



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی
بخش مهندسی معدن
گروه فراوری مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان پایان نامه

بررسی تاثیر پیریت و نقره در نرخ انحلال کنسانتره کالکوپیریت

نام دانشجو:

امیر زینالی

استاد راهنما:

دکتر سید محمد جواد کلینی

استاد مشاور:

دکتر محمود عبداللهی





بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

آقای امیر زینالی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان تاثیر پیریت و نقره در نرخ انحلال کنسانتره کالکوپیریت در تاریخ ۱۳۹۲/۸/۱۳ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی معدن - فرآوری مواد معدنی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر سید محمد جواد کلینی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر محمود عبدالمهی	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا خالصی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر واخل آقازاده	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر محمدرضا خالصی	استادیار	

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته فرآوری مواد معدنی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر سید محمد جواد کلینی و مشاوره جناب آقای دکتر محمود عبداللهی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتاب های عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب امیر زینالی دانشجوی رشته فرآوری مواد معدنی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.



نام و نام خانوادگی: امیر زینالی

تاریخ و امضا: ۱۳۹۲/۹/۲۰

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوان پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آیین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب امیر زینالی دانشجوی رشته فرآوری مواد معدنی ورودی سال تحصیلی ۱۳۹۰ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده فنی و مهندسی متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آیین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»



امضا: امیر زینالی

تاریخ: ۱۳۹۲/۹/۲۰

...

سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست

به امید آنکه توفیق یابم جز خدمت به خلق او نکوشم.....

تقدیم به پدر و مادرم

که از نگاهشان صلابت

از رفتارشان صحبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

تشکر و قدردانی

پس از حمد و سپاس بی‌پایان خداوند بلند مرتبه، که توفیق تحصیل و کسب علم را به من عنایت فرمودند، اینک که به مدد لطف بی‌کران الهی مقطعی از دوران تحصیلم را به پایان می‌رسانم بر خود لازم می‌دانم که از تمامی کسانی که مرا در این امر یاری نمودند تشکر و قدردانی نمایم. در ابتدا بر خود وظیفه می‌دانم تا از اساتید ارجمندم، جناب آقای دکتر کلینی و جناب آقای دکتر عبداللهی که با تجربه کارآمد و دانش عمیق خود، من را در طول این پژوهش راهنمایی نمودند، تشکر و قدردانی نمایم و برای ایشان آرزوی توفیق در مراحل مختلف زندگی جهت خدمت بیشتر در عرصه‌های مختلف علمی کشور را دارم.

در ادامه از زحمات سایر اساتید گروه فرآوری مواد معدنی دانشگاه تربیت مدرس، دکتر خدادادی و دکتر خالصی نهایت تشکر را دارم. از مهندس صمد زاده، دوست خوب و راهنمایی بی‌منت که مرا در طول انجام پایان‌نامه یاری کردند و دکتر شهبازی، که همواره جهت انجام آزمایش‌ها به ایشان زحمت می‌دادیم تشکر می‌کنم و در پایان از همه دوستان و همکلاسی‌های عزیزم که این مقطع از زندگی با ایشان سپری شد صمیمانه تشکر می‌کنم.

چکیده

در این پروژه بررسی افزودن نقره و پیریت، مخصوصاً تاثیرات نسبت نقره به پیریت افزوده شده و تاثیر آن‌ها در میزان استخراج مس در انحلال کالکوپیریت مورد بررسی قرار گرفت. تا کنون آزمایش‌ها و تحلیل‌های گوناگونی برای درک تاثیرات نقره در فرآیند گالوانیکی انجام گرفته است اما هدف تعیین شرایط بهینه‌ای برای فرآیند گالوانیکی با افزودن نقره بیان شده است. در این تحقیق برای بهبود فرآیند گالوانیکی و بررسی تاثیر پارامترهای گوناگون برای افزایش استخراج مس و در عین حال تاثیر میزان نقره بکار گرفته شده، آزمایش‌های مختلفی طراحی و انجام شد.

