ، میزان تاثیرگذاری پارامترهای آزمایش (غلظت BmimHSO<sub>4</sub>، غلظت اکسیدکننده، اندازه ذرات، نسبت جامد به مایع و دما) و نقش هر یک از این پارامترها بر روی سینتیک لیچینگ بررسی شد. تاثیرگذاری این پارامترها به صورت رابطه ۱۲ بیان می‌شود [۳۸]:

$$k_p = k_0 [\text{BmimHSO}_4]^a [\text{H}_2\text{O}_2]^b \left[ \frac{\text{S}}{\text{I}} \right]^c \times [R_o]^d \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

که در آن:

K<sub>0</sub>: ثابت آرنیوس

a: مرتبه واکنش با توجه به غلظت BmimHSO<sub>4</sub>

b: مرتبه واکنش با توجه به غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

c: مرتبه واکنش با توجه به نسبت جامد به مایع

d: مرتبه واکنش با توجه به اندازه ذرات است.

وابستگی سینتیک فرآیند لیچینگ به دما نیز به وسیله

رابطه ۱۳ که رابطه آرنیوس نام دارد، بیان می‌شود [۳۷].

$$K_p = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

که در آن:

K<sub>r</sub>: ثابت نرخ واکنش (min<sup>-1</sup>)

A: فاکتور فرکانس (min<sup>-1</sup>)

E<sub>a</sub>: انرژی فعال‌سازی (J.mol<sup>-1</sup>)

R: ثابت جهانی گازها (8.314 JK<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

T: دمای مطلق (کلوین) است.

شیب خط‌های حاصل از نمودار شکل ۸ مقادیر k<sub>p</sub>،

برای هر سری از آزمایش‌ها در دماهای مختلف را مشخص

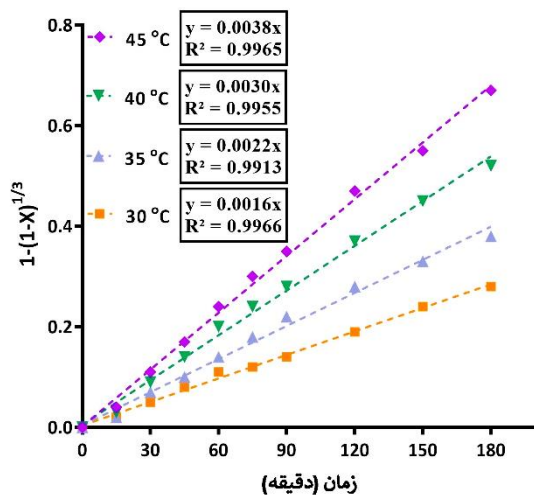
می‌کند. مطابق رابطه ۱۳، با رسم نمودار lnK<sub>r</sub> بر حسب

۱۰۰۰/T که در شکل ۹ نشان داده شده است مقدار انرژی

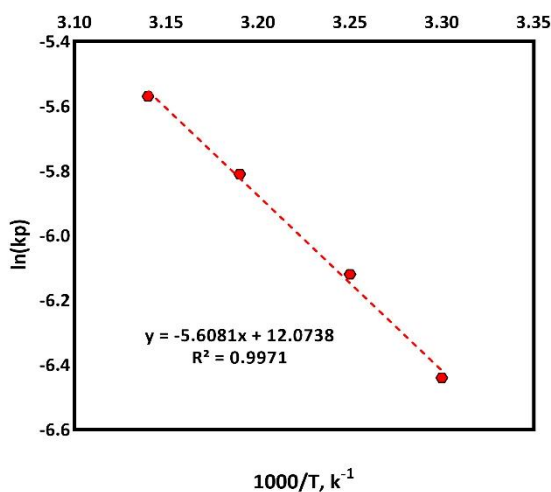
فعال‌سازی ۴۶۶۳ kJ/mol محاسبه شد. معمولاً بالا بودن

