

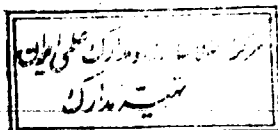
به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com





موضوع:

استخراج بهینه طلا و نقره از لجن الکترولیز مس

توسط:

کامران رشنویی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته:

شناسایی، انتخاب و روش ساخت مراد فلزی

از این پایان نامه در تاریخ ۲۵/۱۰/۱۹..... در مقابل هیئت داوران دفاع بعمل آمده
و مورد تصویب قرار گرفت.

محل امضاء

سرپرست کمیته تحصیلات تکمیلی دانشکده:

مدیر گروه آموزشی: دکتر لاله لاله

نماینده تحصیلات تکمیلی: محمد علی محمدی

استاد راهنما: دکتر محمدی

عضو هیئت داوران: رزومه

عضو هیئت داوران: خطیب الاسلام صدرنژاد

۰۰۱۰۶۹

با سپاس بیکران از تمامی آموزگاران، معلمین، دبیران و اساتید عزیزم، بخصوص
استاد گرانقدر و زحمتکش

«جناب آقای دکتر توحیدی»

این پایان نامه، که برایش زحمات فراوانی متحمل شده ام را تقدیم می دارم به روح بلند و
ملکوتی حضرت امام خمینی، رهبر عظیم الشانی که نام اسلام و ایران را در سرتاسر گیتی پر
آوازه کرد.

«یاد آن یار بخیر»

یاد آن محبوب پر خواب و بیدار بخیر	یاد آن خوش سخن دلبر و دلدار بخیر
یاد آن سروگران که خرم آباد دلم	بود از آن عالم پر سرو و سپیدار بخیر
یاد آن جام که یکدم ز شراب لب او	لب من بوسه زد و گشته گرفتار بخیر
یاد آن نی که به هر دم ز نوای غم او	می فتاد اشک ز چشم من بیمار بخیر
یاد آن یار که هر روز و شب اندر تب او	جانم آتش می گرفت و می شدم زار بخیر
یاد آن مهر دل افروز که با هجرت خود	روز پر نور مرا کرده شب تار بخیر
کامرانا گو به آنکه دیدنش می خواستی	آن سفر را که نمود از یار دیدار بخیر

«کامران رشنویی»

فهرست مطالب

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فصل اوّل - مقدمه	۱
فصل دوّم - بررسی رفتار طلا و نقره در مسیر تولید مجتمع مس سرچشمه	۳
۱- کانه‌های مس	۳
۲- تغلیظ مس	۵
۳- تهیه مات مس	۷
۴- تبدیل مات مس	۹
۵- تصفیه حرارتی مس	۱۰
۶- تصفیه الکتریکی مس	۱۱
فصل سوّم - لجن الکترولیز	۱۳
۱- کلیات	۱۳
۲- شناسایی و بررسی ساختار عناصر و ترکیبات موجود در لجن الکترولیز	۱۵
۱-۲- طلا، نقره و سایر فلزات گرانبها	۱۷
۲-۲- مس	۱۹
۳-۲- سلنیم و تلوریم	۲۰
۴-۲- سایر فلزات	۲۴
فصل چهارم - تصفیه لجن پالایشگاه مس سرچشمه و مسائل و مشکلات مربوطه ...	۲۸
۱- کلیات	۲۸

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۰	۲- بازیابی مجدد مس
۳۲	۳- جداسازی سلنیم از لجن
۳۵	۴- جداسازی تلور از لجن
۳۸	۵- ذوب احیایی
۴۰	۶- کوپلاسیون
۴۴	۷- مسئله سولفات باریم
۴۴	۸- مسئله تشکیل اشپایس
فصل پنجم - اصول تئوریک طراحی فرآیندهای ذوب، انحلال و پالایش	
۴۵	۱- مبانی ترمودینامیکی
۴۶	۱-۱- نقش ترمودینامیک
۴۷	۱-۲- حرالیت - فرآیندهای انجماد - پالایش فلزات
۵۱	۱-۳-۱- تصفیه بوسیله جدایش فاز - فاز
۵۳	۱-۳-۱- جدایش فلز - فلز
۵۶	۱-۳-۲- پالایش از طریق ایجاد ترکیبات شیمیایی
۵۷	۱-۳-۳- پالایش از طریق ایجاد محلولهای شیمیایی
۵۷	۲- مبانی سیتیکی
۵۸	۲-۱- مبادلات در فرآیندهای پالایش
۶۱	۲-۱-۱- تقسیم فیزیکی ناخالصیهای بین فلز خام و فاز شوینده
۶۴	۲-۱-۲- واکنش شیمیایی مبادله سازنده‌ها بین فلز خام و فاز شوینده

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶۵	۲-۲- تاثیر پارامترها بر عملکرد پالایش
۶۵	۲-۲-۱- اثر مبادله سازنده‌ها بر یکدیگر
۶۶	۲-۲-۲- تاثیر دما و کمیت نسبی فاز شوینده بر عملکرد پالایش
۶۷	۲-۲-۳- تاثیر انواع روش سازنده‌ها بر عملکرد پالایش
فصل ششم: شناسایی روش بهینه استخراج طلا و نقره از لجن الکترولیز مس	
۷۳	۱- بررسی عمده‌ترین مشکلات عملیات لجن در سرچشمه
۷۵	۱-۱- پایین بودن میزان بازیابی فلزات قیمتی
۷۶	۱-۲- خوردگی شدید آجرهای کوره کوپلاسیون
۷۶	۱-۳- آلودگی بیش از حد محیط
۷۷	۲- بررسی نتایج برخی از آزمایشهای انجام شده در واحد فلزات قیمتی
۷۹	۳- بررسی کلی کارآئی روشهای مختلف استخراج طلا و نقره
۸۲	۴- روش پیرومتالورژی (قالگذاری)
۸۳	۴-۱- مرحله ایجاد فاز سربی
۸۴	۴-۱-۱- روش ذوب و احیاء
۸۴	۴-۱-۲- روش انحلال مستقیم در سرب
۸۵	۵- بررسی علمی
۸۵	۵-۱- ترمودینامیک انحلال طلا و نقره در سرب
۸۹	۵-۲- سینتیک انحلال طلا و نقره در سرب
۹۰	۶- آزمایشهای مربوط به بررسی تاثیر پارامترهای سینتیکی بر عملکرد پالایش

فهرست مطالب

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
۱-۶- سری نخست - بررسی تاثیر دما بر عملکرد پالایش	۹۰
۲-۶- سری دوم - بررسی تاثیر انواع شیوه ها بر عملکرد پالایش	۹۷
۳-۶- سری سوم - بررسی تاثیر کمیت نسبی فاز شوینده بر عملکرد پالایش	۹۸
۷- الگوی حذف طلا و نقره از لجن	۱۰۹
۸- بررسی زیست محیطی	۱۱۲
۹- نتیجه گیری	۱۱۳

فهرست اشکال

- شکل ۱- دو سیستم انجماد کامل با اختلاف ترکیب
- شکل ۲- دیاگرام تعادلی انحلال کامل A و B
- شکل ۳- مناطق دارای بیشترین قابلیت تصفیه انجمادی تنوریک
- شکل ۴- نمودار درختی روش کلی جدایش فاز- فاز
- شکل ۵- صورت طرح واره‌ای رفتارهای فیزیکی و شیمیایی فلزات M و X
- شکل ۶- طرح واکنشهای ممکن بین فازهای مختلف
- شکل ۷- تغییرات غلظت سازنده X در سرباره و فلز خام طبق واکنش $[X] = (X)$
- شکل ۸- تغییرات نیروی محرکه واکنش $[X] = (X)$ بر حسب زمان
- شکل ۹- اثر دما و کمیت نسبی فاز شوینده بر روی کاهش ناخالصی X از ماده خام
- شکل ۱۰- صورت طرح واره انواع روشهای پالایش
- شکل ۱۱- ظرفیت نسبی فاز شوینده بر حسب ماکزیمم ضریب حذف در روشهای مختلف پالایش
- شکل ۱۲- طرح عملیات انجام شده روی لجن مجتمع مس سرچشمه
- شکل ۱۳- طرح فشار بخار- دما برای یک فلز خالص و یک آلیاژ
- شکل ۱۴- بخشی از دیاگرام تعادلی سرب- نقره- طلا
- شکل ۱۵- طرح عملیات پالایش لجن و فازهای مختلف عملیاتی با غلظتهای مربوطه
- شکل ۱۶- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب بر حسب زمان به روش حمام سریبی - 50 ± 700 درجه سانتیگراد
- شکل ۱۷- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب بر حسب زمان به روش حمام سریبی - 50 ± 800 درجه سانتیگراد
- شکل ۱۸- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب بر حسب

زمان به روش حمام سربی - 875 ± 25 درجه سانتیگراد

شکل ۱۹ - مقایسه درصد های حذف طلا در محدوده های دمایی مختلف به روش حمام

سربی بر حسب زمان

شکل ۲۰ - مقایسه درصد های حذف نقره در محدوده های دمایی مختلف به روش حمام

سربی بر حسب زمان

شکل ۲۱ - شیوه های مختلف پالایش فلزات قیمتی از لجن

شکل ۲۲ - درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب بر حسب

زمان به روش فیلتر سربی - 875 ± 25 درجه سانتیگراد

شکل ۲۳ - درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب بر حسب

زمان به روش تزریق لجن در سرب - 875 ± 25 درجه سانتیگراد

شکل ۲۴ - مقایسه درصد های حذف طلا به شیوه های مختلف در دمای 875 ± 25 درجه

سانتیگراد بر حسب زمان

شکل ۲۵ - مقایسه درصد های حذف نقره به شیوه های مختلف در دمای 875 ± 25 درجه

سانتیگراد بر حسب زمان

شکل ۲۶ - وابستگی لگاریتم درصد حذف طلا به لگاریتم زمان در شیوه های مختلف

شکل ۲۷ - وابستگی لگاریتم درصد حذف نقره به لگاریتم زمان در شیوه های مختلف

شکل ۲۸ - الگوی منحنی های درصد حذف - زمان

شکل ۲۹ - منحنی تعادل سرب - روی

فهرست جداول

جدول ۱- میانگین طلا و نقره موجود در بار ورودی، کنسانتره و باطله کارخانه تغلیظ

جدول ۲- تخمین عناصر در حین ذوب مات

جدول ۳- ترکیب فاز اشپایس کوره ریورب

جدول ۴- ترکیب مات کوره ریورب

جدول ۵- محدوده ترکیب شیمیایی بارها و محصولات کنورتر

جدول ۶- تخمین توزیع عناصر ناخالصی مس در حین تبدیل مات

جدول ۷- محدوده صنعتی ترکیب شیمیایی طلا و نقره در گرد و غبار کنورتر، آند و کاتد

جدول ۸- درصد حلالیت، راسب شدن و یا ته نشین شدن طلا و نقره در الکترولیت، کاتد و

لجن

جدول ۹- محدوده ترکیبی عناصر لجنهای خام مختلف

جدول ۱۰- آنالیز یک نمونه از لجن خام پالایشگاه مس سرچشمه

جدول ۱۱- درصد حلالیت، راسب شدن و یا ته نشین شدن سلنیم و تلور در الکترولیت،

کاتد و لجن

جدول ۱۲- مهمترین ترکیبات سلنیم و تلوریم موجود در لجن الکترولیز

جدول ۱۳- محدوده صنعتی ترکیب شیمیایی آند و کاتد نسبت به سلنیم و تلور

جدول ۱۴- نحوه توزیع عناصر در مرحله تصفیه الکتریکی

جدول ۱۵- ماتریس مکانیسم های مختلف پالایش

جدول ۱۶- برخی از تعاریف و علائم بکار رفته در این پایان نامه

جدول ۱۷- مقدار ماکزیمم ضریب حذف برای روشهای مختلف مبادله سازنده ها

جدول ۱۸- راندها و بالانسهای مراحل استخراج واحد فلزات قیمتی

جدول ۱۹- مقایسه کلی روشهای مختلف استخراج طلا و نقره

- جدول ۲۰- وابستگی درجه حذف طلا به زمان در شیوه‌های مختلف
- جدول ۲۱- وابستگی درجه حذف نقره به زمان در شیوه‌های مختلف
- جدول ۲۲- عوامل موثر بر ضریب حذف طلا از لجن در شیوه‌های مختلف
- جدول ۲۳- عوامل موثر بر ضریب حذف نقره از لجن در شیوه‌های مختلف

استخراج بهینه طلا و نقره از لجن الکتروایز مس

نام و نام خانوادگی دانشجو: کامران رشنویی
رشته تحصیلی و گرایش: مهندسی مواد - شناسایی، انتخاب و روش ساخت
مواد فلزی

تاریخ دفاع: ۲۵/۱۰/۱۹

نام استاد راهنما: دکتر ناصر توحیدی

چکیده پایان نامه

طلا و نقره در فرآیند تولید مس براساس اصول ترمودینامیکی، سینتیکی و تکنولوژیکی توزیع می گردند. در مقاله حاضر ابتدا رفتار این فلزات گرانبها در این فرآیند تولید خاص از دید ترمودینامیکی بررسی و نحوه توزیع آنها در بخشهای مختلف مجتمع سرچشمه بویژه در لجن الکترولیز پالایشگاه مس تعیین می شود. پس از ردیابی کامل این فلزات در مسیر تولید مجتمع مذکور، مسلم می شود که تقریباً تمامی طلا و نقره مسیر استخراج و استحصال مس از تغلیظ تا پالایش در انتهای خط تولید یعنی در لجن الکترولیز جمع می گردد. در این مرحله به تحقیق آنالیتیکی پیرامون سایر عناصر، مواد و فازهای موجود در آن پرداخته و حتی الامکان علل وجود و منشاء حضور هر یک از آنها بر فرآیند استخراجی مزبور مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد و هر آنچه که در مورد استخراج طلا و نقره در واحد فلزات قیمتی مجتمع مس سرچشمه گذشته است و مشکلات و مسائل مربوطه و تاثیر آنها بر روند استحصال فلزات گرانبها نیز توضیح داده می شوند.

در این پایان نامه مقوله "اصول تئوریک طراحی فرآیندهای ذوب، انحلال و پالایش" که در اینجا نقشی اساسی را بازی می کند از دیدگاههای ترمودینامیکی و سینتیکی مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این پروژه، ارائه روشی ابداعی برای استخراج این دو فلز از لجن آندی مس و مقایسه آن با شیوه های متداول و سنتی می باشد. علاوه بر این تاثیر عوامل مختلف بر استخراج طلا و نقره با این روش و همچنین شیوه های قبلی مورد بررسی قرار می گیرد و در نهایت شرایط بهینه از نقطه نظرهای اقتصادی، زیست محیطی و تکنولوژیکی شناسایی و الگوی استخراج بهینه طلا و نقره ارائه می شود.

فصل اول

مقدمه

طلا بدون شک محرک و مسبب اصلی بسیاری از جنگها، غارتگریها، چپاولها، سفرهای ماجراجویانه، استعمار و استثمار بشر بوده است که در نتیجه آنها، خونریزی، شقاوت و توحش نصیب اقوام بنی آدم گردیده است ولی در عین حال باید اذعان کرد که طلا بیش از بسیاری از عناصر دیگر موجب ترقی و پیشرفت تمدن بوده است؛ زیرا ماحصل تفحصات، تجسسات و جد و جهد کیمیاگران باستانی، پیدایش دانشهای بسیار ضروری و حیاتی شیمی و متالورژی و نتیجه کاوش، جستجو و مسافرتها ی خطیر ماجراجویان و مخاطره طلبان، کشف ممالک و اقوام تازه و شناسایی کامل اکثر نقاط مجهول کره زمین و بالاخره بسط و توسعه تمدن بشر بوده است.

هم اکنون نیز در کوشش دولتها و ملتها برای دستیابی به قدرت اقتصادی و سیاسی و نیز در در کوششهای فردی برای دستیابی به رفاه، هیچ فلزی به اندازه طلا نقش مهم و موثر نداشته و ندارد. منحنی روند افزایش قیمت طلا، اهمیت و ارزش آنرا می رساند. طلا به عنوان یکی از استانداردهای پولی جهان مطرح است و بیشترین مصرف آن در ساخت سکه ها و شمشهای طلا بعنوان ذخیره و پشتوانه پولی بین المللی است. طلا در آستانه سال ۲۰۰۰ بصورت سلاح مهمی در جنگ منابع معدنی مانند نفت عمل می کند. کارشناسان

معادن آفریقای جنوبی می‌گویند که قیمت طلا هیچوقت تنزل نمی‌کند و صنعت طلا همیشه سود سرشار به بار می‌آورد.

در سنگ معدن مجتمع مس سرچشمه مقدار نسبتاً زیادی از فلزات کمیاب طلا و نقره موجود می‌باشد که در فرآیند فرآوری مس بهدر رفته و بازیابی نمی‌گردند. به همین دلیل بررسی نحوه اتلاف، ردیابی و یا تعیین مسیر حرکت و چگونگی امکان بازیابی آنها باید مورد پژوهش و تحقیق دقیق قرار گیرد.

واحد فلزات گرانبهای مجتمع مس سرچشمه (Dore Plant) فعالیت اسمی خود را از سال ۱۳۶۳ و فعالیت آزمایشی خود را در سال ۱۳۶۴ آغاز نمود، در سال ۱۳۶۵ راه‌اندازی شده و تا مهرماه ۱۳۷۱ به فعالیت خود ادامه داد و پس از چندی، کار آن متوقف شد. فعالیت این واحد از دی ماه ۱۳۷۳ مجدداً آغاز شد اما در سال گذشته بطور کامل تعطیل گردید.

در سال ۱۳۶۷ قراردادی بین شرکت ملی صنایع مس ایران از یکطرف و شرکت فلزیاب از طرف دیگر منعقد گردید که طبق آن شرکت فلزیاب متعهد گردید که بر روی یکصد تن لجن خشک الکترولیز مجتمع مس سرچشمه کرمان برای استحصال طلا و نقره آن و همچنین بازیابی سلنیم کار کند. عملیات از تاریخ ۱۳۶۸/۶/۵ در محل کارخانه فلزیاب آغاز گردید اما در نهایت نتایج قابل قبولی بدست نیامد.

پروژه بازیابی فلزات قیمتی از لجن در سال ۱۳۶۷ با همکاری کارشناسان مرکز تحقیقات و متالورژی و واحد فلزات قیمتی، مراحل آزمایشی و نیمه صنعتی را به پایان رسانید و بر اساس نتایج حاصله از آن تولید فلزات قیمتی از سال ۱۳۶۸ شروع گردیده بود. در حال حاضر در این کارخانه مقدار نسبتاً معتناهی لجن طلا وجود دارد که بدون انجام هیچگونه عملیاتی به فروش می‌رسد. اگر تولید طلا و نقره مجتمع پیوسته باشد و روزانه یک تن لجن مورد عملیات قرار گیرد بطور متوسط مقدار تولید طلا و نقره به ترتیب در حدود ۴۰۰ و ۱۲۰۰ کیلوگرم در سال خواهد بود.

فصل دوم

بررسی رفتار طلا و نقره در مسیر تولید مجتمع مس سرچشمه

۱- کانه های مس

رفتار طلا و نقره در سنگهای معدنی مس

تحقیقات نسبتاً دقیق مینرالوژیکی عناصر نادر و کمیاب در توده های معدنی نشان می دهد که در معادن مس پورفیری دو گروه از عناصر بیشتر ظاهر می شوند. پدیده "با هم ظاهر شدن" را هم می توان در ترکیبات تک کریستالی و هم در مورد انواع مینرالهای با ترکیبات معین مشاهده نمود. مثلاً پلاتین معمولاً در کنار طلا و نقره و همراه با سلنیم و تلور وجود دارد. تشخیص اینگونه عناصر در مناطق خاصی از توده معدنی با مینرالهای خاص از این توده، چه از لحاظ اقتصادی و چه از لحاظ علم معدن شناسی، با توجه به امکانات استخراج، حائز اهمیت می باشد.

خاک معدن سرچشمه نیز حاوی عناصر کمیاب طلا و نقره می باشد. مقدار نقره در سنگهای معدن مس سرچشمه یک تا ۳۰ و مقدار طلا بطور معمول ۰/۱ تا ۰/۵ گرم در تن است که گاهی به ۲ تا ۳ گرم در تن نیز می رسد.

آنالیز کمی طلا و نقره یک نمونه از خوراک ورودی به کارخانه تغلیظ بصورت جدول ۱ اندازه گیری شده است.

جدول ۱ - میانگین طلا و نقره موجود در بار ورودی، کنسانتره و باطله کارخانه تغلیظ (به گرم بر تن) (۱)

فلز گرانبها	بار ورودی	کنسانتره	باطله
طلا	۰/۲۹	۰/۷	۰/۲۷
نقره	۳/۰	۱۲	۲/۶۵

اخیراً در مجتمع مس سرچشمه برای سنگهای معدنی که دارای مس کمی هستند و یا کانه های اکسیدی مس، روش لیچینگ بکار برده می شود. این روش موقعی مقرون به صرفه است که مقدار فلزات قیمتی آن زیاد نباشد چون این فلزات هنگام تهیه الکترولیت، به همراه مواد رسوبی ته نشین می شوند.

البته بطور کلی از نظر علم استخراج فلزات عیار طلا و نقره در سنگهای معدنی مس سرچشمه زیاد نیست و استخراج این فلزات از کانیهای آنها در سرچشمه بخودی خود مقرون به صرفه نیست اما اولاً چون تناژ مورد بهره برداری بالاست (حدود ۴۰۰۰۰ تن در روز) مقدار طلا و نقره قابل ملاحظه می شود و ثانیاً برای جداسازی کانیهای طلا و نقره از گانگ، هزینه های سنگ شکنی و نرم سازی چندانی لازم نیست چرا که عملیات خردایش و نرم کردن، پیشاپیش در مورد کانه های مس انجام گردیده است.

۱- مأخذ: شرکت ملی صنایع مس ایران

۲- تغلیظ مس

رفتار طلا و نقره در سلولهای فلوتاسیون مس

در شناورسازی کانیهای مس علاوه بر استفاده از کلکتورها و کف‌سازها، استفاده از آهک عمومیت دارد متنها ضرر استفاده از آهک این است که بعنوان یک رسوب‌دهنده طلای فلزی و نقره عمل می‌کند. آنالیز متوسط طلا و نقره موجود در کنسانتره کارخانه تغلیظ در جدول ۱ آمده است.

در حال حاضر مسئله مورد اهمیت در کارخانه تغلیظ، بازیابی مس به میزان درصد بازیابی مورد نظر در طرح (۹۰ درصد) می‌باشد و بازیابی فلزات دیگر از جمله طلا و نقره بعنوان محصولات جنبی، بطور اساسی مورد توجه قرار نمی‌گیرند. بنابراین در نظر است که در صورت امکان بتوان با افزایش میزان بازیابی اینگونه فلزات به بازیابی مس نیز لطمه‌ای وارد نکرده و یا حتی آنرا افزایش داد.

توجیه اقتصادی پروژه افزایش بازیابی فلزات قیمتی در تغلیظ

با توجه به آنالیزهای گرفته شده، هر تن خاک معدن در حدود ۰/۲۹ گرم طلا و ۳/۰ گرم نقره دارد. این مقادیر برای هر تن کنسانتره معادل ۰/۷ گرم طلا و ۱۲ گرم نقره می‌باشد. بنابراین با توجه به اینکه روزانه حداقل ۴۰۰۰۰ تن بار ورودی و ۱۵۰۰ تن کنسانتره خروجی تولید می‌شود. موازنه طلا و نقره در کارخانه تغلیظ بصورت زیر می‌باشد.

طلای موجود در خاک معدن	گرم در روز $40000 \times 0.29 = 11600$
طلای موجود در کنسانتره	گرم در روز $1500 \times 0.7 = 1050$
طلای موجود در باطله	گرم در روز ۱۰۵۵۰
نقره موجود در خاک معدن	گرم در روز $40000 \times 3.0 = 120000$
نقره موجود در کنسانتره	گرم در روز $1500 \times 12 = 18000$
نقره موجود در باطله	گرم در روز ۱۰۲۰۰۰

با توجه به محاسبات فوق روزانه حدوداً ده کیلوگرم طلا و ۱۰۰ کیلوگرم نقره از طریق باطله هدر می‌رود. بنابراین بررسی دقیقتر چگونگی عملیات تغلیظ در راستای استحصال بیشتر طلا و نقره لازم است.

کنترل و یا فراآوری طلا و نقره در کارخانه تغلیظ

بعلت اتلاف درصد بالا و بیش از اندازه فلزات قیمتی در کارخانه تغلیظ، بررسی چگونگی امکان جاوگیری از این مسئله الزامی به نظر می‌رسد. با توجه به بررسیهای انجام شده احتمال کنترل این فلزات و افزایش فراآوری آنها در تغلیظ به چندین طریق امکان‌پذیر است: تغییر در نوع و مقدار مواد مصرفی (کلکتورها و کف‌سازها) - تغییر در شرایط سلولهای فلوتاسیون - تغییر در عامل تنظیم‌کننده PH و غیره.

رفتار طلا و نقره در باطله تغلیظ

با توجه به آنالیزهای انجام شده و بررسی فرآیند پریارسازی، حدوداً ۷۰ تا ۹۵ درصد از طلای موجود در خاک معدن وارد باطله و بقیه آن نیز وارد کنسانتره می‌گردد. بنابراین دیده می‌شود که در مجتمع مس سرچشمه، اتلاف فلزات قیمتی عمدتاً در کارخانه تغلیظ صورت می‌گیرد. آنالیز متوسط طلا و نقره موجود در باطله تغلیظ در جدول ۱ آمده است.

نحوه توزیع طلا و نقره در باطله

میزان طلا و نقره موجود در باطله به ترتیب حدود ۹۱ و ۸۵ درصد از کل مقدار موجود در خاک می‌باشد که توزیع این مقدار ۳۴/۸۴ درصد بیش از ۲۰۰ مش و ۵۵ درصد کمتر از ۴۰۰ مش و توزیع نقره، ۳۴ درصد بیش از ۲۰۰ مش و ۴۱ درصد کمتر از ۴۰۰ مش می‌باشد و بقیه نیز در دانه‌بندیهای بین این دو نوع دانه‌بندی می‌باشد. وزن کل باطله ۹۶/۳ درصد وزن خاک است. باطله در دانه‌بندیهای بیش از ۲۰۰ مش و کمتر از ۴۰۰ مش ۹۰

درصد از کل باطله را تشکیل می‌دهد. بنابراین به نظر می‌رسد که انجام عملیات فلوتاسیون بر روی باطله، بدون نرم کردن بیشتر، برای فرآوری طلا و نقره آن زیاد مفید نباشد و در صورت امکان بایستی بیشتر بر روی افزایش درصد بازیابی طلا و نقره در کنسانتره مطالعه کرد.

فرآوری طلا و نقره از باطله تغلیظ

جدای از مسئله فلوتاسیون گروهی طلا، نقره و مس در سلولهای فلوتاسیون مس، فلوتاسیون جداگانه طلا و نقره از باطله تغلیظ نیز می‌تواند طرحی مناسب برای جلوگیری از اتلاف طلا و نقره خوراک ورودی به کارخانه باشد.

۳- تهیه مات مس

رفتار طلا و نقره در کوره ریورب

توزیع عناصر در فرآیند ذوب مات که در جدول ۲ آمده است نشان می‌دهد که مات، فلزات گرانبها (طلا، نقره و فلزات خانواده پلاتین) را بخوبی در خود حل می‌کند و ۹۵ تا ۹۹ درصد از این فلزات همراه با سلنیم و تلور وارد مات می‌شوند.

در واقع مس، گوگرد، قسمتی از آهن اکسید نشده و فلزات قیمتی، مات را تشکیل می‌دهند. طلا، نقره و سایر فلزات خانواده پلاتین تقریباً بطور کامل وارد مات می‌گردند. این فلزات به کنورتر ارسال و در خلال پالایش الکترولیزی مس آندی بعنوان محصولات جنبی، بازیابی می‌شوند. طلا و نقره در کوره ریورب یک مقدار بسیار ناچیز در واکنش اکسیداسیون شرکت کرده و بصورت اکسید و بخشی از آنها نیز بصورت مکانیکی به سرباره انتقال می‌یابند. کیفیت حضور طلا و نقره در مات بصورت انحلالی است نه واکنش شیمیایی و علت عدم حضور صد درصد سلنیم و تلور در مات، تشکیل TeO_2 و SeO_2 و تبخیر این دو ترکیب می‌باشد.

جدول ۲ - تخمین عناصر در حین ذوب مات (۱) جدول ۳ - ترکیب فاز اشپایس کوره ریورب (۲)

فلز	توزیع مات سرباره غبار	عنصر	کمیت
طلا، نقره و خانواده پلاتین	۹۹ ۱ ۰	آهن	۴۰ تا ۵۰ درصد
سلنیم و تلور	۴۰ ۰ ۶۰	آرسنیک	۲۵ تا ۳۰ درصد
		گوگرد	۲ تا ۵ درصد
		مس	۱ تا ۴ درصد
		سرب	۱ تا ۳ درصد
		نقره	۱۵۰ تا ۵۰۰ گرم در تن
		طلا	کمتر از ۴۰ گرم در تن
		کبالت + نیکل	کل موجودی در بار کوره

فاز اشپایس یا فاز غنی تشکیلی در کوره ذوب نیز مقداری طلا و نقره را در خود حل می‌کند. تشکیل اشپایس در کوره مات اگر حاوی نیکل و کبالت نباشد مطلوب نیست زیرا با حل کردن مقداری از فلزات قیمتی باعث اتلاف آنها می‌گردد. بدین دلیل که بازیابی فلزات قیمتی از اشپایس فاقد نیکل و کبالت اکثراً مقرون به صرفه نبوده و اشپایس حاصله دور ریخته می‌شود، بطور کلی ترکیب اشپایس به قرار جدول ۳ می‌باشد.

۱- مأخذ ۸، صفحه ۹۴

۲- مأخذ ۶، صفحه ۱۱۹

۴- تبدیل مات مس

رفتار طلا و نقره در کنورتور

مات حاصل از ذوب در کوره‌های گداز بطور عمده از سولفورهای مس و آهن تشکیل شده است و یکسری از فلزات قیمتی مانند طلا و نقره را نیز بصورت ناخالصی به همراه دارد. بطور کلی ترکیب مات بصورت جدول ۴ می‌باشد. بیشتر فلزات نجیب موجود در مات وارد مس بلیستر یا حفره‌دار می‌شوند.

جدول ۴- ترکیب مات کوره ریورب (۱) جدول ۵- محدوده ترکیب شیمیایی بارها و محصولات کنورتور (۲)

عنصر	کمیت (درصد)	فازهای مختلف (درصد)	طلا	نقره
مس	۳۵ تا ۶۵	مات	۰ تا ۱۰ ^{-۲} × ۱۵	۰ تا ۱/۰
آهن	۱۰ تا ۴۰	مس بلیستر	۰ تا ۱۰ ^{-۲} × ۱۰۰	۰ تا ۱/۰
گوگرد	۲۰ تا ۲۵	غبار	۰ تا ۱۰ ^{-۲} × ۶	۰ تا ۰/۰۵
اکسیژن	۲ تا ۳	سرباره	۰	۰
سرب یا روی	۰ تا ۵	جدول ۶- تخمین توزیع عناصر ناخالصی مس در حین تبدیل مات (۳)		
آنتیموان	۰ تا ۱			
آرسنیک	۰ تا ۰/۵			
بیسموت	۰ تا ۱/۰			
نقره	۰ تا ۱/۰			
ر طلا	۰ تا ۱۰ ^{-۲} × ۱۵			
عنصر	مس بلیستر	غبار	سرباره	عنصر
نقره	۹۰	۰	۱۰	نقره
طلا	۹۰	۰	۱۰	طلا
گروه پلاتین	۹۰	۰	۱۰	گروه پلاتین
سلنیم	۶۰	۱۰	۳۰	سلنیم
تلور	۶۰	۱۰	۳۰	تلور

۱- مأخذ ۸، صفحه ۱۷۸

۲- مأخذ ۸، صفحه ۱۷۸

۳- مأخذ ۸، صفحه ۱۹۲

فلزات قیمتی مانند طلا و نقره عملاً در جریان مرحله اول تبدیل مات مس، تغییر نکرده و در مات باقی می‌مانند. در صنعت کوشش می‌شود سیلیسی که بعنوان ماده گدازآور به کنورتر اضافه می‌شود حاوی مقداری از فلزات قیمتی باشد و این فلزات قیمتی در صورت وجود نیز در جریان مرحله اول از سیلیس جدا شده و وارد مات می‌گردند.

هر بار با اضافه کردن مات مس به کنورتر، مقداری مواد گدازآور نیز اضافه می‌شود. ماده گدازآور معمولاً سیلیس است اکثراً سعی می‌شود دانه‌های سیلیسی که بکار می‌رود حاوی کمی فلزات قیمتی مانند طلا و نقره باشد. طلا و نقره موجود در سیلیس در مس حل شده و بدین ترتیب میتوان آنها را بازیابی نمود. محدوده ترکیب شیمیایی طلا و نقره گردو غبار کنورتر در جدول ۷ آمده است.

۵- تصفیه حرارتی مس

رفتار طلا و نقره در کوره تصفیه حرارتی

در این مرحله فلزات گرانبها میل ترکیبی کمتری نسبت به سایر ناخالصیهای مس با اکسیژن دارند و در این طریق تصفیه حذف نمی‌شوند. در اینجا باید متذکر گردید که در تصفیه آتشی نمی‌توان فلزات گرانبهایی نظیر طلا و نقره که در مس جوشدار موجودند را استخراج کرده و آنها را جدا نمود، بلکه همچنان در مس باقی خواهند ماند و بدین سبب برای آنکه اولاً مس خالصتری بدست آید و ثانیاً طلا و نقره موجود در مس استخراج گردند، از طریق تصفیه الکتریکی استفاده می‌کنند.

جدول ۷- محدوده صنعتی ترکیب شیمیایی طلا و نقره در گرد و غبار کنورتور، آند و کاتد (۱)

عنصر (درصد)	گرد و غبار کنورتور	آند	کاتد
طلا	۰ تا ۰/۰۰۰۶	۰ تا ۰/۰۰۵	۰ تا ۰/۰۰۰۰۱
نقره	۰ تا ۰/۰۵	ناچیز تا ۰/۱	۰/۰۰۰۵ تا ۰/۰۰۰۱

۶- تصفیه الکتریکی مس

رفتار طلا و نقره در حوضچه‌های الکترولیز

هدف از پالایش الکترولیزی مس دو چیز است:

الف- دفع ناخالصیها تا حد ممکن و تولید مس خالص تجارتي که عیار آن نزدیک به ۱۰۰

درصد باشد و بتوان از آن برای مصارف الکتریکی بهره گرفت.

ب- استحصال فلزات گرانبهائی مانند طلا و نقره که یا در سنگ معدن موجودند یا اینکه

در مواد گدازآوری هستند که عملاً با بار اصلی کوره ریورب مخلوط می‌گردند و یا

بعنوان مواد برگشتی واحد فلزات قیمتی و یا واحدهای دیگر مربوطه به کوره ذوب اضافه

می‌شوند. رفتار طلا و نقره در هنگام تصفیه تکمیلی مجتمع مس بصورت جدول ۸

می‌باشد.

۴

جدول ۸- درصد حلالیت، راسب شدن و یا ته نشین شدن طلا و نقره در الکترولیت، کاتدولجن (۱)

فلز موجود در آند	حل شدن در الکترولیت (درصد)	راسب شدن در کاتد (درصد)	ته نشین شدن در لجن (درصد)
طلا	۰	۱ تا ۱/۵	۹۸/۵ تا ۹۹/۰
نقره	ناچیز	۲ تا ۳	۹۷/۰ تا ۹۸/۰

همانگونه که در جدول ۸ مشاهده می شود طلا در الکترولیت سولفاتی حل نمی شود ولی نقره تا حدودی می تواند در آن حل گردد که با افزودن یون کلر به سیستم باعث ته نشینی آن در لجن می شوند.