انحلال کنسانتره کالکوپیریت مس سونگون در حضور پیریت و در شرایط مختلف از جمله پتانسیل اکسایش-کاهش محلول، دما، غلظت اولیه اسید و مقدار کلرید بررسی شد. مطالعات لیچینگ نشان داد، پیریت اثر قابل توجهی بر انحلال کالکوپیریت دارد که علت اصلی آن تشکیل پیل گالوانیک بین کالکوپیریت و پیریت می‌باشد. نقره نیز از جمله پارامترهای تاثیر گذار بود. در این فرآیند یون‌های نقره با لایه گوگردی واکنش می‌دهند. اگر چه میزان واکنش نقره با لایه گوگردی بسیار پایین است ولی این واکنش اندک مقاومت این لایه را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. کاهش مقاومت الکتریکی لایه گوگرد اجازه می‌دهد تا انتقال الکترون از کالکوپیریت به پیریت در یک نرخ کافی برای حفظ فرآیند انحلال تداوم داشته باشد. سایر پارامترها از جمله دما، پتانسیل اکسایش-کاهش محلول و غلظت اولیه اسید اثر قابل توجهی بر انحلال کالکوپیریت دارند.

نتایج آزمایش‌های انجام شده بر کنسانتره کالکوپیریت در حضور پیریت و نقره نشان داد که در حالت بهینه (سرعت همزدن ۱۰۰۰ دور در دقیقه، نسبت پیریت به کالکوپیریت ۳، مقدار 150 ppm کلرید نقره، پتانسیل اکسایش-کاهش محلول 470 میلی ولت (Ag/AgCl)، دمای 80 درجه سانتی گراد و غلظت اولیه اسید 25 گرم بر لیتر) بازیابی به بیشتر از 95 درصد در کمتر از 10 ساعت می‌رسد.

واژگان کلیدی: کالکوپیریت، پیریت، کلرید نقره، انحلال، اثر گالوانیک، پتانسیل اکسایش-کاهش-

محلول

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱ پیشگفتار	۱
۱-۱- ساختار بلوری کالکوپیریت	۲
۲-۱- ساختار شیمیایی و الکترونی کالکوپیریت	۳
۳-۱- ساختار سطحی کالکوپیریت	۴
۴-۱- انحلال کالکوپیریت	۴
۵-۱- اهداف	۶
فصل ۲ مروری بر تحقیقات انجام شده	۸
۱-۲- فرآیندهای انحلال کالکوپیریت	۹
۲-۲- افزودنی‌ها در انحلال کالکوپیریت	۱۰
۱-۲-۲- مقدمه	۱۰
۲-۲-۲- اسیدها	۱۰
۳-۲-۲- پیریت	۱۱
۴-۲-۲- سولفات فریک و یون‌های Fe^{3+} و Fe^{2+}	۱۳
۵-۲-۲- سدیم کلرید	۱۶
۶-۲-۲- یون نقره	۱۸
۷-۲-۲- یون‌های مختلف	۲۰
۸-۲-۲- گالن	۲۲
۹-۲-۲- باکتری‌ها	۲۳
۱-۹-۲-۲- پیریت	۲۴
۲-۹-۲-۲- سدیم کلرید	۲۵
۳-۹-۲-۲- کربن فعال	۲۵
۴-۹-۲-۲- یون نقره	۲۶
۵-۹-۲-۲- یون‌های مختلف	۲۸
۶-۹-۲-۲- کلکتورها	۳۱
فصل ۳ مواد و روش‌ها	۳۴
۱-۳- مواد مصرفی	۳۵
۲-۳- تجهیزات	۳۵
۳-۳- روش انجام آزمایش‌ها	۳۶
فصل ۴ یافته‌ها و تحلیل نتایج	۴۰