انرژی فعال‌سازی (بیشتر از ۴۰ kJ/mol)، نشان می‌دهد که

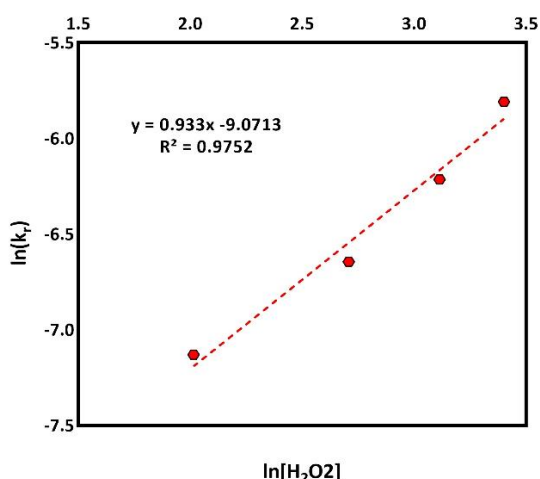
واکنش شیمیایی ممکن است کنترل‌کننده یا محدودکننده



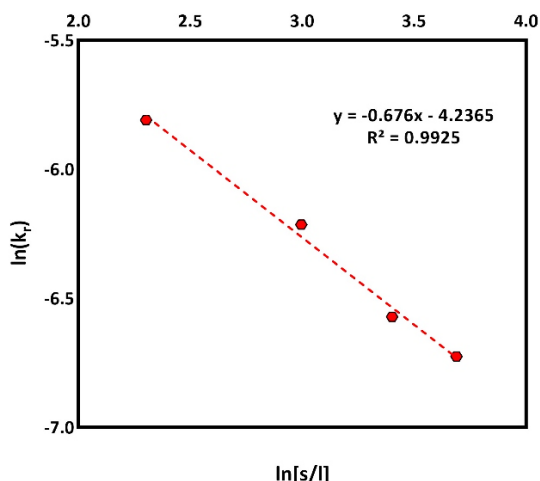
شکل ۸: نمودار ۱-(۱-خ)<sup>۱/۳</sup> نسبت به زمان



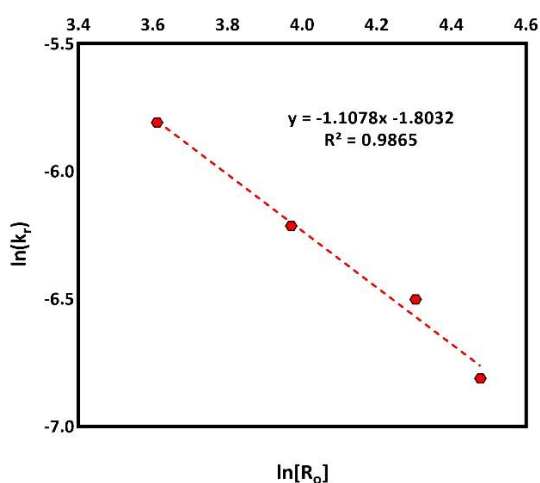
شکل ۹: نمودار آرنیوس برای انحلال کالکوپریت