دانشیته بالای طلا، نقره و ترکیباتشان باعث می شود که سریعاً به ته حوضچه های الکترولیز منتقل شوند و به این ترتیب سوسپانسیون (Suspension) ایجاد نگشته و محبوس شدن احتمالی آنها در کاتد کمتر می گردد. البته باید توجه داشت که اگر مس آندی دارای طلا و نقره زیادی باشد باید حتی الامکان دانشیته جریان در حوضچه الکترولیز کم باشد تا از وارد شدن نقره بصورت محلول در الکترولیت جلوگیری گردد. جدول فوق همچنین نشان می دهد که فقط درصد بسیار ناچیزی از طلا و نقره وارد کاتد می شود که این نشستن ذرات طلا و نقره بر روی کاتد ناشی از واکنشهای الکتروشیمیایی نبوده بلکه صرفاً مکانیکی و آماریست. ترکیب کاتد نسبت به این دو فلز در جدول ۷ آمده است.

فصل سوم

لجن الکترولیز

۱- کلیات

لجن سلولهای الکترولیز را هنگام تعویض آندها خارج می‌کنند و چون در آند ایجاد می‌شود به آن لجن آندی گفته می‌شود. این لجن تقریباً شامل تمام طلا، نقره و فلزات گرانبهای دیگر موجود در مس آندی می‌باشد. همراه این فلزات گاهی اوقات مقداری تلور و سلنیم نیز وجود دارد. بقیه لجن را فلزاتی نظیر مس، سرب، نیکل و غیره تشکیل می‌دهند. وزن لجن در حدود ۰/۱ تا ۲ درصد وزن آند بکار رفته در حوضچه می‌باشد، دانسیته آن ۴/۵ تا ۵/۵ گرم در سانتیمتر مکعب و مقدار مس موجود در آن معمولاً در حدود ۵ تا ۶۰ درصد است.

ذرات لجن به حدی ریز می‌باشند که به کندی در کف سلول ته‌نشین می‌شوند و ممکن است در سطح الکترولیت شناور شوند و بالطبع ممکن است بصورت مکانیکی در سطح کاتد بنشینند و داخل بافت کاتد شوند. بررسیهای تحقیقاتی که با میکروسکوپ الکترونی انجام شده‌اند نشان می‌دهد که تمام ذرات لجن الکترولیز بسیار ریزولی بصورت اگلومره هستند.

لازم به توضیح است که مفاهیم لجن مس، لجن نقره و لجن طلا با هم کاملاً متفاوتند.

در واقع لجن آندی مس ماحصل الکترولیز مس و تقریباً حاوی کل طلا و نقره، لجن آندی نقره (شن یا ماسه طلا) ماحصل الکترولیز نقره (Moebius) و تقریباً حاوی کل طلا و لجن آندی طلا ماحصل الکترولیز (Wohlwill) و تقریباً عاری از طلا و نقره است.

در اینجا برای بررسی چگونگی استحصال طلا و نقره از لجن آندی مس و مسائل و مشکلاتی که در این زمینه پیش می‌آید بالاچار باید به بررسی سایر عناصر موجود در این لجن پرداخته شود. بطور کلی عناصر موجود در این سیستم متالورژیکی بصورت ترکیبات مختلف در آن یافت می‌شوند که مهمترین نوع و ترکیبات آنها در بحث ذیل خواهند آمد و در مورد هر کدام بررسی تحلیلی - تفصیلی لازمه انجام خواهد شد. اجزاء موجود در لجن به سه گروه تقسیم می‌گردند.

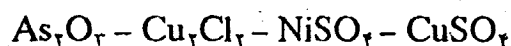
۱- اجزایی که در طی عملیات متالورژیکی تشکیل شده و در طی عملیات انحلال آندی بی‌تغییر باقی می‌مانند. ترکیبات آنها بستگی به تعادل در سیستم چند جزئی اکسیژن - ناخالصیها - مس در طی عملیات پالایش آتشی و انجماد دارد.

۲- اجزایی که در طی عملیات و بعد از عملیات حل آندی بوسیله واکنشهای بین ناخالصیها و الکترولیت تشکیل می‌گردند و حلالیت آنها در الکترولیت پایین می‌باشد.

۳- اجزایی که شامل موادی می‌باشند که در اثر ضربه به آند، وارد لجن شده و ترکیباتی شبیه آند دارند. لجنها دامنه وسیعی از ترکیبات دارند و این تنوع ترکیبات بر روی تعیین روش عملیاتی مناسب تاثیر می‌گذارد و شناخت ترکیب لجن و اینکه چه عناصری در آن موجودند برای دستیابی و انتخاب بهترین روش عملیاتی حائز اهمیت است.

بعد از عملیات تصفیه الکتریکی مس با وجود اینکه لجن با اسید سولفوریک رقیق شستشو می‌شود و سپس به مراحل بعدی برای بازیابی فلزات قیمتی و سایر فلزات انتقال می‌یابد هنوز این لجن حاوی عناصر و ترکیباتی است که در آب قابل حل هستند و بطوری که روی لجنهای مختلف آزمایش شده است حدود ۶ تا ۲۴ درصد از وزن لجن پس از عملیات الکترولیز در آب حل می‌شود علت آن را می‌توان بهتر حل شدن برخی از ترکیبات آن در

آب نسبت به محلول الکترولیت الکترولیز مس دانست. ترکیباتی از لجن که در آب حل می‌شوند عبارتند از:



۲- شناسایی و بررسی ساختار عناصر و ترکیبات موجود در لجن

همانگونه که گفته شد، لجن آندی آمیزه‌ای از عناصر و ترکیبات نامحلول در الکترولیت است که در ته سلولها رسوب می‌کند. در اینجا نگرشی آنالیتیکی به عناصر و ترکیبات محتوای لجن می‌شود، بدینصورت که گونه‌های موجودیت هر عنصر بر حسب اهمیت و یا مقدار حضور در لجن ذیلاً و بترتیب می‌آیند. قابل توجه اینکه علت حضور عناصر ناتو موجود در لجن این است که این فلزات نجیبتر و الکتروپوزیتیو تر از مس می‌باشند. یعنی تحت شرایط الکترولیز مس، یونیزه نگشته و در الکترولیت حل نمی‌گردند بلکه مستقیماً در حوضچه‌ها ته‌نشین شده، جزئی از لجن را تشکیل می‌دهند. این عناصر فلزی، طلا، نقره، پلاتین، سلنیم و تلور می‌باشند.

ترکیب لجن حاصل از الکترولیز با ترکیب لجنی که نهایتاً در کارخانه فلزات قیمتی تحت عملیات بازیابی فلزات گرانبها قرار می‌گیرد متفاوت است. لجنی که مستقیماً از سلولها خارج می‌شود را لجن آندی اولیه یا خام و لجنی که مس و یا بعضی فلزات دیگر آن گرفته شده و آماده برای روشهای استحصالی نظیر "ذوب و کوپلاسیون" می‌باشد را لجن آندی ثانویه یا شارژ واحد فلزات قیمتی می‌نامند. در اینجا سعی بر این است که بطور خیلی کلی ترکیب لجن آندی خام مورد بررسی قرار گیرد. جدول ۹ محدوده تغییرات آنالیز لجنهای آندی خام گوناگون را نشان می‌دهد.

جدول ۹- محدوده ترکیبی عناصر لجنهای خام مختلف (۱)

جدول ۱۰- آنالیز یک نمونه از لجن خام

پالایشگاه مس سرچشمه (۲)

عناصر	کمیت (درصد)
طلا	۰/۱۰۵
نقره	۵/۵۲
سلنیم	۷/۳۵
تلور	۰/۸
مس	۲/۹۰
باریم	۳۵/۰۰
بیسموت	۰/۰۲۷
آهن	۰/۰۶۸
نیکل	۰/۰۴۲
سرب	۱/۲۰
آنتیموان	۱/۲۸
آرسنیک	۰/۹۰
آهک	۰/۲۶
سیلیس	۴/۱۸

عناصر	کمیت (درصد)
مس	۵ تا ۶۰
نقره	۱ تا ۴۰
طلا	کمتر از ۱/۵
پلاتین	۰/۰۰۰۵ تا ۰/۰۰۳
سلنیم	۱/۵ تا ۱۶
تلور	ناچیز تا ۷
آرسنیک	۰/۳ تا ۵
آنتیموان	ناچیز تا ۱۰
نیکل	ناچیز تا ۳۵
سرب	۱ تا ۳۰
سیلیسیم	۰/۱۲ تا ۰/۲۸
بیسموت	۰/۱۴ تا ۰/۱۵
قلع	۴ تا ۵/۵
آهن	۰/۰۶ تا ۰/۰۸
روی	۰/۴۷ تا ۰/۵۷

۱- مأخذ ۱۰، صفحه ۱۲

۲- مأخذ ۱۰، صفحه ۱۱

کیفیت تجزیه لجن

به میزان ۵۰ کیلوگرم لجن آندی همگن از طریق نمونه برداری از لجن تولیدی مجتمع مس سرچشمه و مخلوط و نرم کردن (پولورایزینگ) آن تهیه شد. سپس این نمونه به کمک روشهای مختلف در آزمایشگاه شیمی مجتمع که از امکانات و کیفیت قابل مقایسه‌ای نسبت به آزمایشگاههای معتبر دنیا برخوردار است آنالیز گردید که ماحصل کار جدول ۱۰ می باشد.

مهمترین ترکیبات موجود در این لجن مربوط به طلا، نقره، مس، سلنیم، تلور و باریم می باشد. سایر ترکیبات تاثیر عمده‌ای بر فرآیندهای استخراج فلزات گرانبها ندارند و لذا از بحث و بررسی جزئیاتی آنها پرهیز می شود.

۱-۲- طلا، نقره و سایر فلزات گرانبها

این فلزات که در الکترولیز مس به ناخالصیهای الکتروپوزیتیو معروفند و پتانسیل بیشتری نسبت به مس دارند بعلت کافی نبودن انرژی بصورت محلول در الکترولیت در نمی آیند و بصورت فلزات یا ترکیبات دیگر وارد لجن الکترولیز می شوند. در بین این فلزات می توان از طلا، نقره و پلاتین نام برد. طلا عملاً بصورت فلزی وارد لجن الکترولیز می شود در حالیکه نقره اگر دانستیه جریان بالا باشد مقداری بصورت محلول در می آید. برای آنکه از اتلاف نقره جلوگیری شود الکترولیت باید شامل یون کلر باشد تا نقره را بصورت کلرور نامحلول درآورده و موجب رسوب آن شود. تجربه نشان داده است که ترکیبات نقره مانند Ag_2Te و Ag_2Se بصورت نامحلول باقی مانده و وارد لجن الکترولیز می شوند. طلا و فلزات خانواده پلاتین بر سطح کاتد نمی نشینند و ظهور اینگونه فلزات در کاتد ناشی از جذب مقدار کمی رسوبات آندی توسط کاتد است.

طلا و نقره ناتیو و فلزات رده تیتانیوم

طلا اساساً فلزی است که در این الکترولیت حل نمی‌گردد حال میزان اختلاف پتانسیل هر چقدر می‌خواهد باشد. دقیقاً همین وضعیت در مورد سایر فلزات خانواده پلاتین نیز وجود دارد. اکثر طلای ورودی به لجن را طلای ناتیو فلزی تشکیل می‌دهد. هر چند طلا در کانه‌های مجتمع مس سرچشمه عمدتاً بصورت ترکیبی وجود دارد اما با این وجود این فلز در مسیر تولید مس بخصوص در کوره‌های ریورب، کنورتور و تصفیه حرارتی در مجاورت سایر فلزات (عمدتاً مس)، نسبت به عنصر هم ترکیب خود (معمولاً تلور) احیاء می‌گردد.

تلورید طلا - نقره

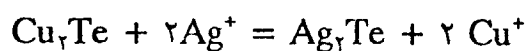
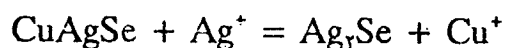
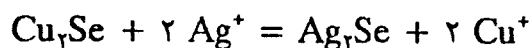
این ترکیب بین فلزی در مرحله تهیه مات بوجود می‌آید. مقدار کمی از طلا بدینصورت وارد لجن می‌شود اما اکثر تلور با این ترکیب وارد رسوبات الکترولیز می‌گردد. در لجنهای الکترولیز که میزان نقره و تلوریم موجود در آنها کم است ترکیب $(Au.Ag)Te_2$ اصلاً تشکیل نمی‌شود ولی در لجنهای با حدود ۷ تا ۱۴ درصد نقره و ۰/۵ تا ۱/۵ درصد تلور ترکیب $(Au.Ag)Te_2$ تشکیل می‌شود.

کلرید نقره

نقره تا حدودی از آند در حمام حل می‌شود اما برای رسوب دادن آن مقدار از نقره که در الکترولیت حل شده کافیت کمی نمک طعام به الکترولیت افزوده شود تا نقره به شکل رسوب سفیدرنگ $AgCl$ ته‌نشین شود. بجای کلرید سدیم ($NaCl$) مانند کاری که در پالایشگاه مس سرچشمه می‌شود می‌توان مقداری اسید کلریدریک به الکترولیت افزود.

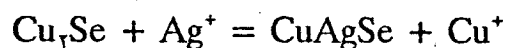
سلنید نقره و تلورید نقره

مقداری از ترکیبات Cu_2Se ، CuAgSe و Cu_2Te در حین عملیات الکترولیز مس به ترتیب واکنشهای زیر به $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ و Ag_2Te تبدیل می‌شوند:



سلنید نقره - مس

ترکیب Cu_2Se در حین عملیات الکترولیز مس طبق واکنش زیر به CuAgSe تبدیل می‌شود:



در لجنهای الکترولیزی که میزان سلنیم و نقره موجود در آنها کم است (سلنیم حدود ۱/۷ درصد) ترکیب CuAgSe اصلاً تشکیل نمی‌شود ولی در لجنهای با حدود ۴ تا ۸ درصد سلنیم و ۷ تا ۱۴ درصد نقره، ترکیب CuAgSe تشکیل می‌شود. شکل ظاهری و ساختار متالوگرافیکی CuAgSe توسط میکروسکوپ الکترونی معمولاً بصورت ذرات حلقه‌ای شکل دیده می‌شود و این حلقه‌ها معمولاً قطری در حدود ۳ تا ۸ میکرون دارند.

۲-۲-۲-۲ مس

در اینجا فلز مس بنحاطر درصد بالایی که در لجن آندی اولیه دارد و بعنوان پیشنیاز بحث مس زدایی بطور جداگانه مورد بحث و بررسی واقع شده است. ۹۸ درصد از مس موجود در الکترولیت وارد کاتد، حدود ۰/۰۷ درصد از آن وارد لجن و ۱/۹ درصد آن نیز در الکترولیت باقی می‌ماند.

مس ناتئو

بطور کلی اگر تصفیه الکتریکی بدقت انجام گیرد، میزان مس موجود در لجن بسیار ناچیز می شود. قسمت عمده تلفات مس مربوط به قطعاتی می باشد که از آند کنده شده و وارد لجن الکترولیز می شوند. این تلفات از عدم چسبندگی یونهای مس پس از ختشی شدن در روی کاتد بوجود می آید. بدینصورت که مقداری مس در مرحله آخر روی کاتد رسوب نکرده و یا پس از رسوب از روی کاتد جدا شده و وارد لجن الکترولیز می شود. در هر حال تلفات مکانیکی مس حدود $0/3$ تا $0/7$ درصد می باشد که قسمت عمده آن در لجن قابل بازیابی می باشد.

کلرید مس

اسید کلریدریک اضافه شده به سلولها در حوضچه الکترولیز که برای ممانعت از راسب شدن نقره در کاتد بکار می رود باعث می شود که Cu_2Cl_2 به میزان کم ایجاد گردیده و در لجن قرار گیرد.

سولفید مس

اگر آند شامل مقداری Cu_2S باقیمانده از مرحله تصفیه آتشی باشد عملاً تمامی آن وارد لجن الکترولیز خواهد شد.

۲-۳- سلنیم و تلوریم

در طبیعت کانه های مستقلی از عناصر سلنیم و تلوریم وجود ندارد و این عناصر در بسیاری از سنگها پخش می باشند بدون آنکه یک توده معدنی را تشکیل دهند بنابراین معدن خاصی برای این عناصر وجود ندارد، ولی منابع فراوانی هستند که این عناصر را به همراه دارند که عمده ترین آنها معادن سولفوری فلز مس می باشد، تلوریم و سلنیم جزئی

از محصولات جانبی آنها می‌باشند.

در مراحل مختلف عملیاتی که بر روی خاک معدن سرچشمه جهت استحصال فلز مس صورت می‌گیرد قسمت عمده عناصر تلوریم و سلنیم هدر می‌رود. مثلاً در بازیابی مس از سنگهای سولفوروی در مرحله اول یعنی تولید کنسانتره به روش فلوئاسیون فقط ۱۰ تا ۱۵ درصد از تلوریم و سلنیم موجود در خاک معدن بازیابی می‌شود و بیش از ۸۵ درصد آن به همراه باطله هدر می‌رود.

در مرحله دوم یعنی ذوب کنسانتره و تولید آند در حدود ۲۵ تا ۳۰ درصد از تلوریم و سلنیم بازیابی شده و بقیه به همراه گازهای خروجی و سرباره هدر می‌رود. اما در مرحله آخر یعنی الکترولیز مس تقریباً تمام تلوریم و سلنیم به لجن الکترولیز منتقل شده و در مراحل بعدی که استحصال فلزات قیمتی باشد بازیابی می‌شود. البته در این مرحله هم بسته به روش استحصال فلزات قیمتی بازیابی تلوریم و سلنیم از ۶۰ تا ۹۸ درصد برای سلنیم و کمی کمتر از آن برای تلوریم می‌تواند باشد.

البته عمده‌ترین عوامل موثر در بازیابی عناصر تلوریم و سلنیم بین سه تا چهار درصد، مربوط به عوامل متالورژیکی و مقدار زیادی به عوامل و مسائل شیمیایی ناشناخته و فراریت زیاد تلوریم، سلنیم، و ترکیبات آنها می‌باشد.

بخاطر اهمیت این دو عنصر، بخصوص سلنیم، در بازیابی فلزات قیمتی، جداگانه و نسبتاً مفصل مورد بحث واقع شده‌اند. منبع اصلی سلنیم و تلور، رسوبات سولفوروی فلزات پایه می‌باشد که عمدتاً برای استخراج فلزاتی نظیر مس مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند. بازیابی سلنیم و تلور هنگام کانه‌آرایی و ذوب پایین است اما در مرحله پالایش تقریباً تمامی سلنیم و تلور موجود در آند را می‌توان بازیابی کرد.

ترکیبات مختلف بین فلزی سلنیم و تلور به طریقه الکتروشیمیایی در الکترولیت حل نمی‌شوند و بنابراین مانند فلزات نجیب عمدتاً وارد رسوبات آندی (لجن) می‌شوند. مقدار سلنیم و تلور ورودی به لجن معمولاً سه تا چهار درصد کل سلنیم و تلور موجود در

سنگ معدن می باشد.

جدول ۱۱- درصد حلالیت، راسب شدن و یا ته نشین شدن سلنیم و تلور در الکترولیت، کاتد و لجن (۱)

عنصر (درصد)	حل شدن در الکترولیت	راسب شدن در کاتد	ته نشین شدن در لجن
سلنیم	۰	۱/۰ تا ۲/۴	۹۷/۶ تا ۹۹/۰
تلوریم	۰	۱/۰ تا ۲/۴	۹۷/۶ تا ۹۹/۰

سلنیم و تلور در آندها بیشتر بصورت سلنید و تلورید یعنی به شکل ترکیبات طلا، نقره و یا مس دار موجودند. گونه دیگر موجودیت آنها در آند بصورت ناتبو یا آزاد می باشد که البته مقدار خیلی کمی است.

جدول ۱۲- مهمترین ترکیبات سلنیم و تلوریم موجود در لجن الکترولیز (۲)

عنصر	ترکیبات مربوطه در لجن			
سلنیم	CuAgSe	Ag _۲ Se	Cu _۲ Se	Se ^۰
تلوریم	(Au.Ag)Te _۲	Ag _۲ Te	Cu _۲ Te	Te ^۰

سلنیم و تلور، همچنین ممکن است بصورت اکسیدی نیز موجود باشند. اکسید سلنیم یعنی SeO_۲ یا سلنات با نقطه تصعیدی در محدوده ۳۴۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی گراد و دانسیته ای در حدود ۳/۹۵ گرم در سانتیمتر مکعب فوق العاده سمی و خطرناک است و

۱- مأخذ ۱۰، صفحه ۱۰ و مأخذ ۶ صفحه ۲۱۴

۲- مأخذ ۵، صفحه ۴۲

بنابر این در برخورد با لجنهای حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای از این اکسید باید فوق‌العاده احتیاط آمیز رویرو شد.

اکسید تلور (TeO_2) نیز اگر موجود باشد مشکلاتی را (اما نه به شدت SeO_2) بوجود می‌آورد. اکسید تلور نقطه تبخیر پایینی در حد ۷۷۰ درجه سانتیگراد دارد و دانسیته‌ای در محدوده ۵/۶۷ تا ۵/۹۱ گرم در سانتیمتر مکعب دارد.

سر منشاء ایجاد این دو ترکیب کوره ذوب است اما عمدتاً در کنورتر و کوره تصفیه حرارتی که اکسیژن با فشار به آنها دمیده می‌شود. بصورت غیر تعادلی تولید می‌گردند و بصورت مکانیکی در داخل آند باقی می‌مانند. در واقع اگر زمان لازم برای تامین شرایط تعادلی به کوره تصفیه حرارتی داده شود (که هیچگاه سرعت فعلی تولید، این اجازه را نمی‌دهد) این دو اکسید تجزیه می‌شوند.

البته در هر حال SeO_2 و بخصوص TeO_2 مقادیر خیلی کمی از تلور و سلنیم ورودی به لجن پالایشگاه مس سرچشمه را شامل می‌شوند و در این حد زیاد خطرناک نیستند. اما اگر شرایط عملیات لجن طوری باشد که این دو ترکیب، بخصوص سلنیت، تشکیل شوند آنگاه خطر وجود آنها کاملاً جدی می‌شود.

جدول ۱۳- محدوده صنعتی ترکیب شیمیایی آند و کاتد نسبت به سلنیم و تلور (۱)

عنصر (درصد)	در آند	در کاتد
سلنیم	۰ تا ۰/۰۲	ناچیز تا ۰/۰۰۰۲
تلوریم	۰ تا ۰/۰۰۱	ناچیز تا ۰/۰۰۰۱

سلنیم بیشتر بصورت CuAgSe و Ag_2Se وارد لجن می‌شود و فقط مقدار کمی از آن بصورت Cu_2Se در لجن باقی می‌ماند.

۲-۴- سایر فلزات

بخاطر بروز رفتارهای غیرقابل پیش‌بینی از سوی لجن که دلیل عمده آن وجود ترکیبات متعدد با خصوصیات متفاوت در آن می‌باشد لازم است تمام ترکیباتی که احتمال حضور در لجن را دارند حداقل شناخته شوند تا تصمیماتی که در مورد عملیات لجن اتخاذ می‌گردند مناسب‌تر و کم‌اشکال‌تر باشند.

برخی از عناصر ذیل چون فلزی می‌باشند بصورت متالورژیکی در مس آندی حل گشته‌اند ولی یکسری از مواد و ترکیبات موجود دیگر بصورت مکانیکی در مس آندی وجود دارند. تمام فلزاتی که در ادامه، مورد بحث قرار می‌گیرند و حالت ناتیو دارند بصورت ترکیب درآمده و وارد لجن می‌شوند. اما برخی از عناصر نظیر باریوم، سیلیسیم و کلسیم از همان ابتدا بصورت ترکیب در آند موجودند و به همان شکل نیز وارد لجن آندی مس می‌شوند.

جدول ۱۴- نحوه توزیع عناصر در مرحله تصفیه الکتریکی نسبت به کل موجودی عنصر در سیستم (۱)

ناخالصیهای آند	حل شدن در الکترولیت (درصد)	راسب شدن در کاتد (درصد)	ته نشین شدن در لجن (درصد)
سرب	۰	۵/۰ تا ۱/۰	۹۹/۰ تا ۹۵/۰
آهن	۱۰۰ تا ۸۰/۰	۲۰/۰ تا ۰	ناچیز تا ۲۰/۰
روی	۱۰۰ تا ۹۳/۰	۳/۰ تا ۰	۴/۰ تا ۰
آلومینیوم	۷۵/۰	۵/۰	۲۰/۰
نیکل	۹۴/۹ تا ۷۵/۰	۱۵/۰ تا ۱/۴	۱۰/۰ تا ۳/۷
قلع	۲۰/۰	۳۰/۰ تا ۲۰/۰	۶۰/۰ تا ۵۰/۰
گوگرد	۰	۵/۰ تا ۳/۰	۹۷/۰ تا ۹۵/۰
باریم - سیلیسیم کلسیم	۰	۰	۱۰۰
آرسنیک	۷۳/۸ تا ۶۰/۰	۲۰/۰ تا ۱/۵	۲۵/۰ تا ۲۰/۰
آنتیموان	۴۰/۴ تا ۲۰/۰	۳۰ تا ۲	۶۰/۰ تا ۵۰/۰
بیسموت	۱۰۰ تا ۲۱/۸	۰	۷۸/۲ تا ۰

سرب

در خلال عمل الکترولیز ، سرب موجود در آند عمدتاً بصورت سولفات نامحلول درآمده و تقریباً بطور کامل وارد لجن الکترولیز می شود. ترکیبات سرب موجود در لجن بترتیب میزان حضور، $PbSO_4$ و $Pb_2Sb_2O_6$ می باشند.

۱- مأخذ ۱۰ صفحه ۱۰، مأخذ ۶ صفحه ۲۱۴ و مأخذ ۸ صفحه ۳۰۰

آهن، روی و آلومینیوم

این عناصر عمدتاً در الکترولیت حل شده و بصورت سولفات محلول درمی آیند. اما معمولاً اکسیدهای آنها یعنی ZnO ، Fe_2O_3 و Al_2O_3 در لجن حضور دارند.

نیکل و قلع

قسمتی از این عناصر حل شده در آند بصورت محلول وارد الکترولیت می شوند و قسمتی از آنها بصورت ترکیبات نامحلول درآمده و وارد لجن می گردند. قلع بصورت SnO_2 و کمی بصورت سولفات نامحلول SO_4 و Sn(OH)_2 و نیکل بصورت NiO وارد لجن می شوند.

سیلیسیم و کلسیم

سیلیسیم بصورت SiO_2 و کلسیم بصورت سیلیکات کلسیم، به مقدار بسیار اندک از معدن تا پالایشگاه در مدار مربوط به تولید مس باقی مانده و در آند بصورت مکانیکی محبوس شده، بخاطر اینکه ترکیبات فوق العاده پایداری هستند، مستقیماً بداخل لجن می روند و در محلول الکترولیت اصلاً حل نمی گردند.

باریم

در هنگام ریخته گری آند در کارخانه های ذوب مس باید جهت راحت جدا شدن آند ریخته گری شده از قالب مربوطه، از سولفات باریم بهره گرفت بدینصورت که این ماده توسط دستگاه اسپری روی سطح قالب پاشیده می شود. متنها در کارخانه ذوب مجتمع مس سرچشمه به لحاظ از کار افتادن سیستم اتوماتیک، اینکار بصورت دستی انجام گرفته و سولفات باریم با ملاقه به روی قالبها ریخته می شود که به این ترتیب بیش از طرح مصرف گردیده و نهایتاً درصد بالایی (گاهی حتی تا حدود ۶۰ درصد) از ترکیبات لجن را

شامل می شود. نکته قابل توجه اینکه سولفات باریم افزودنی خالص نمی باشد و بدین ترتیب یکسری ترکیبات دیگر نیز وارد لجن می شوند. سولفات باریم در مراحل بازیابی فلزات قیمتی باعث بروز اشکالات عدیده ای می شود و بدین خاطر مهمترین ترکیب، غیر از ترکیبات حاوی فلزات قیمتی، همین سولفات باریم می باشد. اشکالات ایجاد شده توسط این ماده، بعداً در جای خود، مورد بررسی کامل قرار می گیرد.

آرسنیک، آنتیموان و بیسموت

مقداری از آرسنیک بصورت آرسنات یا سولفات، رسوب و وارد لجن الکترولیز می شود.

وجود آرسنیک در الکترولیت باعث انجام یکسری واکنش ثانویه می شود که حاصل آنها $As(OH)_3$ ، As_2O_3 و آرسنات مس نامحلول AsO_4H_2Cu می باشد.

دو عنصر بیسموت و آنتیموان توسط آب اکسیده می شوند و وجود مقدار کمی یون کلر باعث می شود که یونهای اکسیدی این فلزات بصورت $SbOCl$ و $BiOCl$ درآمده و چون در الکترولیت نامحلولند لذا وارد لجن الکترولیز می شوند. سایر ترکیباتی که بواسطه آنها، این عناصر در لجن حضور می یابند عبارتند از Sb_2O_3 ، $BiAsO_4$ ، $SbAsO_4$ و Bi_2O_3

فصل چهارم

تصفیه لجن پالایشگاه مس سرچشمه و مسائل و مشکلات مربوطه

۱- کلیات

بازیابی فلزات قیمتی از لجن الکترولیز به علت متنوع بودن عناصر آن و اقتصادی نبودن بازیابی بعضی از آنها بسیار مشکل و پیچیده است و تاکنون روش استاندارد برای این منظور ارائه نشده است و در واقع انتخاب مناسبترین روش برای بازیابی فلزات قیمتی با توجه به آنالیز لجن انجام می‌گیرد.

از آنجا که ترکیب شیمیایی لجنهای مورد عملیات در محدوده وسیعی متغیر است و جزئیات عمل در مورد استحصال طلا و نقره در کارخانه‌های مختلف متفاوت است. بنابراین در این فصل ابتدا روش ارائه شده توسط شرکت طراح واحد فلزات قیمتی توضیح داده می‌شود و سپس تغییراتی که متخصصین داخلی به عمل آورده‌اند تشریح گردیده و در نهایت اشکالات و مشکلات بوجود آمده بررسی می‌گردند.

عامل مهمی که در انتخاب روش مناسب برای بازیابی فلزات قیمتی با راندمان و درجه خلوص بالا از لجن الکترولیز باید مدنظر قرار گیرد، ترکیبات موجود در لجن الکترولیز است. بعنوان مثال در ذوب و تشویه، این عامل نقش مهمی در انتخاب درجه حرارت و سایر فاکتورها ایفاء می‌کند.

در روش متالورژی تر نیز شناخت ترکیبات، بر روی انتخاب حلال و نحوه انحلال و سایر فاکتورها موثر است و ایجاد شرایط مناسب از طریق شناخت ترکیبات موجود در لجن می تواند منجر به افزایش بازدهی عملیات شود.

کلیات شیوه های نوین عملیات لجن

بطور کلی در دنیا بازیابی فلزات قیمتی از لجن الکترولیز مس معمولاً به طرق مختلف صورت می گیرد. ولی امروزه متداولترین روش، با استفاده از کوره های شعله ای مخصوصی که در انگلیسی به اسم Dore Furnace معروف هستند، انجام می گیرد. با این روش بهتر می توان فلزات جنبی را نیز بدست آورد.

برای این منظور ابتدا لجن را از داخل یک غربال عبور می دهند تا تکه های درشت مس جدا شوند. سپس در صورت لزوم در مجاورت هوا آنرا مورد تشویه قرار می دهند تا فلزات معمولی محتوای آن بصورت اکسید در آیند. محصول تشویه شده را با اسید سولفوریک می شویند تا اکثر مس موجود در آن حل شود. پس از شستشو با اسید عملاً، مقدار مس باقیمانده در لجن به کمتر از یک درصد می رسد. حال در صورتیکه در لجن باقیمانده فلزات دیگری نظیر نیکل، سرب و غیره به مقدار زیاد وجود داشته باشند، لجن، مورد عملیات حذف و بازیابی فلزات نامبرده قرار می گیرد. بخصوص اگر میزان سلنیم یا تلور در لجن از حدود یک تا سه درصد تجاوز نماید، بعلت ایجاد گازهای خطرناک نظیر SeO_2 بایستی ابتدا سلنیم و تلور با روش تشویه حذف و در صورت اقتصادی بودن بازیابی شوند.

سپس مواد باقیمانده را در یک کوره شعله ای مخصوص، ذوب می کنند. کربنات سدیم، نیترات سدیم و ترکیبات بر اکس نیز بعنوان مواد گداز آور اضافه می شوند. تمامی اکسیدهای فلزی با کربنات سدیم وارد ترکیب شده بصورت سرباره خارج می گردند. محصول حاصله از کوره ذوب، آلیاژی از طلا و نقره می باشد (ذوب و اسکوریفیکاسیون).

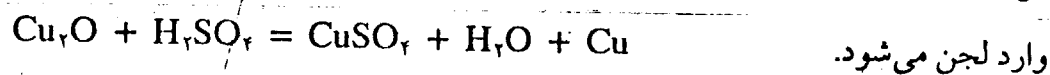
سرباره حاوی مقدار کمی نقره می باشد که آنرا معمولاً به باز کوره ذوب و تهیه مات مس اضافه می کنند. جدا کردن طلا از نقره یا بطریقه شیمیایی و یا الکترولیز انجام می گیرد. صنعت اکثراً طریقه الکترولیز را ترجیح می دهد. در طریقه شیمیایی آلیاژ را در اسید سولفوریک قرار می دهند، تمامی نقره در اسید حل شده و طلا باقی می ماند و بدین ترتیب طلا و نقره از هم جدا می شوند. در طریقه الکترولیز، آلیاژ طلا و نقره را بصورت آند ریخته و در یک سلول الکترولیز که الکترولیت آن شامل نیترات نقره و اسید نیتریک آزاد است مورد عمل الکترولیز قرار می دهند. کاتد، نقره خالص می باشد (پارتینگ).

پس از جداسازی طلا و نقره از یکدیگر، رسوبات مربوط به طلا را جمع آوری، ذوب و الکترولیز می کنند (تخلیص). پس از عمل الکترولیز، طلا را از روی کاتد جدا کرده و بصورت شمش می ریزند و بقیه آند را جهت جدا کردن فلزات گرانبهای باقیمانده در آن به کوره ذوب اولیه می فرستند. الکترولیت معمولاً حاوی مقداری پلاتین و پالادیم است که آنرا نیز برای جدا کردن این فلزات به قسمت شیمیایی می فرستند. در جریان ذوب و تشویه لجن الکترولیز معمولاً فلزاتی مانند تلور و سلنیم همراه با گازهای خروجی خارج می شوند. غبار موجود در این گازها را بدقت توسط جداکننده های الکترواستاتیکی جدا می کنند و از غبار بدست آمده، فلزات مذکور استخراج می شوند.

۲- بازیابی مجدد مس

بعنوان اولین قدم، قبل از ارسال لجن تانک هاوس به واحد فلزات قیمتی، لجن بایستی در یک عملیات لیچینگ و در واحد شیلر (بخش عملیات مس زدایی از لجن) مس گیری گردد. مقدار و ترکیب لجن آندی که در طی فرآیند الکترولیز تولید شده و در تانکهای ته نشین کننده تمامی لجن بصورت یک پودر ریز جمع آوری می گردد، به ترکیب آندها بستگی دارد. همانگونه که قبلاً اشاره شد، لجن از مواد نامحلول همراه آند بوجود می آید و علاوه بر مواد نامحلول ترکیباتی از مس نظیر Cu_2S ، Cu_2Se و Cu_2Te نیز همراه لجن

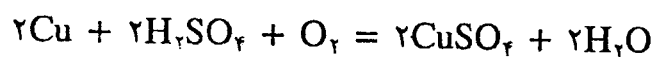
می باشند و همچنین مس ناتوی که توسط واکنش زیر تولید می شود نیز بصورت پودر ،



به این دلیل مقدار مس فلزی در لجن بستگی به مقدار اکسیژن همراه آند دارد.

مس زدایی اولیه در برج اسیدشویی

ابتدا به جمع آوری و تنظیم درصد جامدات در داخل تیکنرهای مخصوص پرداخته می شود بدینصورت که لجن و الکترولیت همراه آن به تانک ته نشین کننده فرستاده می شوند و در آنجا دو فاز جامد و محلول از هم جدا می شوند که سر ریز تانک یک محلول الکترولیت شفاف و تقریباً عاری از لجن می باشد و ته ریز آن لجنی به غلظت ۳۰۰ تا ۵۰۰ گرم در لیتر می باشد. این مخلوط خمیری بوسیله یک پمپ به برج شستشوی لجن فرستاده می شود. عملیات لیچینگ لجن در مرحله اول در این برج بصورت حل کردن توسط اسید سولفوریک و با استفاده از دمیدن بخار و هوای فشرده به مخلوط خمیری انجام می گیرد. مس فلزی طبق واکنش زیر وارد محلول می شود:



بعد از تکمیل عمل مس زدایی در برج (Leaching Tower)، مخلوط از طریق یک پمپ به تانک حد واسط فرستاده می شود.

مس زدایی ثانویه در رآکتور شستشوی لجن

افزایش غلظت لجن بعد از شستشوی اولیه و فرستادن مقداری از الکترولیت همراه لجن به تانک ته نشین کننده ، دلایلی هستند که بواسطه آنها مرحله دوم عملیات لیچینگ لجن در یک رآکتور و با استفاده از اکسیژن خالص صورت می گیرد. در این مرحله مقدار مس به حدود ۰/۵ درصد رسانده میشود. بعد از شستشوی ثانویه ، مخلوط بوسیله پمپ دیگری به یک صافی تحت فشار فرستاده می شود و بعد از شستشو با آب بوسیله هواکمی

خشک شده و سپس بوسیله بشکه‌هایی که به همین منظور طراحی شده‌اند به خشک‌کن فرستاده می‌شود و نهایتاً برای ارسال به مرحله دیگری از فرآیند تبدیل لجن خام به لجن شارژی آماده می‌گردد.

۳- جداسازی سلنیم از لجن (تشویه)

اهمیت جداسازی سلنیم

لجن آندی حاصل از پالایش مس مقادیر متفاوتی بین ۱/۵ تا ۱۶ درصد سلنیم دارد که بصورت ترکیبات بین فلزی مختلف در آن وجود دارد و در صورت عدم بازیابی آن، در موقع عملیات کوره کوپلاسیون برای بازیابی طلا و نقره از یک طرف با تشکیل Ag_2Se بازیابی نقره را کاهش می‌دهد و از طرف دیگر با تشکیل SeO_2 که ماده سمی و فراری است، بصورت گاز، متصاعد شده، باعث آلودگی شدید محیط می‌گردد. این در حالیست که بازیابی آن علاوه بر حل این دو مشکل میتواند قسمتی از هزینه‌های بازیابی فلزات قیمتی را تامین نماید. پس به جهت جلوگیری از آلودگی هوا و کاربردهای عنصر سلنیم در صنعت، بخصوص در داروسازی، سعی می‌گردد که این عنصر بازیابی و در غیر اینصورت حذف گردد.

تمهیدات بکار برده شده برای جداسازی سلنیم از لجن مس سرچشمه

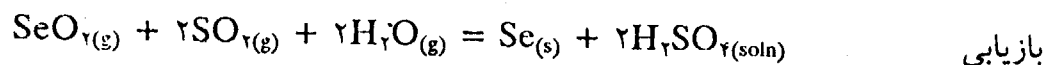
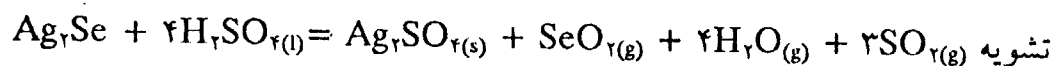
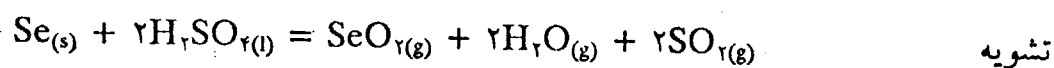
عملاً حدود ۹۰ درصد سلنیم تولیدی جهان، محصول جنبی فرآیند بازیابی طلا و نقره از لجن آندی مس می‌باشد و همانگونه که گفته شد بازیابی سلنیم از یکطرف میتواند قسمتی از هزینه‌های بازیابی فلزات قیمتی را تامین نماید و از طرف دیگر باعث مرتفع شدن مشکلات عدیده‌ای می‌گردد که توسط سلنیم در بازیابی طلا و نقره ایجاد می‌گردند. راندمان بازیابی سلنیم از لجن حدود ۶۰ تا ۹۸ درصد می‌باشد و بازیابی کلی آن که بین سه تا چهار درصد تخمین زده می‌شود ناشی از شیمی پیچیده و مسئله‌ساز و فرار بودن سلنیم و

ترکیبات آن است.

با توجه به تفاوت فاحش ترکیب شیمیایی لجنهای تولیدی پالایشگاههای مختلف دنیا، فرایندها و روشهای گوناگونی شامل اکسیداسیون تحت فشار در محلول قلیایی (اکسید کردن) ، تشویه با کربنات سدیم (کربناته کردن) ، تشویه سولفاتی (سولفاته کردن) ، کربناته کردن + نیترا ته کردن و غیره ، برای حذف و بازیابی سلنیم بکار گرفته شده است . در کلیه این روشها بدلیل اینکه سلنیم بصورت ترکیباتی وجود دارد که براحتی قابل انحلال نیستند آنرا به ترکیبات محلول تبدیل می کنند.

در طراحی اولیه واحد فلزات قیمتی مجتمع مس سرچشمه بعثت در دست نبودن آنالیز لجن و عدم گزارش مقدار سلنیم در آند ، هیچگونه پیش بینی برای بازیابی سلنیم نشده بوده است. هنگام بازیابی طلا و نقره مشکلات فوق الذکر بروز کرد و چندی قبل کارشناسان مجتمع با مطالعات و بازدیدهایی که انجام دادند اقدام به طراحی و اجرای طرح بازیابی و حذف سلنیم نمودند. فرآیند مورد استفاده تشویه سولفاتی با کمک اسید سولفوریک غلیظ بود که از سایر روشها رایجتر است و طی آن سلنیم به اکسید سلنیم فرار تبدیل شده و همراه گاز SO_2 تولیدی به آب وارد گشته و رسوب می کند.

دمای کاری مورد نیاز در روش سولفاته کردن جهت کوره برشته سازی 550° درجه سانتیگراد، درون اژکتور 300° درجه سانتیگراد و محلول سیر کولاسیون 80° درجه سانتیگراد می باشد. واکنشهای انجام شده در طول فرآیند بصورت زیر می باشند :



در این روش جهت حذف ناخالصی گوگرد در پایان عملیات در محیط 80° درجه سانتیگراد بمدت دو ساعت هوا به منظور اکسید نمودن گوگرد و تبدیل آن به اسید

سولفوریک دمیده می شود و سپس تانکر سیرکولاسیون تخلیه کامل می شود و زمانی که میزان اسید سولفوریک در محلول سیرکولاسیون به ۲۵۰ گرم در لیتر رسید باید محلول جدید را جایگزین نمود.

در همین راستا مجموعه تحقیقات دیگری نیز توسط محققین داخلی انجام گرفته که متأسفانه هیچکدام تاکنون نتیجه رضایت بخش و قابل قبولی نداشته اند بطوریکه دست آخر کارشناسان مجتمع، مجبور به متصاعد کردن سلنیم و حذف آن در فضای آزاد شده و از بازایی آن چشم پوشیده اند.

مسئله خوردگی و آلودگی فرآیند سلنیم زدایی

پس از انتخاب روش سولفاته کردن برای بازایی سلنیم از لجن پالایشگاه مس سرچشمه و در همان مراحل اولیه، یعنی درست پس از چند ساعت کار کردن، تجهیزات واحد سلنیم دچار خوردگی شدید شد که این مسئله باعث توقف کار و تغییر در نحوه فرآیند شد.

همچنین آلودگی بیش از حد محیط با گازهای SO_2 و SeO_2 تداوم کار را با مشکلات زیادی روبرو کرده و این نیز به نوبه خود باعث شد که کار با این روش متوقف گردد (بخارات سرب و ترکیبات آن بطور کلی نیز بخشی از آلودگی محیط را بر عهده دارند.) در زمان شروع فرآیند سولفاته کردن برای مرحله بازایی سلنیم ابتدا از پمپهای سانتریفوژ ضد اسید با پروانه کائوچویی و با پوسته ای از پلاستیک فشرده استفاده شده که چسبندگی رسوب اطراف پروانه پمپ، باعث سوختگی الکتروموتور آن شد. لذا پمپ مذکور با پمپ فولاد ضدزنگ داخلی جایگزین شد که پروانه پمپ مذکور پس از ۲۴ ساعت کار کردن بطور کامل خورده شده و پوسته و شفت نیز دچار خوردگی شدید شد و سپس از سیستم خلاء (پمپ خلاء) استفاده شد تا از تماس مستقیم با پروانه و غیره جلوگیری شود. این روش خود مشکلاتی از جمله پایین بودن راندمان، گرفتگی مسیر خروجی گاز و خوردگی

تدریجی پروانه پمپ خلاه واد بر داشت.

یک قسمت دیگر از خوردگی فرآیند سولفاته کردن در منطقه اژکتور (Ejector) مشاهده شده بود. اژکتور در سرچشمه و در ابتدای امر از فولاد ضد زنگ ۳۱۶ ساخته شد که پس از چند ساعت کار کردن با سیستم فوق و با جریان سیرکولاسیون، خوردگی از محلهای جوش شروع شد و بتدریج اثر خود را در کل سطح اژکتور نشان داد. با توجه به تفاوت شدید آنالیز لجن آندی پالایشگاههای مختلف و شیمی پیچیده سلنیم که خود موجب تنوع در روشهای مورد عمل در کارخانجات مختلف دنیا شده، انتخاب روش مناسب نمی تواند بدون انجام آزمایش بر روی لجن صورت گیرد و در واقع مناسبترین روش برای این لجن باید ابداع شود.

۴- جدا سازی تلور از لجن

همانطور که قبلاً گفته شد سلنیم و تلور دارای سنگ معدنهای مستقلی نبوده و تماماً بصورت محصولات جانبی از معادن فلزی سولفوری استحصال می شوند. معدن مس سرچشمه هم یکی از معادن سولفوری می باشد که مقداری تلور در خود دارد و این مقدار از تلوریم در طی عملیاتی که در طول مسیر فرآیند تولید مس سرچشمه وجود دارد، انتقال می یابد. در مرحله تغلیظ یا فلو تاسیون بیش از ۸۰ درصد از تلور به همراه باطله رفته و مقدار کمتری نیز در کارخانه ذوب از دست می رود و مابقی آن همراه آند به پالایشگاه می رسد که در آنجا تمام تلور به لجن آندی منتقل می گردد.

در آنالیزهایی که از لجن آندی گرفته شده مقدار تلور در لجن بطور متوسط در حدود ۰/۲۲ درصد اندازه گیری شده است. با توجه به نصب کوره بازیابی سلنیم در واحد فلزات قیمتی و استفاده از امکانات موجود، روش پیشنهادی جهت بازیابی تلور طبعاً همان روش تشویه خواهد بود تا بتوان هزینه ها را به حداقل رساند. با توجه به اینکه نقطه تبخیر اکسید تلوریم بیشتر از سلنیم و در حدود ۷۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد می باشد، این دو فرآیند،

تداخلی با هم ندارند. امید بجای بررسی روشهای بازیابی تلور (با توجه به مشکلات بازیابی این عنصر و قیمت پایین آن) بهتر است که مسائل و مشکلات آن مورد بررسی دقیق گیرند.

مسائل مربوط به جداسازی تلور

الف - محتوای تلوریم موجود در لجن

میزان لجن تولیدی از ابتدای راه اندازی تانک هاوس تاکنون بطور میانگین سالانه صد تن بوده است.

با توجه به ظرفیت فعلی واحد فلزات قیمتی (به خصوص کوره بازیابی سلنیم در صورت وجود) و با فرض اینکه این واحد با راندمان مطلوب عمل نماید و با توجه به اینکه آنالیز تلور در لجن بطور متوسط برابر با $0/22$ درصد می باشد مقدار تلوریم حاصل از فرآیند 100 تن لجن آندی در سال حدود 220 کیلوگرم خواهد بود. همانگونه که مشاهده می شود محتوای تلوریم موجود در لجن بسیار کم است. حال اگر قیمت تلوریم با درجه خلوص 99 درصد به ازاء هر کیلوگرم 30 دلار در نظر گرفته شود درآمد سالیانه با ظرفیت فعلی برابر با 6600 دلار خواهد بود و در صورتیکه حداکثر ظرفیت (210 تن در سال) در نظر گرفته شود درآمد سالانه برابر با 13860 دلار خواهد شد که البته مقدار نسبتاً قابل ملاحظه ای نیست.

ب- تجهیزات لازم جهت بازیابی تلوریم

در صورت تمایل به استفاده از روش تشویه که در واحد، برای سلنیم به اجراء درآمده است فقط نیاز به یک سیستم خلاء و خنثی سازی می باشد که باید در طرف دیگر کوره نصب گردد و تنها یکسری تغییرات جزئی در کوره لازم است تا اتصال سیستم خلاء و خنثی سازی به کوره امکان پذیر شود.

ج- زمان مورد نیاز جهت بازیابی تلوریم

زمان لازم جهت بازیابی تلوریم را میتوان در حدود 18 ساعت در نظر گرفت که

بلافاصله بعد از اتمام فرآیند اول شروع می شود و با تغییر جهت سیستم خلاء و خنثی سازی می تواند شروع شود بصورتیکه در حدود شش ساعت جهت گرم شدن و ۱۲ ساعت بعدی جهت بازیابی تلوریم می باشد و درجه حرارت لازم در این مرحله ۷۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد می باشد.

د- انرژی لازم یا مصرفی برای بازیابی تلوریم

انرژی لازم جهت تامین شرایط کوره برای بازیابی تلوریم از برق گرفته می شود و مصرف برق کوره از قرار ساعتی ۱۵۰ کیلو وات می باشد. انرژی لازم جهت بازیابی سلنیم و تلوریم بترتیب ۵۴۰۰ و ۲۷۰۰ کیلو وات ساعت می باشد.

ه- اثر بازیابی تلوریم بر خط تولید با شرایط فعلی

اگر فرض شود که راندمان بازیابی تلوریم صد درصد باشد (البته این فرض تقریباً غیر ممکن است) با اینحال درصد تلوریم در واحد فلزات قیمتی پایین خواهد بود. زمان لازم برای بازیابی تلوریم ۱۸ ساعت می باشد که همین مطلب زمان لازم برای بازیابی سلنیم و تلوریم را در واحد به ۵۴ ساعت افزایش می دهد. بنابراین در صورت بازیابی تلوریم تولید واحد در حدود ۳۴ درصد کاهش خواهد یافت و تحت این شرایط بجای ظرفیت ۲۱۰ تن لجن فقط روی ۶۶ درصد آن کار خواهد شد.

بررسی اقتصادی پیرامون استخراج تلوریم از لجن آندی مس سرچشمه

با توجه به بررسیهای انجام شده برای بازیابی تلوریم و آمار و ارقام ارائه شده، اولاً مقدار و محتوای تلوریم در لجن آندی بقدری پایین است که استخراج آن را غیر ضروری نشان می دهد، ثانیاً قیمت آن در حدی نیست که هزینه های مصرف شده را پاسخگو باشد و ثالثاً شرایط کوره کوپلاسیون هم طوری نیست که تلوریم بصورت TeO_2 متصاعد شده و مشکلاتی نظیر سلنایت بوجود آورد که اندیشیدن تمهیدات لازم را اجباری کند و تازه علاوه بر اینها ممکن است در حین فرآیند بازیابی تلوریم مشکلاتی کاملاً ناشناخته پدیدار

گردند که ادامه کار را دچار اختلال کنند. بنابراین بنظر می‌رسد که در حال حاضر بازیابی تلوریم با این درصد متوسط موجودیت، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و پیشنهاد نمی‌گردد. پس هدر دادن آن در مجموع و در شرایط فعلی ضرری نخواهد رساند. ولی اگر متوسط درصد تلوریم در لجن بالا برود، شاید بازیابی آن خالی از فایده نباشد. همچنین با تلاشی که در جهت بازیابی طلا و نقره از باطله تغلیظ در شرف انجام می‌باشد که در نتیجه باعث افزایش بازیابی طلا در واحد تغلیظ (فلوتاسیون) خواهد شد بالطبع تلوریم که عموماً همراه طلاست بازیابی خواهد شد و در نهایت درصد تلوریم در لجن افزایش خواهد یافت و با توجه به پیشرفت علوم و امکان کاهش هزینه‌ها در آن زمان لازم است که این محاسبات بار دیگر انجام پذیرند و موضوع بازیابی تلوریم از نظر اقتصادی مورد بررسی همه جانبه قرار گرفته و نتیجه‌گیری جدید مدنظر قرار گیرد.

۵- ذوب احیایی

-تهیه شارژ

لجن آند که بوسیله یکسری بشکه از پالایشگاه مس به واحد فلزات قیمتی (Dore Plant) انتقال می‌یابد. در محوطه نزدیک کوره انبار می‌شود. درصد رطوبت لجنها نباید بیش از ۲۰ تا ۲۵ درصد باشد. تهیه شارژ بطور نیمه پیوسته انجام می‌گیرد. برای هر عملیات، لجن مرطوب، براکس، کمک ذوبهای دیگر و آنتراسیت، به مقادیر مناسب در مخلوط کننده ریخته می‌شود. مخلوط کننده ترکیب را هموژن و سپس به ظرف نگهدارنده منتقل می‌کند. انجام چند دوره مخلوط نمودن در مجموع، خوراک روزانه کوره ذوب احیایی می‌باشد.

- ذوب توسط براکس

ذوب لجن آندی مس در یک کوره شعله‌ای و به کمک براکس، صورت می‌گیرد. پس از آنکه ۳۵۰ کیلوگرم شارژ مشتمل بر لجن، آنتراسیت و کمک ذوب به کوره اضافه شد، عمل ذوب با تنظیم مشعل به منظور ایجاد یک محیط احیایی آغاز می‌شود و عملیات حدود یکساعت بطول می‌انجامد. احتراق آنتراسیت به سرعت انجام می‌پذیرد و زمان عملیات به مدت دو ساعت طول می‌کشد.

در این مرحله که اولین مرحله جداسازی فلزات گرانبها از سرباره می‌باشد، سیلیس، آرسنیک و بخشی از آنتیموان بصورت سرباره بر روی سطح مذاب حاوی طلا و نقره قرار می‌گیرند. افزودن براکس به مذاب باعث تشکیل سرباره‌ای با کیفیت مناسب و سیال در دمای بین ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد می‌شود. بعضی اوقات نیز ممکن است در این مرحله فاز غنی، میانی یا اشپایس تشکیل گردد که دارای درصد نسبتاً بالایی طلا و نقره می‌باشد و مطلوب نیست.

- احیاء

شرایط احیاء توسط آنتراسیت درون شارژ، بر اساس تعادل C/CO و از طریق احتراق ناقص برقرار می‌شود. این شرایط باعث می‌شود که سرب به همراه فلزات گرانبها از سرباره تفکیک شود و در مرحله بعدی (کوپلاسیون) مناسب برای مصرف باشد. اکسیدهای مس و بیسموت نسبت به اکسیدسرب سریعتر احیاء می‌شوند و در نتیجه همراه سرب باقی می‌مانند. مراحل ذوب و احیاء بصورت نیمه پیوسته ادامه می‌یابند. دیاگرام ریچاردسون نشان می‌دهد که بین سطوح As_2O_3 / Sb_2O_3 / PbO محدوده کوچکی وجود دارد. بنابراین درجه احیاء در مرحله ذوب به کمک براکس باید بطور دقیق در نظر گرفته شود.

- سرباره گیری

زمانیکه مرحله ذوب احیایی شارژ به اتمام می رسد سرباره از مذاب جدا می شود. پس از سرباره گیری، دوره جدید که شامل شارژ، ذوب، احیاء و سرباره گیری می باشد، شروع می شود. زمانی ذوب و احیاء به اتمام می رسد و مرحله بعدی آغاز می شود که مقدار مذاب فلز گرانبها (Dore) به حد کافی برسد.

۶- کوپلاسیون

پس از اینکه طلا و نقره توسط سرب جذب گردیدند باید از سرب تفکیک گردند. روشی که برای این کار استفاده می گردد اسکوریفیکاسیون (Scorification) نامیده می شود که همانا اکسایش سایر فلزات همراه طلا و نقره، بویژه سرب و تشکیل سرباره فلزی (Dross) می باشد البته گاهی اوقات به آن اکسایش و یا کوپلاسیون (cupellation) نیز می گویند. وجه تسمیه کوپلاسیون، بوته مخصوص آنالیز حرارتی طلا و نقره (cupel) می اشد و عملیات اسکوریفیکاسیون در کوره کوپلاسیون صورت می گیرد که معمولاً کوره شعله ای کوچکی است و شمشهای حاوی آلیاژ سرب و فلزات قیمتی در آن شارژ می شوند.

این روش در مقیاس آزمایشگاهی و برای تجزیه حرارتی طلا و نقره بکار می رود و در مقیاس صنعتی در متالورژی طلا و نقره (روش فالگذاری) و متالورژی جنبی طلا و نقره یعنی در کارخانجات تولید سرب (واحد تصفیه حرارتی) و در کارخانجات مس (واحد تصفیه الکتrolیزی) بکار می رود.

هدف اصلی این مرحله از استحصال، اکسایش سرب آلیاژ مذاب سه تایی طلا - نقره - سرب و تبدیل آن به لیتارژ توسط دمش سریع هوا در محدوده حرارتی ۱۰۰۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد و جدا نمودن آن از آلیاژ طلا و نقره در کوره کوپلاسیون می باشد. سایر ناخالصیهای باقیمانده همراه فلزات قیمتی نیز بطور جزء به جزء اکسید می شوند. در اکسید

زرد رنگ لیتارژ (سرباره لیتارژی) وارد شده، روی مذاب جمع شده و بدین ترتیب حذف می شوند. مس، بیسموت و آنتیموان پس از اکسید شدن، بر روی لایه لیتارژ (PbO) که در سطح تشکیل شده است، قرار می گیرند. این سرباره را کلاً از سیستم خارج می نمایند و نسبت به جداسازی طلا و نقره مذاب باقیمانده که از این فلزات غنی بوده و به Dore metal یا Dometal معروف است در بخش پارتینگ مبادرت می شود.

رفتار ترکیبات

از نظر تئوری رفتار ترکیبات مختلف در مرحله اسکوریفیکاسیون در دیاگرام میل ترکیبی عناصر نسبت به اکسیژن (دیاگرام ریچاردسون یا الینگهام) نشان داده شده است. بایست دقت نمود که یک محدوده کوچک بین سطوح $As_2O_3 / Sb_2O_3 / PbO$ وجود دارد. درجه احیاء در مرحله ذوب به کمک براکس، باید بطور دقیق در نظر گرفته شود. همچنین باید توجه نمود که از نظر تئوری امکان اکسایش نقره به شکل Ag_2O در مرحله پالایش اکسیدی (اسکوریفیکاسیون) غیر ممکن به نظر می آید. رابطه موقعیت $PbO / Cu_2O / Bi_2O_3$ در حالیکه بدرون مذاب، هوادمیده می شود، اکسید شدن سرب را بهتر نشان می دهد. در حقیقت لیتارژ تشکیل شده بعنوان یک رقیق کننده برای Bi_2O_3 / Cu_2O می باشد. اضافه نمودن نیترات سدیم در پایان مرحله اسکوریفیکاسیون باعث سریعتر اکسید شدن مس و بیسموت باقیمانده می شود.

جزئیات شیوه اسکوریفیکاسیون

شمش آلیاژ طلا - نقره - سرب حاصل از عملیات قبلی به کوره کوپلاسیون انتقال داده می شود. بطور کلی شرایط اکسایشی (Oxidizing atmosphere) در کوره، توسط اکسیدی کردن شعله با دمش هوا درون مذاب و یا اضافه نمودن نیترات سدیم به مذاب ایجاد می شود. در ابتدای کار و بعد از ذوب کامل شارژ برای شروع عملیات

اسکوریفیکاسیون نسبت هوا به گاز طبیعی (گاز طبیعی / هوا = λ) در مشعل به منظور ایجاد شرایط اکسایشی ($\lambda = 1/1$) تنظیم می‌شود. یک لوله، هوا را بدرون مذاب انتقال می‌دهد. سرعت تزریق هوای دمیده شده در حدود ۲۰ متر مکعب در ساعت می‌باشد. قبل از شارژ کردن، کوره با روشن کردن مشعل مربوطه تا دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد پیش گرم شده آنگاه به مقدار لازم شمش آلیاژ طلا، نقره و سرب از درب مخصوص به کوره شارژ می‌گردد. در اثر اکسایش، سرب فلزی به لیتارژ مذاب تبدیل شده و بتدریج یک لایه لیتارژ روی سطح سرب مذاب ظاهر و در ظرفی که دقیقاً زیر دهانه ریخته‌گری قرار دارد جمع می‌شود. بلافاصله شمشهای اضافی طلا - نقره - سرب به کوره حاوی مذاب اضافه می‌شود تا اینکه دوباره کاملاً پر گردد. از زمانیکه آلیاژ ذوب می‌شود، هر ۲۰ الی ۳۰ دقیقه لیتارژ حاصله از سطح مذاب توسط پارو جمع‌آوری می‌گردد. البته مقداری از سرب بصورت ترکیب شیمیایی و به شکل بخار از کوره خارج می‌شود.

وقتی دمای مذاب از ۶۰۰ الی ۷۰۰ درجه سانتیگراد به دمای اصلی کوره یعنی ۱۰۰۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد رسید مذاب در این درجه حرارت نگهداشته می‌شود تا فرایند کامل گردد. البته دمای کوره نباید از حداکثر تجاوز نماید زیرا باعث بیشتر اکسید شدن نقره و اتلاف آن می‌گردد. در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد فن (پنکه) دمش هوا روشن و سپس وقتی لیتارژ تشکیل می‌گردد آن را با پارو از سطح مذاب برداشته و در ظروف مخصوص جمع‌آوری می‌گردد. عملیات لیتارژگیری بطور پیوسته انجام می‌گیرد. بیشتر فلزات دیگری که ممکن است بمقدار کم در آلیاژ وجود داشته باشند، اکسید و در لیتارژ حل شده و حذف خواهند گردید ولی اگر مقدار نسبتاً معتناهی مس یا آنتیموان در سرب ته کوره باقیمانده باشد عمل اسکوریفیکاسیون را مختل خواهد کرد (زیرا این فلزات به سختی اکسیده و در لیتارژ حل می‌شوند). تلورید طلا نیز جذب سرباره فلزی (Dross) شده و باعث اتلاف طلا می‌شود.

اگر دمای کوره کاهش یابد لیتارژ مذاب منجمد شده و عمل اسکوریفیکاسیون را مختل

خواهد کرد هر وقت این اتفاق پیش آمد بهترین روش این است که مقداری چوب به بار اضافه شود چون آنآ لیتارژ منجمد را به سرب فلزی احیاء خواهد کرد، به این عمل باز کردن لیتارژ منجمد می گویند. وقتی سطح مذاب در کوره پایین بیاید، کمبود آن با افزودن آلیاژ طلا - نقره - سرب جبران می شود. لیتارژ بطور مرتب هر ۲۰ الی ۳۰ دقیقه از سطح مذاب گرفته شده و این عمل تا زمانی که کوره پر از مذاب تمیز (مذاب طلا و نقره) گردد، ادامه می یابد. میزان کمترین مذاب بقدری می رسد که سطح مذاب همانند آینه شفاف، دیواره دیر گداز را در خود منعکس می نماید.

زمانی که سرباره به مقدار کافی جهت پرنمودن یک الی دو پاتیل تشکیل شود سرباره گیری توسط پارو آغاز می شود. در صورتیکه مذاب طلا و نقره به اندازه کافی غنی نباشد، قبل از ریخته گری، سرعت اکسایش کاهش می یابد بنابراین برای پاک سازی نهایی مذاب قبل از ریخته گری آن، مقداری سود و یا نیترات سدیم به مذاب اضافه و دمای کوره تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد بالا برده می شود. در دو یا سه مرحله که نیترات سدیم اضافه می شود دمش هوا قطع نمی شود. زمانی که مقدار طلا + نقره در عملیات تغلیظ به ۹۸ تا ۹۹ درصد رسید (معمولاً پس از شش تا هفت روز پس از شروع عملیات اسکوریفیکاسیون) باقیمانده سرباره از کوره بیرون کشیده می شود. سپس مقدار ۱۰۰ کیلوگرم سیلیس جهت تصفیه اضافه شده و دما تا حد ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش داده می شود و یا مقدار کمی سود برای حفاظت اتمسفر و خروج سایر ناخالصیهای باقیمانده اضافه می گردد. مذاب حاصل از کوپلاسیون باید از ترکیب زیر برخوردار باشد:

سرب کمتر از ۰/۵، مس کمتر از یک و سلنیم کمتر از ۰/۰۵ درصد.

در فرآیند اسکوریفیکاسیون در حدود ۷۵ الی ۸۰ درصد از سرب بصورت لیتارژ درمی آید و بقیه آن بخار می شود و بنابراین جهت پیشگیری از خطرات ناشی از بخار سرب کوره های کوپلاسیون باید مجهز به دستگاه تهویه قوی باشند.

۷- مسئله سولفات باریم

در هنگام ریخته‌گری آند در کارخانه ذوب، جهت سهولت جدا شدن آند ریخته شده از قالب، از سولفات باریم استفاده می‌گردد. عدم استفاده از اسپری مخصوص جهت پوشش آند در قالب چرخه ریخته‌گری که به لحاظ از کارافتادن سیستم اتوماتیک اینکار بصورت دستی صورت می‌گیرد باعث مصرف بیش از طرح سولفات باریم می‌گردد که نهایتاً درصد بالایی (حدود ۶۰ درصد) از ترکیب لجن را شامل می‌شود و در مراحل بازیابی فلزات قیمتی باعث بروز اشکالات عدیده‌ای می‌شود. وجود مقدار بالای سولفات باریم مسائل و مشکلات زیر را بوجود می‌آورد:

- کاهش بازده استحصال سلنیم از لجن
- کاهش بازده استحصال طلا و نقره
- خوردگی شدید آجرهای کوره کوپلاسیون بعلت اسیدی بودن سولفات باریم
- افزایش نقطه ذوب لجن و در نتیجه افزایش مصرف مواد شیمیایی (براکس) و تشدید خوردگی دیواره کوره

۸- مسئله تشکیل اشپایس

یکی از دلایل پایین بودن میزان بازیابی و کاهش بازده، تشکیل فاز غنی یا فاز اشپایس در حین فرآیند طلا و نقره‌گیری از لجن آندی مس می‌باشد که با انحلال فلزات قیمتی در آن، این فلزات از فاز سربی جدا می‌شوند. فاز اشپایس ماده‌ای شکننده است که تشکیل آن اتلاف طلا و نقره را در پی خواهد داشت. اولین فازی که ممکن است سلنید نقره در آن حل شود فاز اشپایس است بنابراین حتی الامکان باید از تشکیل این مجموعه فلزی که فازی سرباره - مانند مرکب از آرسنیدها و ترکیبات آنتیموان‌دار به همراه آهن است، جلوگیری گردد.

فصل پنجم

اصول تئوریک طراحی فرآیندهای ذوب، انحلال و پالایش

۱- مبانی ترمودینامیکی

فلزات خام بدست آمده از فرآیندهای استخراج اولیه، اغلب شامل ناخالصیهایی هستند که برای تفکیک آنها لازم است فلزات خام تحت یک یا چند فرآیند پالایش قرار گیرند. هدف از پالایش ممکن است تولید فلزاتی تا حد ممکن خالص باشد. در مواردی دیگر تصفیه برای بدست آوردن محصولی با مقادیر ناخالصی کنترل شده انجام می شود و بعضی از فرآیندهای پالایش بخاطر بازیابی ناخالصیهایی که خطرناک نیستند اما ارزش زیادی دارند، انجام می شوند (مانند بازیابی طلا و نقره از سرب).

اهمیت مبحث پالایش بر هیچ متالورژیستی پوشیده نیست. برای تخلیص با پالایش فلزات روشهای متعددی وجود دارد که از آن جمله روشهای مبتنی بر واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی که از مهمترین شیوه های پالایش فلزات می باشند را می توان نام برد. اما این روشها همیشه نمی توانند عملیات پالایش را به نحو احسن انجام دهند یا دست کم روشهای دیگری با امکانات کمتر می توانند جهت تخلیص و پالایش مورد استفاده قرار گیرند. یکی از آنها "روش تفاوت یا تغییر میزان حلالیت" می باشد که اصولاً مبتنی بر ذوب و انجماد است. البته این روش بندرت در پالایش کامل فلزات بکار می رود و بیشترین

کاربرد آن در مراحل اولیه پالایش یعنی در پالایش نسبی می‌باشد. در ابتدا اشاره به این نکته خالی از اهمیت نیست که پالایش نسبی با پالایش مطلق از بعضی جهات تفاوت دارد.

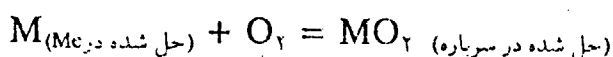
پالایش نسبی

نسبت به عنصر مورد پالایش \longleftrightarrow نسبت به ترکیب شیمیایی
 بعضی اوقات مثلاً آلیاژ مورد نظر و مطلوب آلیاژ طلا با ۳۰ درصد وزنی نقره می‌باشد و زمانی که ترکیب آلیاژ به ۷۰ درصد طلا و ۳۰ درصد نقره رسانده شود گفته می‌شود که پالایش کامل صورت گرفته است. در واقع پالایش نسبت به ترکیب فوق‌الذکر، کامل فرض می‌شود و اینطور نیست که پالایش کامل بطور مطلق انجام شده باشد.

گاهی اوقات پالایش نسبی تعبیر دیگری دارد و آن زمانی است که در بین چند عنصر ناخالصی عملیات تصفیه فقط نسبت به یک عنصر انجام شود. مثلاً اگر برای پالایش سرب از فلزاتی نظیر طلا، نقره، روی و غیره فقط پالایش نقره مورد نظر واقع شود و تمامی نقره حذف گردد در اینصورت گفته می‌شود، پالایش سرب نسبت به عنصر ناخالصی نقره بطور کامل انجام شده است.

۱-۱- نقش ترمودینامیک

این ترمودینامیک است که می‌تواند در درجه نخست و قبل از هر چیز دیگر ثابت کند که به چه روشی و تا چه حدی می‌توان یک فلز را نسبت به فلز یا فلزات دیگر پالایش و تخلیص کرد. مثلاً ترمودینامیک نشان می‌دهد که پالایش آتشین هیچگاه نمی‌تواند روشی برای تصفیه مطلق باشد و به اینصورت اثبات می‌کند که اگر یک فلز M بصورت ناخالصی در فلز Me موجود باشد و قصد بر این باشد که با روش اکسایش در پالایش آتشین بصورت سرباره درآمده و جدا گردد:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot P_{O_2}} \quad \text{چون:}$$

و چون با پیشرفت واکنش، میزان M و در نتیجه اکتیویته آن به سمت صفر میل می‌کند:

$$\lim \Delta G = +\infty$$

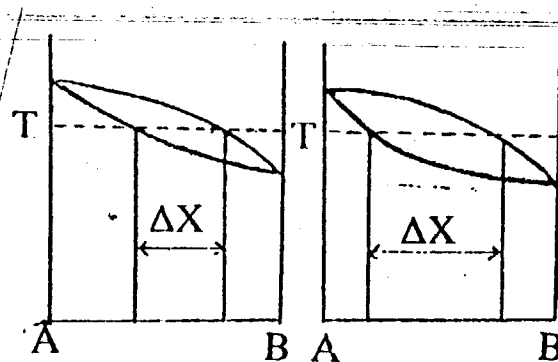
$$a_M \rightarrow 0$$

یعنی ناخالصی M حتی اگر در حد گرم در تن هم باشد باز در فلز مادر (Me) باقی خواهد ماند.

بطور کلی ترمودینامیک روشهای مناسب مختلفی را با توجه به شرایط موجود برای هر سیستم تجویز می‌کند. لازم بذکر است که تعداد روشهای پالایش محدود نیست با این وجود در این بخش سعی شده است، صرفاً بر روی روشهایی بحث شود که عمده‌تاً بر مبنای فرآیندهای انجماد می‌باشند. برای بحث بر روی پالایش فلزات به کمک فرآیندهای انجماد باید از دو کمیت ΔG^{Mix} و ΔG^{Rxn} بهره گرفت تا بررسی تحقق پذیری هر روش تصفیه یا تخلیصی ممکن گردد. ذکر این نکته نیز ضروریست که ترمودینامیک فقط انجام پذیری یا عدم انجام پذیری هر تحول را نشان می‌دهد و تند یا کند بودن تغییر و تحولات به کمک سینتیک قابل پیگیری است.

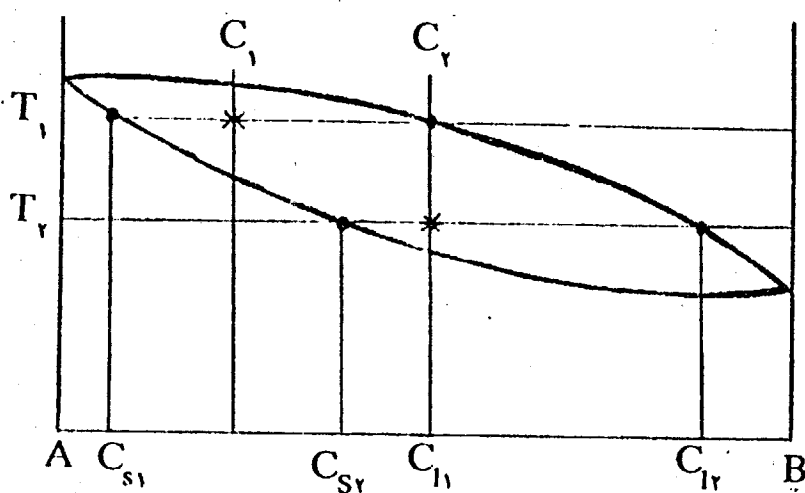
۱-۲- حلالیت - فرآیندهای انجماد - پالایش فلزات

بحث این بخش از مقوله تصفیه را می‌توان فصل مشترکی از مباحث انتقال حرارت، نفوذ، فرآیندهای انجماد و حلالیت دانست. در مبحث پالایش به کمک عامل شیمیایی حلالیت، برای یک فلز پایه یا مادر مهم است که عنصر آلیاژی و ناخالصی آن چه باشد. تاثیری که عنصر ناخالصی بر فلز پایه می‌گذارد و نوع واکنش فازی، یا تحولی که بوجود می‌آورد می‌توانند در امر پالایش آن فلز تعیین کننده باشند. مثلاً دیاگرامهای تعادلی شکل ۳ نشان دهنده دلیل وجود روشهای کاملاً متفاوت برای پالایش فلزات می‌باشند.



شکل ۱- دو سیستم انجماد کامل با اختلاف ترکیب

یا مثلاً برای دو آلیاژ مربوط به دو دیاگرام تعادلی در شکل ۱ در یک درجه حرارت خاص، تفاوت ترکیب و غلظت‌های فازهای جامد و مذاب خیلی زیاد است و بالطبع این موضوع در امر پالایش این دو آلیاژ تفاوت بسیاری را باعث خواهد شد.



شکل ۲- دیاگرام تعادلی انحلال کامل A و B

برای ادامه بحث، بهتر است سئوالی بدین شکل مطرح شود که فلز مادر A و فلز ناخالصی B که با هم دیاگرام تعادلی شکل ۲ را می‌سازند، آیا می‌توانند در مقوله پالایش به کمک فرآیندهای انجماد اعم از تعادلی و غیر تعادلی قرار گیرند؟
طبق دیاگرام شکل ۲ اگر آلیاژ C_1 در دمای T_1 باشد جامدی با ترکیب CS_1 و مذابی با

ترکیب Cl_1 با هم در حال تعادلند. اگر فاز جامد را بتوان از سیستم اخراج کرد در همین دما ترکیب C_2 برای آلیاژ (فاز مذاب) باقی می ماند. حال اگر این آلیاژ جدید به دمای T_2 برده شود باز دو فاز یکی مذاب با ترکیب Cl_2 و یکی جامد با ترکیب Cs_2 با هم به تعادل می رسند که می توان فاز جامد را باز هم اخراج کرد و همین روش را تا تحقق تصفیه نسبی مورد نظر ادامه داد.

اما این زبان دیاگرام است و زبان عمل فاکتورهای موثر دیگری را نیز بیان می کند. اصولاً یکی از دلایلی که باعث ایجاد چنین دیاگرامی می شود نزدیکی خواص فیزیکی (مثلاً دانسیته A و B) و در نتیجه فازهای مذاب و جامد می باشد. اگر این مشکل وجود نداشت شاید بهترین راه پالایش برای آلیاژهایی نظیر طلا - نقره همین روش می بود. پس در چنین سیستمهایی تعلیق ذرات جامد در مذاب باعث ایجاد اشکال اساسی در جداسازی مکانیکی می شود ولی با اینحال از این نوع دیاگرامها در عمل برای تصفیه، در شکل غیرتعادلی آن استفاده می شود.

در تصفیه فلزات به دو صورت از فرآیندهای انجماد استفاده می گردد: انجماد تعادلی و غیرتعادلی.

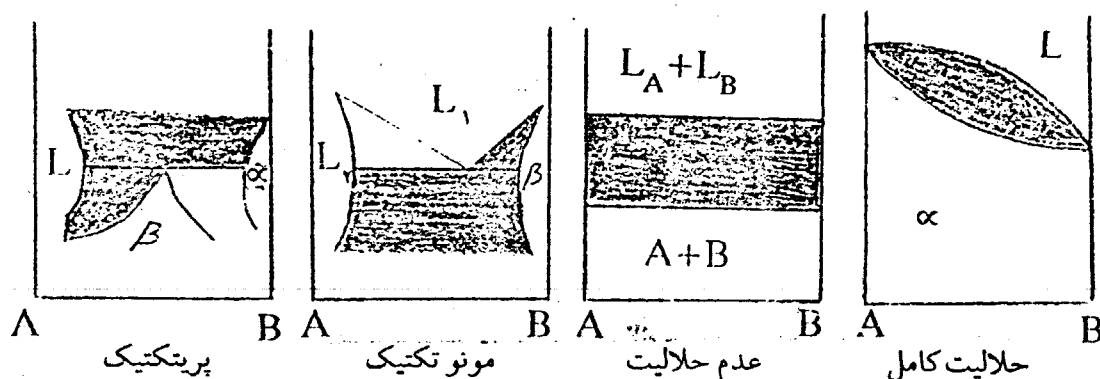
$L + \alpha \rightarrow \alpha$	۱- انجماد معمولی آلیاژ	۱- انجماد ناقص	واکنشهای انجماد
$L + \alpha \rightarrow \beta$	۲- پریتهکتیک		
$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	۳- مونوتکتیک		
$L \rightarrow \alpha$	۱- انجماد معمولی فلز خالص	۲- انجماد کامل	
$L_1 + L_2 \rightarrow \alpha$	۲- اکستکتیک		
$L \rightarrow \alpha + \beta$	۳- یوتکتیک		

عاملی که در تعیین روش تصفیه به کمک انجماد تعادلی موثر می باشد این است که

اختلاف دانسیته بین فازهای جامد و مذاب وجود داشته باشد و عدم تعلیق فاز جامد در فاز مذاب ممکن باشد که این باعث می شود فاز جامد یا ته نشین شود و یا بصورت کف درآید. در روشهای تغییر میزان حلالیت در پالایش فلزات فقط تعدادی از واکنشهای معروف متالورژی فیزیکی بکار می روند. مثلاً در این مورد واکنشهای یوتکتوئید و پریتهکتوئید اهمیت چندانی ندارند چون تصفیه معمولاً در حالت مذاب / جامد صورت می گیرد و این واکنشها چون کاملاً در حالت جامد هستند از کمترین و واکنشهای مونوتکتیک و اکستکتیک از بیشترین اهمیت برخوردارند.

حالتها یا واکنشهای مهم در روش تفاوت و تغییر میزان حلالیت برای تصفیه عملی

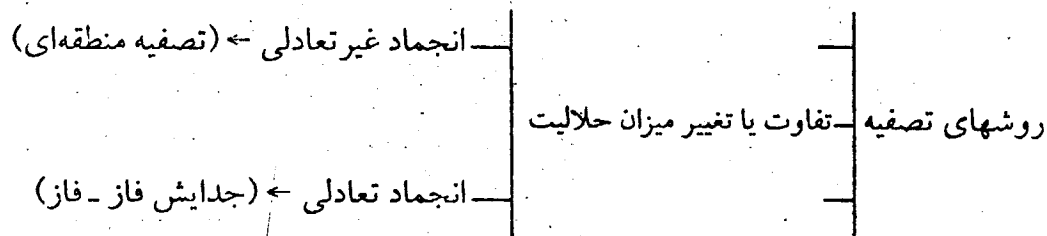
فلزات عبارتند از:



شکل ۳- مناطق دارای بیشترین قابلیت تصفیه انجمادی تئوریک (مناطق سیاه رنگ)

از سه واکنش نخست (پریتهکتیک، مونوتکتیک و عدم حلالیت) در پالایش به شکل تعادلی و از واکنش چهارم (حلالیت کامل) عمدتاً در پالایش به شکل غیرتعادلی استفاده می شود. فرآیندهای تصفیه اغلب بر پایه این اصل قرار دارند که عناصر مختلف با مقادیر متفاوتی در فازهای مختلف قرار می گیرند و این فازها ممکن است بصورت فیزیکی جدا

شوند. فرآیندهای پالایش می‌توانند در تقسیم‌بندیهای مختلفی قرار بگیرند. یکی از تقسیم‌بندیهای متنوع آنها به این صورت می‌باشد:



از آنجائیکه بحث گسترده انجماد غیر تعادلی در این پروژه مورد استفاده نبوده است از توضیح آن اجتناب شده است.

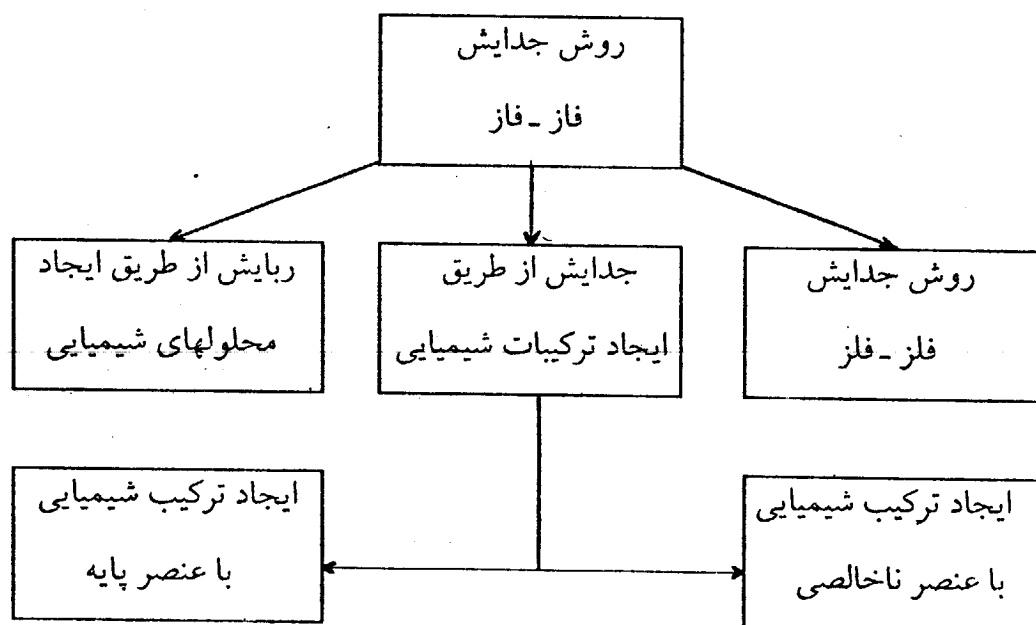
۱-۳- تصفیه بوسیله جدایش فاز - فاز

در بعضی موارد ناخالصی‌ها می‌توانند بصورت یک فاز فلزی مجزا حذف گردند. جدا شدن روی از سرب مذاب یا آهن از قلع مثالهایی در این مورد هستند. این فرآیند ممکن است با سرد کردن مذاب در یک بوته انجام شود که در اینصورت به ترکیب جامد اجازه داده می‌شود باقی بماند. یک فلز ناخالص جامد ممکن است به آرامی در یک کوره انعکاسی تا بالای نقطه ذوب، گرم شود که در اینصورت فاز مذاب تقریباً خالص، جدا می‌شود.

چنین فازهای جامدی که در سطح فلز مذاب شناور می‌شوند معمولاً Dross نامیده می‌شوند. Drossها ممکن است فلز نامحلول باشند اما اغلب اوقات سولفید، آرسنید یا اکسید می‌باشند. جدا کردن Drossها از لایه فلز زیرین به خوبی جداسازی سرباره‌های مذاب از فلزات نیست. Drossها معمولاً شامل مقادیر زیادی فلز محبوس شده می‌باشند. نقره‌زدایی سرب امروزه بیشتر به روش پارکس (Parkes) انجام می‌شود. در این فرآیند مقداری روی، به سرب ناخالص اضافه می‌شود. روی با نقره تعدادی فاز جامد پایدار تشکیل می‌دهد. به این ترتیب چون نقره می‌تواند بصورت منحنی لیکوئیدوس در دیاگرام فازی سرب - نقره کاهش یابد، سیستم نقره - سرب از محلول ایده‌آل انحراف منفی نشان

می‌دهد. در سردکردن یک مذاب نقره - روی - سرب تا درست بالای نقطه ذوب سرب ،
 نتیجتاً فازهای نقره - روی جامد رسوب خواهند کرد و می‌توانند جمع‌آوری شوند که به
 منظور حصول بازیابی بالای نقره ، عملیات مجدد با روی معمول است.
 عملیات بعدی آلیاژ روی - نقره که شامل مقادیر قابل توجهی سرب محبوس شده
 می‌باشد ، بصورت ذیل است:

ابتدا روی ، بوسیله گرم کردن آلیاژ در یک قرع تا بالای دمای جوش روی تقطیر می‌شود.
 آلیاژ نقره - سرب باقیمانده که ممکن است شامل ۵۰ درصد نقره باشد در یک کوره روباز
 کوپلاسیون اکسیده می‌شود تا اینکه تمام سرب اکسید گردد. فلز نجیب باقیمانده ، برای
 تولید نقره خالص و بازیابی محتوای طلایش توسط الکترولیز تصفیه می‌گردد.



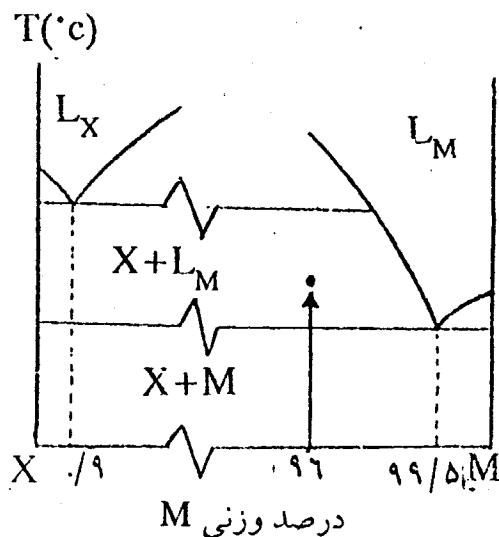
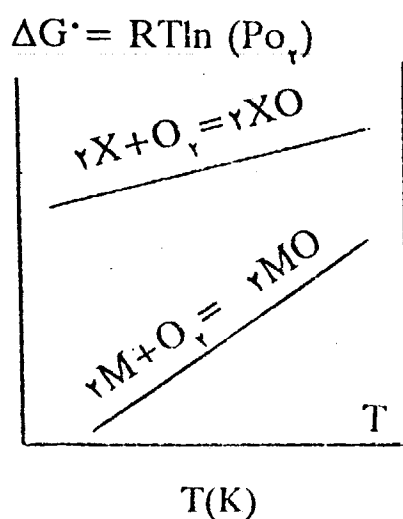
شکل ۴ - نمودار درختی روش کلی جدایش فاز - فاز

بعد از حذف ترکیب نقره - روی ، سرب مذاب کمتر از یک درصد روی دارد.
 روی زدایی سرب می‌تواند از طریق اکسایش یا توسط عملیات با کلر برای تشکیل کلرید

روی انجام شود. روی زدایی، توسط عملیات تقطیر در خلأ نیز انجام می‌شود. به این ترتیب که روی بخار می‌شود و می‌تواند به شکل فلزی، برای مصارف بعدی بازیابی شود. برای بررسی روشهای فوق، سیستم تصفیه‌ای سرب، مناسبترین و جامعترین سیستم می‌باشد و می‌توان براحتی تمامی حالات جدایش فاز - فاز را در آن پیدا کرد.

۱-۳-۱ جدایش فلز - فلز

مقداری از ناخالصیهای همراه، بدلیل پایین بودن حلالیت در فلز پایه مذاب، در درجه حرارت ذوب آن فلز بصورت ترکیبات جامد غیر قابل حل در آمده و در اثر اختلاف وزن مخصوص از مذاب جدا می‌شوند. مثال پالایشی ذیل که در ارتباط با جدایش فلزات از هم می‌باشد اصول این روش و تفاوتی که با روشهای دیگر دارد را بطور تلویحی نمایان می‌سازد.



شکل ۵- صورت طرح واره‌ای رفتارهای فیزیکی و شیمیایی فلزات X و M

فرض می شود که فلز مذاب M حاوی ناخالصی X به میزان چهار درصد باشد (شکل ۵) و در نظر باشد که مذاب M نسبت به X پالایش گردد یعنی ناخالصی X تا حد ممکن از M حذف شود.

ترمودینامیک با کمک ایزوترم و انتروف مقدار ΔG یعنی عامل تعیین کننده برای انجام هر تحول از جمله اکسایش X و M را بدست می دهد.

$$\Delta G_1 = \Delta G^0_1 + RT \ln \frac{a_{Mo}^r}{a_M^r \cdot P_{O_2}} \quad \text{M اکسایش}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G^0_2 + RT \ln \frac{a_{XO}^r}{a_X^r \cdot P_{O_2}} \quad \text{X اکسایش}$$

$$\Delta G_1 = \Delta G^0_1 - 2 RT \ln a_M + RT \ln (a_{Mo}^r / P_{O_2})$$

$$\Delta G_2 = \Delta G^0_2 - 2 RT \ln a_X + RT \ln (a_{XO}^r / P_{O_2})$$

در صورتی که اکسیدها در هم غیر قابل حل باشند عبارتهای سوم با هم برابر می شوند.

چون

$$a_M > a_X \rightarrow -2 RT \ln a_M < -2 RT \ln a_X$$

$$\Delta G^0_1 < \Delta G^0_2$$

و

$$\Delta G_1 < \Delta G_2$$

بنابراین

پس در صورت اعمال روش تصفیه آتشین تقریباً تمامی ۹۶ درصد فلز M اکسید شده و چهار درصد فلز X بصورت آزاد باقی می ماند. بنابراین روش پالایش آتشی در این مورد نه تنها مفید نیست بلکه کاملاً مضر است. این در صورتی است که فلزات M و X از نظر اهمیت و ارزش در یک رده باشند اما وقتی X فلزی قیمتی مثل طلا و نقره باشد و M فلزی کم ارزشتر نسبت به آن یعنی سرب باشد این روش مورد استفاده قرار می گیرد. در این صورت آلیاژ فلزی فوق (X - M) را به کوره کوپلاسیون برده و توسط همین

روش به دو فاز فلزات قیمتی و لیتارژ تبدیل می‌شود، لیتارژ را به ابتدای فرآیند تولید سرب یعنی به کوره ذوب فرستاده و فلزات قیمتی را با روشهای شیمیایی و یا الکتروشیمیایی از هم جدا می‌سازند. در صورت برابری ارزش X و M باید با استفاده از روش انجماد (نمودار سمت راست شکل ۵) عملیات تصفیه را انجام داد. در این شکل، دو واکنش عمده وجود دارد. در دمایی پایین واکنش یوتکتیک و در دمایی بالا واکنش مونوتکتیک تحقق می‌یابد که دومی اساس تصفیه فلز M را پایه‌گذاری می‌کند. بهترین شیوه برای تخلیص در اینحالت اینست که فلز مورد نظر درست بالای درجه حرارت یوتکتیک برای مدت زمان کافی نگه داشته شود تا بطور کامل به حالت تعادل برسد.

$$RR_{(M)} = DP_{2(M)} - DP_{1(M)} = 99/5 - 96 = 3/5 \text{ درصد}$$

RR ، نرخ تصفیه (Rate of Refining) و DP ، میزان خلوص (Degree of Purity) می‌باشد. پس فلز M با نرخ تصفیه $3/5$ درصد به درجه خلوص $99/5$ درصد می‌رسد.

لازم بذکر است که اگر خط $X + L_M / L_M$ در حد فاصل دماهای یوتکتیک و مونوتکتیک بصورت یک خط راست و قائم باشد برای تسریع عملیات بهتر است به درجه حرارتهای بالاتر مراجعه شود چون عمل دیفوزیون بهتر صورت می‌گیرد و در عین حال می‌توان به همان میزان خلوص و نرخ تصفیه دست یافت. در این دسته روش معمولاً منطقه دوفازی مذاب - جامد مطلوب است. در دماهای بالاتر ممکن است یک یا دو فاز مذاب و در دماهای پایین‌تر یک یا دو فاز جامد موجود باشند، در این حالات مشکلات جداسازی مکانیکی دو فاز حادتر است. در این نوع جدایش بهترین ابزار، مطالعه دیاگرامهای تعادلی می‌باشد. نوع واکنش (یوتکتیک - مونوتکتیک و ...)، میزان حلالیت و ... بر اساس درجه حرارت و ترکیب شیمیایی عوامل مؤثر بر تصفیه فلزات به این روش می‌باشند. البته اینها شرایط لازم هستند و یکسری شرایط کافی نیز وجود دارند، مثلاً اختلاف دانسیته بین دو فاز می‌تواند یک شرط کافی برای تصفیه و جدایش به این روش

باشد. بطور مثال از دیاگرام تعادلی طلا - نقره، که انحلال کامل این دو فلز را نشان می‌دهد می‌توان فهمید که برای جداسازی این دو فلز از یکدیگر بایستی صرفاً از روشهای هیدرومتالورژیکی کمک گرفت.

یک مثال عملی از پالایش به شیوه جدایش فلز - فلز، پالایش مس از سرب خام می‌باشد.

۱-۳-۲ جدایش از طریق ایجاد ترکیبات شیمیایی

این روش دو حالت دارد یکی ایجاد ترکیبات شیمیایی با فلز مادر و دیگری فلز ناخالصی، که مورد دوم از اهمیت و کاربرد بیشتری برخوردار است. در حالت نخست بعضی از ناخالصیها را می‌توان با تشکیل ترکیبات خاص با خود فلز مادر از مذاب خام جدا نمود اکثر این ناخالصیها در مقایسه با فلز مادر تمایل کمتری به واکنش با عنصر یا ماده اضافه شده نظیر اکسیژن، گوگرد و غیره دارند و به همین دلیل می‌توان فلز مادر، در این نوع ترکیبات را مثلاً با اکسیژن، اکسید کرده و فلزات دیگری را بازیابی نمود که محصول حاصل از تولیدات جنبی قسمت تصفیه خواهند بود.

حالت دوم به این صورت است که میل ترکیبی بعضی از ناخالصیها نسبت به اکسیژن یا گوگرد و یا غیره بیشتر از فلز مادر است و لذا با وارد کردن عناصر مزبور به فرآیند، این نوع ناخالصیها به ترکیباتی مبدل می‌شوند که در درجه حرارتهای خاصی بصورت ترکیبات جامد غیر قابل حل در سطح مذاب ظاهر می‌گردند بدین ترتیب این نوع عناصر ناخالصی را به راحتی از فلز مادر جدا می‌کنند. تصفیه آتشین فولاد بارزترین مثال برای مورد دوم می‌باشد.

ایجاد ترکیبات شیمیایی با عنصر پایه مانند جدایش فلزات قیمتی از طریق اکسایش سرب خام و ایجاد ترکیبات شیمیایی با عنصر ناخالصی مانند جدایش مس توسط Cu_2S از سرب خام.

۱-۳-۳- ربايش از طريق ايجاد محلولهای شیمیایی

در این روش با اضافه نمودن بعضی از فلزات به مذاب، فلز مادر خام با ناخالصیهای همراه مذاب وارد واکنش شده و تولید آلیاژهای چندتایی می نماید. بدین ترتیب بسیاری از ناخالصیها را در خود حل و یا آلیاژی متفاوت تولید کرده و جدا می شود. این آلیاژهای جدید ساخته شده بصورت فاز جامد جدا می شوند ولی باز می توان دو مذاب با ترکیبات متفاوت نسبت به هم را از هم جدا کرد. چون در واقع دو مذاب، دو محلول شیمیایی متفاوت به حساب می آیند. منتها این در حالتی است که نتوان منطقه دوفازی (مذاب + جامد) یا شرایط تصفیه ای مناسبتری در تعادل بین دو مذاب فوق الذکر را بوجود آورد. بعضی از ناخالصیها تمایل فلز مادر را به حلالیت، نسبت به عنصر یا فلزی دیگر افزایش می دهند و این نیز به نوبه خود می تواند اساس یک روش تصفیه ای باشد.

جدایش فلزات قیمتی از سرب با شیوه ربايش توسط روی (روش زینکار) مثالی عملی از این نوع پالایش است.

۲- مبانی سینتیکی

وظیفه فرآیندهای ذوب، انحلال و پالایش در روشهای متالورژیکی این است که از یک فلز خام آلیاژهایی با ترکیب ویژه و یا فلز خالص تولید کنند. برای نیل به این هدف در طراحی واحدها بطور کلی فاز دیگری برای شستشوی ناخالصیهای فلز یا ماده خام بکار برده می شود. فاز پالایش کننده یا فاز شوینده (Wash Phase) می تواند بصورت گازی، مایع و جامد بکار رود. مثلاً روی بعنوان فاز شوینده، فلزات قیمتی فلز خام سرب را بصورت آلیاژهایی با ترکیب ویژه جدا می کند و یا سرب بعنوان فاز شوینده، فلزات قیمتی لجن را جدا می نماید.

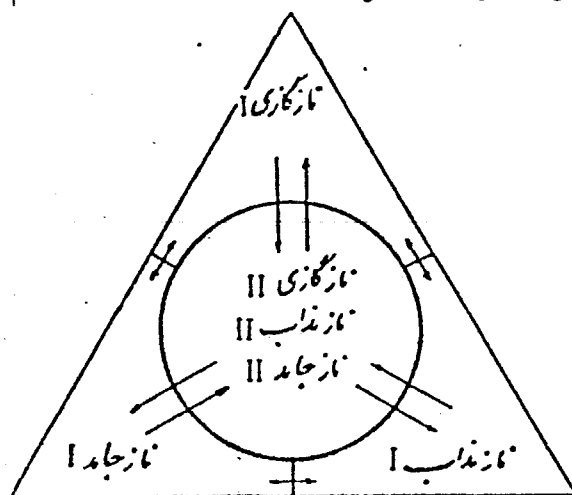
برای کاهش ناخالصیهای فلز خام و گرایش به یک کمیت دلخواه، عوامل زیادی از جمله دمای عملکرد پالایش، ترکیب فاز شوینده، کمیتهای وزنی سازندهای واکنش، نوع روش.

مکانیزم عملکرد پالایش و غیره را می‌توان تغییر داد.

وظیفه مهندسین متالورژی این است که عوامل عملکرد پالایش و نوع کار را آنچنان انتخاب کنند تا به اپتیم مبادلات، گرایش پیدا کرده و شرایط کیفی و اقتصادی برتری امکان‌پذیر گردد.

۲-۱- مبادلات در فرآیندهای پالایش

در عملکرد پالایش، سازنده‌های فلز خام (فاز I) با فاز شوینده (فاز II) مبادله می‌گردند که این مبادله ممکن است بصورت توزیع فیزیکی یا واکنش شیمیایی باشد. در هر صورت سازنده‌ای از ماده یا فلز خام جدا و در فاز شوینده جمع می‌گردد، مانند حذف طلا و نقره لجن بوسیله فاز سربی. هرگاه برای حذف ناخالصی فلز خامیکه می‌تواند بصورت فازهای مختلف وجود داشته باشد، فازهای مختلف و متعدد بکار رود، از تلفیق آنها امکانات گوناگونی حاصل می‌گردد که کلیه آنها در جدول ۱۵ گردآوری گشته و در آن علائم اختصاری زیر بکار رفته است.



شکل ۶- طرح واکنشهای ممکن بین فازهای مختلف

فاز شوینده در حالت گازی: G

فاز شوینده در حالت مذاب: L

فاز شوینده در حالت جامد: S

فاز شوینده در حالت پلازما: P

در جدول ۱۵ ماتریس (matrix) مکانیسم‌های مختلف پالایش: قابلیت انحلال و حالت فاز شوینده (فاز پالایش کننده) در فاز ورودی در بالای خط /، قابلیت انحلال و حالت فاز شوینده پس از عملکرد با ناخالصیها در فاز خروجی (فاز حاوی ناخالصیها) در

زیر خط / و ناحیه عدم امکان حذف سازنده‌های فلز خام بوسیله فاز شوینده با علامت /// نشان داده شده است. در این بررسی از حالت اجسام بصورت پلاσμα چشمپوشی شده است.

به کمک جدول ۱۵ و از روی ماتریس می‌توان واکنشهای مختلف جزء را در فرآیندهای پالایش تنظیم کرده و شناخت. مثال ساده، حذف هیدروژن و یا نیتروژن از فولاد خام بوسیله گاز آرگون می‌باشد. آرگون در آهن مذاب حل نمی‌گردد، ولی هیدروژن یا نیتروژن بین فاز گازی و مذاب تقسیم می‌گردد. در این مثال (Combination) سیستم را با علامت اختصاری (G / خیر) نشان می‌دهند. یعنی قابلیت انحلال و حالت فاز شوینده (آرگون) که در فاز ورودی (فولاد مذاب) حل نمی‌گردد در بالای خط کسری بعلامت اختصاری نشان داده شده و قابلیت انحلال و حالت فاز شوینده (آرگون) را پس از حل ناخالصیها (نیتروژن) در خود و تشکیل فاز خروجی که بصورت گازی می‌باشد در زیر خط کسری بعلامت اختصاری G نشان داده شده است.

مشابه با حالت قبل، پالایش طلا و نقره از سرب مذاب بوسیله روی با علامت اختصاری (S / خیر) نشان داده می‌شود. یعنی روی در سرب مذاب حل نمی‌گردد در صورتیکه ناخالصیها در آن (مقصود طلا و نقره در روی است) بصورت فاز جامد حل می‌گردند.

در مورد حذف کربن از آهن خام، صورت (L/G) صادق است. یعنی کربن در آهن مذاب بصورت مذاب حل گشته و در فاز خروجی حالت گازی دارد. ولی برای سایر عناصریکه گرایش به حل در سرباره دارند مثل سیلیسیم، منگنز و فسفر صورت (L/L) صادق است. یعنی ناخالصیها در فولاد مذاب بصورت مذاب و در فاز خروجی سرباره نیز به همین حالت موجود می‌باشند. از جدول ۱۵ چنین برداشت می‌گردد که بجز ردیف اول که ناخالصیها در فاز خروجی حل نمی‌گردند و نتیجتاً عملکرد پالایش امکان‌پذیر نیست، مکانیسم‌های دیگر پالایش ممکن هستند. بهترین ستون از نظر امر پالایش ستون شماره دو یعنی ستون خیر می‌باشد.

برای آگاهی از حالت یک سیستم در هر لحظه دلخواه اطلاعاتی درباره سیستم کلیه واکنشهای ممکن ضروری است. حالت نهایی هر فرآیند دلخواه یعنی حالت تعادل واکنشهای انجام شده را می توان بوسیله داده های ترمودینامیکی سازنده ها شناخت. همانطور که اشاره گردید در عملکرد پالایش ممکن است مبادله سازنده ها یک تقسیم فیزیکی و یا واکنش شیمیایی باشد. نخست ناخالصیهای سازنده X در فلز خام و مبادله آن با فاز شوینده که فقط یک تقسیم فیزیکی باشد (انحلال متالورژیکی) مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد.

جدول ۱۵ - ماتریس مکانیسم های مختلف پالایش

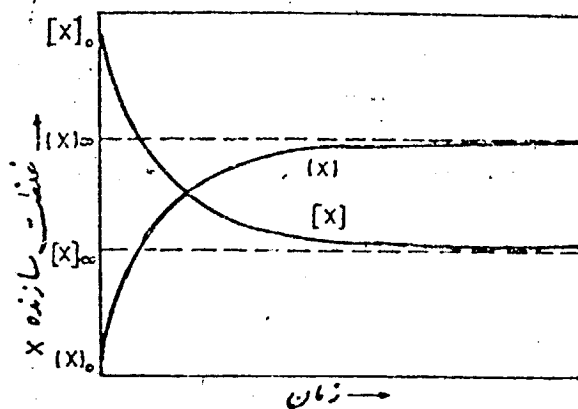
دورن فاز خوردی	خبر	S	L	G	SL	LG	SG	SLG
خبر	خبر / خبر	S / S	L / L	G / G	SL / SL	LG / LG	SG / SG	SLG / SLG
S	خبر / S	S / S	L / S	G / S	SL / S	LG / S	SG / S	SLG / S
L	خبر / L	S / L	L / L	G / L	SL / L	LG / L	SG / L	SLG / L
G	خبر / G	S / G	L / G	G / G	SL / G	LG / G	SG / G	SLG / G
SL	خبر / SL	S / SL	L / SL	G / SL	SL / SL	LG / SL	SG / SL	SLG / SL
LG	خبر / LG	S / LG	L / LG	G / LG	SL / LG	LG / LG	SG / LG	SLG / LG
SG	خبر / SG	S / SG	L / SG	G / SG	SL / SG	LG / SG	SG / SG	SLG / SG
SLG	خبر / SLG	S / SLG	L / SLG	G / SLG	SL / SLG	LG / SLG	SG / SLG	SLG / SLG

۱-۱-۲- تقسیم فیزیکی ناخالصیها بین فلز خام و فاز شوینده (بحث دیفوزیون و انحلال)

در شکل ۷ طرح تغییرات غلظت سازنده X بین فلز خام و فاز شوینده (سربراره)

براساس معادله ۱ نشان داده شده است.

$$[X] = (X) \quad (۱)$$



شکل ۷- تغییرات غلظت سازنده X در سربراره و فلز خام طبق واکنش $[X] = (X)$

بعلت اختلاف پتانسیل شیمیایی سازنده X در فلز خام و فاز شوینده، کمیت X بر حسب زمان در فلز خام کاهش یافته بعد از گذشت زمان بی نهایت بمقدار تعادلی $[X]_{\infty}$ می رسد. بهمین ترتیب کمیت X بر حسب زمان در فاز شوینده یعنی (X) افزایش یافته بعد از انجام تعادل بین فلز خام و فاز شوینده مقدار آن به $(X)_{\infty}$ می رسد (شکل ۸).

$$I \cdot R = V \quad (۲)$$

می توان سرعت و یا شدت مبادله سازنده ها را از معادله کلی ۳ تعیین نمود:

$$i \cdot (1/k') = \Delta C \quad (۳)$$

ΔC نیروی محرکه واکنش و یا اختلاف غلظت و k' ضریب مبادله و یا ثابت سرعت

واکنش و i سرعت مبادله سازنده می باشد.

سرعت مبادله سازنده X با استفاده از فرمول ۳ برابر است با:

$$i_x = k' \cdot \Delta C \quad (۴)$$

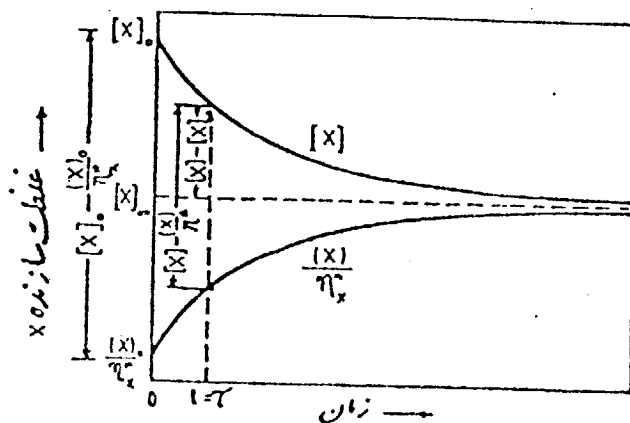
با استفاده از رابطه ۴ و با در نظر گرفتن شرایط تعادل و قانون اثر جرهما، معادله دیفرانسیل ۵ برای کاهش سازنده X از فلز خام و انتقال آن به فاز شوینده حاصل می‌گردد.

$$-d[X]/dt = K.(F/V_m) \cdot \{ [X] - (X)/n_x^* \} \quad (5)$$

در رابطه ۵ کمیت F/V_m نسبت سطح واکنش به حجم فلز خام، k ضریب مبادله سازنده‌ها یا ثابت سرعت انحلال بوده که تابعی از شرایط هیدرودینامیکی در سطح مرزی واکنش، ضریب نفوذ X و ویسکوزیته دوفاز می‌باشد. کمیت $[X] - (X)/n_x^*$ نیروی محرکه واکنش بوده که بکمک ضوابط ترمودینامیکی تعیین می‌گردد. تقسیم فیزیکی‌شیمیایی بین فاز شوینده و فلز خام طبق تعریف برابر است با:

$$n_x^* = (X)_\infty / [X]_\infty \quad (6)$$

توضیح اینکه علائم بکاررفته در این بخش در جدول ۱۶ نشان داده شده‌اند. یادآوری می‌شود که در این قسمت برای سهولت، بجای فعالیت، غلظت آورده شده است. برای توضیح فرمول ۵ تغییرات نیروی محرکه واکنش برحسب زمان در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸- تغییرات نیروی محرکه واکنش $[X] - (X)/n_x^*$ بر حسب زمان

منحنی بالایی تغییرات کاهش سازنده X در فلز خام و منحنی زیری تغییرات کمیت $(X)/n_x^*$ بر حسب زمان را نشان می‌دهد. بنابراین فاصله عمودی بین دو منحنی در زمان $t = \tau$ برابر نیروی محرکه واکنش یعنی $[X] - (X)/n_x^*$ می‌باشد.

مجاانب هر دو منحنی در شکل ۸ در زمان واکنش $t = \infty$ یکسان و برابر $[X] = [X]_\infty$ است.

نیروی محرکه واکنش ۱ بوسیله فاصله عمودی خط مجانب تا منحنی $[X]$ یعنی مقدار $[X] - (X)_\infty$ می‌باشد، با در نظر گرفتن ضریب تناسب (ϕ) ، رابطه ۵ را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$-d[X]/dt = \phi (F.k/V_m) \cdot \{ [X] - [X]_\infty \} \quad (۷)$$

برای تعیین ضریب تناسب در فرمول ۷ باید از شرایط جنبی استفاده نمود که در هر دو حالت یکسانند. مثلاً در زمان $t = 0$ سرعت مبادله سازنده X که از معادله‌های ۵ و ۷ محاسبه می‌گردد، باید یکسان باشد. بکمک این شرط، ضریب تناسب تعیین می‌گردد.

$$-d[X]/dt = (F.k/V_m) \cdot \{ [X]_0 - (X)_0 / n_x^* \} \quad \text{در } t = 0$$

$$-d[X]/dt = \phi (F.k/V_m) \cdot \{ [X]_0 - [X]_\infty \} \quad \text{و}$$

$$\phi = \{ [X]_0 - (X)_0 / n_x^* \} / \{ [X]_0 - [X]_\infty \} \quad (۸)$$

با انتگرال گرفتن از رابطه ۷ می‌توان کمیت عنصر X در فلز خام را تعیین کرد:

$$- \phi \cdot (F.k/V_m) dt = d[X] / \{ [X] - [X]_\infty \}$$

برای گرفتن انتگرال از این رابطه تغییر مجهول زیر لازم است:

$$\{ [X] - [X]_\infty \} = U \quad d[X] = dU$$

$$- \phi \cdot (F.k / V_m) dt = dU / U$$

$$- \phi \cdot (F.k / V_m) t = \ln CU$$

$$(- \phi F.k.t / V_m) = \ln C \{ [X] - [X]_\infty \}$$

$$C = 1 / \{ [X]_0 - [X]_\infty \}$$

اعمال شرایط مرزی: $t=0$

بنابراین:

$$\ln \{ [X] - [X]_{\infty} \} / \{ [X]_0 - [X]_{\infty} \} = (- \phi F . kt / V_m)$$

$$\{ [X] - [X]_{\infty} \} / \{ [X]_0 - [X]_{\infty} \} = \text{EXP} (- \phi F . kt / V_m)$$

$$[X] = [X]_{\infty} + \{ [X]_0 - [X]_{\infty} \} . \text{EXP} (- \phi F . kt / V_m) \quad (9)$$

از طریق موازنه سازنده‌ها در حالت تعادل، ضریب تقسیم فیزیکی شیمیایی و کمیت دو فاز، می‌توان کمیت تعادلی $[X]_{\infty}$ را حذف کرد که در آن صورت معادله ۱۰ حاصل می‌گردد.

$$[X] = \{ [X]_0 / (1 + n_x^* Y_0) \} + \{ [X]_0 - ([X]_0 / (1 + n_x^* Y_0)) \} \text{EXP} (- \phi . F . k.t / V_m) \quad (10)$$

در معادله ۱۰ مقدار کمیت نسبی فاز شوینده بصورت زیر است:

$$Y_0 (\text{کمیت نسبی فاز شوینده}) = \frac{M_0 (t=0 \text{ زمان در شوینده})}{N_0 (t=0 \text{ زمان در ماده خام})} \quad (11)$$

و در صورتی صادق است که:

$$(X)_0 = dM / d [X] = dN / d [X] = 0$$

از معادله ۱۰ می‌توان کاهش میزان ناخالصی یک عنصر را در فلز خام به کمک مقدار اولیه آن $[X]_0$ ، کمیت دو فاز $(M_0 \text{ و } N_0)$ ، ضریب تقسیم فیزیکی شیمیایی (n_x^*) در دمای آزمایش، ضریب مبادله و یا ثابت سرعت در دمای آزمایش (k) و آگاه بودن از ابعاد راکتور تعیین کرد.

۲-۱-۲- واکنش شیمیایی مبادله سازنده‌ها بین فلز خام و فاز شوینده

فرآیند پالایشی که بر اساس مبادله شیمیایی سازنده‌ها بین فاز شوینده (مثلاً سرب) و

۱- کمیت‌های M_0 و N_0 در بخش ۲-۵ در فصل ششم توضیح داده می‌شوند.

فاز خام (فلز یا ماده خام) انجام می گیرد، مثلاً واکنش :



با عدد تعادل :

$$K_x = (X^{2+}) \cdot [Z] / [X] \cdot (Z^{2+})$$

در نظر گرفته می شود. نظر به اینکه در این شرایط تسهیم فیزیکی شیمیایی میسر نیست باید عدد تعادل (K_x) در مدنظر قرار گیرد.

لذا نمی توان کاهش سازنده X را طبق معادله ۴ محاسبه نمود. ولی هرگاه واکنش شیمیایی سریع انجام گیرد، عملکردی که در دمای پالایش قابل قبول است، می توان کاهش سازنده X را از معادله ۱۳ بدست آورد:

$$-d [X] / dt = (F.k/V_m) \{ [X] - ((X^{2+}) \cdot [Z] / (Z^{2+}) \cdot (K_x)) \} \quad (13)$$

در این مبادله عامل محرکه واکنش $[X] - \{ (X^{2+}) \cdot [Z] / (Z^{2+}) \cdot (K_x) \}$ می باشد. معادله دیفرانسیل ۱۳ بر این اساس نوشته شده که تغییرات X در فلز خام با تغییرات سایر سازنده های واکنش مربوط بوده و سکون واکنش برای تمام سازنده های واکنش همزمان انجام می گیرد. عدد تعادل واکنش پس از زمان $t = \infty$ طبق تعریف با ثابت تعادل K برابر می باشد:

$$K = K_x = (X^{2+})_{\infty} \cdot [Z]_{\infty} / [X]_{\infty} \cdot (Z^{2+})_{\infty} \quad (14)$$

۲-۲- تاثیر پارامترها بر عملکرد پالایش

درجه پالایش تابع عوامل متعددی می باشد که در ذیل به اختصار تشریح می شوند:

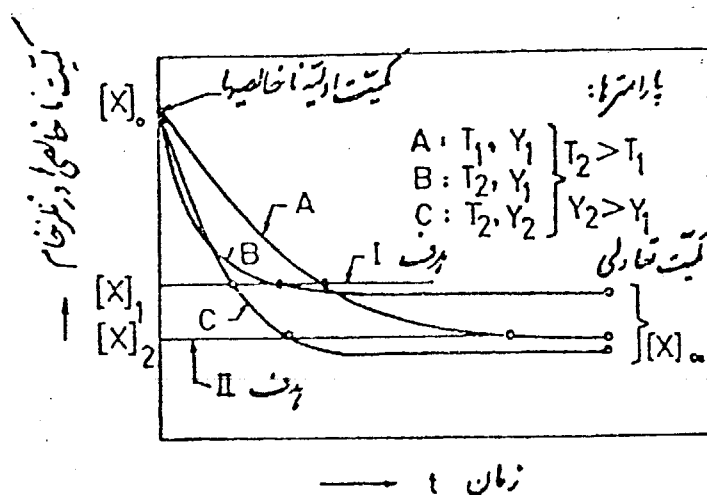
۲-۲-۱- اثر مبادله سازنده ها بر یکدیگر

تغییرات سازنده های واکنش ۱۲ در شرایطی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که واکنشهایی به موازات واکنش ۱۲ انجام نگردیده و یا تغییرات سازنده های واکنشهای دیگر

اثری بر روی سازنده‌های آن واکنش نداشته باشند. اما هرگاه واکنشهایی به موازات واکنش ۱۲ انجام گرفته که بر سازنده‌های واکنش ۱۲ اثر گذارند، دراین صورت ممکن است سرعت واکنشها کند یا تسریع گردد و حتی ممکن است به علت تاثیر متقابل سازنده‌ها بر یکدیگر سازنده X مجدداً از فاز شوینده به فلز خام رجعت کند.

۲-۲-۲- تاثیر دما و کمیت نسبی فاز شوینده بر عملکرد پالایش

تغییر پارامترهای دیگر از جمله دما و کمیت‌های وزنی نیز بر روی عملکرد پالایش اثر می‌گذارد. در شکل ۹ صورت طرح واره مراحل مختلف حذف یک ناخالصی برای یک واکنش گرمازا بر حسب زمان رسم گردیده است:



شکل ۹- اثر دما و کمیت نسبی فاز شوینده بر روی کاهش ناخالصی X از ماده خام

منحنی A در شکل ۹، کاهش ناخالصی X در دمای T_1 و مقدار نسبی فاز شوینده Y_1 را نشان می‌دهد. هرگاه کمیت فاز شوینده ثابت بوده ولی دمای عملکرد پالایش افزایش یابد، سرعت حذف ناخالصیها افزایش یافته ولی مقدار نهایی ناخالصی X در فلز خام نیز بیشتر از حالت قبل خواهد بود، چه، قابلیت انحلال نیز با افزایش دما در این شرایط در فلز خام بیشتر می‌گردد (منحنی B شکل ۹). اما هرگاه افزایش دما و کمیت نسبی فاز شوینده

همزمان انجام گردد، در آن صورت کاهش کمیت ناخالصی X بر حسب زمان طبق منحنی C شکل ۹ صورت خواهد پذیرفت.

۲-۳-۲- تاثیر انواع روش سازنده‌ها بر عملکرد پالایش

انتخاب نوع تکنولوژی پالایش در شرایط یکسان می‌تواند تاثیر بسزایی بر میزان حذف یک ناخالصی داشته باشد، بنابراین ضروری است انواع مختلف روشهای پالایش تشریح و سپس برتری آنها نسبت به یکدیگر سنجیده شود.

در شکل ۱۰ طرح انواع مختلف روشهای پالایش بصورت طرح واره نشان داده شده است. روش A ساده‌ترین نوع می‌باشد که فاز شوینده با فلز خام بطور مداوم همبر (در تماس) بوده بدون اینکه در هنگام عملکرد پالایش، فاز شوینده و فلز خام جریان داشته باشند. این روش ممکن است بدان صورت انجام گردد که کمیت نسبی فاز شوینده بدلتخواه تقسیم گشته و عملکرد پالایش در صورت تعویض فاز شوینده بعد از گرایش واکنش به تعادل انجام گردد. همانطور که بعداً مشاهده خواهد شد بدینوسیله ضریب حذف یا درجه تاثیر فیزیکیوشیمیایی ناخالصیها (W^*_x) افزایش خواهد یافت (به جدول ۱۶ مراجعه شود)، بشرط اینکه هر قسمت فاز شوینده بعد از انجام تعادل از سیستم خارج گردد.

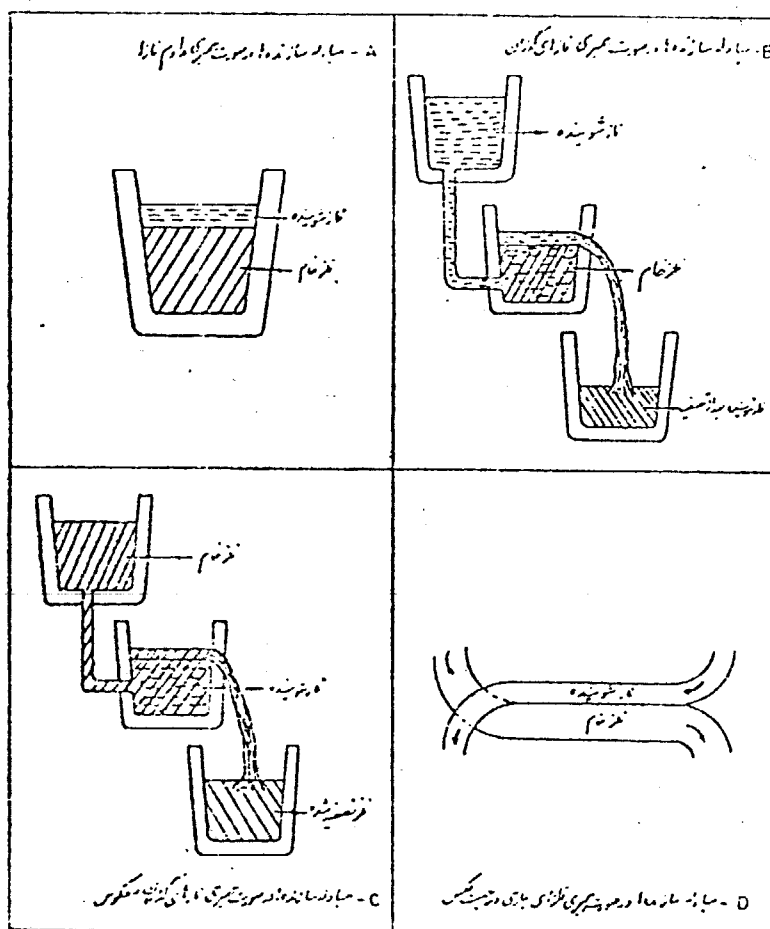
هرگاه پالایش در صورت تعویض مکرر فاز شوینده انجام گشته و تعداد دفعات بی‌نهایت باشد، مانند حالتی است که فاز شوینده از فلز خام عبور کند. در این صورت از همبری فازهای گذران (روش B) و در حالت عکس (هرگاه فلز خام از فاز شوینده عبور کنند) همبری فازهای گذران معکوس نامیده می‌شود.

ممکن است غلظت اجزای فلز خام بعد از عملکرد پالایش یکنواخت گردد (روش BU) در غیر اینصورت از همبری فازهای گذران معکوس بدون یکنواخت کردن غلظتها (روش BU) صحبت می‌شود.

اگر عملکرد پالایش در صورتی انجام گردد که فازها در روی یکدیگر و در جهت عکس

جاری باشند، در این صورت آن عملکرد همبری فازهای جاری در جهت معکوس (روش C)، نامیده می شود.

هرگاه ضریب حذف در روشهای مختلف محاسبه و با یکدیگر مقایسه گردد، برتری روشها نسبت به یکدیگر محسوس می گردد.



شکل ۱۰ - صورت طرح واره انواع روشهای پالایش

جدول ۱۶ - برخی از تعاریف و علائم بکار رفته در این پایان نامه (۱)

$[X]$: غلظت اولیه سازنده X در فاز خام در زمان $t=0$ بر حسب درصد وزنی

$[X] = [X]_t$: غلظت سازنده X در فاز خام در زمان t بر حسب درصد وزنی

$[X] = [X]_{\infty}$: غلظت سازنده X در فاز خام در حالت تعادل بر حسب درصد وزنی

(X) : غلظت اولیه سازنده X در فاز شوینده و یا پالایش کننده (مثلاً سرب مذاب)

بر حسب درصد وزنی

$(X) = (X)_t$: غلظت سازنده X در فاز شوینده در زمان t بر حسب درصد وزنی

$(X) = (X)_{\infty}$: غلظت سازنده X در فاز شوینده در حالت تعادل بر حسب

درصد وزنی

$W_x = [X] / [X]$: ضریب حذف و یا درجه تاثیر تکنیکی

$W_x^* = [X]_{\infty} / [X]$: ماکزیمم ضریب حذف و یا درجه تاثیر تکنیکی پس از

برقراری تعادل

$(R) = 100 \{ N \cdot [X]_{\infty} - N [X] \} / N \cdot [X]$: درصد حذف

$Y = M / N$: نسبت وزن فاز شوینده به وزن فلز یا ماده خام یا کمیت نسبی فاز

شوینده

$n_x^* = (X)_{\infty} / [X]_{\infty}$: ضریب تسهیم فیزیکی شیمیایی بعد از گرایش واکنش به

تعادل

$= 100 \{ M(X) - M \cdot (X) \} / N \cdot [X]$: درصد بازیابی (بازده)

$= 100 \{ P(X)' + M(X) + N[X] \} / \{ M \cdot (X) + N \cdot [X] \}$: بالانس

۱- برخی از کمیت‌های این جدول در بخش ۲-۵ در فصل ششم توضیح داده می‌شوند.

در زیر محاسبه ضریب حذف روشهای مختلف آورده شده است. منوط به اینکه هر جزء فاز شوینده با فلز خام و یا بالعکس در تماس بوده و زمان تماس، برای برقراری تعادل ترمودینامیکی کافی بوده و ضمناً شرط زیر برقرار باشد:

$$(X)_\infty = dM / d [X] = dN / d [X] = 0$$

کمیت ضریب حذف در روش A بعد از انجام تعادل برابر است با:

$$W_x^* = [X]_\infty / [X]_\infty = \{ [X]_\infty + (X)_\infty M/N \} / [X]_\infty$$

$$= 1 + \{ (X)_\infty M / [X]_\infty N \}$$

$$W_x^* = 1 + n_x^* Y \quad (15)$$

اگر کمیت فاز شوینده به n تقسیم گشته و هر بار عملکرد پالایش به Y/n فاز شوینده انجام گردد، مضافاً به اینکه:

$$Y_1 = Y_2 = Y_3 = Y_4 = \dots = Y/n \quad (16)$$

در این صورت ضریب حذف با استفاده از رابطه ۱۶ برابر خواهد بود با:

$$W_x^* = [X]_\infty / [X]_\infty = ([X]_\infty / [X]_1) \dots ([X]_{n-1} / [X]_\infty) \quad (17)$$

$$W_x^* = (1 + n_x^* Y_1) \dots (1 + n_x^* Y_n) \quad \text{و یا:}$$

$$W_{x,n}^* = \{1 + (n_x^* Y/n)\}^n \quad \text{از رابطه ۱۶ نتیجه می شود که:}$$

در رابطه ۱۷ اگر n بسمت بی نهایت میل کند چون کمیت $\exp(x) = (1 + x/n)^n$ است، بنابراین ضریب حذف مبادله سازنده‌ها در صورت همبندی فازهای گذران (روش B) برابر خواهد شد با:

$$W_x^* = [X]_\infty / [X]_\infty = \exp(n_x^* Y) \quad (18)$$

به همین منوال می توان ضریب حذف مبادله سازنده‌ها را در روشهای BU، \overline{BU} و C

محاسبه نمود که در شکل ۱۱ و جدول ۱۷ نشان داده شده‌اند.

برای مقایسه روشهای مختلف پالایش نسبت به یکدیگر فرض شود که ضریب

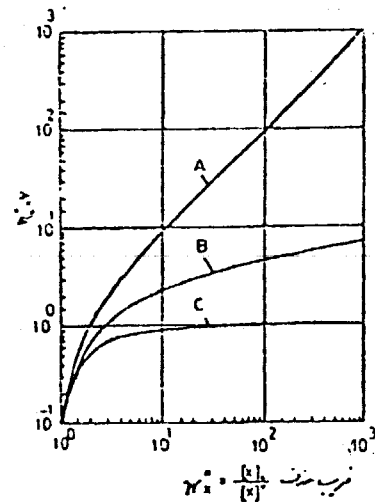
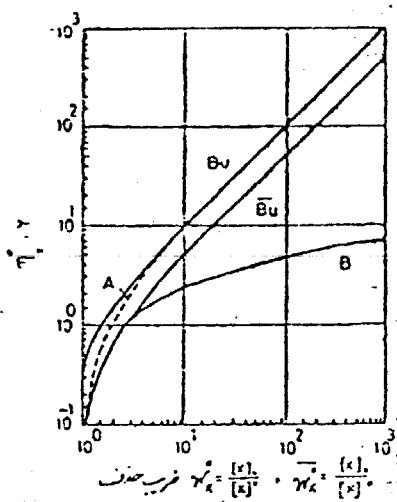
فیزیکوشیمی مبادله سازنده X بین فلز و فاز شوینده برابر $n_x^* = 10$ باشد. برای کاهش

کمیت ناخالصی X از دو به ۰/۴ درصد یعنی گرایش بضریب حذف $W_x^* = 2 \div 0/4 = 5$.

مقدار فاز شوینده مورد نیاز در روشهای A، B و C بترتیب برابر خواهد بود با:

جدول ۱۷ - مقدار ماکزیمم ضریب حذف برای روشهای مختلف مبادله سازندهها (۱)

علامت	روش مبادله سازندهها در صورت:	ضریب حذف W_x^*
A	همبری مداوم فازها	$1 + n_i^* Y$
B	همبری فازهای گذران	$\exp(n_i^* Y)$
BU	همبری فازهای گذران معکوس	$1 / \{1 - \exp(-1/n_i^* Y)\}$
\overline{BU}	همبری فازهای گذران معکوس پس از یکنواخت کردن	$1 / \{1 + n_i^* Y \exp((-1/n_i^* Y) - 1)\}$
C	همبری فازهای جاری در جهت معکوس	$1 / (1 - n_i^* Y)$



شکل ۱۱ - ظرفیت نسبی فاز شوینده $(n_x^* Y)$ بر حسب ماکزیمم ضریب حذف W_A^* در روشهای

مختلف پالایش

$$n_A^* Y_A = 3$$

$$n_B^* Y_B = 1/4$$

$$n_C^* Y_C = 0/8$$

$$Y_A = 0/3$$

$$Y_B = 0/14$$

$$Y_C = 0/08$$

۱- مأخذ ۲۳

یعنی کمیت فاز شوینده لازم در روش C حدود نصف فاز شوینده لازم در روش B و حدوداً یک چهارم فاز شوینده لازم در روش A می باشد.

برتری پالایش به روش C نسبت به روش B و روش A با افزایش درجه خلوص فلز خام (یعنی زیاد بودن ضریب حذف) مشهودتر می گردد.

از محاسبات فوق چنین نتیجه گیری می شود که هرگاه عملکرد پالایش به روش C یعنی مبادله سازنده ها در صورت جاری بودن فازها در جهت معکوس انجام شود نسبت به دیگر روشها برتری دارد. چه، مقدار فاز شوینده لازم برای نیل به یک ضریب حذف دلخواه در روش C از روشهای A و B کمتر است.

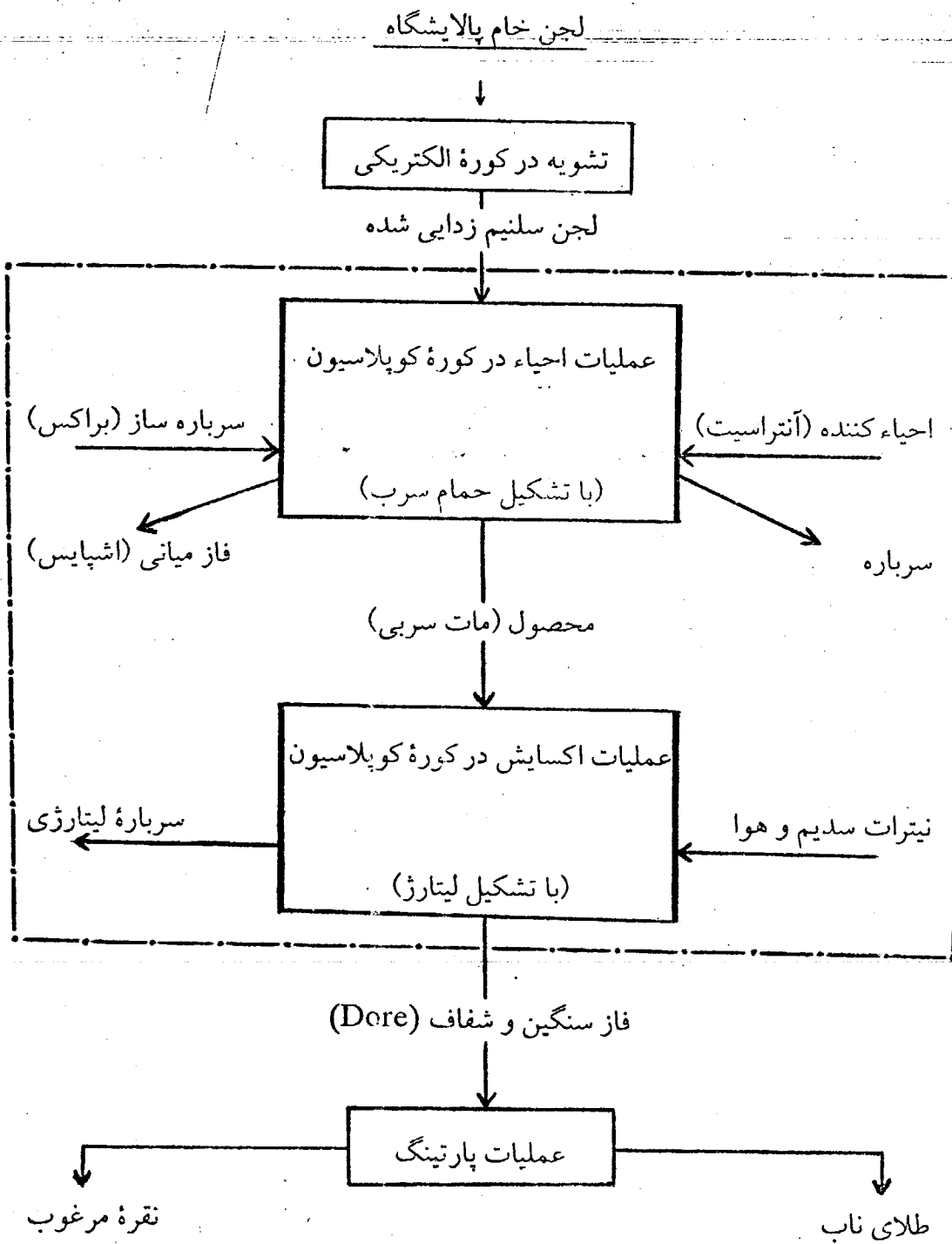
فصل ششم

شناسایی روش بهینه استخراج طلا و نقره از لجن الکترولیز مس

۱- بررسی عمده ترین مشکلات عملیات لجن در سرچشمه

در فصول گذشته به شناخت ملزومات این پروژه پرداخته شد و در فصل چهارم بطور اخص تصفیه لجن پالایشگاه مس سرچشمه مورد بحث قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۱۲ مشاهده می شود عمده ترین مشکلات این عملیات صرفاً در مراحل ذوب احیایی و اکسایش بروز می کنند. به تعبیر دیگر تمام عیوب اساسی این روش در منطقه یا محدوده خط چین پدیدار می شوند که در این پروژه روی آن کار شده است. پس از خشک کردن لجن و حذف سلنیم آن در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد، مراحل احیاء و اکسایش تحت درجه حرارت ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و توسط گاز پروپان انجام می شده اند. عیوبی که باعث شده اند در نظر مسئولین این مجتمع، فروش لجن مقرون به صرفه تر از کار روی آن باشد بشرح ذیل می باشند:

۲



شکل ۱۲ - شمای عملیات انجام شده روی لجن مجتمع مس سرچشمه

۱-۱- پایین بودن میزان بازیابی فلزات قیمتی

وجود فاز مزاحم اشپایس (فاز میانی) و احضور طلا و نقره بصورت یک سیستم انحلالی در آن یکی از مهمترین دلایل پایین بودن بازده و یا درصد بازیابی (Recovery) آنها می باشد. در صورتیکه سکنیم به مقدار کافی در لجن وجود داشته باشد، نقره بصورت سکنید نقره در مرحله احیاء و در فاز سرباره حل گردیده و به این ترتیب، بازده کاهش بیشتری خواهد داشت و وجود کلرید نقره نیز این امر را تشدید می کند.

در واقع فلسفه سرباره گیری مرحله به مرحله عملیات احیاء و اسکوریفیکاسیون فاز سربی را ایزو ترم و انتهوف ارائه می دهد.

(در سرباره) اکسیدهای طلا و یا نقره = (در هوا) اکسیژن + (در سرب) طلا و یا نقره

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln \prod_{ai}^{p_i}$$

$$\prod_{ai}^{p_i} = \frac{\text{فعالیت اکسیدهای طلا و یا نقره}}{(\text{فشار اکسیژن})(\text{فعالیت طلا و یا نقره})}$$

مثلاً در اسکوریفیکاسیون فاز سربی هر چقدر عملیات بیشتر، پیش رود مقدار سرب کمتر، مقدار اکسید سرب سرباره لیتارژی بیشتر و طبعاً فعالیت Pb کاهش و فعالیت PbO افزایش می یابد در نتیجه فعالیت طلا و نقره حل شده در سرب بیشتر و فعالیت اکسیدهای طلا و نقره کمتر می گردند و بنابراین واکنشهای اکسایش طلا و نقره بیشتر به سمت تشکیل اکسید متمایل می شوند که این خود در شرایط تعادلی عملیات اسکوریفیکاسیون، باعث اتلاف هرچه بیشتر فلزات گرانبهای مذکور می شود. بنابراین با توجه به بحث فوق بایستی سرباره گیری در صورت امکان بطور مداوم و در غیر اینصورت بطور مرحله ای انجام گیرد. چرا که با اینکار اکتیویته اکسیدهای طلا و نقره به سمت یک میل کرده و واکنش را به سمت احیاء پیش می برد. اما باز با اینحال بر اساس اصول ترمودینامیکی مطرح شده در فصل پنجم ثابت شد که هیچگاه طلا و نقره بصورت ۱۰۰ درصد کامل از سرباره گرفته نمی شوند. بدین دلیل هیچگاه در این زمینه بطور مطلق، بازیابی ۱۰۰ درصد وجود ندارد و سعی مهندسين و محققين بر این است که صرفاً به بازیابی ۱۰۰ و یا ماکزیمم ضریب حذف

بی نهایت (W^*_x) نزدیک شوند. پس مشاهده شد که بخش دیگری، هر چند خیلی جزئی از طلا و نقره بصورت اکسید در سرباره هدر می‌زود. اما بطور کلی مهمترین عامل کاهش بازیابی فلزات قیمتی را می‌توان عدم کارآئی روش Dore Furnace و سایر روشهای بکار برده شده در مورد لجن مس سرچشمه دانست. در بخشهای بعدی این فصل به بررسی بیشتر این قضیه خواهیم پرداخت.

۱-۲- خوردگی شدید آجرهای کوره کوپلاسیون

خوردگی آجرهای نسوز دیواره کوره عمدتاً بدلیل حضور سولفات باریم ($BaSO_4$) در لجن می‌باشد. اگر سولفات باریم که در مرحله ریخته‌گری در کارگاه ذوب به آند اضافه شده است، از لجن حذف شود قسمت اعظم مشکلات این واحد برطرف خواهد شد. در واقع از دیدگاه علم مواد، قضیه خوردگی آجرهای دیرگداز، اینگونه توجیه می‌شود: سولفات باریم که اساساً ترکیبی اسیدی است با ترکیبات موجود در این آجرها تشکیل محلولهایی (معمولاً یوتکتیکی) کرده و این باعث پایین آمدن نقطه ذوب مجموعه (آجر-سولفات باریم) شده که نهایتاً باعث خوش - ذوب شدن آجرهای دیواره کوره می‌شود.

۱-۳- آلودگی بیش از حد محیط

دلیل عمده آلودگی محیط واحد فلزات قیمتی در سرچشمه، بخارهای انحلالی سرب می‌باشد. در صورت وجود مقدار نسبتاً زیادی از سلنیم، سلنایت (SeO_2) نیز می‌تواند مسموم‌کننده محیط باشد، که البته در اواخر کار واحد فلزات قیمتی با تشویه لجن در معدن، باعث حذف آن می‌شدند. بطور کلی مجموعه‌ای از فیلترهای کیسه‌ای، گاز و غبارات حاصل از عملیات لجن را پس از سرد شدن، فیلتر می‌کند و در صورتی که سلنیم قبلاً بازیابی نشده باشد در این مرحله بصورت اکسیدی درآمده و باعث مسدود شدن کیسه‌ها می‌شود. بنابراین اساساً در واحد طلا و نقره سرچشمه روی لجن سلنیم زدایی شده کار

می شود. بدین خاطر پس از این، هرگاه نامی از لجن به میان می آید، در واقع منظور همان لجن سلنیم زدایی شده (لجن شارژی یا ثانویه) می باشد.

بعد از نصب دو عدد هواکش در دیوار مجاور کوره کارخانه فلزات قیمتی، اندازه گیریهای در این شرایط به منظور تعیین میزان آلودگی سرب در هوا، در نقاط مختلف و در مرحله اکسایش صورت گرفت که مقایسه نتایج این اندازه گیریها و اندازه گیریهای که قبل از نصب هواکش انجام گردیده بود نشان می دهد که هر چند میزان آلودگی سرب هوا تا حد زیادی پایین آمده بود متتبعی هنوز در محوطه کوره تا حدی از میزان استاندارد بالاتر نشان می داد که عمده تاً مربوط به زمان سر باره گیری بود. پس از آن پیشنهاد گردید که اولاً باید یک هود در بالای دهانه خروجی کوره نصب شود تا گرد و غبار حاصل از سر باره گیری را قبل از ورود به محیط کارخانه خارج نماید و ثانیاً پرسنلی که قرار است در این محوطه مشغول به کار شوند از ماسک تنفسی با فیلتر مناسب استفاده نمایند.

۲- بررسی نتایج برخی از آزمایشهای انجام شده در واحد فلزات قیمتی

از آزمایشهای ناموفق انجام شده در واحد فلزات قیمتی، از ابتدای راه اندازی واحد تا پایان کار آن می توان نتایجی درخور توجه گرفت. نخست اینکه بیشتر اشکالات این واحد در مراحل پیرومتالورژیکی (ذوب، احیاء و اکسایش) وجود دارند و اینکه در کل فرآیندها و دوره های آزمایشی که حتی در مقیاس نیمه صنعتی انجام شده اند تا زمانیکه از سرب فلزی (بعنوان کلکتور یا جذب کننده فلزات گرانبها) استفاده نشده است، کمترین میزان بازده و بالانس (حتی صفر درصد) بدست آمده است. بدین صورت که در برخی از این آزمایشها هیچگونه محصولی حاوی طلا و نقره مستحصل نشده است و دلیل آن عدم آشنایی با روش Dore Furnace ذکر شده است.

شاید مهمترین نتیجه ای که می توان گرفت لزوم بکارگیری سرب فلزی در استخراج طلا و نقره از لجن آندی (بطور انحصار) مس سرچشمه می باشد. زمانی که مقداری سرب در حد

۳/۳۵ درصد به ترکیب شارژ سلنیم زدایی شده افزوده شد، پس از آزمایشهای سری نخست، بازده طلا و نقره بترتیب به ۹۵/۱۲ و ۶۸/۷ درصد رسید و هر چقدر سرب (به منظور تشکیل حمام مذاب) به سیستم افزوده شد، راندمان این دو فلز در هر دو مرحله احیاء و اکسایش افزایش یافت. در واقع علت افزایش بازده و بالانس مواد، در سیکلهای بعد از سیکل نخست را می توان ایجاد حمام مذاب سری دانست.

در آخرین عملیات پس از راه اندازی مجدد واحد در دی ماه ۱۳۷۱ و بکار گرفتن سیستم فیلتر کیسه ای (Bag Filter) جهت جلوگیری از ایجاد آلودگی در محیط کار، شارژ لجن در کوره کوپلاسیون با مقادیر مختلف سرب انجام گرفت و با توجه به تشکیل سرباره غنی در مرحله احیاء و پایین آمدن راندمان بعث استفاده از مقادیر کمتر سرب، پس از چند آزمایش مقدار مناسب سرب استفاده شده ده درصد وزنی لجن تعیین شد که البته این مقدار باعث کم شدن آلودگی محیط اما در عوض باعث کاهش راندمان مرحله احیاء گردید اما با توجه به اینکه مقدار طلا و نقره ای که وارد فاز سرباره غنی می گردیده، به واحد ذوب ارسال می شده و در نتیجه یک سیکل بسته را طی می نموده است لذا مقدار مناسب همان ده درصد تعیین گردید که نتایج راندمان و بالانس تمام مراحل (احیاء، اکسایش و الکترولیز) در جدول ۱۸ آمده است.

جدول ۱۸ - راندمانها و بالانسهای مراحل استخراج واحد فلزات قیمتی (۱)

مرحله استخراج		احیاء		اکسایش		الکترولیز نقره	
فلز گرانبها		طلا	نقره	طلا	نقره	طلا	نقره
راندمان (درصد)		۹۳/۸۴	۷۷/۳۹۵	۹۵/۱۹۳	۸۸/۷۸۳	۸۴/۸۲۲	۹۸/۸۷۲
بالانس (درصد)		۹۷/۴۸۴	۹۸/۱۳۹	۹۷/۷۴۶	۹۴/۹۱۹	۹۷/۴۷۶	۹۹/۱۰

روش اکسایش مستقیم لجن: در این روش لجن سلنیم زدایی شده را مستقیماً تحت

عمل اکسایش قرار دادند. راندمان و بالانس محصولات تولیدی بشرح زیر بود:

راندمان نقره: ۵۷/۱۵ درصد راندمان طلا: ۸۴/۴۸ درصد

بالانس نقره: ۸۵/۸۰ درصد بالانس طلا: ۹۳/۹۵ درصد

بر روی محصولات تولیدی، لایه چسبنده ایجاد شده و همچنین فاز میانی تولید شده به میزان زیادی بود. با توجه به نتایج بدست آمده این روش نیز کاملاً ناموفق بوده است.

۳- بررسی کلی کارایی روشهای مختلف استخراج طلا و نقره

معمولاً هر روش استخراجی که از نقطه نظرهای علمی، اقتصادی، صنعتی، زیست محیطی و ... محدودیت نداشته باشد و به تعبیر دیگر از هر حیث، پروژه مورد نظر خود را توجیه کند پس از مطالعه به مرحله اجرا درخواهد آمد.

بطور کلی طلا و نقره طی چهار مرحله از سایر فلزات و غیرفلزات جدا می شوند که عبارتند از:

۱- جدایش ترکیبات و یا محلولهای فلزی از غیرفلزی

(کانه آرایه + هیدرو یا پیرومتالورژی) ← متالورژی استخراج

۲- جدایش فلزات قیمتی از سایر فلزات - اسکوریفیکاسیون (متالورژی بازیابی)

۳- جدایش فلزات قیمتی از یکدیگر - پارتینگ (متالورژی تصفیه)

متالورژی استحصال

۴- جدایش ناخالصیها از فلزات قیمتی - تخلیص (الکترو متالورژی)

جدول ۱۹ - مقایسه کلی روشهای مختلف استخراج طلا و نقره

نوع روش	نام روش	نوع تحول	ماده مورد استفاده
پیرومتالورژی	قالگذاری	انحلال در	سرب
هیدرومتالورژی	ملغمه	انحلال در	جیوه
	کلریناسیون	واکنش با	کلر
	سیانوراسیون	واکنش با	سیانور

اساساً فلزات طلا و نقره بخاطر نجیب بودنشان نسبت به سایر فلزات صنعتی تعداد روشهای استخراج معدودی دارند. امروزه مناسبترین روش استخراج طلا و نقره، روش سیانوراسیون می باشد و شاید اولین نکته ای که به ذهن هر محقق می رسد اعمال این روش برای استحصال طلا و نقره از لجن آندی مس می باشد. اما کارایی این روش در این مورد مردود اعلام شده است و دلیل عمده آن وجود بیش از حد عناصر و ترکیبات متعدد سیانورکش (سیانورخور) در لجن، این ماده چندین جزئی، می باشد. در این روش استخراج آنقدر مصرف سیانور زیاد می شود که دیگر از نظر اقتصادی، مقرون به صرفه نخواهد بود چرا که هزینه های سیانور در حدود ۲۵ درصد از کل هزینه های استخراج به این شیوه را در بر می گیرد.

در تاریخ اصول گداز و استخراج فلزات، روش کلریناسیون یکی از روشهای استخراج طلا در یک دوره زمانی خیلی کوتاه بوده است و هیچگاه بعنوان یک روش استخراج نقره ذکر نشده است بعلاوه این روش بعلت سمی بودن گاز کلر، امکان وقوع هر حادثه در کارخانه، مشکلات و خطراتی که در تولید و نقل و انتقال گاز کلر وجود دارد نه تنها برای استخراج طلا و نقره لجن آندی بکار نمی رود بلکه برای استخراج طلا و نقره هیچ کانه ای کاربرد ندارد و تنها کاربرد آن در موارد خاص برای مقادیر کم کنسانتره غنی می باشد و

بعضی اوقات در تصفیه نهایی طلا (متالورژی تخلیص طلا) نیز بکار می‌رود. اساساً روشهای سیانوراسیون و کلریناسیون برای تولید میزان خاصی از طلا و نقره در مقایسه با روش قالدگذاری بدین دلیل مقرون به صرفه نیستند که با روش قالدگذاری می‌توان راحتتر و با هزینه کمتر به همان میزان طلا و نقره تولیدی رسید. سه مرحله پایانی تولید طلا و نقره (متالورژی استحصال) در هر سه روش یکسان است بنابراین هزینه‌های مرحله استحصال در هر سه مورد تقریباً یکسان ولی هزینه‌های استخراج سیانوراسیون و کلریناسیون به شدت نسبت به هزینه‌های مربوط به روش قالدگذاری بیشتر می‌باشد.

در یکسری آزمایش هر بار ۵۰ گرم لجن سلنیم‌زدایی شده با ترکیب ۰/۲ درصد طلا، شش درصد نقره و هشت درصد مس در ظرفی محتوی ۲۰۰ گرم فاز شوینده (جیوه) قرار داده شد و به کمک یک همزن در دمای محیط برای مدت زمانهای متفاوتی به هم زده شد. نتیجه آزمایشهای مربوط به روش ملغمه در جداول ۲۰ و ۲۱ گویاترین بررسی را پیرامون این روش ارائه می‌دهد. این جداول همچنین مقایسه مناسبی را بین روش ملغمه و سایر روشهای مورد آزمایش بکار می‌برد. پارامتر درصد حذف که در جدول ۱۶ در فصل پنجم نیز ذکر شده است در بخش بعدی بطور کاملتر معرفی می‌گردد.

هرچند امروزه روش ملغمه برای بازیابی ذرات نسبتاً درشت طلا و نقره آزاد و یا استحصال طلا و نقره از برخی محصولات پریار شده مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما نتیجه اعمال این روش بر لجن آندی مس مطلوب نبود چراکه از کلیه طلا و نقره موجود در لجن، حتی در بهترین شرایط بیش از ۵۰ درصد آنها حذف نشد دلیل آن نیز ناخوشی جیوه، مفقود شدن طلا و نقره، عدم انحلال ترکیبات میانی این دو فلز در فاز ملغمه، عدم امکان استفاده از درجه حرارتهای بالا و مهمتر از همه مشکل ترمودینامیکی محدودیت انحلال طلا و نقره توسط خود جیوه می‌باشد. علاوه بر این خطرات ناشی از کارکردن با جیوه نیز وجود دارد.

در روش ملغمه افزایش کمیت نسبی فاز شوینده (Y) نمی‌تواند بطور قابل ملاحظه‌ای

ماکزیمم ضریب حذف (W^*_x) را بیش از این افزایش دهد. افزایش دما در این روش می‌تواند باعث افزایش W^*_x شود ولی بدلیل بروز مشکلات زیست محیطی و صنعتی افزایش دما به هیچ وجه مقدور نیست بنابراین مهمترین محدودیت در کاربرد روش ملغمه عامل زیست محیطی می‌باشد.

پس با توجه به شرایط موجود مشخص می‌شود که مناسبترین روش برای استخراج طلا و نقره از لجن آندی مس باید پیرومتالورژیکی یعنی در حیطه روش قالدگذاری باشد. البته با توجه به این نکته که روشهای قبلی بخصوص Dore Furnace نیز در حیطه روش قالدگذاری بوده و جوابگوی مسئله استخراج و استحصال این دو فلز نبوده است پس تنها این مورد می‌ماند که باید تغییرات و اصلاحاتی اساسی در فرآیند کنونی صورت گیرد تا بتوان به این مهم دست یافت.

۴- روش پیرومتالورژی (قالدگذاری)

روش سنتی قالدگذاری (پیرومتالورژی طلا و نقره)، هر چند با روی کار آمدن روش مدرن سیانوراسیون از صحنه متالورژی طلا و نقره خارج گشته است اما در متالورژی جنبی و ثانویه طلا و نقره هنوز نیز کاربرد جهانی دارد. امروزه این روش بطور وسیعی در کارخانجاتیکه محصول آنها حاوی فلزات قیمتی می‌باشد بکار می‌رود. یعنی در حقیقت استفاده از این روش مربوط به معادن طلا و نقره نیست، بلکه فقط در معادن دیگری که محصول آنها حاوی مقادیری از این فلزات است مورد استفاده می‌باشد و شامل سه مرحله کلی زیر است:

۱- مرحله ایجاد فاز سربی

شارژ: جدایش محلول فلزی (فاز سربی) از ترکیبات غیر فلزی (فاز سرباره)

۲- مرحله اکسیداسیون و کوپلاسیون (اسکرینفیکاسیون)

فاز سربی: جدایش فلزات قیمتی (فاز گرانبها) از سایر فلزات (فاز تناله)

۳- مرحله پارتینگ

فاز گرانبها: جدایش فلز قیمتی (طلا) از فلز قیمتی دیگر (نقره)

۴- مرحله تخلیص

فلزات ناخالص: جدایش ناخالصیها از فلزات قیمتی (طلای ناب و نقره مرغوب)
 مراحل پارتینگ و تخلیص خارج از حیطه این پروژه هستند و اساساً در این دو مرحله مشکل خاصی وجود ندارد چرا که این مراحل کاملاً تعریف شده هستند. مرحله اسکوریفیکاسیون نیز در فصل پنجم بطور نسبتاً کاملی مورد بحث قرار گرفت بنابراین صرفاً بحث بر روی مرحله نخست از این روش دنبال می شود.

۴-۱- مرحله ایجاد فاز سربی

از نقطه نظر علم ترمودینامیک اساس روش قالگذاری بر سه اصل مهم زیر استوار است:

- ۱- عدم میل ترکیبی طلا، نقره، پلاتین، پالادیم و ... با غیرفلزات در دماهای بالا.
- ۲- تمایل شدید این فلزات به انحلال در فلز سرب و تشکیل فاز سربی
- ۳- تمایل به تشکیل محلول مذاب در دماهای نه چندان بالا (بدلیل پایین بودن نقطه ذوب سرب)

پس این روش که برای جداسازی فلزات قیمتی از مواد حاوی فلزات و شبه فلزات بکار می رود بطور کلی عبارتست از تولید دو مذاب، یکی فاز سرب مذابی که فلزات قیمتی را جذب می کند و دیگری سرباره که مواد زائد را در خود می گیرد. این دو مذاب را با استفاده از اختلاف زیاد جرم حجمی از هم جدا کرده و بعد فلزات گرانبها را با استفاده از خواص شیمیایی آنها از سرب و از همدیگر جدا می کنند.

طلا، نقره، پلاتین، و پالادیم (اگر موجود باشند) بوسیله سرب مذابی که از احیاء لیتارژ حاصل شده (روش متداول) و یا از افزودن خود سرب، ایجاد گردیده (روش پروژه حاضر: انحلال مستقیم لجن در سرب)، جذب می شوند، یعنی سرب را به علت خاصیت جذب و حل فلزات گرانبها و به عنوان یک جاذب بکار می برند.

۴-۱-۱- روش ذوب و احیاء یا ذوب احیایی (روش متداول)

اساساً در این روش، فلزات موجود، در شارژ ورودی (لجن) از طریق ذوب و به حالت فلزی از مواد سنگی جدا می‌شوند. یعنی در واقع اصلی‌ترین مرحله آن ذوب به کمک مواد کمک ذوب و مواد احیاءکننده می‌باشد.

مواد سنگی و مواد دیگری که در بار موجود می‌باشند به وسیله کمک ذوبهایی که به بار اضافه می‌گردند ذوب شده و به سرباره منتقل می‌شوند. معمولاً ذوب مواد سنگی مشکلتر از جذب فلزات قیمتی به وسیله سرب است. زیرا سرباره‌ای که تولید می‌شود باید طوری باشد که سرب فلزی مذاب بتواند فلزات گرانبها را جذب کند و به همین دلیل، هم نوع و هم مقدار کمک ذوبهایی که به بار اضافه می‌شوند، به ترکیب شیمیایی بار و بخصوص مواد سنگی آن بستگی زیادی دارد.

سرباره‌ای که در قالب‌گذاری ایجاد می‌شود باید ویژگیهای ذیل را دارا باشد:

۱- جرم حجمی پایین، برای اینکه جدا کردن آن از سرب مذابی که حاوی فلزات گرانبهاست آسان باشد.

۲- قابلیت ذوب شدن در دماهای پایین بطوریکه از ذوب شدن کلیه مواد موجود در بار اطمینان حاصل شود.

۳- ویسکوزیته کم (سیلان بالا) برای اینکه سرب مذاب بتواند از میان سرباره جریان پیدا کرده و فلزات قیمتی را در خود بگیرد و مواد غیر فرار را در خود حل نماید.

این روش بطور نسبتاً کاملی در فصل چهارم مورد بحث قرار گرفته است بخاطر این، از توضیح بیشتر صرف‌نظر می‌شود.

۴-۱-۲- روش انحلال مستقیم در سرب (روش ابداعی)

برای انجام هر پروژه صنعتی محدودیتهای مختلفی از جمله محدودیتهای علمی، فنی،

اقتصادی، زیست محیطی و ... وجود دارد و پروژه‌ای موفق خواهد بود که بتواند به مرحله اجراء و تولید برسد. در این بخش به بررسیهای لازم پیرامون روش انحلال در سرب پرداخته می‌شود.

۵- بررسی علمی انحلال طلا و نقره در سرب (انجام پذیر بودن واکنش)

علم ترمودینامیک نسبت به تمام تحولات متالورژیکی مورد بحث خود، دو دیدگاه مختلف دارد یکی "قطعیت در نفی" و دیگری "تزلزل در صحت" هرگاه مقدار ΔG هر تحول مثبت باشد انجام آن تحول بطور کلی غیرممکن است (قطعیت در نفی) و باید از عدم انجام آن قطعاً مطمئن بود. اما در صورتی که مقدار ΔG هر تحول منفی باشد انجام آن ممکن خواهد بود اما به شرط و شروطی (تزلزل در صحت).

پس از اخذ پاسخ مثبت از ترمودینامیک در مورد انجام پذیر بودن یک تحول مقوله سینتیک مطرح می‌شود. برخی از تحولات، حتی با داشتن ΔG منفی، چون در زمانی معقول و مطلوب انجام پذیر نیستند از نظر مهندسين فنی غیرقابل استفاده می‌باشند. بنابراین مهندسين، یک تحول متالورژیکی را زمانی صنعتی به شمار می‌آورند که علاوه بر گرفتن پاسخ مثبت از نظر علم ترمودینامیک، از نظر علم سینتیک نیز مدت زمان کوتاه و مناسبی داشته باشد.

۵-۱- ترمودینامیک انحلال طلا و نقره در سرب

بطور کلی برای دماهای بالاتر از نقطه ذوب سرب خالص (بطور اخص از ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد) و برای ناخالصی‌های i یعنی طلا، نقره، پلاتین، پالادیم، سلنیم، تلور و حتی مس که در لجن آندی موجودند، می‌توان نوشت:

$$\Delta G_{L(Pb-S)}^M = X_{Pb} \overline{\Delta G}_{Pb}^M + \sum X_i \overline{\Delta G}_i^M$$

$$= RT (X_{Pb}^I \ln a_{Pb(L)}^I + \sum X_i^I \ln a_{i(L)}^I)$$

چون نقطه ذوب سلنیم (حدود ۲۲۰ درجه سانتیگراد) از نقطه ذوب سرب کمتر است، فقط برای این عنصر، حالت استاندارد (*) در پایینتر از ۶۸۵ درجه سانتیگراد مذاب (l) و بالاتر از آن گازی (g) می باشد. تلوریم نیز در محدوده درجه حرارت فوق الذکر صرفاً دارای حالت استاندارد مذاب (l) می باشد.

هرگاه برای W_x^* (ماکزیمم ضریب حذف) و Y (کمیت فاز شوینده سرب)، بیشترین مقدار ممکن مطلوب باشد عنصر سرب باید از خود رفتار راثولتی نشان بدهد.

$$\lim_{Y \rightarrow \infty} X_{pb}^L = 1 \Rightarrow \lim_{X_{pb}^L \rightarrow 1} a_{pb(L)}^L = X_{pb}^L$$

$$Y \rightarrow \infty \quad X_{pb}^L \rightarrow 1$$

بنابراین:

$$\Delta G_{L(Pb-\Sigma i)}^M = RT (X_{pb}^L \ln X_{pb}^L + \sum X_i^L \ln a_{i(L)}^*)$$

در صورتی که طبق فرض، مقدار فلز مادر (در اینجا سرب) خیلی زیاد باشد ترکیب شیمیایی یا مول جزئی آن برابر با یک گرفته می شود ($X_{pb}^L \cong 1$)، پس:

$$\Delta G_{L(Pb-\Sigma i)}^M = RT \sum X_i^L \ln a_{i(L)}^*$$

در این حالت عناصر ناخالصی (i) از قانون هنری تبعیت می کنند و چون مقادیرشان تقریباً ناچیز در نظر گرفته شده است بنابراین:

$$a_{i(L)}^* = \gamma_{i(L)}^* X_i^L < 1 \Rightarrow \Delta G_{L(Pb-\Sigma i)}^M < 0$$

هرچه کمیت سرباره بیشتر شود از نظر علم ترمودینامیک انحلال فلزات گرانبها در سرب راحتتر و بهتر صورت می گیرد زیرا:

$$\lim_{X_{pb}^L \rightarrow 1} \Delta G_{L(Pb-\Sigma i)}^M = -\infty$$

$$X_{pb}^L \rightarrow 1$$

پس زمانی که مقدار فاز شوینده سربی، نسبت به مجموعه ناخالصیها، بی نهایت فیزیکی باشد حتماً عناصر مورد بحث، در سرب حل می شوند اما این در صورتی است که میزان ΔG برای فاز یا فازهای دیگر تولیدی توسط این مجموعه عناصر کمتر از مقدار ΔG_L^M نباشد. بطور مثال برای عنصر طلا در همین محدوده دمایی (یعنی بین ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه

سانتیگراد) مقایسه مقادیر ΔG^M_L و ΔG^M_α بدینصورت خواهد بود:

$$\Delta G^M_{L(pb-Au)} = RT (X^L_{pb} \ln a^I_{pb(L)} + X^L_{Au} \ln a^s_{Au(L)})$$

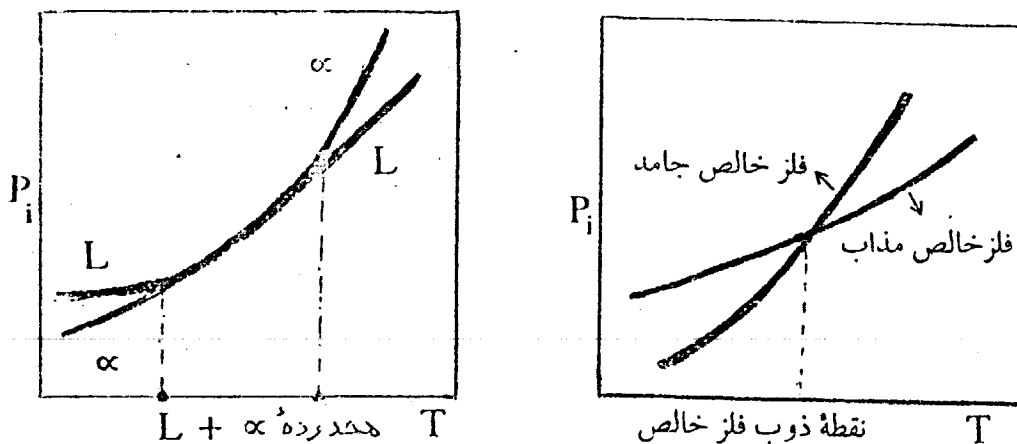
$$\Delta G^M_{\alpha(pb-Au)} = RT (X^\alpha_{pb} \ln a^I_{pb(\alpha)} + X^\alpha_{Au} \ln a^s_{Au(\alpha)})$$

چون ترکیب آلیاژ، برای هر دو محلول جامد و مذاب یکسان در نظر گرفته می شود بنابراین:

$$X^L_{pb} = X^\alpha_{pb} = X^{\text{alloy}}_{pb} \text{ و } X^L_{Au} = X^\alpha_{Au} = X^{\text{alloy}}_{Au}$$

از طرفی طبق نمودارهای طرح واره شکل ۱۳ مقدار $a^I_{pb(\alpha)}$ از $a^I_{pb(L)}$ و $a^s_{Au(\alpha)}$ از $a^s_{Au(L)}$ بیشتر می باشد، بدلیل اینکه متوسط نقطه ذوب آلیاژهای سرب - طلا، تحقیقاً

پایینتر از ۶۵۰ درجه سانتیگراد می باشد. برای مقایسه فعالیت سرب در دو فاز α و L بهتر است مقدار تقریبی آنها را بدست آورد:

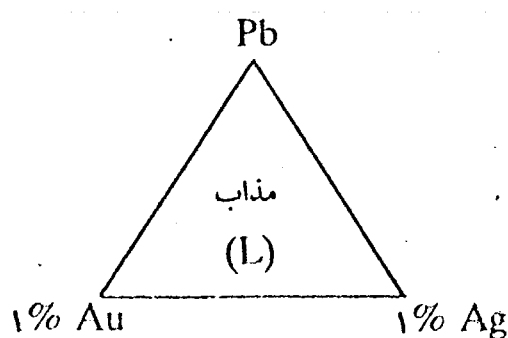


شکل ۱۳ - طرح فشار بخار - دما برای یک فلز خالص و یک آلیاژ

$$a^I_{pb(L)} = \frac{P^L_{pb}}{P^{\circ, I}_{pb}} \equiv \frac{P^{\circ, I}_{pb}}{P^{\circ, I}_{pb}} = 1$$

$$a^I_{pb(\alpha)} = \frac{P^{\alpha}_{pb}}{P^{\circ, I}_{pb}} \equiv \frac{P^{\circ, s}_{pb}}{P^{\circ, I}_{pb}} > 1$$

پس مقدار ΔG^M_L کمتر از ΔG^M_α می باشد و بنابراین فاز L در این محدوده دمایی پایدارتر از α می باشد همین بحث را در مورد سایر فازها و همچنین سایر عناصر نیز می توان انجام داد. در دیاگرامهای دوتایی (سرب - فلزات قابل انحلال لجن در سرب) پایدارترین فاز در این محدوده از درجه حرارت و ترکیب شیمیایی، فاز مذاب (L) می باشد. زمانی که سرب به مقدار بی نهایت فیزیکی برسد بدلیل تضعیف شدید تاثیرات متقابل سایر عناصر موجود در لجن، تمام دیاگرامهای دوتایی Pb - X تقریباً بطور کامل بکار می روند. از تلفیق این دیاگرامهای تعادلی دوتایی می توان به دیاگرامهای تعادلی سه تایی رسید که مهمترین آنها (برای این پروژه) سرب - طلا - تلور و سرب - نقره - سلنیم می باشند. طبق این دیاگرامها انحلال ترکیبات میانی مورد بحث در فصل سوم توجه می شود. ترکیبات بین فلزی تلورید طلا و نقره، سلنید نقره، تلورید نقره، سلنید نقره و مس؛ سلنید مس و تلورید مس (فصل سوم) می توانند در فاز سربی حل گردیده و همگی تشکیل یک فاز همگن و یکنواخت مذاب دهند. بطور کلی دیاگرام تعادلی سه تایی سیستم (سرب - ناخالصی های i) که از تلفیق دیاگرامهای دوتایی حاصل شده است بصورت شکل ۱۴ می باشد.



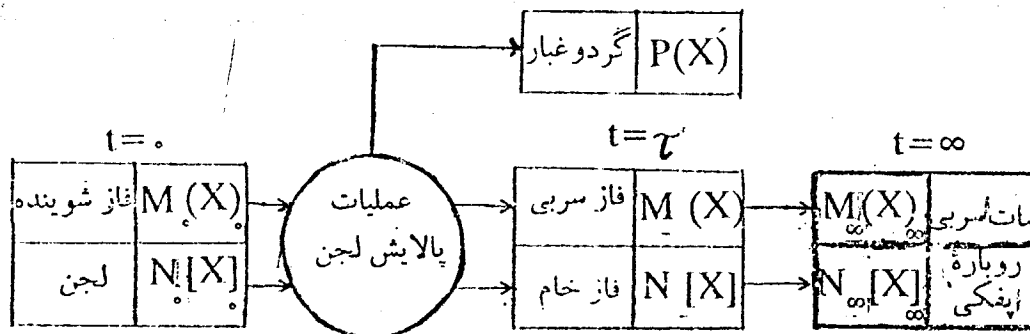
شکل ۱۴ - بخشی از دیاگرام تعادلی سرب - نقره - طلا

در این دیاگرام بجای طلا و نقره همچنین می توان پلاتین، پالادیم، سلنیم، تلوریم، و مس را نیز قرار داد. و دمای آن در محدوده ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد می باشد. بعنوان

مثال مثلث کامل ایزوترم سرب - طلا - تلور در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد تقریباً بطور کامل یک فاز را نشان می‌دهد و آن نیز فاز مذاب (L) می‌باشد.

۲-۵- سینتیک انحلال طلا و نقره در سرب

وضعیت فازها در حین عملیات پالایش لجن و همچنین مواد اولیه و نهایی در شکل ۱۵ بطور طرح واره نشان داده شده است.



شکل ۱۵- طرح عملیات پالایش لجن و فازهای مختلف عملیاتی با غلظتهای مربوطه

در مورد انجام این پروژه، ترمودینامیک جواب مثبت داد. حال که پروژه از این بخش وارد مقوله سینتیک می‌شود، بهتر است در ابتدا پارامترهای سینتیکی که قبل از این بکار رفته و یاپس از این بکار می‌روند، بطور نسبتاً کامل معرفی شوند.

با توجه به غلظت، کمیت‌های M یعنی وزن فاز شوینده سرب، N یعنی وزن لجن، P یعنی وزن گرد و غبار، M_{∞} یعنی وزن محصول یا مات سرب پس از اتمام عملیات پالایش و N_{∞} یعنی وزن روباره پفکی، مقدار فلز X را در جریان عملیات لجن و در فازهای مختلف مشخص می‌کنند (شکل ۱۵).

$$\text{درصد بازیابی (بازده)} = 100 \{ M(X) - M_0(X) \} / N_0[X]$$

$$\text{بالانس} = 100 \{ M(N) + N[X] + P(X) \} / \{ M_0(X) + N_0[X] \}$$

$$\text{درصد حذف} = 100 \{ N_0[X] - N[X] \} / N_0[X]$$

۶- آزمایشهای مربوط به بررسی تاثیر پارامترهای سینتیکی بر عملکرد پالایش

همانگونه که بررسی شد در مورد لجن بهترین روش از روشهای قالگذاری، روش انحلال در سرب می باشد که خود نیز احتیاج به بررسی بسیاری در مورد چگونگی بکارگیری آن دارد، چرا که روشهای علمی نسخه هایی پیچیدنی نبوده بلکه فرضیه هایی تحقیقی می باشند و البته زمانی ضمانت اجرایی پیدا می کنند که کلیه آزمایشهای مربوط به آنها رضایتبخش و مطلوب باشند. پس از این نتیجه گیری، نخستین ذهنیتی که به فکر هر محقق می رسد تحقیق در مورد "شیوه مبادله سازنده ها در صورت همبری مداوم فازها" یا ایجاد حمام سربی می باشد (شکل ۲۱).

۶-۱- سری نخست آزمایشها طبق روند پیشرفت پروژه

الف- بررسی تاثیر دما بر عملکرد پالایش

در یکسری آزمایش هر بار ۵۰ گرم لجن نرم سلنیم زدایی شده با ترکیب ۰/۲ درصد طلا، شش درصد نقره و هشت درصد مس در بوته ای محتوی ۳۰۰ گرم فاز شوینده سرب در دماها و مدت زمانهای متفاوتی قرار داده شد. پس از پایان هر آزمایش و بعد از سرد شدن مجموعه مواد، با تخلیه بوته، فاز سربی و روباره از هم جدا و سپس درصد حذف طلا و نقره اندازه گیری می شد.

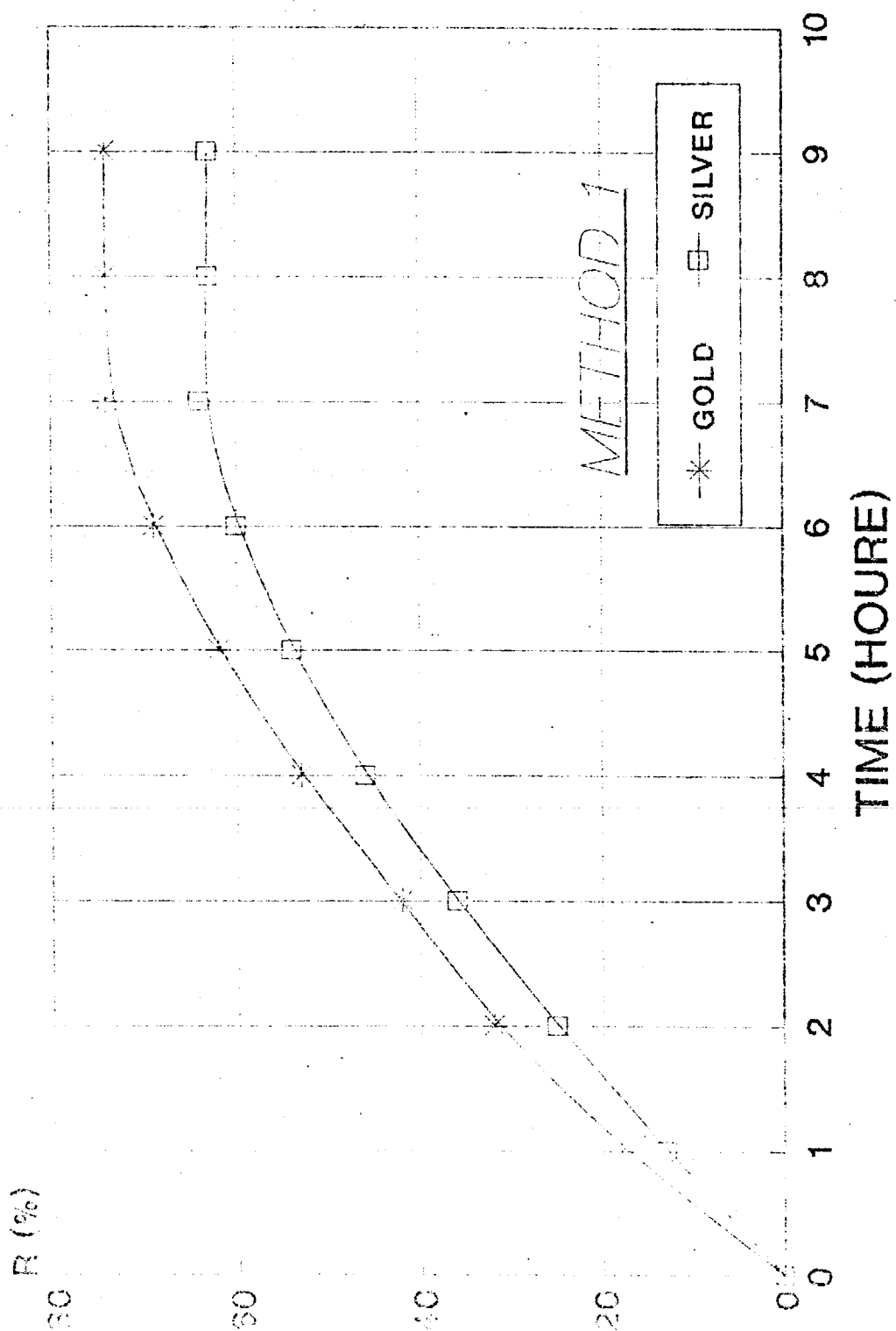
نتیجه آزمایشهای مربوط به این روش در جداول ۲۰ و ۲۱ و نمودارهای مربوط به آن در اشکال ۱۶، ۱۷ و ۱۸ نشان داده شده است. این نمودارها میزان انحلال نسبی طلا و نقره از لجن در سرب مذاب را بطور متوسط در محدوده های ۶۵۰ تا ۷۵۰، ۷۵۰ تا ۸۵۰ و ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهند. همانگونه که از نام ترمودینامیک بر می آید مهمترین پارامتر مورد بحث در این علم دماست و در عین حال مهمترین پارامتر مورد بحث در سینتیک زمان می باشد. از نقطه نظر علم سینتیک پارامتر دما باعث تغییر میزان انحلالی که ترمودینامیک تعیین کرده است نمی شود بلکه فقط عاملی برای راحت و سریع رسیدن به

آن می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد که با افزایش دما میزان انحلال طلا و نقره در سرب بیشتر گردیده و به سمت مقدار ترمودینامیکی (تعادلی) خود میل کند.

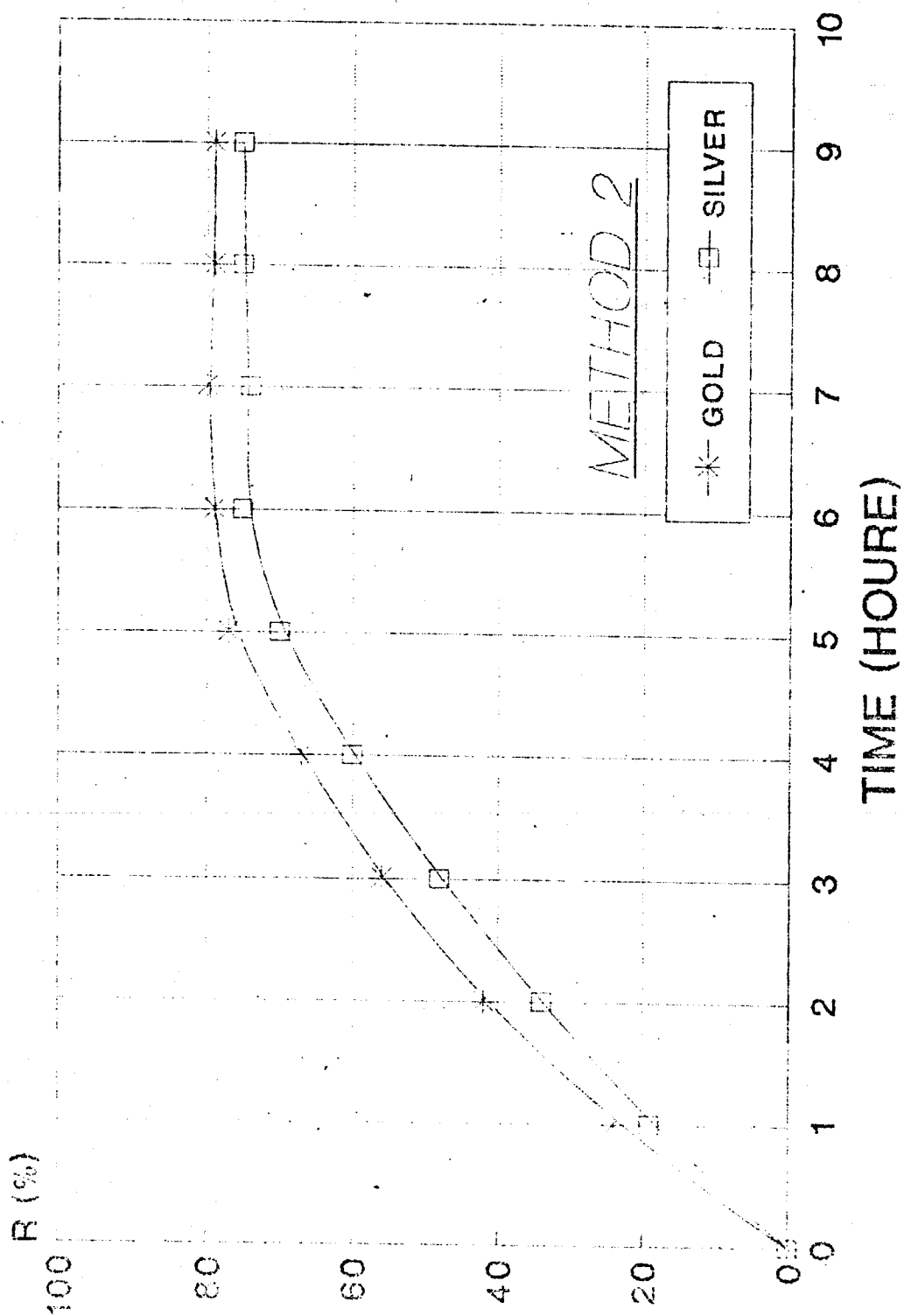
متأسفانه در محدوده ۶۵۰ تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد درصد حذف و میزان بازیابی مناسبی نظیر آنچه که ترمودینامیک ارائه داده بود حاصل نگشت و دلیل آن مشکلات سینتیکی موجود بر سر راه انحلال کامل آنها می‌باشد. دلیل انحلال بیشتر طلا و نقره در فاز سربی را می‌توان دو چیز دانست، نخست اینکه با افزایش دما، ویسکوزیته محلول سربی، کاهش و ضریب نفوذ X (یعنی D_x) در سرب افزایش می‌یابد، دوم اینکه در دماهای بالاتر ترکیبات طلا و نقره دار بهتر و راحت‌تر در فاز سربی حل می‌گردند. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که افزایش بیشتر دما باعث افزایش درصد حذف و میزان بازیابی گردد.

پایینتر بودن منحنی‌های مربوط به نقره نسبت به طلا، عمدتاً می‌تواند بدلیل ترکیبی بودن (آزاد نبودن) بخش بیشتری از آن نسبت به طلا و دانسته کمتر آن باشد. بطور کلی در روش انحلال مستقیم لجن در سرب چون طلا اکثراً آزادتر از نقره است پس نتیجه این روش در مورد طلا مثبت‌تر خواهد بود. از طرفی چون معمولاً در لجن درصد طلا از نقره خیلی کمتر است پس تاثیر فاز شوینده سربی بر آن بهتر و درصد حذف آن بالاتر است.

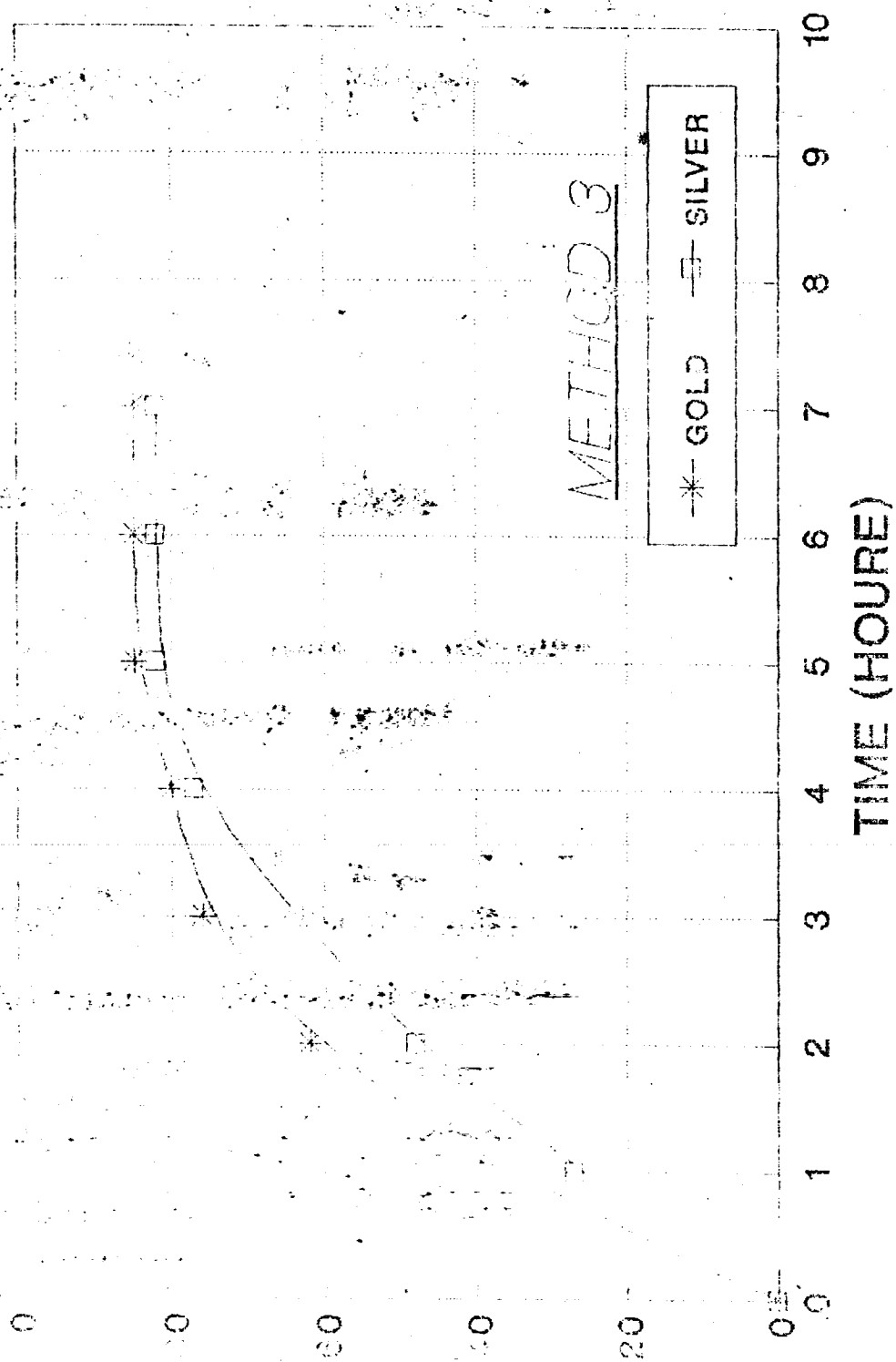
پس بالابردن درجه حرارت در روش انحلال مستقیم در سرب به افزایش میزان پالایش کمک می‌کند اما افزایش درجه حرارت بیش از این مقدار باعث ایجاد آلودگی شدید می‌شود، احتمال اکسید شدن نقره و اتلاف آنرا بالا برده و فرآیند را زیانبار می‌نماید و از طرفی هزینه استخراج را نیز بالا می‌برد پس با توجه به این نکته باید یک حد اپتیمم برای محدوده دما در نظر گرفت، محدوده دمای مناسب و بهینه در این روش ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد اعلام می‌شود. نمودارهای اشکال ۱۹ و ۲۰ بخوبی تاثیر دما را بر ترتیب بر درصد حذف طلا و نقره نشان می‌دهند.



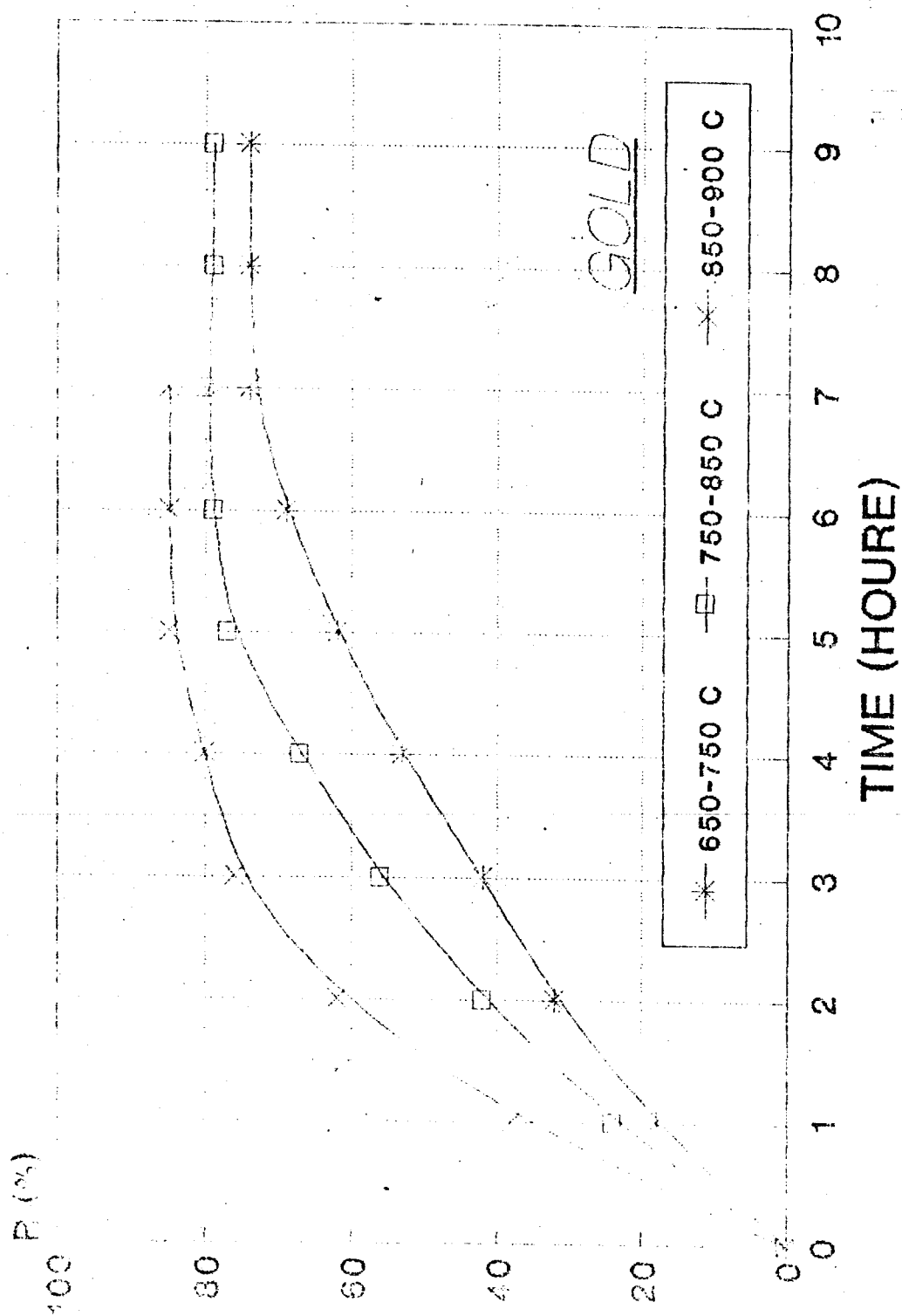
شکل ۱۶- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب
بر حسب زمان - روش حمام سری - 50 ± 700 درجه سانتیگراد



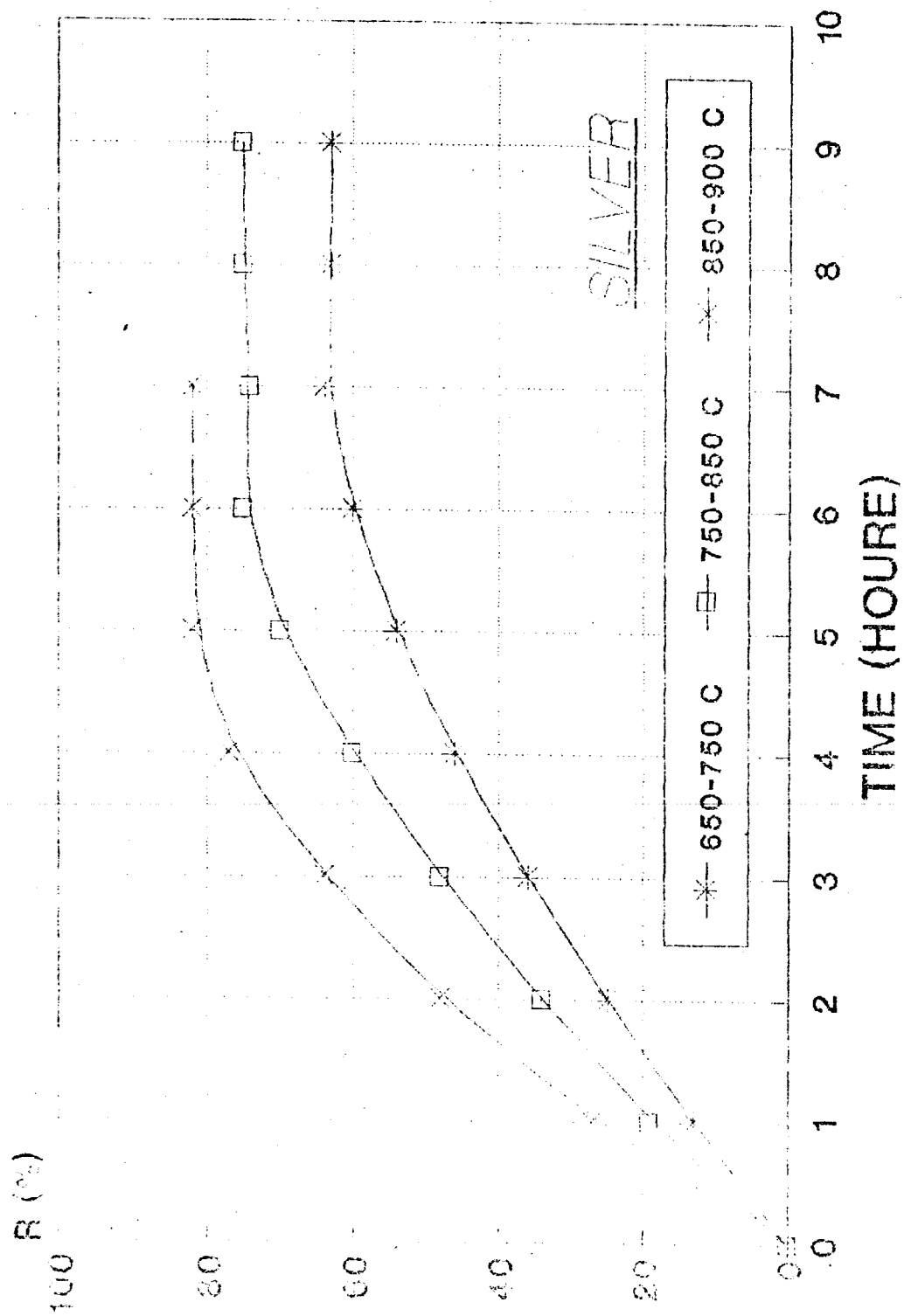
شکل ۱۷ - درصد حذف طلا و نقره از لیجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب
 بر حسب زمان - روش حمام سری - 50 ± 800 درجه سانتیگراد



شکل ۱۸- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب
بر حسب زمان- روش حمام سری - 25 ± 875 درجه سانتیگراد



شکل ۱۹ - مقایسه درصد های حذف طلا در محدوده های دمایی مختلف - روش حمام سرب

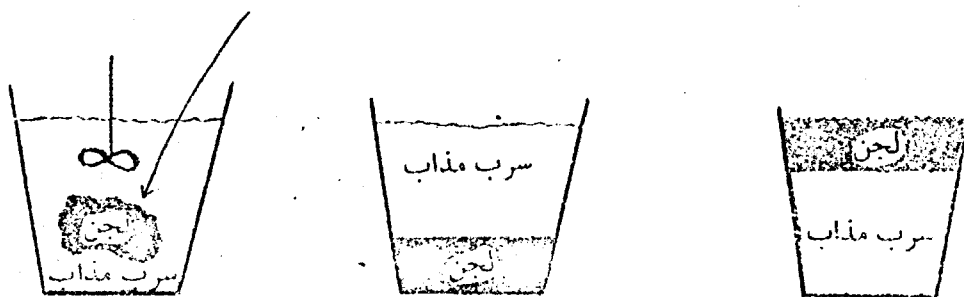


شکل ۲۰- مقایسه درصدهای حذف نقره در محدوده‌های دمایی مختلف- روش حمام سری

۶-۲- سری دوم آزمایشها طبق روند پیشرفت پروژه

ب- بررسی تاثیر انواع شیوه‌ها بر عملکرد پالایش

بعلت بازیابی نسبتاً پایین در شیوه حمام سربی، شیوه تقریباً مشابه دیگری لازم بود تا بتواند میزان بازیابی را افزایش دهد. با توجه به رابطه ۱۰ فصل پنجم با فرض ثابت نگه داشتن دما و سایر پارامترهای لازم، هر چه مقدار F یعنی سطح واکنش انحلال بیشتر شود، مقدار $[X]$ کاهش می‌یابد. بنابراین اگر به شکلی بتوان سطح واکنش انحلال را بیشتر کرد حتماً درصد حذف بیشتر خواهد شد. بدلیل اینکه دانسیته سرب مذاب بین $۱۰/۳۷$ تا $۱۰/۶۵$ گرم بر سانتیمتر مکعب و دانسیته لجن نیز بین $۴/۵$ تا $۵/۵$ گرم بر سانتیمتر مکعب (فصل سوم) می‌باشد شیوه مورد نظر می‌تواند "شیوه مبادله سازنده‌ها در صورت هم‌ری مداوم فازها در جهت معکوس" یا شیوه فیلتر سربی (شکل ۲۱) باشد تا اینکه تمامی ذرات لجن مجبور باشند از فاز شوینده خود و بالعکس سرب بتواند از لجن عبور کنند و میزان حلالیت افزایش یابد. در سری دوم آزمایشها، هر بار ۳۰۰ گرم فاز شوینده سرب در بوته‌ای محتوی ۵۰ گرم لجن سلنیم‌زدایی شده با ترکیب $۰/۲$ درصد طلا، شش درصد نقره و هشت درصد مس برای مدت زمانهای متفاوت در محدوده درجه حرارت ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. پس از پایان هر آزمایش و بعد از سرد شدن مجموعه مواد، با تخلیه بوته، فاز سربی و روباره را از هم جدا کرده و سپس درصد حذف طلا و نقره اندازه‌گیری می‌شد (جداول ۲۰ و ۲۱).



شیوه‌های ۱، ۲ و ۳- حمام سربی شیوه ۴- فیلتر سربی شیوه ۵- تزریق لجن در سرب

شکل ۲۱- شیوه‌های مختلف پالایش فلزات قیمتی از لجن

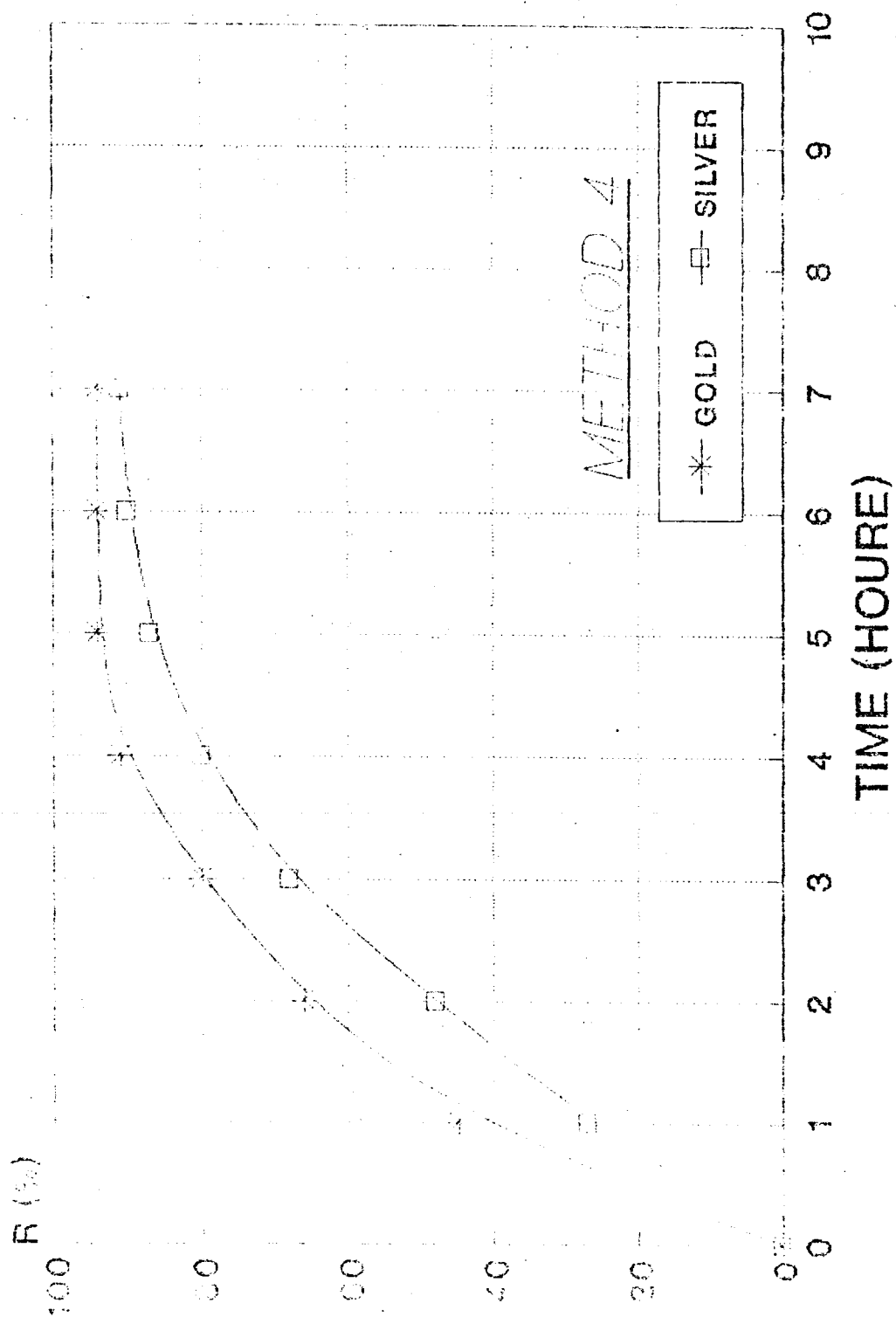
نتیجه آزمایشهای مربوط به این شیوه در نمودار شکل ۲۲ نشان داده شده است. این نمودار میزان انحلال نسبی طلا و نقره از لجن در سرب مذاب را بطور متوسط در محدوده ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد.

این روش امکان دستیابی به راندمان بالاتر را نشان داد اما یک مشکل صنعتی در آن وجود دارد، اینکه چگونه فاز سربی در مقدار صنعتی، با توجه به شرایط موجود، را می توان بصورت فاز شوینده (Wash Phase) جابجا کرد. امید رسیدن به روشی ساده تر با همین میزان بازیابی و یا حتی بیشتر محرک ادامه آزمایشها و پیدایش شیوه ای بهتر شد: "شیوه مبادله سازنده ها در صورت همبری فازهای گذران معکوس" یا شیوه تزریق لجن در سرب (شکل ۲۱).

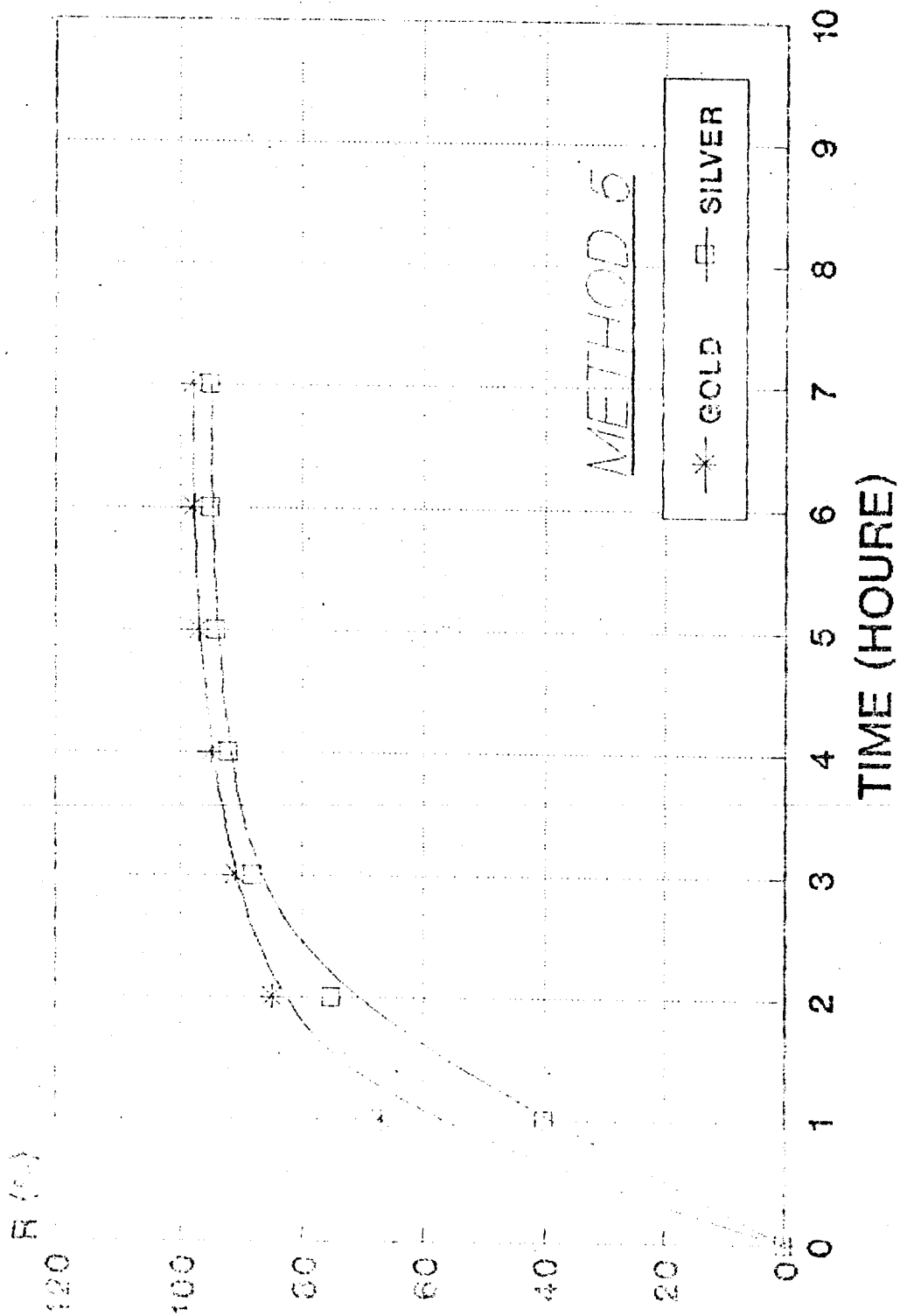
۳-۶- سری سوم آزمایشها طبق روند پیشرفت پروژه

در سری سوم آزمایشها، هر بار ۵۰ گرم لجن سلنیم زدایی شده با ترکیب ۰/۲ درصد طلا، شش درصد نقره و هشت درصد مس برای مدت زمانهای متفاوت در محدوده درجه حرارت ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد به بوته ای محتوی ۳۰۰ گرم فاز شوینده سربی تزریق می شد. از یک همزن فولادی برای افزایش سرعت انحلال کمک گرفته و در نهایت درصد حذف طلا و نقره در هر آزمایش اندازه گیری شد (جداول ۲۰ و ۲۱).

نتیجه آزمایشهای مربوط به این شیوه در نمودار شکل ۲۳ نشان داده شده است. این نمودار نیز انحلال نسبی طلا و نقره از لجن در سرب را بطور متوسط و در محدوده ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. شیوه تزریق لجن در سرب دو برتری نسبت به سایر روشها دارد نخست اینکه درصد حذف و یا درصد بازیابی بیشتری دارد و ثانیاً در مدت زمان کمتری به میزان بازیابی و درصد حذف بالایی می توان رسید که این نکته از نظر صنعتی از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است (اشکال ۲۴ و ۲۵). دلیل انجام آزمایشات مختلف حاضر، در یک محدوده زمانی محدود (هفت تا نه ساعت) این مطلب می باشد که انجام اینگونه تحولات متالورژیکی در بیش از این زمان در صنعت چندان مطلوب نمی باشد.



شکل ۲۲- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب
بر حسب زمان - روش فیلتر سری - 25 ± 875 درجه سانتیگراد



شکل ۲۳- درصد حذف طلا و نقره از لجن و یا میزان انحلال نسبی آنها در سرب
بر حسب زمان- روش تزریق لجن در سرب - 25 ± 875 درجه سانتیگراد

ج - بررسی تاثیر کمیت نسبی فاز شوینده سربی بر عملکرد پالایش

شیوه تزریق لجن در سرب علاوه بر دارا بودن تمامی خصوصیات شیوه‌های حمام سربی و فیلتر سربی دارای خصوصیت ممتاز دیگری می‌باشد که ذیلاً تشریح می‌گردد. در صورت تزریق لجن در سرب، اگر هر ذره i از لجن به شکل کروی در نظر گرفته شود هر کدام از آنها سطح تماسی برابر با $4\pi r_i^2$ خواهد داشت. بنابراین کل سطح تماس واکنش انحلال برابر خواهد بود با:

$$F = \sum 4\pi r_i^2 = 4\pi \sum r_i^2$$

از طرفی در این شیوه برای هر ذره مقدار M بطور نسبی از N خیلی بیشتر می‌گردد پس در صورتی که از شیوه تزریق لجن در سرب استفاده گردد مقادیر F و Y نسبت به سایر شیوه‌ها خیلی بزرگتر می‌شوند و هر چه ذرات لجن ریزتر باشند F و Y به سمت بی‌نهایت میل می‌کنند و بنابراین طبق رابطه ۱۰ فصل پنجم مقدار $[X]$ و مدت زمان انحلال (t) به سمت صفر میل خواهند کرد.

$$\lim [X] = 0 \quad \text{و} \quad \lim t = 0$$

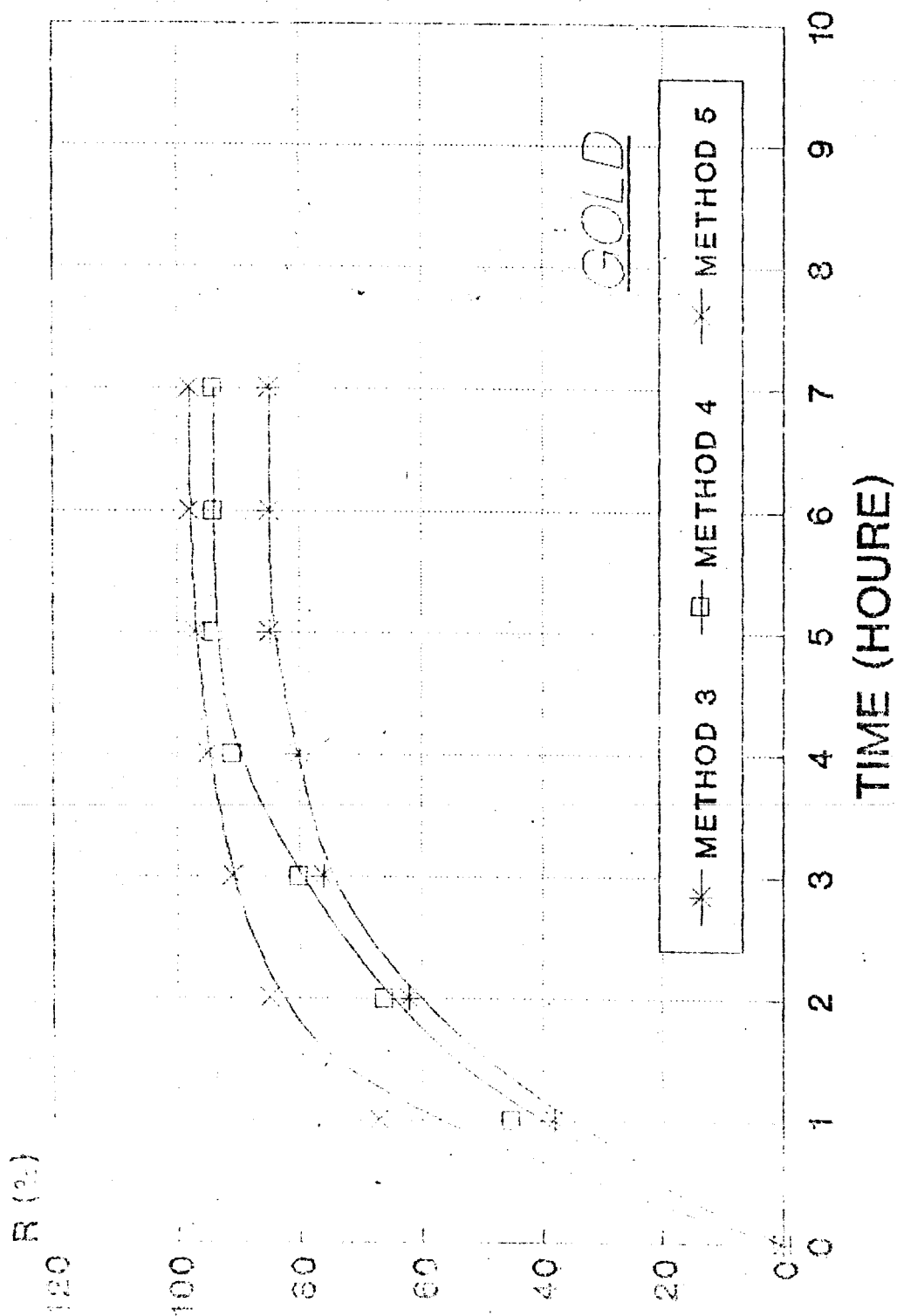
$$Y \rightarrow \infty \quad \text{یا} \quad F \rightarrow \infty$$

پس در این شیوه می‌توان به میزان بازایی حداکثر رسید زمان استخراج در این روش نیز بسیار کم می‌باشد (دیاگرام شکل ۲۳) و هر چه اندازه ذرات لجن کاهش یابد این زمان کمتر خواهد شد.

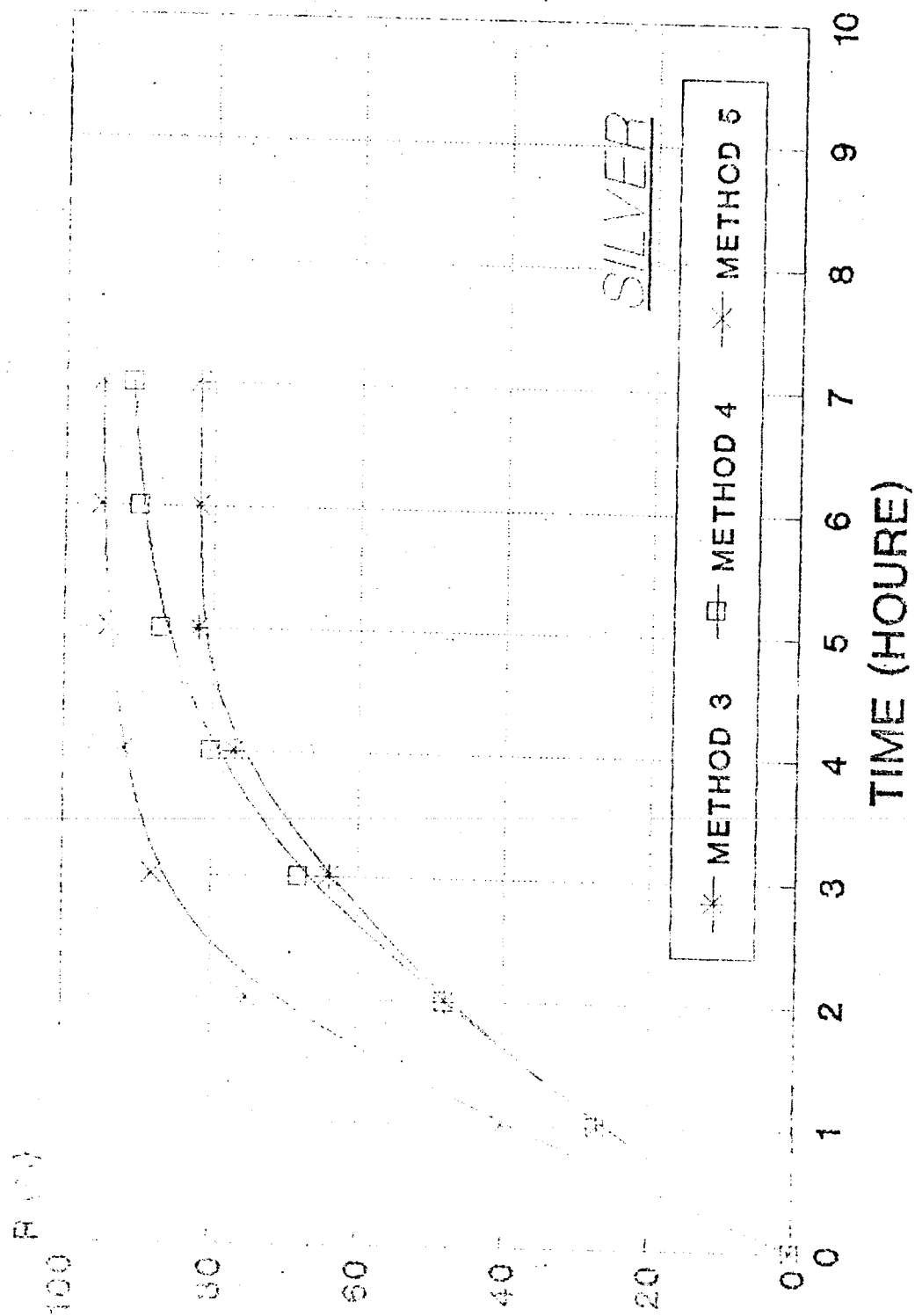
در واقع این ویژگی فقط مختص به لجن می‌باشد که می‌تواند به شکل مجموعه‌ای از ذرات در داخل سرب مذاب شناور گردد و در صورتی که ماده خام، یک فلز باشد بدلیل پیوستگی ذرات هیچگاه مقدار F و Y آن اینقدر زیاد نمی‌شود.

در شیوه تزریق لجن در سرب اتلافات ترمودینامیکی طلا به حداقل می‌رسد و هرچه تلفات در مورد این فلز وجود دارد به صورت اتلافات مکانیکی می‌باشد یعنی زمانی که برخی از ترکیبات، ذرات طلا را در خود حبس می‌کنند و اجازه ایجاد تماس بین آن ر فاز

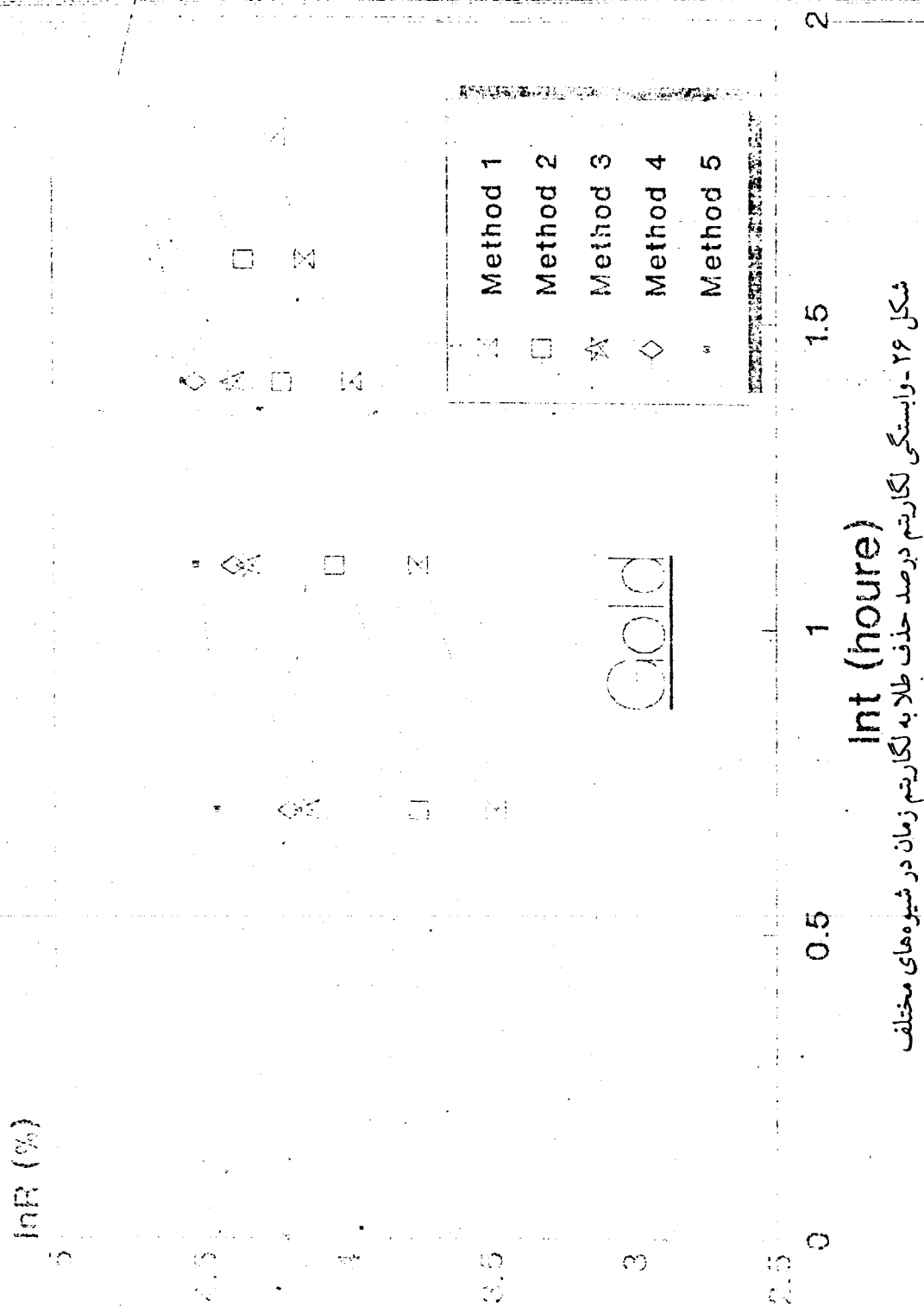
شوینده مذاب را نمی دهند. هرچه ذرات لجن ریزتر باشند امکان حبس طلا در ذرات کمتر شده و میزان بازیابی افزایش می یابد. اما برای نقره علاوه بر اتلافات مکانیکی، اتلافات ترمودینامیکی (مثلاً به شکل ترکیباتی نظیر AgCl) نیز وجود دارد.



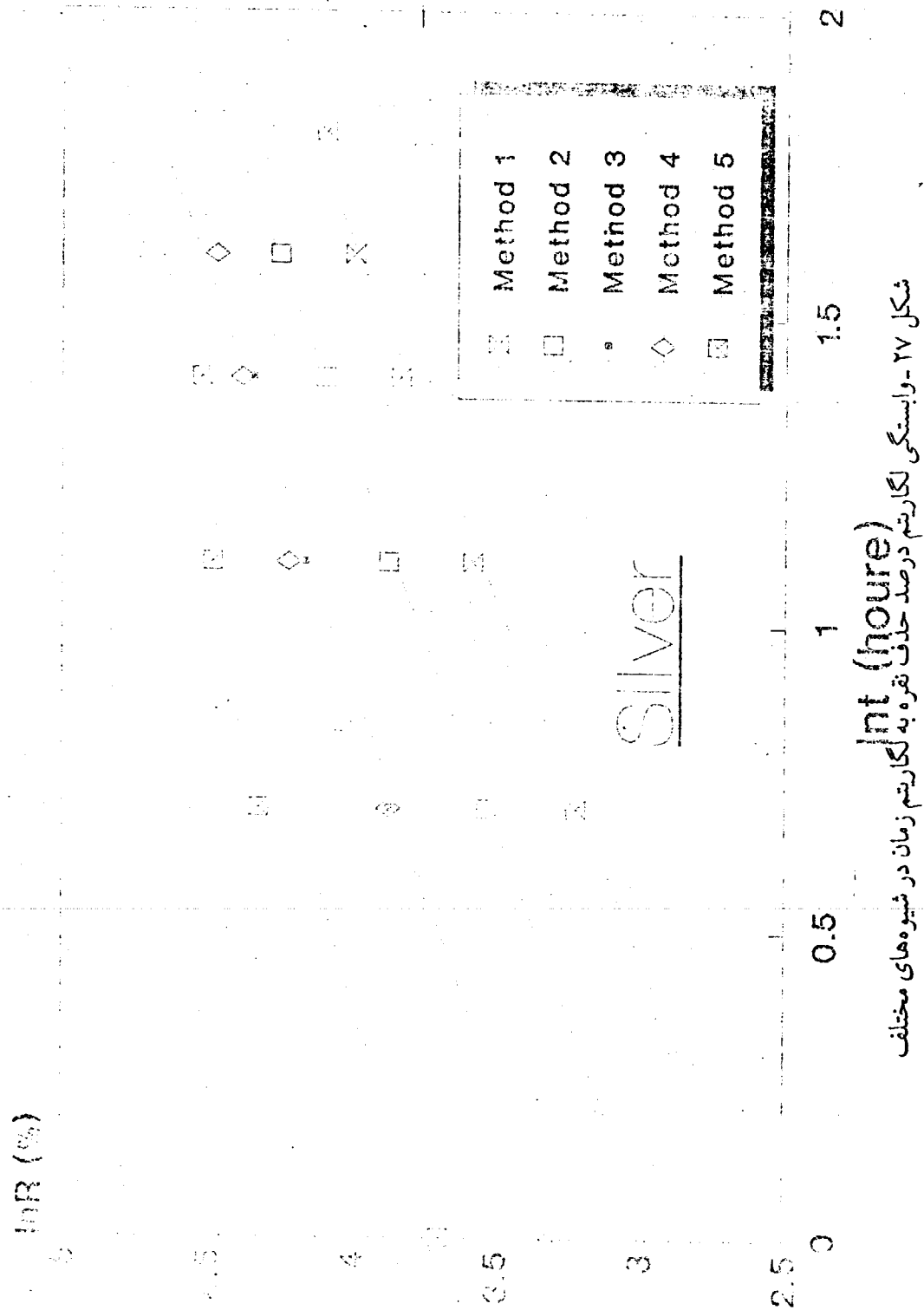
شکل ۲۴ - مقایسه درصد های حذف طلا برای شیوه های مختلف ۸۷۵ ± ۲۵ درجه سانتیگراد



شکل ۲۵- مقایسه درصدهای حذف نقره برای شیوه‌های مختلف - ۲۵ ± ۸۷۵ درجه سانتیگراد



شکل ۲۶- وابستگی لگاریتم درصد حذف طلا به لگاریتم زمان در شیوه‌های مختلف



شکل ۲۷- وابستگی لگاریتم درصد حذف نقره به لگاریتم زمان در شیوه‌های مختلف

جدول ۲۰- وابستگی درجه حذف طلا به زمان در شیوه‌های مختلف

تزریق لجن در سرب	عبور سرب از لجن (شیوهٔ ۴)		انحلال طلا در سرب (روش سنتی)						ملفمه	روش	زمان (ساعت)					
			(شیوهٔ ۵)		(شیوهٔ ۴)		(شیوهٔ ۳)					(شیوهٔ ۲)		(شیوهٔ ۱)		درجه سانتيگراد ۷۰۰
InR	R	InR	R	InR	R	InR	R	InR	R	InR	R	InR	R	t		
۴/۲۱	۶۷	۳/۸۱	۴۵	۳/۶۴	۳۸	۳/۱۸	۲۴	۲/۸۹	۱۸	۲۸	۰	۱				
۴/۴۴	۸۵	۴/۱۹	۶۶	۴/۱۳	۶۲	۳/۷۴	۴۲	۳/۴۷	۳۲	۳۷	۰/۷	۲				
۴/۵۱	۹۱	۴/۳۸	۸۰	۴/۳۳	۷۶	۴/۰۳	۵۶	۳/۷۴	۴۲	۴۲	۱/۱	۳				
۴/۵۵	۹۵	۴/۵۱	۹۱	۴/۳۸	۸۰	۴/۲۱	۶۷	۳/۹۷	۵۳	۴۳	۱/۴	۴				
-	۹۷	-	۹۴	-	۸۵	۴/۳۴	۷۷	۴/۱۳	۶۲	۴۳	۱/۶	۵				
-	۹۸	-	۹۴	-	۸۵	-	۷۹	۴/۲۳	۶۹	۴۳	۱/۸	۶				
-	۹۸	-	۹۴	-	۸۵	-	۸۰	-	۷۴	۴۳	۱/۹	۷				
-	-	-	-	-	-	-	۷۹	-	۷۴	۴۳	۲/۱	۸				
-	-	-	-	-	-	-	۷۹	-	۷۴	-	۲/۲	۹				

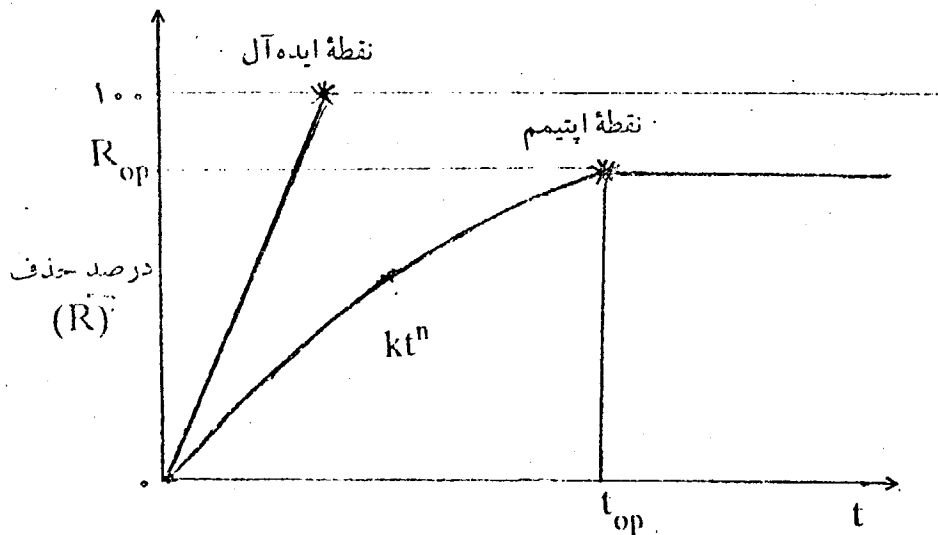
جدول ۲۱ - وابستگی درجه حذف نفوذ به زمان در شیوه‌های مختلف

توزیع لجن در سرب	عبور سرب از لجن	انحلال نفوذ در سرب (روش سنتی)						ملفمه	روش	زمان (ساعت)							
		(شیوهٔ ۴)			(شیوهٔ ۳)						(شیوهٔ ۲)			(شیوهٔ ۱)			R
		lnR	R	lnR	R	lnR	R				lnR	R	lnR	R	lnR	R	
۳/۶۹	۴۰	۳/۳۰	۲۷	۳/۳۰	۲۷	۲/۹۴	۱۹	۲/۵۷	۱۳	۱۹	۰	۱	۱۹	۰			
۴/۳۲	۷۵	۳/۸۷	۴۸	۳/۸۷	۴۸	۳/۵۳	۳۴	۳/۲۲	۲۵	۳۱	۰/۷	۲	۳۱	۰/۷			
۴/۴۸	۸۸	۴/۲۲	۶۸	۴/۱۶	۶۴	۳/۸۷	۴۸	۳/۵۸	۳۶	۴۰	۱/۱	۳	۴۰	۱/۱			
۴/۵۲	۹۲	۴/۳۸	۸۰	۴/۳۴	۷۷	۴/۰۹	۶۰	۳/۸۳	۴۶	۴۵	۱/۴	۴	۴۵	۱/۴			
-	۹۴	۴/۴۷	۸۷	-	۸۲	۴/۲۵	۷۰	۳/۹۹	۵۴	۴۶	۱/۶	۵	۴۶	۱/۶			
-	۹۵	-	۹۰	-	۸۲	-	۷۵	۴/۰۹	۶۰	۴۷	۱/۸	۶	۴۷	۱/۸			
-	۹۵	-	۹۱	-	۸۲	-	۷۴	-	۶۴	۴۷	۱/۹	۷	۴۷	۱/۹			
-	-	-	-	-	-	-	۷۵	-	۶۳	۴۷	۲/۱	۸	۴۷	۲/۱			
-	-	-	-	-	-	-	۷۵	-	۶۳	-	۲/۲	۹	-	۲/۲			

۰

۷- الگوی حذف طلا و نقره از لجن

با بررسی نمودارهای سینتیکی درصد حذف نسبی - زمان ($R - t$) در هر دما و برای هر یک از فلزات قیمتی، صورت کلی این نمودارها را می‌توان بصورت شکل طرح واره ۲۸ در نظر گرفت.



شکل ۲۸- الگوی منحنی‌های درصد حذف - زمان

منحنی‌های بدست آمده از نتایج آزمایشها از رابطه $R = kt^n$ تبعیت می‌کنند البته در واقع آنها را می‌توان شامل دو قسمت دانست، یکی خط kt^n و دیگری خط راست R_{op} که در نقطه (R_{op}, t_{op}) با هم تلاقی می‌کنند. k ثابت حذف، n درجه حذف، R_{op} درصد حذف بهینه و t_{op} زمان حذف بهینه (به ساعت) می‌باشد.

بطور کلی پارامترهای سینتیکی مهم و موثر بر میزان حذف (R) عمدتاً دما، زمان و سطح واکنش (F و t , T) می‌باشند. طبق رابطه ۹ فصل پنجم:

$$-\frac{d[X]}{dt} \equiv \frac{dR}{dt} \propto F$$

پس در این نمودارها عامل کنترل کننده فرآیند انحلال، پارامتر سطح واکنش (متغیر F) می‌باشد. در واقع با پیشرفت انحلال، مقدار سطح واکنش ذرات حاوی فلزات قیمتی کمتر می‌شود یعنی با گذشت زمان پارامتر سطح تماس، کاهش یافته و نتیجتاً سرعت حذف کم

می‌شود هر چند که میزان (درصد) حذف بیشتر می‌گردد.

در زمانهای بیش از t_{op} نیز چون سطح واکنش صفر می‌باشد دیگر انحلالی مشاهده نمی‌شود ($\frac{dR}{dt} = 0$). در این مرحله اتلاف سینتیکی یا ترمودینامیکی موجود نیست بلکه صرفاً اتلاف مکانیکی بصورت محبوس شدن ذرات قیمتی در مواد غیر قابل انحلال در سرب وجود دارد.

از طرفی با انحلال فلزات قیمتی در سرب، افزایش موضعی غلظت فاز مذاب در اطراف ذره قیمتی با گذشت هر چه بیشتر زمان باعث کاهش سرعت نفوذ و همچنین سرعت انحلال می‌شود و این نیز به نوبه خود موجب کاهش سرعت حذف طلا و نقره می‌گردد. در واقع این موضوع میزان اهمیت و لزوم همزدن (بطور مداوم) محلول مذاب را در حین عمل انحلال نشان می‌دهد یعنی هر چقدر همزدن محلول بهتر صورت گیرد و در کنار آن هر چقدر مقدار سرب فلزی (کمیت فاز شوینده) بیشتر باشد سرعت حذف با افزایش زمان کمتر کاهش می‌یابد.

با توجه به الگوی ارائه شده، برای هر شیوه می‌توان در هر دما و زمان معین، میزان حذف و سرعت حذف را محاسبه کرد به تعبیر دیگر مجموع پارامترهای (F و t ، T) تعیین کننده سرعت حذف یا سرعت انحلال می‌باشند.

$$R = kt^n \text{ و } \frac{dR}{dt} = n.k.t^{n-1} \quad (0 < n < 1)$$

اما این منوط به محاسبه مقادیر n و k می‌باشد. ثابتهای n و k را می‌توان با اکستراپولاسیون خطی داده‌ها بدست آورد:

$$\ln R = \ln k + n. \ln t$$

در جداول ۲۲ و ۲۳ مقادیر محاسبه شده k ، n ، t_{op} و R_{op} بترتیب برای طلا و نقره لیست شده‌اند. در این حالت زمان بهینه (برحسب ساعت) با کمک رابطه زیر بدست می‌آید:

$$t_{op} = \sqrt[n]{R_{op} / k}$$

عوامل تعیین کننده شرایط بهینه R_{op} و t_{op} و حتی n و k فقط دو پارامتر دما و سطح واکنش می باشند. با افزایش دما ضریب نفوذ و همچنین سرعت و میزان نفوذ اتمهای قیمتی حل شده در سرب، k و R_{op} افزایش و مقادیر n و t_{op} کاهش می یابند. باریزتر کردن اندازه ذرات قیمتی لجن (تغییر دانه بندی) و یا شیوه استخراج می توان سطح تماس یا سطح واکنش فاز خام با فاز شوینده را بیشتر کرده و باعث افزایش نسبی میزان حذف شد.

جدول ۲۲ - عوامل موثر بر ضریب حذف طلا از لجن در شیوه های مختلف

شیوه	۱	۲	۳	۴	۵
پارامترهای حذف					
k	۱۸/۴۱	۲۴/۶۲	۳۹/۵۸	۴۵/۴۷	۶۸/۴۵
n	۰/۷۵	۰/۷۳	۰/۵۵	۰/۵۱	۰/۲۵
t_{op}	۶/۳۹	۴/۹۴	۴/۰۱	۴/۱۵	۴/۲۰
R_{op}	۷۴	۷۹	۸۵	۹۴	۹۸

جدول ۲۳ - عوامل موثر بر ضریب حذف نقره از لجن در شیوه های مختلف

شیوه	۱	۲	۳	۴	۵
پارامترهای حذف					
k	۱۳/۴۴	۱۹/۱۹	۲۷/۴۸	۲۷/۹۸	۴۳/۰۰
n	۰/۸۶	۰/۸۲	۰/۷۶	۰/۷۵	۰/۶۲
t_{op}	۶/۰۳	۵/۲۷	۴/۲۱	۴/۸۲	۳/۵۹
R_{op}	۶۳	۷۵	۸۲	۹۱	۹۵

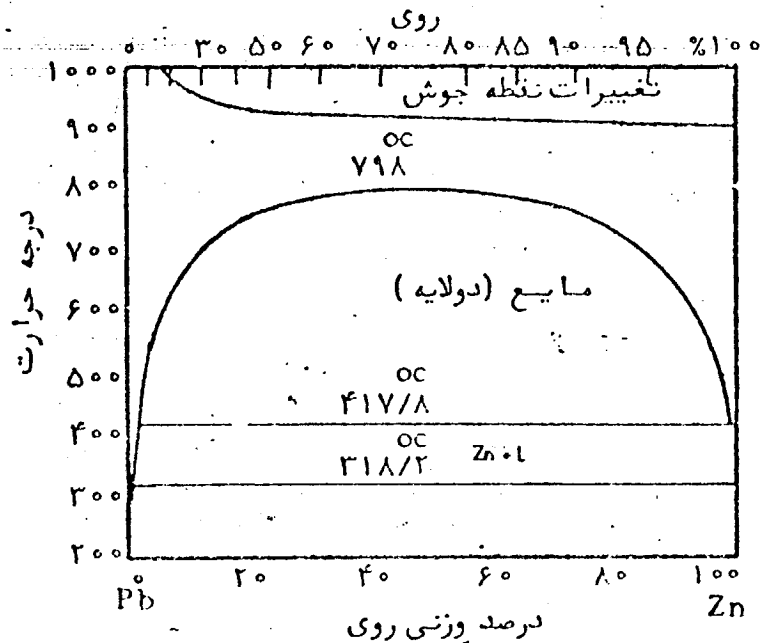
۸- بررسی زیست محیطی

همانگونه که در بخش یک مطرح شد مهمترین دلیل آلودگی محیط در واحد فلزات قیمتی، بخارات انحلالی سرب می باشد و همچنین اینکه در زمان سرباره گیری بیشترین میزان آلودگی ایجاد می گردد. در واقع ریشه ایجاد آلودگی در مرحله اسکوریفیکاسیون (کوپلاسیون) به مرحله احیاء برمی گردد و توجه ترمودینامیکی آن، این است: فلزات مختلفی نظیر روی که نقطه جوش سرب را شدیداً کاهش می دهند (شکل ۲۹) در مرحله احیاء تولید شده و در سیستم باقی می مانند تا اینکه در مرحله اکسایش و در دماهای نسبتاً بالای حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد (که این شرایط برای ایجاد آلودگی مناسب است) بصورت محلولهای زودجوش موضعی باعث بروز آلودگی می شوند. مثلاً همانگونه که در شکل ۲۹ مشخص است از نظر ترمودینامیکی محلولهای دو فلز سرب و روی شدیداً انحراف مثبت را نشان می دهند و این خود نیز یکی از موارد تشدید آلودگی است.

در رابطه با اینکه در زمان سرباره گیری بیشترین میزان آلودگی مشاهده می شود نیز می توان گفت که با عمل سرباره گیری انگار محافظ اکسیدی سرب مذاب برداشته می شود و بخارات سمی اجازه می یابند در فضای کار پراکنده گردند.

در مرحله احیاء نیز هر چه درصد سرب بار بالا می رود آلودگی این مرحله بیشتر می شود و این بدین دلیل است که در این مرحله نیز با احیاء نخستین ذرات فلزات زودجوش، بعلت وجود حمام سربی، محلولهای زودجوش موضعی ایجاد شده و بخصوص در شرایطی که سرباره مذاب تولید نشده باشد (تا مانع از خروج بخارات شود) آلودگی ناشی از سرب اجتناب ناپذیر می گردد.

در روش انحلال در سرب چونکه اساساً فلزات نامبرده احیاء نشده و بطور کلی به همان شکل ترکیبی از سیستم خارج می شوند معضل آلودگی وجود ندارد. با تمام این احوال، هر چند برخی از این فلزات نسبت به سرب انحراف شدیداً مثبت از خود نشان می دهند، حتی اگر این فلزات به شکل غیر ترکیبی در سیستم موجود باشند ولی بتوان عمل



شکل ۲۹ - منحنی تعادل سرب-روی

تزریق لجن را به شکل مناسبی انجام داد، چون میزان سرب، بسیار زیاد می‌باشد باز هم مسئله آلودگی بروز نخواهد کرد.

۹- جمع‌بندی

با توجه به مطالب عنوان شده از ابتدای پایان نامه تا کنون روش انحلال در سرب یا بطور دقیقتر شیوه تزریق لجن در سرب (مبادله سازنده‌ها در صورت همبندی فازهای گذران معکوس) در محدوده دمایی ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد پیشنهاد می‌گردد. شکل عملی و صنعتی کار می‌تواند اینگونه باشد که عمل انحلال در یک پاتیل (Kettle) همزن دار انجام شود و بتدریج طلا و نقره در فاز سرب مذاب تزریق و حل گردد. پس از انجام این عملیات متالورژیکی مات سرب برای گرفتن کف مربوطه طبق بحث متالورژی جنبی طلا و نقره (در کارخانجات تولید سرب) به ادامه فرآیند خود رهنمون شود.

فهرست مراجع

- ۱- بقوزیان. ص - م. پاشایی - ع. فرهنگی - ژ. میناسیان، ۱۳۶۸، طلا
- ۲- پرتوآذر. آ، ۱۳۶۷، بررسی چگونگی کنترل طلا و نقره در کارخانه تغلیظ
- ۳- پور صفر. ا، ۱۳۶۸، گزارش مأموریت ۲۰ روزه دوره یوگسلاوی
- ۴- توحیدی. ن، ۱۳۵۲، فیزیکوشیمی و تئوری فرآیندهای تصفیه نشریه دانشکده فنی - شماره ۲۹
- ۵- رضوی زاده. ح، ۱۳۶۹، شناسایی و بررسی ساختار عناصر و ترکیبات موجود در لجن الکترولیز BICC
- ۶- رضوی زاده. ح - ر. وقار، ۱۳۶۸، متالورژی مس
- ۷- شرکت ملی صنایع مس ایران، ۱۳۷۳، ماهنامه بولتن داخلی مس - شماره یک
- ۸- فرجی. ح، ۱۳۷۱، فنون استخراج مس
- ۹- قنبری. غ، ۱۳۶۸، گزارش مأموریت از کارخانه فلزیاب
- ۱۰- کرمی نژاد. م، ۱۳۶۹، بازیابی سلنیم از لجن پالایشگاه مس سرچشمه اولین سمپوزیوم متالورژی ایران، جلد دوم، مقاله ۲۷
- ۱۱- مرکز پژوهشهای خواص و کاربرد مواد و نیرو، ۱۳۶۸، نخستین سمینار طلا
- ۱۲- مرکز تحقیقات و متالورژی مجتمع مس سرچشمه، ۱۳۶۶، شرح پروژه های مجتمع مس سرچشمه
- ۱۳- واحد سرب، ۱۳۶۹، راهبری سیستم تصفیه و بخش نقره گیری
- ۱۴- واحد فلزات گرانبها، ۱۳۷۱، روشهای بکار برده شده جهت استحصال طلا و نقره
- 15 - Cooper. W. C , 1990 , The treatment of copper refinery anode Slimes
- 16 - Demopoulos. G.P , 1986 , Solvent extraction metals Refining
- 17 - Hoffmann . J. F , 1989 , Recovering Selenium and Tellurium

from copper refinery slimes

18 - Hoffmann. J.E , 1990 , The wet chlorination of electrolytic refinery slimes

19 - Hyvarinen . O - L. Lindroos - R.Rosenberg - E. Yllo , 1984 , Selenium and Precious metals recovery from Copper anode slimes at autokumpu refinery

20 - Hyvarinen . O - L . Lindroos - Yllo , 1989 , Recovering Selenium from copper refinery slimes

21 - Kemper . J . P , 1981 , Precious metals

22 - Nendick . R. M , 1984 , Modern precious metal recovery

23 - PaPamantellos , 1972 , Archive fuer das Eisenhuettenwesen 8

24 - McDonald - R. S . Salter - D. M . Wyslouzil , 1987, proceedings of the international symposium on gold metallurgy

Asadi

Optimal extraction of Gold and Silver from the slime of Copper electrolysis

By : Kamran Rashnuyi
Supervisor : Dr. N. Towhidi
Field : Metallurgical Engineering
Date : 1996

Abstract of M.SC. THESIS

Based on the thermodynamic, kinetic and technological principles, Gold and Silver are distributed in the process of Copper metallurgy. In this thesis, first the behavior of these precious metals are studied in the process of proper metallurgy and then their distribution in various section of Sarcheshmeh Copper complex are determined, in particular, in the electrolysis slime. After the exploration and thorough tracing these metals, it will become clear that almost all Gold and Silver in the Copper extraction path from concentration to refining will be accumulated at the end of the production line, i.e. in the electrolysis slime.

At this stage, in accordance with analytical research into other existing elements, phases and materials therein will be addressed and as far as passible, the causes and reasons for the presence of each in the extraction process will be analysed.

There will be also explanations on whatever happens to the Gold and Silver extraction in the Sarcheshmeh Copper complex precious metals unit as well as on the problems and difficulties in that regard and their effects on the trend of precious metals extraction.

At this thesis, the category "theoretical principles of designing melting, mixing and refining processes," which here plays a major role, has been studied on the thermodynamic and kinetic points of view. The main objective of this project is to present an innovative technique for extracting these two metals from Copper anodic slime and to compare it to the conventional techniques ; also, the effect of various factors on the extraction of Gold and Silver using this technique and the previous techniques have been explored ; finally, the optimal conditions will be studied on the economic, environmental, technological view points and the optimal conditions for the extraction of Gold and Silver will be presented.