۴۱	۱-۴- شناسایی نمونه‌ها
۴۱	۱-۱-۴- آنالیز شیمیایی کنسانتره کالکوپیریت
۴۲	۲-۱-۴- آنالیز شیمیایی پیریت
۴۲	۳-۱-۴- آنالیز کانی شناسی نمونه‌ها
۴۳	۲-۴- تحلیل نتایج آزمایشگاهی
۴۴	۳-۴- تعیین مدل
۴۴	۱-۳-۴- شناسایی اثرات معنی‌دار به کمک آنالیز واریانس (ANOVA)
۴۷	۲-۳-۴- مدلسازی اثرات معنی‌دار
۵۰	۴-۴- بررسی پارامترهای موثر بر انحلال کنسانتره کالکوپیریت
۵۰	۱-۴-۴- تاثیر غلظت اولیه اسید
۵۱	۲-۴-۴- تاثیر پتانسیل اکسایش-کاهش محلول
۵۳	۳-۴-۴- تاثیر نسبت پیریت به کالکوپیریت
۵۵	۴-۴-۴- تاثیر کلرید نقره
۵۷	۵-۴-۴- تاثیر متقابل پیریت و نقره
۵۸	۶-۴-۴- نتیجه‌گیری
۵۸	۵-۴- بهینه‌سازی
۵۹	۶-۴- بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر انحلال به صورت یک عامل در هر زمان
۵۹	۱-۶-۴- تعیین شرایط بهینه
۶۰	۱-۶-۴- تاثیر پیریت در نرخ انحلال کالکوپیریت
۶۱	۲-۶-۴- تاثیر نقره در نرخ انحلال کالکوپیریت
۶۳	۳-۶-۴- تاثیر غلظت اسید در نرخ انحلال کالکوپیریت
۶۴	۴-۶-۴- تاثیر دما در نرخ انحلال کالکوپیریت
۶۴	۵-۶-۴- تاثیر پتانسیل اکسایش کاهش محلول در نرخ انحلال کالکوپیریت
۶۶	فصل ۵ نتایج و پیشنهادات
۶۷	۱-۵- نتایج
۶۸	۲-۵- پیشنهادات
۶۹	مراجع
۷۶	پیوست
۷۷	پیوست الف

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه
شکل ۱-۱ ساختار بلوری کالکوپیریت.....	۲
شکل ۲-۱ ساختار مغناطیسی کالکوپیریت با نمایش اسپین‌های فلزی.....	۴
شکل ۳-۱ مکانیزم انحلال الکتروشیمیایی کالکوپیریت.....	۶
شکل ۴-۱ مکانیزم انحلال الکتروشیمیایی کالکوپیریت در حضور پیریت.....	۶
شکل ۱-۲ انحلال مس از کالکوپیریت توسط اسیدهای مختلف.....	۱۱
شکل ۲-۲ انحلال مس از کالکوپیریت توسط اسیدهای مختلف.....	۱۱
شکل ۳-۲ انحلال کالکوپیریت در حضور پیریت.....	۱۲
شکل ۴-۲ بازیابی مس در نسبت‌های مختلف پیریت به سولفید مس.....	۱۳
شکل ۵-۲ بازیابی مس در دماهای مختلف.....	۱۳
شکل ۶-۲ بازیابی مس در حضور یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+}	۱۴
شکل ۷-۲ تاثیر افزودن $FeSO_4$ در استخراج مس در $pH=1/8$	۱۵
شکل ۸-۲ تاثیر تغییرات pH در استخراج مس.....	۱۵
شکل ۹-۲ تاثیر NaCl در انحلال مس.....	۱۶
شکل ۱۰-۲ تاثیر NaCl در انحلال مس.....	۱۶
شکل ۱۱-۲ تاثیر از همزدن در سرعت‌های مختلف در انحلال مس در حضور NaCl.....	۱۷
شکل ۱۲-۲ تاثیر دما در انحلال مس در حضور NaCl توسط اسید سولفوریک.....	۱۷
شکل ۱۳-۲ استخراج مس در حضور یون نقره و پیریت توسط اسید سولفوریک.....	۱۸
شکل ۱۴-۲ انحلال مس در حضور یون نقره و دمای ۳۵ درجه سانتیگراد.....	۱۸
شکل ۱۵-۲ انحلال مس در حضور یون نقره و دمای ۶۸ درجه سانتیگراد.....	۱۹
شکل ۱۶-۲ انحلال مس در حضور (50 g Ag/kg Cu) یون نقره و آهن در دماهای ۳۵ و ۶۸ درجه سانتیگراد.....	۱۹
شکل ۱۷-۲ انحلال مس در حضور (50 g Ag/kg Cu) یون نقره و اکسیژن در دماهای ۳۵ و ۶۸ درجه سانتیگراد.....	۲۰
شکل ۱۸-۲ استخراج مس در حضور یون‌های Mn^{2+} و $Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ نسبت به پتانسیل اکسایش-کاهش.....	۲۱
شکل ۱۹-۲ استخراج مس در حضور یون‌های Hg^{2+} و Pd^{2+} نسبت به پتانسیل اکسایش-کاهش.....	۲۱
شکل ۲۰-۲ استخراج مس در حضور یون‌های Ag^+ و Bi^{3+} نسبت به پتانسیل اکسایش-کاهش.....	۲۱
شکل ۲۱-۲ محاسبه پتانسیل بحرانی انحلال کالکوپیریت در حضور یون‌های مختلف.....	۲۲
شکل ۲۲-۲ استخراج مس در حضور یون نقره و گالن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد.....	۲۳