شکل ۱۱: نمودار غلظت  $H_2O_2$  نسبت به  $\ln k_p$



شکل ۱۲: نمودار نسبت جامد به مایع نسبت به  $\ln k_p$

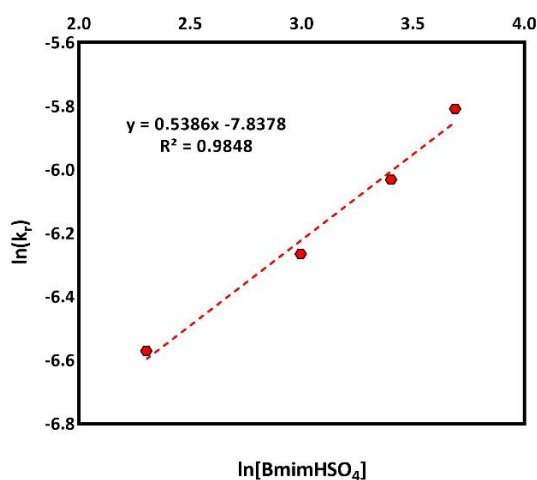


شکل ۱۳: نمودار اندازه ذرات نسبت به  $\ln k_p$

انحلال کالکوپیریت و همچنین محاسبه مرتبه واکنش با توجه به هر کدام از پارامترها، از نمودار حاصل از رابطه ۱۱ بر مبنای زمان، که در سطوح مختلف پارامترهای آزمایش رسم گردید، استفاده شد. سپس با استفاده از شیب خطوط مستقیم به دست آمده ( $k_p$ ) برای هر پارامتر، نمودار  $\ln k_p$  در مقابل  $\ln$  پارامتر ترسیم شد. شکل‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ این نمودارها را به ترتیب برای غلظت  $BmimHSO_4$ ، غلظت  $H_2O_2$ ، نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات نشان می‌دهد. شیب خط مستقیم هر کدام از این نمودارها، برابر با مرتبه واکنش برای هر پارامتر است که این مقدار برای غلظت  $BmimHSO_4$ ، غلظت  $H_2O_2$ ، نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات به ترتیب  $0.5386$ ،  $0.9333$ ،  $(-0.676)$  و  $(-1.1078)$  است. منفی بودن مقدار  $k_c$  به دست آمده برای هر پارامتر، نشان‌دهنده آن است که با افزایش مقدار آن پارامتر نرخ انحلال کاهش می‌یابد.

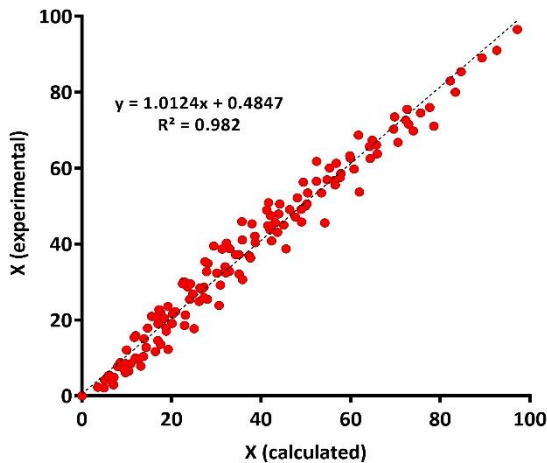
همچنین نزدیک به عدد یک بودن مقدار  $R^2$  برای هر پارامتر نیز نشان‌دهنده قابل پذیرش بودن مرتبه واکنش محاسبه شده است. با جایگزین کردن رابطه ۱۲ در رابطه ۱۱ و استفاده از نتایج به دست آمده برای انرژی فعال‌سازی و مرتبه واکنش هر پارامتر، می‌توان رابطه ۱۴ را برای لیچینگ کالکوپیریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  به دست آورد.

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_o [BmimHSO_4]^{0.54} [H_2O_2]^{0.93} \left[ \frac{s}{l} \right]^{-0.68} \times [R_o]^{-1.11} \exp\left(\frac{-46625.74}{RT}\right) t \quad (14)$$



شکل ۱۰: نمودار غلظت  $BmimHSO_4$  نسبت به  $\ln k_p$

وجود دارد. به گونه‌ای که نمودار به صورت  $y=1.0124x$  با اندکی اختلاف از حالت ایده‌آل  $y=x$  به دست می‌آید. در این نمودار مقدار  $R^2$  نیز برابر با ۰٫۹۸۲ است که تایید کننده قابل قبول بودن نتایج به دست آمده است.



شکل ۱۵: نمودار میزان استحصال آزمایشگاهی مس نسبت به میزان استحصال مس محاسبه شده از طریق مدل

#### ۵- نتیجه‌گیری

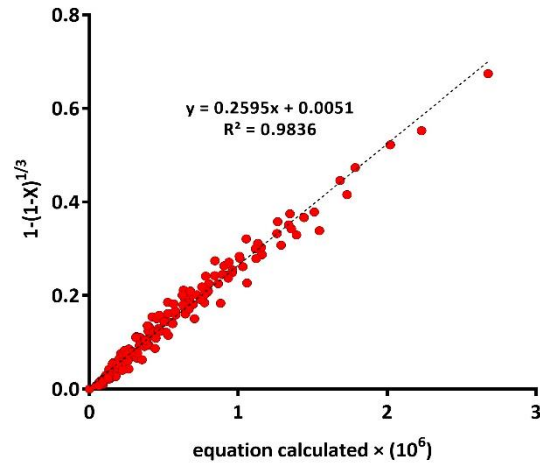
در این تحقیق به مطالعه لیچینگ کالکوپریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  پرداخته شد و تاثیرگذاری پارامترهای غلظت  $BmimHSO_4$ ، غلظت  $H_2O_2$ ، اندازه ذرات، نسبت جامد به مایع و دما و نقش هر یک از این پارامترها بر روی سینتیک لیچینگ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- استحصال مس بیش از ۹۷ درصد در شرایط، غلظت  $BmimHSO_4$  ۴۰٪، غلظت  $H_2O_2$  ۳۰٪، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱۰ گرم بر لیتر، اندازه ذرات زیر ۳۷ میکرون و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه به دست آمد.

۲- غلظت هیدروژن پراکسید و دما به ترتیب بیشترین و کمترین تاثیر را بر روی نرخ انحلال کالکوپریت داشتند.

۳- مطالعات سینتیکی نشان داد سینتیک انحلال کالکوپریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  با رابطه  $1-(1-x)^{1/3}=kt$  قابل توصیف است و در این شرایط انرژی فعال‌سازی  $46.63 \text{ kJ/mol}$  است.

با رسم نمودار سمت راست رابطه ۱۴ در مقابل مدل  $1-(1-x)^{1/3}$ ، نموداری حاصل می‌شود که شیب آن برابر با ثابت آرنیوس ( $K_0$ ) خواهد بود. این نمودار در شکل ۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۱۴: نمودار ثابت آرنیوس ( $K_0$ )

همانگونه که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، شیب این نمودار برابر با  $0.2595 \times 10^6$  است. همچنین در این نمودار مقدار  $R^2$  برابر با ۰٫۹۸۳۶ است که نشان‌دهنده قابل قبول بودن نتایج به دست آمده است. در نهایت با جایگذاری ثابت آرنیوس محاسبه شده در رابطه ۱۴، رابطه نهایی مدل فرآیند لیچینگ کالکوپریت با استفاده از مایع یونی  $BmimHSO_4$  و در حضور  $H_2O_2$  به صورت رابطه ۱۵ به دست می‌آید.

$$1-(1-x)^{1/3} = 0.26 \times 10^6 [BmimHSO_4]^{0.54} [H_2O_2]^{0.93} \left[ \frac{S}{I} \right]^{-0.68} \times [R_0]^{-1.11} \exp\left(\frac{-46625.74}{RT}\right) t \quad (15)$$

#### ۴-۲- اعتبارسنجی مدل سینتیکی

برای اعتبارسنجی مدل نتایج و سینتیکی به دست آمده، میزان استحصال مس ( $x$ ) با استفاده از مدل سینتیکی به دست آمده در رابطه ۱۵ محدودده پارامترهای مورد مطالعه محاسبه و نمودار آن در مقابل نتایج آزمایشگاهی رسم شد. این نمودار که در شکل ۱۵ ارائه شده است، نشان می‌دهد تناسب خوبی بین نتایج آزمایشگاهی و محاسبه شده از طریق مدل