- شکل ۲-۲۳ واکنش‌های انجام شده در سطح کالکوپیریت در حضور باکتری و پیریت ۲۴
- شکل ۲-۲۴ بازیابی مس و آهن به عنوان تابعی از زمان بیولیچینگ در حضور پیریت ۲۴
- شکل ۲-۲۵ تاثیر کربن فعال در بیولیچینگ مس ۲۵
- شکل ۲-۲۶ تاثیر یون نقره در بیولیچینگ مس ۲۶
- شکل ۲-۲۷ تاثیر $AgNO_3$ در بیولیچینگ مس ۲۷
- شکل ۲-۲۸ تاثیر Ag_2S در بیولیچینگ مس ۲۷
- شکل ۲-۲۹ تاثیر کنسانتره نقره در بیولیچینگ مس ۲۷
- شکل ۲-۳۰ تاثیر کلرید نقره در بیولیچینگ مس ۲۸
- شکل ۲-۳۱ تاثیر $Ag(I)$ در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۲۹
- شکل ۲-۳۲ تاثیر $Hg(II)$ در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۲۹
- شکل ۲-۳۳ تاثیر $Co(II)$ در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۲۹
- شکل ۲-۳۴ تاثیر $Bi(III)$ در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۳۰
- شکل ۲-۳۵ تاثیر $As(V)$ در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۳۰
- شکل ۲-۳۶ تاثیر $Ru(III)$ در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۳۰
- شکل ۲-۳۷ تاثیر یون‌های مختلف در بازیابی مس از کانسنگ سولفیدی ۳۱
- شکل ۲-۳۸ استخراج مس توسط کلکتورهای مختلف ۳۲
- شکل ۳-۱ تجهیزات مورد استفاده در لیچینگ کنسانتره کالکوپیریت ۳۶
- شکل ۴-۱ نمودار نرمال باقیمانده‌ها ۴۹
- شکل ۴-۲ نمودار Box-Cox ۴۹
- شکل ۴-۳ تاثیر غلظت اولیه اسید بر روی مقدار انحلال مس ۵۰
- شکل ۴-۴ تاثیر پتانسیل اکسایش-کاهش محلول بر میزان انحلال مس ۵۲
- شکل ۴-۵ تاثیر نسبت پیریت به کالکوپیریت بر روی مقدار انحلال مس ۵۴
- شکل ۴-۶ تاثیر کلرید نقره در مقدار انحلال مس ۵۶
- شکل ۴-۷ اثر متقابل نسبت پیریت به کالکوپیریت و مقدار کلرید نقره مصرفی در انحلال مس ۵۷
- شکل ۴-۸ تاثیر متقابل تمامی عوامل در میزان انحلال مس ۵۸
- شکل ۴-۹ تعیین بازه عملکرد هر یک از پارامترها ۵۹
- شکل ۴-۱۰ نقاط بهینه بدست آمده از طریق بهینه‌سازی نرم‌افزار ۵۹
- شکل ۴-۱۱ میزان انحلال کالکوپیریت در (نسبت‌های ۱،۲،۳،۴ پیریت به کالکوپیریت و نسبت پیریت به کالکوپیریت برابر ۴ و مقدار ppm ۲۰۰ نقره) ۶۰
- شکل ۴-۱۲ میزان انحلال کالکوپیریت در (نسبت‌های ۱،۲،۳،۴ پیریت به کالکوپیریت و مقدار ppm ۲۰۰ نقره) دمای $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ پتانسیل (۴۷۰ mV) ۶۱

- شکل ۴-۱۳ میزان انحلال کالکوپیریت در (نسبت ۴ پیریت و ppm ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ نقره) دمای C^0 ۸۰ پتانسیل ۴۷۰ mV ۶۲
- شکل ۴-۱۴ میزان انحلال کالکوپیریت در (نسبت‌های ۱،۲،۳،۴ پیریت به کالکوپیریت و مقدار ppm ۱۵۰ نقره) دمای C^0 ۸۰ پتانسیل ۴۷۰ mV ۶۲
- شکل ۴-۱۵ میزان انحلال کالکوپیریت در (نسبت‌های (g/L) ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۶۰) اسید دمای ۸۰ C^0 پتانسیل ۴۷۰ mV نقره Py/Cp=3 ۶۳
- شکل ۴-۱۶ میزان انحلال مس در (دما در ۲۵، ۵۰، ۶۵، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد) پتانسیل mV ۴۷۰ ppm ۱۵۰ نقره Py/Cp=3 ۶۴
- شکل ۴-۱۷ میزان انحلال کالکوپیریت در (مقادیر ۳۹۰، ۴۳۰، ۴۷۰، ۵۱۰ میلی‌ولت پتانسیل) ppm ۱۵۰ نقره، اسید با غلظت اولیه ۲۵ g/L، نسبت Py/Cp=3 و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد ۶۵

فهرست جدول‌ها

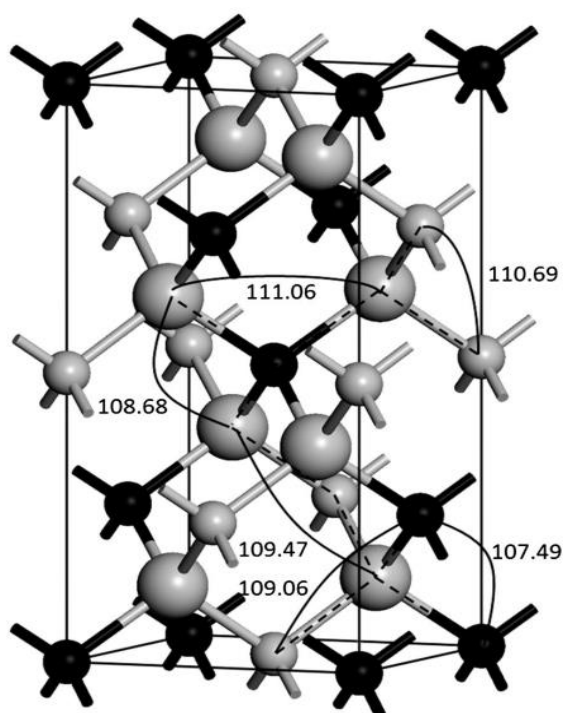
عنوان	صفحه
جدول ۱-۲ فرآیندهای انحلال کالکوپیریت	۹
جدول ۲-۲ آنالیز شیمیایی نمونه‌های کالکوپیریت	۱۴
جدول ۳-۲ نتایج حاصل از تجزیه تحلیل سطحی کالکوپیریت و مواد باقیمانده بیولیچینگ	۳۲
جدول ۱-۳ پارامترهای در نظر گرفته شده برای انجام آزمایش‌ها	۳۸
جدول ۲-۳ شرایط انجام آزمایش‌های انحلال کنسانتره کالکوپیریت	۳۸
جدول ۱-۴ آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره کالکوپیریت به روش XRF	۴۱
جدول ۲-۴ آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره کالکوپیریت بروش جذب اتمی	۴۱
جدول ۳-۴ درصد آنالیز شیمیایی کنسانتره مس به روش ICP	۴۲
جدول ۴-۴ آنالیز شیمیایی مس نمونه پیریت بروش جذب اتمی	۴۲
جدول ۵-۴ درصد کانی پیریت و کالکوپیریت در نمونه پیریت به روش XRD کمی	۴۳
جدول ۶-۴ نتایج نهایی حاصل از انجام آزمایش‌ها	۴۳
جدول ۷-۴ نتایج حاصل از آنالیز واریانس	۴۵
جدول ۸-۴ جدول آنالیز واریانس مربوط به داده‌ها پس از اعمال تغییرات	۴۷
جدول ۹-۴ واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح کالکوپیریت در پتانسیل‌های مختلف	۵۳
جدول ۱۰-۴ پتانسیل آزاد کانیهای سولفیدی	۵۵
جدول ۱۱-۴ شرایط آزمایشگاهی برای انجام آزمایش‌ها	۶۰

فصل ۱

پیشگفتار

۱-۱- ساختار بلوری کالکوپیریت

ساختار بلوری $CuFeS_2$ برای اولین بار در سال ۱۹۱۷ توسط آقایان بوردیک و ایس^۱ تعیین گردید و در همان زمان ایشان نام این کانی را به عنوان کالکوپیریت تعیین کردند [۱]. کالکوپیریت یک ترکیب کوالانسی سولفید مس می‌باشد [۲] که دارای ساختاری مشابه با اسفالریت است. در ساختمان چهار گوش کالکوپیریت اتم‌های روی بوسیله اتم‌های آهن و مس جایگزین شده است. سلول کالکوپیریت از چهار اتم مس، چهار اتم آهن و دو اتم گوگرد تشکیل شده است که هر اتم گوگرد پیوند چهار گانه‌ای با دو اتم آهن و دو اتم مس می‌دهد و هر اتم فلزی پیوند چهارگانه‌ای با چهار اتم گوگرد دارد. اما اتم‌های گوگرد در لبه ساختمان بلور و در کنار پیوند $Fe-Fe$ قرار دارند. همانطور که در شکل ۱-۱ مشخص است چهار وجهی‌های آهن گوگرد دارای زوایای $109/4$ تا $109/6$ درجه می‌باشد در حالی که این زوایا برای چهار وجهی مس گوگرد $108/68$ تا $111/06$ متغیر است [۳، ۴].



شکل ۱-۱ ساختار بلوری کالکوپیریت (گوی روشن کوچک Fe گوی روشن بزرگ S گوی تیره کوچک Cu)
جانشینی مس و آهن توسط سایر اتم‌های فلزی در ساختمان طبیعی کالکوپیریت باعث تشکیل نیمه هادی نوع n یا p می‌شود. در نیمه هادی‌ها حامل‌ها (حامل‌ها عواملی هستند که در داخل ماده

1. Burdick and Ellis

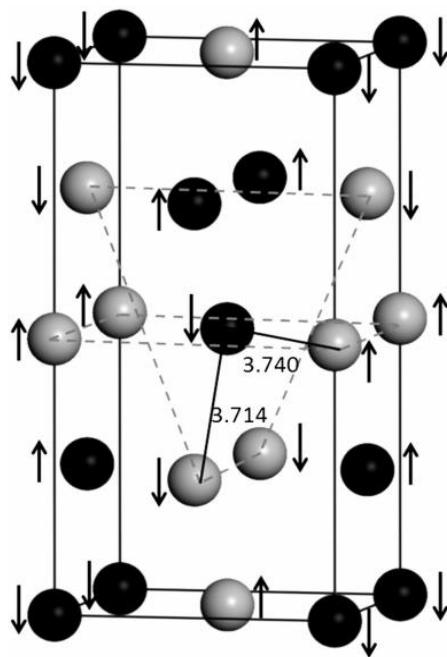
بار را از مکانی به مکانی دیگر حمل می کنند و در نتیجه باعث جریان الکتریکی می شوند) الکترون و یا حفره می باشد. معمولا کالکوپیریت را نیمه هادی نوع n (نیمه هادی که الکترون اضافی داشته باشد یعنی الکترون ها بیش از حفره ها باشد) در نظر می گیرند [۵].

۲-۱- ساختار شیمیایی و الکترونی کالکوپیریت

ظرفیت عناصر در ساختمان کالکوپیریت با استفاده از اسپکتومتری فتوالکترون اشعه ایکس XPS و اسپکتومتری جذب اشعه ایکس XAS تعیین می شود [۶, ۷]. ظرفیت عناصر در فرمول شیمیایی کالکوپیریت را به صورت $Cu^{1+}Fe^{3+}S_2^{2-}$ در نظر می گیرند [۸]. در برخی موارد نیز ظرفیت مس را $+۲$ در نظر می گیرند که البته زیاد مورد توجه نمی باشد [۹]. در این میان حال و استیوارت^۲ ظرفیت عناصر در فرمول شیمیایی کالکوپیریت را مابین $Cu^{1+}Fe^{3+}S_2^{2-}$ و $Cu^{2+}Fe^{3+}S_2^{2-}$ در نظر گرفته اند که این ساختار شبیه به ساختار ارایه شده توسط سینکتاویت^۳ و همکارانش می باشد [۱۰, ۱۱].

تئوری کاربردی چگالی (DFT) توسط اولیویرا و دوارت^۴ برای تعیین ساختار مغناطیسی کالکوپیریت به کار گرفته شد [۱۲] در توصیف ساختار مغناطیسی کالکوپیریت توسط این افراد بیان شد که آهن در هر لایه از اسپین اصلی خود $۳/۲۶$ الکترون بالا یا پایین می رود (شکل ۱-۲) [۲].

2. Hall and J. Stewart
3. Sainctavit
4. Oliveira and Duarte



شکل ۱-۲ ساختار مغناطیسی کالکوپیریت با نمایش اسپین‌های فلزی (گوی روشن *Fe* گوی تیره *Cu*)

۳-۱- ساختار سطحی کالکوپیریت

کلابر^۵ در سال ۲۰۰۳ تکنیک *XPS* را در سطوح شکسته شده‌ی کالکوپیریت بکار گرفت و وجود ساختارهایی همانند پیریت را در سطح نشان داد. مطالعات او نشان داد که ساختار سطوح کالکوپیریت با ساختار توده‌ی کالکوپیریت به علت تغییر ساختار متفاوت می‌باشد.

تشکیل این فازهای پیریت مانند در سطح کالکوپیریت به همراه کالکوپیریت (۰۰۱) تجدید ساختار ظاهری برای مطابقت یک نظم مشابه پیریت (۱۰۰) از نظر ظاهری می‌باشد. در طی این بازسازی یون‌های گوگرد بالا و پایین یون مثبت سطح در کالکوپیریت (۰۰۱) ظاهری به ترتیب از ۰,۲۲۰ به ۰,۱۲۵ انگستروم تغییر می‌کند [۱۳, ۱۴].

۴-۱- انحلال کالکوپیریت

کالکوپیریت یکی از فراوان‌ترین و گسترده‌ترین کانی‌های حاوی مس می‌باشد [۴]. بر طبق گزارشات تقریباً ۷۰ درصد مس جهان به صورت کالکوپیریت وجود دارد [۱۵]. هرچند ۸۰-۸۵ درصد مس از طریق فرآیند پیرومتالورژی تولید می‌شود ولی اخیراً توجه ویژه‌ای برای تولید مس از طریق

5. Klaber

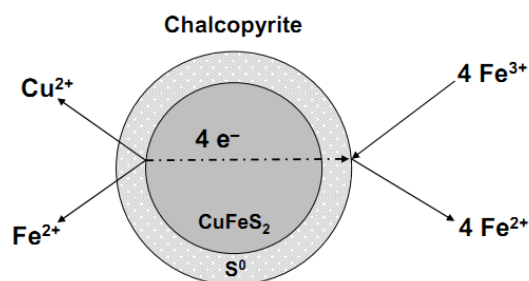
فرآیند هیدرومتالورژی انجام گرفته است [۱۶]. فرآیند هیدرومتالورژی نسبت به پیرومتالورژی، هم از لحاظ پایین بودن هزینه‌ها و هم از لحاظ هم‌خوانی با محیط زیست بهتر می‌باشد. این موضوع هنگامی که فرآیند استخراج مس از کانی‌های کم عیار و سولفیدی مس مد نظر باشد بیشتر مشهود می‌شود [۱۷]. این فرآیندها می‌توانند بر اساس نوع حلال‌های به کار رفته مانند سولفور، کلرید و آمونیاک طبقه بندی شوند. در گذشته به دلیل پایین بودن نرخ انحلال کالکوپیریت این فرآیندها زیاد مورد استقبال صنعت قرار نگرفت [۱۸] از این رو به یک فهم مناسب از سینتیک و مکانیزم فرآیند انحلال کالکوپیریت برای کاربرد در صنعت نیاز اساسی می‌باشد [۱۹]. مطالعات گسترده‌ای در زمینه انحلال با استفاده از اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و سایر مواد انجام گرفته است [۲۰-۲۳]. از میان این فرآیندهای بدست آمده، انحلال بوسیله سولفات فریک محاسن زیادی دارد که از جمله‌ی آن‌ها به سهولت عمل انحلال، پایین بودن هزینه‌های عملیاتی و پایین بودن سرمایه و سهولت بازیافت مس با استفاده از استخراج با حلال و الکترووینینگ می‌توان اشاره کرد. اما وجود لایه‌ای ناسازگار با فرآیند در سطح کانی مانع از استخراج موثر مس می‌شود [۲۴]. به طور کلی وجود این لایه ناسازگار و تعیین ماهیت و جنس این لایه به مناقشه اساسی در این زمینه تبدیل شده است [۱۵، ۱۶، ۲۵]. نظریه‌های مختلفی راجع به جنس لایه ارائه شده است. گوگرد عنصری [۲۶-۲۹] دی‌سولفید [۳۰-۳۲] پلی سولفید [۲۰، ۳۳] و آهن هیدروکسی اکسید [۳۴] از جمله مواد تشکیل دهنده لایه نفوذ ناپذیر شناخته شده‌اند که توسط افراد مختلف در هنگام انحلال با مواد متفاوت مطرح شد. با این حال هارمر^۶ و همکارانش هیچ نشانی از لایه نفوذ ناپذیر هنگام انحلال کالکوپیریت در شرایط ویژه نیافتند [۱۶].

دیکسون^۷ و همکاران موثرترین روش برای افزایش سرعت واکنش انحلال کالکوپیریت را افزودن پیریت برای تسهیل تداخل الکترو شیمیایی بین پیریت و کالکوپیریت می‌دانند [۳۵]. این سیستم به نام فرآیند گالوانوکس^۸ مشهور است که مزایای زیادی نسبت به دیگر فرآیندهای استخراجی دارد.

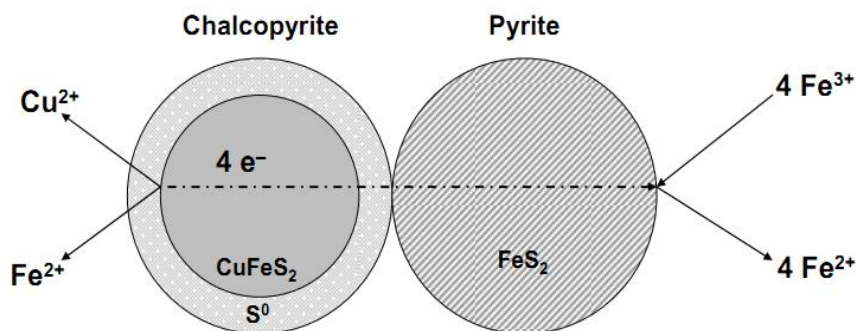
6. Harmer
7. Dixon
8. Galvanox

فرآیند گالوانوکس در فشار اتمسفر اجرا می شود و بنابراین فقط نیازمند مخزن استخراجی کم هزینه می باشد. علاوه بر آن گوگرد به دست آمده در این دما زیاد می باشد ($> 95\%$) که سبب مصرف کم اکسیژن و تولید کم اسید سولفوریک می شود. دمای عملکرد فرآیند زیر نقطه ی ذوب گوگرد می باشد که موجب حذف استفاده از عامل فعال ساز سطح می شود و در نهایت این فرآیند نیازمند آسیا کردن زیاد نیست [۳۵].

وقتی پیریت در محلول لیچ موجود باشد، احیای ترکیبات آهن، افزایش می یابد و این کار به سیستم اجازه می دهد که پتانسیل محلول را در ناحیه فعال ماده معدنی حفظ کند. شکل ۱-۳ و ۱-۴ می تواند به بیان و توضیح این فرضیه کمک نماید [۳۵].



شکل ۱-۳ مکانیزم انحلال الکتروشیمیایی کالکوپیریت [۳۵]



شکل ۱-۴ مکانیزم انحلال الکتروشیمیایی کالکوپیریت در حضور پیریت [۳۵]

۱-۵- اهداف

امروزه مهم ترین موضوعی که در روش های تولید مس با آن روبرو هستند، مقدار تولید پایین و در نتیجه پایین بودن راندمان کار است. نتایج آزمایشگاهی برای لیچینگ کالکوپیریت در عدم حضور پیریت و سایر افزودنی ها، مقدار بازیابی کمتر از ۴۰ درصد را در مدت ۲۴ ساعت را نشان می دهند. به