- [9] Singh, G. and Kumar, A. (2008). "Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes". Indian Journal of Chemistry Section A, 47: 495.
- [10] Blasucci, V. M., Hart, R., Pollet, P., Liotta, C. L., and Eckert, C. A. (2010). "Reversible ionic liquids designed for facile separations". Fluid Phase Equilibria, 294: 1-6.
- [11] Greaves, T. L., and Drummond, C. J. (2008). "Protic ionic liquids: properties and applications". Chemical Reviews, 108: 206-237.
- [12] Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K., and Lee, C. K. (2014). "Application of ionic liquids in hydrometallurgy". International Journal of Molecular Sciences, 15: 15320-15343.
- [13] Whitehead, J., Zhang, J., McCluskey, A., and Lawrance, G. (2009). "Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe (III) or HSO 5- oxidant". Hydrometallurgy, 98: 276-280.
- [14] Whitehead, J. A., Lawrance, G. A., and McCluskey, A. (2004). "Green leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid". Green Chemistry, 6: 313-315.
- [15] Davris, P., Balomenos, E., Papias, D., and Paspaliaris, I. (2016). "Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid". Hydrometallurgy, 164: 125-135.
- [16] Davris, P., Balomenos, E., Papias, D., and Paspaliaris, I. (2014). "Leaching of rare earths from bauxite residues using imidazolium based ionic liquids". In: ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece. DOI: 10.13140/2.1.3345.0246.
- [17] Abbott, A. P., and Frisch, G. (2013). "Ionometallurgy: Processing of Metals using Ionic Liquids". In book: Element Recovery and Sustainability, RSC Publishing, 59-79. DOI: 10.1039/9781849737340-00059.
- [18] Abbott, A. P., Frisch, G., Hartley, J., and Ryder, K. S. (2011). "Processing of metals and metal oxides using ionic liquids". Green Chemistry, 13: 471-481.
- [19] Tian, G.-C., Jian, L., and Hua, Y.-X. (2010). "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20: 513-520.
- [20] Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q., and Zhou, D. (2009). "Leaching of chalcopryrite with Brønsted acidic ionic liquid". Hydrometallurgy, 99: 33-38.
- [21] Aguirre, C. L., Toro, N., Carvajal, N., Watling, H., and ۴- مرتبه واکنش برای غلظت  $BmimHSO_4$ . غلظت  $H_2O_2$  نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات به ترتیب  $0.5386$ ،  $0.933$ ،  $(-0.676)$  و  $(-1.1078)$  به دست آمد و میزان ثابت آرنیوس نیز برابر با  $10^6 \times 0.2596$  محاسبه شد.
- ### ۶- سپاس‌گزاری
- مولفان بر خود لازم می‌دانند که از همکاری و مساعدت شرکت مجتمع معادن مس تکنار و واحد آزمایشگاه آن شرکت قدردانی نمایند. همچنین از همکاری کتابخانه و نیز آزمایشگاه کانه‌آرایی، اشعه ایکس و ژئوشیمی دانشگاه تهران کمال سپاس‌گزاری را ابراز می‌دارند.
- ### ۷- مراجع
- [1] Nazari, G., and Asselin, E. (2009). "Morphology of chalcopryrite leaching in acidic ferric sulfate media". Hydrometallurgy, 96: 183-188.
- [2] Watling, H. R. (2014). "Chalcopryrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options". Hydrometallurgy, 146: 96-110.
- [3] Radmehr, V., Koleini, S. M. J., Khalesi, M. R., and Tavakoli Mohammadi, M. R. (2013). "Ammonia Leaching: A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes". Journal of The Institution of Engineers (India): Series D, 94: 95-104.
- [4] Panda, S., Akcil, A., Pradhan, N., and Deveci, H. (2015). "Current scenario of chalcopryrite bioleaching: a review on the recent advances to its heap-leach technology". Bioresource Technology, 196: 694-706.
- [5] Padilla, R., Vega, D., and Ruiz, M. C. (2007). "Pressure leaching of sulfidized chalcopryrite in sulfuric acid-oxygen media". Hydrometallurgy, 86: 80-88.
- [6] Anderson, C., Dahlgren, E., Huang, H., Miranda, P., Stacey, D., Jeffrey, M., and Chandra, I. (2005). "Fundamentals and applications of alkaline sulfide leaching and recovery of gold". In: CIM Gold Symposium, Calgary, Alberta.
- [7] Whitehead, J., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., and Lawrance, G. (2007). "Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores". Hydrometallurgy, 88: 109-120.
- [8] Carlesi, C., Cortes, E., Dibernardi, G., Morales, J., and Muñoz, E. (2016). "Ionic liquids as additives for acid leaching of copper from sulfidic ores". Hydrometallurgy, 161: 29-33.

- 927-935.
- [31] Kim, C.-J., Yoon, H.-S., Chung, K. W., Lee, J.-Y., Kim, S.-D., Shin, S. M., Lee, S.-J., Joe, A.-R., Lee, S.-I., and Yoo, S.-J. (2014). "Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element (REE) slag". *Hydrometallurgy*, 146: 133-137.
- [32] Dreisinger, D., and Abed, N. (2002). "A fundamental study of the reductive leaching of chalcopryrite using metallic iron part I: kinetic analysis". *Hydrometallurgy*, 66: 37-57.
- [33] Nabizadeh, A., and Aghazadeh, V. (2015). "Dissolution study of chalcopryrite concentrate in oxidative ammonia/ammonium carbonate solutions at moderate temperature and ambient pressure". *Hydrometallurgy*, 152: 61-68.
- [34] Aguirre, C. L., Toro, N., Carvajal, N., Watling, H., and Aguirre, C. (2016). "Leaching of chalcopryrite (CuFeS<sub>2</sub>) with an imidazolium-based ionic liquid in the presence of chloride". *Minerals Engineering*, 99: 60-66.
- [35] Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., and Mostoufi, N. (2020). "Kinetics of leaching: a review". *Reviews in Chemical Engineering*, 38(2): 113-148. DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073>.
- [36] Gharabaghi, M., Irannajad, M., and Noaparast, M. (2010). "A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching". *Hydrometallurgy*, 103: 96-107.
- [37] Levenspiel, O. (1999). "Chemical reaction engineering". John Wiley & Sons, New York, 54. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie990488g>.
- [38] Dehghan, R., Noaparast, M., and Kolahdoozan, M. (2009). "Leaching and kinetic modelling of low-grade calcareous sphalerite in acidic ferric chloride solution". *Hydrometallurgy*, 96: 275-282.
- [39] Habashi, F. (1969). "Principles of extractive metallurgy". CRC Press, pp. 413.
- [40] Romankiw, L. T. (1962). "Kinetics of dissolution of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid". Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- Aguirre, C. (2016). "Leaching of chalcopryrite (CuFeS<sub>2</sub>) with an imidazolium-based ionic liquid in the presence of chloride". *Minerals Engineering*, 99: 60-66.
- [22] Hu, J., Zi, F., and Tian, G. (2021). "Extraction of copper from chalcopryrite with potassium dichromate in 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution". *Minerals Engineering*, 172: 107179.
- [23] Sokić, M., Marković, B., Stanković, S., Kamberović, Ž., Štrbac, N., Manojlović, V., and Petronijević, N. (2019). "Kinetics of chalcopryrite leaching by hydrogen peroxide in sulfuric acid". *Metals*, 9: 1173.
- [24] Georgiou, D., and Papangelakis, V. J. H. (1998). "Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics". 49: 23-46.
- [25] Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q., and Zhou, D. (2009). "Leaching of chalcopryrite with Brønsted acidic ionic liquid". *Hydrometallurgy*, 99: 33-38.
- [26] Whitehead, J., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., and Lawrence, G. (2007). "Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores". *Hydrometallurgy*, 88: 109-120.
- [27] Olubambi, P., and Potgieter, J. (2009). "Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopryrite in the presence of hydrogen peroxide". *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 30: 327-345.
- [28] Wu, J., Ahn, J., and Lee, J. (2021). "Kinetic and mechanism studies using shrinking core model for copper leaching from chalcopryrite in methanesulfonic acid with hydrogen peroxide". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42: 38-45.
- [29] Petrović, S. J., Bogdanović, G. D., and Antonijević, M. M. (2018). "Leaching of chalcopryrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28: 1444-1455.
- [30] Copur, M., Kizilca, M., and Kocakerim, M. M. (2015). "Determination of the optimum conditions for copper leaching from chalcopryrite concentrate ore using taguchi method". *Chemical Engineering Communications*, 202: