

بِنَمْ خَدا



مرکز دانلود رایگان  
محلبسوی مطالب فرزی و مواد

---

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



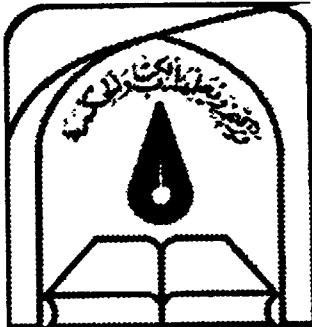


۳۸۴۱۶

[www.iran-mavad.com](http://www.iran-mavad.com)

مرجع دانشجویان و مهندسین مواد

۱۳۸۰ ۱۴۱ ۲۰



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی معدن  
(گرایش فرآوری مواد معدنی)

عنوان:

بازیابی طلا از لجن مس آندی سرچشمه به روش هیدرومتوالورژی

تهیه‌کننده:

غلامرضا کفیری

استاد راهنما:

دکتر محمود عبداللهی

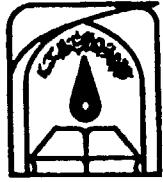
۰۱۲۲۶۵

استاد مشاور:

دکتر سید محمد جواد کلینی

۳۸۴۱۶

اردیبهشت ۱۳۸۰



دانشگاه تریت مدرس

## قاییدیه هیات داوران

آقای غلامرضا کفیری پایان نامه ع واحدی خود را با عنوان بازیابی طلا از لجن مس آندی سرچشمه به روش هیدرومالتورزی در تاریخ ۲۹/۰۸/۱۴ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن باگرایش فرآوری مواد معدنی پیشنهاد می کنند.

### امضاء

### نام و نام خانوادگی

آقای دکتر عبداللهی

آقای دکتر کلینی

آقای دکتر خدادادی

آقای دکتر سالاری راد

آقای دکتر احمدی

### اعضای هیات داوران

۱- استاد راهنمای:

۲- استاد مشاور:

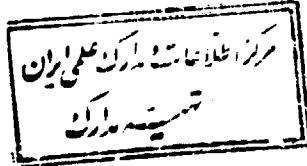
۳- استادان ممتحن:

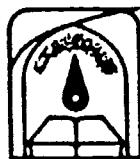
۴- مدیر گروه:

(یا نماینده گروه تخصصی)

این نسخه به عنوان نسخه‌هایی پایان نامه / رساله مورد تایید است.

امضاء استاد راهنمای:





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

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

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

**ماده ۲** در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته معلم است که در سال ۱۳۸۰ در دانشکده ذی ۴۴ دی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر مهرداد سبحانی، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر مسید حمدیزاده و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

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

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

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

**ماده ۶** اینجانب علامه رضا نعیری دانشجوی رشته معلم و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضای عضو کمیته: ۱۴۰۰/۰۷/۱۸

## تقدیر و تشکر

حال که با لطف و عنایت پروردگار متعال انجام این پایان نامه به اتمام رسیده است، بر خود وظیفه می‌دانم مراتب قدردانی خود را ابتدا از خالق هستی و سپس از کلیه عزیزانی که اینجانب را به نوعی در انجام این واحد درسی یاری داده اند تشکر نمایم.

از جناب آقای دکتر محمود عبداللهی استاد راهنمای و از آقای دکتر سید محمد جواد کلینی استاد مشاور که زحمت راهنمائی این پایان نامه را بر عهده داشته اند، سپاسگزاری می‌گردد.

در ضمن از جناب آقای دکتر اورعی و مهندس گنجی به جهت کمک کردن در تهیه مواد مورد نیاز و همچنین آقای مهندس شیخانی مسئول آزمایشگاه بخش معدن که در انجام آزمایش‌های این تحقیق مساعدت و همکاری نمودند تشکر و قدردانی می‌شود و موفقیت آقایان را آرزومندم.

در طول تحصیلاتم از محضر اساتید و معلمان بسیاری، از تحصیلات ابتدائی تا تحصیلات عالی، بهره بردم، در اینجا از کلیه این عزیزان بخاطر زحماتشان تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از خانواده صبور و فداکارم که همواره پشتیبان و حامی اینجانب در طول سالها تحصیل بوده اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم و امیدوارم با استعانت از ایزدیکتا بتوانم گوشه‌ای از زحمات آنها را جبران کنم.

## تقدیم به

عزیزترین عزیزانم بویژه پدر ، مادر و همسرم که اسوه عشق و محبت و فداکاری بوده و در این راه از هیچ گذشتی دریغ ننموده اند.

## چکیده:

هدف از انجام این پایان نامه بازیابی طلا از لجن مس آندی سرچشمه کرمان به روش هیدرومتوالورژی است. لجن مس آندی که مواد نامحلول باقیمانده از تصفیه الکترولیتی مس است حاوی عناصر با ارزشی مانند طلا، نقره و سلنیم می باشد. و بعنوان محصولات ثانویه فرآیند تولید شمش مس از لجن استخراج می شوند. لجن مس آندی مورد آزمایش حاوی حدود ۴۱/۹ درصد سلنیم، ۸۶/۲ درصد مس، ۳۵/۳ درصد نقره و ۱/۰ درصد طلا است. مراحل کلی انجام پروژه بشرح زیر می باشد:

- قبل از شروع عملیات لیچینگ عمل نرمه گیری از لجن توسط استوب سیکلون صورت گرفت تا بخشی از باریت حذف (انتقال به ته ریز) و عناصر با ارزش که عمدها ریز هستند در سرریز استوب سیکلون متصرکر شوند لذا در مراحل بعدی محصول سرریز مورد لیچینگ قرار گرفت و در نتیجه مصرف مواد شیمیایی به مقدار قابل توجهی کاهش یافت.

در فرآیند لیچینگ لجن با اسیدنیتریک، عنصر مس، نقره و سلنیم از لجن حذف شدند در حالی که طلا در فاز جامد باقی ماند. در این مرحله تاثیرات غلظت اسید، دما و زمان لیچ در خصوص استخراج مس و نقره و سلنیم از لجن بررسی شد که تاثیر غلظت اسید و دما بیشتر از اثر زمان تشخیص داده شد. نهایتاً شرایط بهینه لیچ (دما ۹۰ درجه، اسیدیته ۳ مول و زمان ۲ ساعت) تعیین گردید. در این شرایط بیش از ۹۹ درصد از مس، ۹۸ درصد از نقره و ۹۴ درصد از سلنیم حذف شدند.

برای انحلال طلا پسمند مرحله قبل با تیزاب سلطانی (مخلوط اسید نیتریک و کلریدریک) لیچ شد. در این مرحله تاثیرات نسبت دو اسید، دما و زمان در خصوص استخراج طلا از لجن بررسی و مشخص شد که در تمام شرایط اعمال شده طلا کاملاً حل شده (۸۵/۹۹) و سه عامل فوق الذکر تاثیر چندانی بر انحلال آن ندارند. نهایتاً شرایط بهینه لیچ (دما ۶۰ درجه، نسبت اسید کلریدریک به اسید نیتریک ۱:۱ و زمان ۶۰ دقیقه) انتخاب شد. در این شرایط طلا حل شده به همراه ناخالصیها وارد فاز آبی گردید.

- در مرحله بعد برای خالص سازی محلول لیچ حاوی طلا از حل (DNOS) برای انتقال آن از فاز آبی به فاز آلی استفاده شد. نتایج نشان داد که میزان بازیابی طلا طی یک مرحله استخراج با نسبت دو فاز (A/O): ۱/۱۰ برابر ۴۳/۹۸ درصد است. بعارت دیگر کمتر از ۲ درصد طلا در فاز آبی باقی ماند. سپس فاز آلی باردار شده با

محلولهای هیدروکسید آمونیم دو مول و تیوسولفات سدیم  $0/5$  مول استریپ گردید که ضمن نامطلوب بودن نتایج بترتیب  $3$  و  $15$  درصد طلا از فاز آبی استریپ شد.

در پایان خالص سازی محلول لیچ حاوی نقره نیز با حلal (*DNOS*) و محلول استریپ  $\text{NH}_4\text{OH}$  مورد بررسی قرار گرفت که نتایج اولیه حاکی از موفقیت خالص سازی محلول لیچ نقره با (*DNOS*) بود میزان استخراج و استریپ نقره بترتیب معادل  $98/23$  و  $62$  درصد بدست آمد که بهینه سازی نتایج به تحقیق بیشتری نیاز دارد.

**کلمات کلیدی:** بازیابی - طلا - لجن مس آندی - سرچشمه - هیدرومتوکورزی

## مقدمه:

در مجتمع مس سرچشمه سالانه ۳۸۰ تن لجن مس آندی که به رنگ سیاه بوده و از ذرات بسیار دانه ریز تشکیل شده تولید می شود. عناصر اصلی تشکیل دهنده لجن عبارتند از: مس، نقره، طلا، سرب، سلینیم، تلوریم، آنتیموان، گوگرد، میلیس و سولفات باریم.

هدف از انجام این پژوهه بازیابی طلا از لجن مس آندی سرچشمه کرمان به روش هیدرومتوالورژی است. این پایان نامه در پنج فصل بشرح زیرتهیه شده است:

در فصل اول توضیحات مختصری پیرامون مجتمع مس سرچشمه، لجن مس آندی، تولید و تصفیه لجن الکترولیز، طلا و روش‌های استخراج آن، داده شده است.

در فصل دوم تحت عنوان پیشینه تحقیق فرآیندهای مختلف هیدرومتوالورژی استفاده شده برای بازیابی عناصر با ارزش از لجن مس آندی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت تا با استفاده از آنها عوامل موثر و مواد شیمیایی مورد نیاز اعم از آلتی و غیر آلتی مشخص شوند.

در فصل سوم به شناسایی و آنالیز کمی و کیفی لجن با روش‌های جذب اتمی و XRD، تجزیه سرندی تر، تعیین دانه بندی با استفاده از اشعه لیزر پرداخته و نهایتاً اندازه گیری وزن مخصوص، جدایش نرمه توسط استوب سیکلون، لیچینگ با آب، لیچینگ اسیدی مس، نقره، سلینیم و طلاگزارش شده است.

در فصل چهارم توضیح مختصری درباره روش استخراج با حلال داده شده و نتایج بدست آمده از این روش در استخراج طلا و نقره گزارش شده است. و بالاخره در فصل پنجم نتایج و پیشنهادات ارائه می شود.

امید است این پایان نامه مورد استفاده آنسته از عزیزانی که مایلند در این زمینه کار کنند قرار بگیرد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : کلیات (مجتمع مس سرچشمه، لجن مس آندی، طلا)
۲	۱-۱- مقدمه .....
۳	۱-۲- مجتمع مس سرچشمه.....
۵	۱-۲-۱- تجهیزات اصلی کارخانجات مجتمع مس سرچشمه.....
۵	۱-۲-۱-۱- واحد تغییظ.....
۵	۱-۲-۱-۲- واحد ذوب.....
۵	۱-۲-۱-۳- واحد پالایشگاه.....
۷	۱-۲-۱-۴- کارگاههای ریخته گری.....
۸	۱-۳- ساختار مس آندی.....
۸	۱-۳-۱- عناصر سازنده مس آندی.....
۱۳	۱-۳-۲- ماهیت لجن مس آندی.....
۱۴	۱-۳-۳- شناسائی و بررسی ساختار عناصر و ترکیبات موجود در لجن.....
۱۷	۱-۳-۴- منشاء باریت در لجن .....
۱۷	۱-۳-۵- وضعیت تولید مسالانه لجن مس سرچشمه.....
۲۰	۱-۴- طلا.....
۲۲	۱-۴-۱- رفتار شیمیایی طلا.....

الف

## فهرست مطالب

عنوان		صفحه
۱-۵- تصفیه لجن الکترولیز.....	۲۰	
۱-۴-۱- تجزیه حرارتی.....	۲۴	
۱-۴-۲- سیانوراسیون.....	۲۴	
۱-۴-۳- کلریناسیون.....	۲۳	
۱-۴-۴- روش‌های استخراج طلا.....	۲۳	
فصل دوم: پیشنه تحقیق		
۲-۱- مقدمه.....	۲۹	
۲-۲- فرآیندهای هیدرومتوالورژیکی.....	۲۹	
فصل سوم: لیچینگ لجن مس آندی		
۳-۱- مقدمه.....	۵۰	
۳-۲- آماده سازی نمونه.....	۵۰	
۳-۳- شناسایی نمونه.....	۵۰	
۳-۳-۱- روش جذب اتمی.....	۵۰	
۳-۳-۲- روش XRD.....	۵۱	
۳-۳-۳- تجزیه سرندی.....	۵۲	
۳-۴-۱- تعیین وزن مخصوص لجن مس سرچشمه.....	۵۴	
۳-۴-۲- جدایش با باریت توسط استوپ سیکلون.....	۵۴	
۳-۴-۳- تعیین دانه بندی سر ریز استوپ سیکلون.....	۵۸	

## فهرست مطالب

عنوان		صفحة
۶-۳- تعیین دانه بندی ته ریز استوب سیکلون با استفاده از سرند به روش تو.....	۶۱	
۷-۳- آنالیز باریت موجود در ته ریز و سر ریز استوب سیکلون.....	۶۲	
۸-۳- فرایند لیچینگ.....	۶۴	
۸-۳-۱- تجهیزات لیچینگ.....	۶۴	
۸-۳-۲- شستشوی لجن مس با آب.....	۶۵	
۸-۳-۳- لیچینگ مس، نقره و سلتیم.....	۶۵	
۸-۳-۴- عوامل موثر در لیچینگ مس، نقره و سلتیم .....	۶۸	
۸-۴- لیچینگ طلا .....	۶۹	
۸-۴-۱- عوامل موثر در لیچینگ طلا.....	۷۰	
<b>فصل چهارم: استخراج با حلال</b>		
۴-۱- مقدمه.....	۷۵	
۴-۲- استخراج با حلال .....	۷۵	
۴-۳- نسبت دو فاز.....	۷۶	
۴-۴- منحنی های (ایزو ترمهای) استخراج.....	۷۶	
۴-۵- تعیین مراحل استخراج.....	۷۷	
۴-۶- استخراج کننده ها.....	۷۹	
۴-۷- تجهیزات و روش کار در آزمایشگاه.....	۷۹	

ج

## فهرست مطالب

عنوان		صفحه
۸-۴- خالص سازی محلول لیچ حاوی نقره به روش استخراج با حلal.....	۸۰	
۹-۴- خالص سازی محلول لیچ حاوی طلابه روش استخراج با حلal.....	۸۶	
 فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات		
۱-۵- شناسائی نمونه.....	۹۲	
۲-۵- لیچینگ.....	۹۴	
۳-۵- استخراج با حلal.....	۹۵	
- واژه نامه.....	۹۹	
- پیوست ۱.....	۱۰۳	
- پیوست ۲.....	۱۰۵	
- منابع.....	۱۱۵	

>

## فهرست جداول

صفحه	جدول
	<b>فصل اول : کلیات (مجتمع مس سرچشمه، لجن مس آندی، طلا)</b>
۹	جدول ۱-۱: درصد عناصر موجود در مس آندی آند
۹	جدول ۲-۱: درصد ترکیبات موجود در لجن
۱۰	جدول ۳-۱: درصد وزنی عناصر موجود در لجنهای آندی حاصل از سه کارخانه تصفیه الکتروولتی مس
۱۱	جدول ۴-۱: فازهای موجود در لجن
۱۵	جدول ۱-۵: محدوده تغییرات عناصر موجود در لجنهای آندی خام
۱۶	جدول ۱-۶: نحوه توزیع عناصر در الکتروولت، کاتدولجن در مرحله تصفیه الکتریکی
۱۶	جدول ۱-۷: آنالیز یک نمونه از لجن خام پالایشگاه مس سرچشمه
۱۸	جدول ۱-۸: وضعیت تولید مجتمع مس سرچشمه کرمان طی سالهای ۶۰ الی ۷۸
۱۹	جدول ۱-۹: مشخصات نمونه هایی از بشکه های لجن الکتروولتیز
	<b>فصل دوم پیشینه تحقیق</b>
۴۶	جدول ۲-۱: مقایسه روش‌های جدید با روش‌های قدیمی
	<b>فصل سوم: لیچینگ لجن مس آندی</b>
۵۱	جدول ۳-۱: آنالیز شیمیایی نمونه لجن به روش جذب اتمی
۵۳	جدول ۳-۲: نتایج تجزیه سرندي نمونه لجن مس سرچشمه به روش تر
۵۸	جدول ۳-۳: درصد وزنی مواد در سرریز و ته ریز استوب سیکلون
۵۹	جدول ۳-۴: توزیع اندازه ذرات بخش سرریز استوب سیکلون
۶۱	جدول ۳-۵: نتایج حاصل از تجزیه سرندي نمونه ته ریز استوب سیکلون

---

**جدول****صفحه**

جدول ۶-۳ : مقدار باریت موجود در ته ریز، سرریز و خوراک استوب سیکلون ..... ۶۲
جدول ۷-۳ : توزیع و عیار عناصر با ارزش در لجن سرچشم، سرریز و ته ریز استوب سیکلون ..... ۶۳
جدول ۸-۳ : نتایج شستشوی با آب ..... ۶۵
جدول ۹-۳ : نتایج لیچینگ لجن مس با اسیدنیتریک در شرایط مختلف برای انحلال مس، نقره و سلنیم ..... ۶۷
جدول ۱۰-۳ : نتایج حاصل از لیچینگ سلنیم ..... ۶۸
جدول ۱۱-۳ : نتایج لیچینگ طلا در شرایط مختلف ..... ۷۱

**فصل چهارم: استخراج با حل**

جدول ۴-۱: نتایج استخراج نقره به روش SX ..... ۸۲
جدول ۴-۲: نتایج استریپ نقره ..... ۸۴
جدول ۴-۳: نتایج استخراج طلا با استخراج کتنده (DNOS) ..... ۸۷
جدول ۴-۴: نتایج استریپ طلا با هیدروکسید آمونیم ۲ مولار ..... ۸۹
جدول ۴-۵: نتایج استریپ طلا با تیوسولفات ۰/۵ مولار ..... ۹۰

**فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات**

جدول ۵-۱ : مقدار عناصر با ارزش در نمونه لجن سرچشم، سرریز و ته ریز استوب سیکلون ..... ۹۴
---

**چ**[www.iran-mavad.com](http://www.iran-mavad.com)

مرجع دانشجویان و مهندسین مواد

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
فصل اول : کلیات (مجتمع مس سرچشم، لجن مس آندی، طلا)	
شكل (۱-۱) نمای کلی مجتمع مس سرچشم.....	۴
شكل (۲-۱) واحد تغليظ مس سرچشم .....	۵
شكل (۳-۱): واحد پالایشگاه مس سرچشم.....	۶
شكل (۴-۱): مراحل تولید محصولات مجتمع مس سرچشم کرمان.....	۷
شكل (۵-۱) : نحوه تولید آند مسی در قسمت ریخته گری .....	۱۲
فصل دوم: پیشینه تحقیق	
شكل (۱-۲) فلوشیتی از یک فرآیند هیدرومالتالورژی.....	۳۲
فصل سوم: لیچینگ لجن مس آندی	
شكل (۱-۳): تجزیه سرندي نمونه لجن مس سرچشم به روش تر.....	۵۳
شكل (۲-۳): استوب سیکلون و تجهیزات آن.....	۵۵
شكل (۳-۳): مشخصات استوب سیکلون استفاده شده.....	۵۶
شكل (۴-۳): نحوه نمونه برداری از سرریز و ته ریز استوب سیکلون.....	۵۷
شكل (۵-۳): توزیع دانه بندی سرریز استوب سیکلون .....	۶۰
شكل (۶-۳): تجزیه سرندي به روش تر نمونه ته ریز استوب سیکلون.....	۶۲
شكل (۷-۳) بخشی از لوازم و تجهیزات مورد استفاده در عملیات لیچینگ .....	۶۵
اشکال ۱۹ منحنی تغییرات بازیابی مس، نقره و سلنیم نسبت به غلظت اسید، دماوزمان پیوست ۲.....	۱۰۶

ح

[www.iran-mavad.com](http://www.iran-mavad.com)

مرجع دانشجویان و مهندسین مواد

## فصل چهارم: استخراج با حلال

شکل (۱-۴) : تعیین مراحل تثویری استخراج ..... ۷۷
شکل (۲-۳) : دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe - Thiele) ..... ۷۸
شکل (۳-۴) بخشی از لوازم و تجهیزات مورد استفاده قرار گرفته در بخش استخراج با حلال ..... ۸۰
شکل (۴-۴) دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe - Thiele) برای استخراج نقره ..... ۸۳
شکل (۵-۴) دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe - Thiele) برای استخراج طلا ..... ۸۸
<b>فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات ..... ۹۶</b>
شکل (۱-۵) فلوشیت مراحل مختلف انجام کار ..... ۹۶



# فصل اول

## کلیات

(مجتمع مس سرچشمہ، لجن مس آندی، طلا)

نیاز صنایع به عنوان مواد اولیه باعث گشته تا بشر به دنبال کشف و استخراج هرچه بیشتر فلزات مورد نیاز خود باشد. در این میان فلز مس به دلیل موارد استفاده فراوان به عنوان یک فلز استراتژیک و مهم مطرح است.

خوبشختانه کشور ما از این موهبت الهی برخوردار بوده و بر روی کمربند ذخایر جهانی مس قرار دارد. یکی از بزرگترین کانسارهای مس دنیا کانسار مس سرچشمه است [۱] که در استان کرمان واقع شده و در حال بهره برداری است. کانسار مس سرچشمه علاوه بر مس حاوی عناصری چون طلا، نقره، سلنیم، تلویریم و مولیبدن میباشد. عناصر طلا، نقره و سلنیم موجود در کانسار مس سرچشمه دارای عیار پایینی میباشد. این عناصر در لجن حاصل از الکتروولیزم آندی تمرکز یافته بطوریکه میتوان آنها را بصورت اقتصادی استخراج نمود.

در حال حاضر استخراج عناصر با ارزش از لجن مس آندی بصورت پیرومتاکنورژی و هیدرومتاکنورژی صورت میگیرد که در ایران روش اول درگذشته انجام شده و روش دوم تاکنون بصورت صنعتی تجربه نشده است. در صورتیکه در کشورهای صنعتی و اروپایی، روش هیدرومتاکنورژی عنوان یک روش نو و اقتصادی برای بازیابی عناصر با ارزش از لجن مس آندی در حال انجام است. در روش پیرومتاکنورژی لجن تحت شرایط دمای بالا قرار میگیرد و به آن مواد گدازآور افزوده شده و در نهایت طلا و نقره آن استخراج میشود. در ایران این عمل فعلأً به صورت سنتی در گارگاههای کوچک انجام میشود. بدليل اینکه در این روش از دماهای بسیار بالاستفاده میشود، سلنیم موجود در لجن به صورت اکسید سلنیم متصل و در محیط متشر شده و باعث آلودگی محیط زیست و همچنین هدر رفتن آن میشود. از معایب دیگر این روش استفاده زیاد از انرژی است و چون به صورت سنتی انجام میشود، میزان بازیابی هم مطلوب نیست. از طرف دیگر احداث کارخانه‌ای با تجهیزات لازم که در دماهای بالا کارکند مستلزم صرف هزینه‌های بالاست.

جهت حل تمامی این مشکلات پیشنهاد یک روش مناسب بازیابی که دارای صرفه اقتصادی باشد لازم بنظر میرسد.

## ۲-۱- مجتمع مس سرچشم

معدن مس سرچشم در ناحیه مس دار کرمان واقع شده است. این ناحیه را میتوان قسمتی از کمربند فلز زایی ایران مرکزی به حساب آورده بعنوان یک منطقه مجزا و با همان خصوصیات توده های مس موجود در آن (از نظر سن و زایش) مورد مطالعه قرار داد. این بخش از کمربند فلز زایی ایران مرکزی با طول تقریبی ۴۰۰ کیلومتر و عرض ۴۰ الی ۵۰ کیلومتر در جهت شمال غربی و جنوب شرقی (ناحیه کرمان) گسترش دارد. از توده های مس موجود در این ناحیه که امکان بهره برداری از آنها فراهم شده میتوان سرچشم و میدوک را نام برد. کانسار مس پرفیری سرچشم کرمان را میتوان جزء یکی از بزرگترین کانسارهای مس جهان به حساب آورد. این کانسار در کمربند ولکانیکی پلوتونیکی، قلعه دختر ارومیه قرار دارد [۱].

معدن مس سرچشم بیضی شکل بوده که قطر بزرگ آن ۲۳۰۰ متر و قصر کوچک آن ۱۲۰۰ متر میباشد. میزان ذخیره این کانسار بالغ بر یک میلیارد تن سنگ سولفیدی میباشد. علاوه بر مس، وجود عناظر مولیبدن، طلا، نقره، سلنیم و تلوریم نیز قابل توجه است. عیار مس ۷۰ درصد، مولیبدن ۳۰/۰ درصد، طلا ۷۷٪، گرم در تن و نقره ۳۰۹ گرم در تن میباشد. بر اساس ترکیبات تشکیل دهنده این کانسار به سه منطقه تقسیم بندی میشود:

اولین قسمت منطقه اکسیده میباشد که از سطح زمین تا عمق ۲۶ متری را شامل میشود. منطقه دوم، منطقه سوپرژن است که بعد از منطقه اکسیده قرار دارد و عمق آن ۸۰ متر است. منطقه سوم منطقه هیپوزن است که زیر منطقه سوپرژن قرار دارد.

تاریخ شروع نصب تجهیزات و عملیات ساختمانی سال ۱۳۵۲ میباشد که این عملیات در سال ۱۳۵۷ به اتمام رسید و در سال ۱۳۶۰ بهره برداری از مجتمع مس سرچشم شروع گردید. روش استخراج

رو باز بوده و سالیانه تقریباً ۱۴ میلیون تن سنگ سولفیدی از آن استخراج میشود. محصولات مجتمع

مس سرچشمہ به صورتی زیر به بازار عرضه میشود:

۱- مفتول مسی ۸ میلیمتری در کویلهای ۴ تنی.

۲- مس بیلت با قطر ۲۵۰ میلیمتر و طول  $\frac{7}{3}$  متر و وزن حدود ۴۲۰ کیلوگرم بر هر متر.

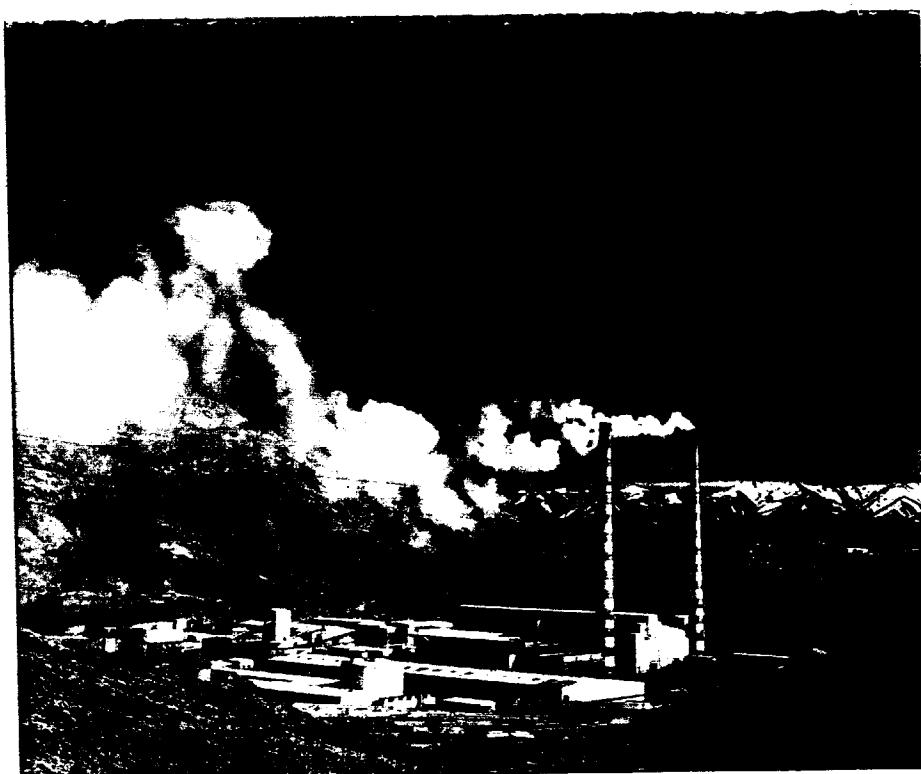
۳- مس اسلب به ابعاد:

الف) ۱۲/۷ سانتیمتر قطر، ۶۶ سانتیمتر عرض و ۷۳۰ سانتیمتر طول و وزن حدود ۷۲۰ کیلوگرم بر هر متر.

ب) ۱۵/۲ سانتیمتر قطر، ۱۰۶/۷ سانتیمتر عرض و ۷۳۰ سانتیمتر طول و وزن حدود ۱۳۹۰ کیلوگرم بر هر

متر.

شکل (۱-۱) نمای کلی مجتمع مس سرچشمہ را نشان میدهد.



شکل ۱-۱: نمای کلی مجتمع مس سرچشمہ



## ۱-۲-۱- تجهیزات اصلی کارخانجات مجتمع مس سرچشمه

### ۱-۱-۲-۱- واحد تغليظ

تجهیزات و بخش‌های اصلی این واحد عبارتست از سنگ شکنها، آسیاها، سلولهای فلوتاپسیون، فیلتر و خشک کن، کارخانه آهک، کارخانه مولبیدن، واحد ته نشین کننده باطله و سدرسو بگیری [۱]. شکل (۱-۲-۱) واحد تغليظ را نشان میدهد.



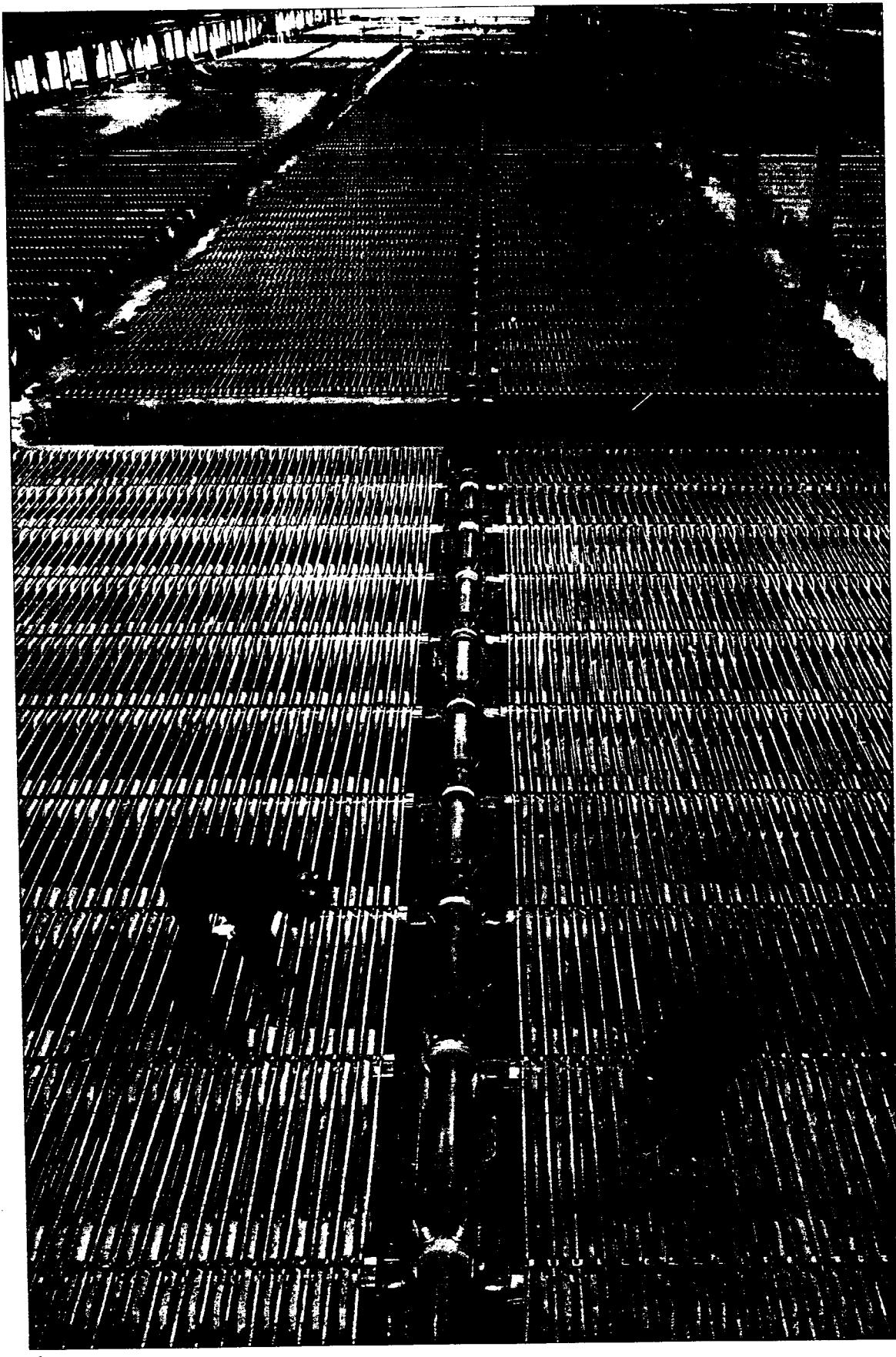
شکل ۱-۲: واحد تغليظ

### ۱-۲-۱-۲- واحد ذوب

تجهیزات اصلی این کارخانه شامل انبار و سیستم آماده سازی خوراک کوره، کوره‌های انعکاسی و دیگهای بخار، کوره‌های کنورترو چرخ ریخته گری میباشد [۱].

### ۱-۳-۱- واحد پالایشگاه

ظرفیت تولید پالایشگاه ۱۵۸۰۰۰ تن در سال میباشد. این بخش شامل ۹۶۰ سلول الکترولیز بوده و دارای کارخانه شستشوی اسیدی لجن میباشد [۱]. شکل (۱-۳-۱) پالایشگاه مس سرچشمه را نشان میدهد.



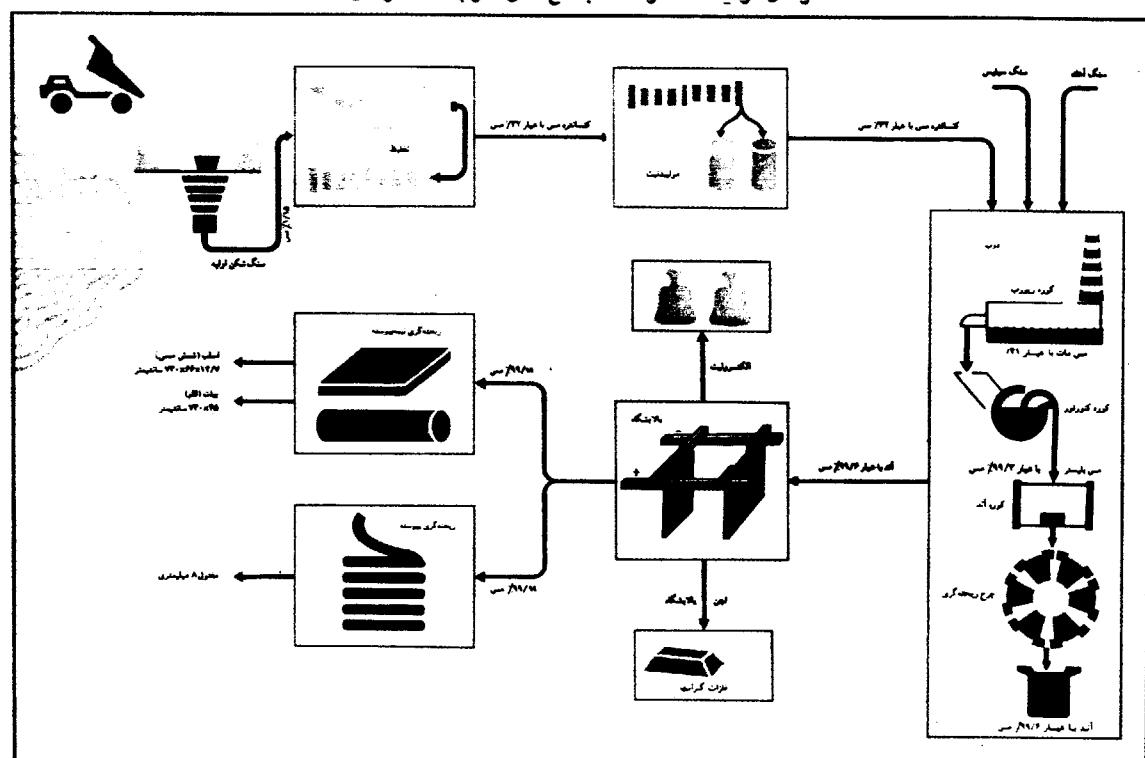
پالایشگاه مس سرچشمہ

شکل ۱-۳: پالایشگاه مس سرچشمہ

۱-۲-۱-۴- کارگاههای ریخته گری

بخش ریخته گری محصولات مسی در ساختمانی به مساحت ۷۳۰۰ مترمربع ساخته شده و شامل دو قسمت ریخته گری پیوسته و نیمه پیوسته میباشد. در قسمت پیوسته مفتوح ۸ میلیمتری تولید میگردد. ظرفیت تولید این واحد ۲۴ تن در ساعت بوده و تولید سالانه آن در یک شیفت کاری در روز ۵۳۵۰۰ تن و در سه شیفت کاری در روز ۱۶۰۰۰۰ تن میباشد. شکل (۱-۴) مراحل تولید محصولات مجتمع مس سرچشمی را نشان میدهد.

مراهق تولید محصولات مجتماع مس سرچشمه کرمان



شكل ٤-١: مراحل توليد محصولات مجتمع مس سرچشمه کرمان

### ۳-۱- ساختار مس آندی

آندهای مس را از ریخته گری در قالب‌های به ابعاد  $1 \times 1/5$  متر) تهیه می‌کنند. برای اینکه صفحات به آسانی از قالب بیرون بیایند و بدنه آن نجسبند قالب را با لایه‌هایی از پودر سولفات باریم می‌پوشانند و از همین جاست که مقداری پودر سولفات باریم به آند چسبیده و در فرآیند الکترولیز وارد لجن مس آندی می‌شود.

بیشترین مقدار مس مورد استفاده در صنعت از تغليظ سنگهای سولفیدی مس و عملیات بعدی بر روی آن حاصل می‌گردد. با توجه به ساختار کانه سولفیدی، مواد متعددی، مس آندی را همراهی می‌کنند و بخشی از همین مواد یا محصولات تولید شده از واکنشهای آنها در کاتد و آند و الکترولیت وارد لجن می‌گردند. در بین ناخالصیها مقدار کمی مواد با ارزش نظیر نقره و طلا پیدا می‌شود. بهمین علت این عناصر را از لجن مس آندی بازیابی می‌نمایند.

الکترولیت سلول الکترولیتی مخلوط  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  می‌باشد و نی بتدريج که الکترولیز پيش ميرود با مواد ديجري که از واکنشهای کاتدی و آندی حاصل می‌گردد، آلوه شده که بعضی از اين ناخالصیها به صورت نامحلول در ته ظرف الکترولیت جمع می‌گردند. نجن آندی مخلوطی است فوق العاده بيچيده که از مس آندی حاصل می‌شود و چون ساختار مس آندی متغير می‌باشد. بهمین علت تركيب لجن‌ها در زمانهای مختلف متفاوت است [۲].

### ۱-۳-۱- عناصر سازنده مس آندی

جدول (۱-۱) درصد عناصر موجود در آندهای مس را نشان می‌دهد. جداول (۱-۲) و (۱-۳) نيز برتریب درصد ترکیبات و عناصر موجود در لجن حاصل از سه کارخانه تصفیه الکترولیتی مس را نشان می‌دهد [۲].

جدول ۱-۱: درصد عناصر موجود در مس آندی [۲].

عناصر	دراصد
Cu	۹۸/۵-۹۹/۵
Ag	۰-۰/۲
Au	۰-۱۰۰×۱۰ <sup>-۴</sup>
Pb	۰-۰/۳
As	۰-۰/۱
Se	۰-۲
Ni	۰-۰/۰
Bi	۰-۰/۰۷
Sb	۰-۰/۳
O <sub>2</sub>	۰/۰-۰/۸

جدول (۲-۱): درصد ترکیبات موجود در لجن [۲].

دراصد	ترکیبات
۱۲-۲۵	سولفیدها
۴۵-۶۰	اکسیدها
۵-۱۵	مر فلزی
۱۵-۳۵	کانگ

جدول (۱-۳): درصد وزنی عناصر موجود در لجنهای آندی حاصل از سه کارخانه تصفیه الکترولیتی مس [۲].

عنصر	CCR <sup>۱</sup>	INCO <sup>۱</sup>	NiCl . Co <sup>۱</sup>
Ag	۲۱/۴	۵/۹	۴/۸۳
Cu	۱۸/۷	۱۶/۶	۱۵/۷
Se	۱۱/۸	۶/۶۸	۱۲/۱۳
Te	۱/۲۱	۱/۶۶	۰/۳۵
As	۱/۱۴	۰/۸۳	۰/۸
Sb	۱/۶۸	—	۱/۷۶
Pb	۱۰/۱	۱/۰۸	۰/۴۲
Bi	۰/۷۷	—	۰/۰۵
Au	۰/۶	—	۰/۱۳
Ni	۰/۶۷	۲۶/۲	۰

۲ و ۳ در کانادا

۱- شرکت ملی صنایع مس ایران

جدول شماره (۴-۱) مهمترین فازهای عناصر موجود در لجن الکترولیزرا نشان می دهد [۲]

جدول ۴-۱: فازهای موجود در لجن

عنصر	فازها
طلاء	$\text{Au}_x(\text{AgAu})\text{Te}_2$
نقره	$\text{Ag}$ , $\text{AgCl}$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{Ag}_2\text{Te}$ , $\text{CuAgSe}$ , $(\text{AgAu})\text{Te}_2$
مس	$\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{Cu}_2\text{Te}$ , $\text{CuAgSe}$ , $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , $\text{Cu}$
سلین	$\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{CuAgSe}$ , $\text{Se}$
تلوریم	$\text{Ag}_2\text{Te}$ , $\text{Cu}_2\text{Te}$ , $(\text{Ag Au})\text{Te}_2$ , $\text{Te}$
ارسنيک	$\text{As}_2\text{O}_3$ , $\text{BiAsO}_4$ , $\text{SbAsO}_4$
آنتیموان	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{SbAsO}_4$
بیسموت	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{BiAsO}_4$
سرب	$\text{PbSO}_4$ , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$
قلع	$\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ , $\text{SnO}_2$
نیکل	$\text{NiO}$
آهن	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
سیلیسیم	$\text{SiO}_2$
روی	$\text{ZnO}$

مس حاصل از تصفیه حرارتی دارای درجه خلوص کافی برای بسیاری از کاربردها به خصوص مصارف الکتریکی نمی باشد و برای این منظور از تصفیه الکتریکی استفاده می شود. اهداف اصلی از تصفیه الکتریکی عبارت خواهد بود از:

- ۱- تهیه مس با حداقل ناخالصی ممکن که بتوان از آن برای مصارف الکتریکی استفاده کرد.
- ۲- بازیابی فلزات گرانبها مثل طلا و نقره

تصفیه الکتریکی عبارتست از الکترولیز مس در داخل یک سلول الکترولیز که آند آن مس ناخالص(99.6%) و کاتد آن مس خالص(99.99%) است. در آند اکثر فلزات از قبیل مس، آهن، سرب، نیکل و غیره بصورت محلول در می آیند، قسمتی از این ناخالصی ها در واکنشهای الکترولیت رسوب کرده و وارد لجن الکترولیز می شوند و قسمتی دیگر همراه الکترولیت باقی مانده و پیوسته بر غلضت آنها در الکترولیت افزوده می شود و این امر باعث می گردد که پس از مدتی الکترولیت غیر قابل استفاده شود. فلزات گرانبها مانند طلا و نقره عملاً بصورت محلول در نیامده و مستقیماً وارد لجن الکترولیز می شوند. شکل (۵-۱) نحوه تولید آند مسی را در قسمت ریخته گری نشان می دهد [۱].



برخ ریخته گری

شکل ۱-۵: نحوه تولید آند مسی در قسمت ریخته گری

## ۱-۳-۲- ماهیت لجن مس آندی

لجن مس آندی چیست؟ به هنگام تصفیه الکتروولیتی، مس آندی حل شده و سپس روی کاتد رسوب می‌کند. بعضی ناخالصیهای مس که نامحلول هستند در ته سلول الکتروولیز نشین می‌شوند که به این رسوب‌ها لجن مس آندی می‌گویند. لجن سلولهای الکتروولیز را هنگام تعویض آندها خارج می‌کنند. این لجن شامل طلا، نقره و سایر فلزات گرانبهای دیگر موجود در مس آندی می‌باشد. همراه این فلزات گاهی اوقات مقداری تلوریم و سلنیم نیز وجود دارد. بقیه لجن را فلزاتی نظیر مس، سرب و 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 بر سانتیمتر مکعب و مقدار مس موجود در آن معمولاً در حدود ۵ تا ۶ درصد است [۴].

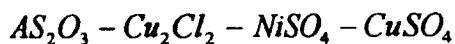
ذرات لجن به حدی ریز می‌باشند که به کندی در کف سلول ته نشین می‌شوند و ممکن است در سطح الکتروولیت شناور باقی بمانند و یا در سطح کاتد بنشینند و داخل بافت کاتد شوند. بررسیهای تحقیقاتی که با میکروسکوب الکترونی انجام شده است نشان می‌دهد که تمام ذرات لجن الکتروولیز بسیار ریزو و آگلومره هستند. اجزاء موجود در لجن به سه گروه تقسیم می‌گردند.

۱- اجزائی که در طی عملیات متالورژیکی تشکیل شده و در طی انحلال آندی بی تغییر باقی می‌مانند.

۲- اجزائی که در طی عملیات و بعد از عملیات حل آندی بوسیله واکنشهای بین ناخالصیهای الکتروولیت تشکیل می‌گردند و حلالیت آنها در الکتروولیت پائین می‌باشد.

۳- اجزائی که در اثر ضربه از آند کنده و وارد لجن شده و ترکیباتی شبیه آند دارند. لجنها دامنه وسیعی از ترکیبات را دارا می‌باشند و این تنوع ترکیبات بر روی تعیین روش عملیاتی تاثیر می‌گذارد و شناخت ترکیب لجن و اینکه چه عناصری در آن موجودند برای دستیابی و انتخاب بهترین روش عمل آوری حائز اهمیت است.

که در آب قابل حل هستند و بطوریکه روی لجنها مختلف آزمایش شده است حدود ۶ تا ۲۴ درصد از وزن لجن پس از الکتروولیز در آب حل می شود . علت آن بهتر حل شدن برخی از ترکیبات آن در آب نسبت به محلول الکتروولیت الکتروولیز مس می باشد. ترکیباتی از لجن که در آب حل می شوند عبارتند از:



### ۱-۳-۳- شناسائی و بررسی ساختار عناصر و ترکیبات موجود در لجن

همانگونه که گفته شد، لجن آندی آمیزه ای از ترکیبات نا محلول در الکتروولیت است که در ته سلولها رسوب می کند. علت حضور عناصر ناتیو در لجن این است که این فلزات نجیبتر و الکتروپوزیتیور از مس می باشند [۴]. یعنی تحت شرایط الکتروولیز مس، یونیزه نگشته و در الکتروولیت حل نمی گردند بلکه مستقیماً در حوضچه ها ته نشین شده، جزئی از لجن را تشکیل می دهند. این عناصر فلزی طلا، نقره، پلاتین، سلینیم و تلویریم می باشند.

لجنی را که مستقیماً از سلولها خارج می شود را لجن آندی اولیه یا خام و لجنی که مس و یا بعضی فلزات دیگر از آن گرفته شده و آماده برای روشهای استحصالی نظری ذوب می باشد را لجن آندی ثانویه یا شارژ واحد فلزات قیمتی می نامند. جدول (۵-۱) محدوده تغییرات آنالیز لجنها آندی خام را نشان می دهد.

جدول ۵-۱: محدوده تغییرات عناصر موجود در لجن‌های آندی خام [۴].

عنصر	عيار(%)	عنصر	عيار(%)
نيكل	ناچيز تا ۲۵	مس	۶۰ تا ۵
سرب	۱ تا ۳۰	نقره	۴۰ تا ۱
سيليسيم	۰/۲۸ تا ۰/۱۲	طلاء	کمتر از ۱/۵
بيسموت	۰/۱۵ تا ۰/۱۴	پلاتين	۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۰۵
قلع	۴ تا ۵/۵	سلنيم	۱۶ تا ۱/۵
آهن	۰/۰۶ تا ۰/۰۸	تلوريم	ناچيز تا ۷
روي	۰/۴۷ تا ۰/۵۷	آرسنيك	۵ تا ۰/۳
		آنتيموان	ناچيز تا ۱۰

جداول (۱-۶) و (۱-۷) بترتیب نحوه توزیع عناصر در مرحله تصفیه الکتریکی نسبت به کل موجود در سیستم و آنالیز یک نمونه از لجن خام پالایشگاه را نشان می دهند.

جدول ۱-۶: نحوه توزیع عناصر در الکتروولیت، کاتدوجن در مرحله تصفیه الکتریکی [۴].

نا خالصیهای آند	حل شدن در الکتروولیت(%)	راسب شدن در کاتد(%)	ته نشین شدن در لجن(%)
سرب	۰	۱ تا ۵	۹۵ تا ۹۹
آهن	۱۰۰ تا ۸۰	۲۰ تا ۰	ناقیز تا ۲۰
روی	۱۰۰ تا ۹۳	۳ تا ۰	۰ تا ۴
آلومینیم	۷۵	۵	۲۰
نیکل	۹۴/۹ تا ۷۵	۱/۴ تا ۱۵	۱۰ تا ۲۳/۷
قلع	۲۰	۲۰ تا ۳۰	۶۰ تا ۵
گوگرد	۰	۵ تا ۳	۹۷ تا ۹۵
باریم-سیلیسیم-کلسیم	۰	۰	۱۰۰
آرسنیک	۷۳/۸ تا ۶۰	۱/۵ تا ۲۰	۲۰ تا ۲۵
آنتیموآن	۴۰/۴ تا ۲۰	۳۰ تا ۲	۶۰ تا ۵۰
بیسموت	۱۰۰ تا ۲۱/۸	۰	۷۸/۲ تا ۰

جدول ۱-۷: آنالیز یک نمونه از لجن خام پالایشگاه مس سرچشمه [۱].

BaSO <sub>4</sub>	Cu	Se	Sb	SiO <sub>2</sub>	Pb	As	Fe	Ag	Au	عنصر
۴۳/۱۱	۱۴/۲۳	۱۰/۴۸	۳/۵۱	۳/۴۵	۳/۲۲	۱/۲۸	۰/۰۷۷	۴/۴۹	۰/۱۰۳	عيار (%)



جهت تصفیه مس آندی و خالص سازی آن تا ۹۹/۹۹ درصد آن را الکترولیز می نمایند. بدین منظور لازم است مس ناخالص (حاصل از کوره آند) را به صورت تیغه هاتی در آورده و در محلول الکترولیت تصفیه نمایند.

ساخت این تیغه ها که آند مسی خوانده می شود به این صورت است که مس مذاب را در وسیله ای به نام چرخ ریخته گری می ریزند. دستگاه ریخته گری شامل یک سری قالب آند مسی است که بر روی یک چرخ قرار گرفته اند. این چرخ در حالیکه می چرخد مس مذاب به درون قالب ها ریخته می شود و پس از سرد شدن از قالب بیرون آورده می شود و جهت الکترولیز به پالایشگاه فرستاده می شود. برای اینکه آندهای مسی به قالب نجسبند و فرایند ساخت آند دچار اختلال نشود درون قالب ها پودر باریت می پاشند و با این عمل مقداری از باریت به آندهای مسی می چسبند. با وجود اینکه آند مسی را بعد از بیرون آوردن از قالب در آب خنک می نمایند و با این عمل مقدار زیادی از ذرات باریت از سطح آند مسی جدا می شود، با این حال مقداری از ذرات باریت همراه آند مسی می ماند و پس از عمل الکترولیز با ریت که نامحلول است در لجن آندی ظاهر می شود.

### ۱-۳-۵- وضعیت تولید سالانه لجن مس سرچشمه

میزان تولید متوسط لجن آندی مجتمع مس سرچشمه طبق جدول (۸-۱) سالانه ۳۸۰ تن می باشد. لجهای آندی را در بشکه نگهداری و جهت فروش به بازار عرضه می کنند. در جدول (۹-۱) مشخصات نمونه هایی از بشکه های آماده شده جهت فروش که توسط قسمت امور پالایشگاه و ریخته گری تهیه شده آورده شده است [۱]

**جدول ۱-۸ : وضعيت کنونی پر محتع مس سرمهشہ دران طی سالهای ۶۰ تا ۷۸**

لیچینگ	کاند	پالایشگاه و ریختن گریها		معدن		ذوب	تغییرات	کل
		کاند	بیلت	کسانتره MO	کسانتره CU&MO			
۷۸	۷۸	جن	منقول	آند ریخته گردید	کسانتره	۸۰۷۰۷۶	۹۱۷۲۲۷	۱۳۶۰
۷۷	۷۷	کریها	واسلب	گردید شده	۱۴۲۹	۴۴۰۴۹۰۳	۸۰۳۶۳۰۱	۱۳۶۱
۷۶	۷۶	.	.	.	۱۱۶۲۰۰۳	۴۳۲۱۹	۸۰۹۸۹۹۷	۱۳۶۲
۷۵	۷۵	.	.	۸۴۰۶	۱۰۷۷۶	۴۳۲۱۸	۱۰۹۶۷۳۱۹	۱۳۶۳
۷۴	۷۴	.	.	۲۱۷	۲۸۲	۱۳۵۲۸	۴۷۲۲۰۷	۱۳۶۴
۷۳	۷۳	.	.	۲۱۷	۱۰۷۷۶	۱۲۱۷۹۲۰۱	۱۰۶۸۶۷۱۲	۱۳۶۵
۷۲	۷۲	.	.	۲۱۷	۷۳۹	۱۳۵۲۸	۱۰۹۶۷۳۱۹	۱۳۶۶
۷۱	۷۱	.	.	۲۱۷	۱۰۷۷۶	۱۲۱۷۹۲۰۱	۱۰۶۸۶۷۱۲	۱۳۶۷
۷۰	۷۰	.	.	۲۱۷	۹۲۹	۱۲۱۷۹۲	۱۰۶۸۶۷۱۲	۱۳۶۸
۶۹	۶۹	.	.	۲۱۷	۱۴۲۷۷۹۵	۱۴۲۷۷۹۵	۸۸۱۹۷۴۲	۱۳۶۹
۶۸	۶۸	.	.	۲۱۷	۱۴۲۷۷۹۶	۱۴۲۷۷۹۶	۸۸۱۹۷۴۲	۱۳۶۱۰
۶۷	۶۷	.	.	۲۱۷	۸۷۲	۱۶۳۷۷۹۸	۱۶۳۷۷۹۸	۱۳۶۱۱
۶۶	۶۶	.	.	۲۱۷	۲۲۳۲۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۲
۶۵	۶۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۳
۶۴	۶۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۴
۶۳	۶۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۵
۶۲	۶۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۶
۶۱	۶۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۷
۶۰	۶۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۸
۵۹	۵۹	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۱۹
۵۸	۵۸	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۰
۵۷	۵۷	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۱
۵۶	۵۶	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۲
۵۵	۵۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۳
۵۴	۵۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۴
۵۳	۵۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۵
۵۲	۵۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۶
۵۱	۵۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۷
۵۰	۵۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۸
۴۹	۴۹	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۲۹
۴۸	۴۸	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۰
۴۷	۴۷	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۱
۴۶	۴۶	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۲
۴۵	۴۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۳
۴۴	۴۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۴
۴۳	۴۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۵
۴۲	۴۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۶
۴۱	۴۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۷
۴۰	۴۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۸
۳۹	۳۹	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۳۹
۳۸	۳۸	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۰
۳۷	۳۷	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۱
۳۶	۳۶	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۲
۳۵	۳۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۳
۳۴	۳۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۴
۳۳	۳۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۵
۳۲	۳۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۶
۳۱	۳۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۷
۳۰	۳۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۸
۲۹	۲۹	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۴۹
۲۸	۲۸	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۰
۲۷	۲۷	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۱
۲۶	۲۶	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۲
۲۵	۲۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۳
۲۴	۲۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۴
۲۳	۲۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۵
۲۲	۲۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۶
۲۱	۲۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۷
۲۰	۲۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۸
۱۹	۱۹	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۵۹
۱۸	۱۸	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۰
۱۷	۱۷	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۱
۱۶	۱۶	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۲
۱۵	۱۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۳
۱۴	۱۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۴
۱۳	۱۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۵
۱۲	۱۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۶
۱۱	۱۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۷
۱۰	۱۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۸
۹	۹	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۶۹
۸	۸	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۰
۷	۷	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۱
۶	۶	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۲
۵	۵	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۳
۴	۴	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۴
۳	۳	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۵
۲	۲	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۶
۱	۱	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۷
۰	۰	.	.	۲۱۷	۲۱۳۰۱	۰۰۲۳۱	۲۱۳۰۱	۱۳۶۷۸
۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۸

واحد: تن

جدول ۱-۹: مشخصات نمونه هایی از بشکه های لجن التکر و پیز [۱].

شماره بشکه	طلاء محتوی (گرم در تون)	نقره محتوی (گرم در تون)	دطوبت (درصد)	وزن بشکه نافالص	وزن خالص (کیلو گرم)	قیمت مر (دیال مر کیلو)	قیمت مر با اختساب آذرصد	عوارض
A۰۹۱۷	۱۹۵.	۴۳۵۰۰	۱۱۷۶	۳۷۸/۸	۲۹۶/۱۵۳	۱۹۹۳۹۲۱	۵۹۱۵۳۱۹۴	
A۰۹۲۳	۱۵۴.	۳۹۵۰۰	۲۲۰۳	۳۹۴	۲۹۲/۳۸۷	۱۰۹۶۴۴۴	۴۸۰۷۵۱۵۴	
A۰۸۹۳	۲۲۵.	۴۲۰۰۰	۲۶۹۲۳	۳۰۶/۳	۲۱۱/۳۶۹	۲۳۸۶۴۰	۵۱۹۵۳۵۹۹۳	
A۱۰۰۲	۲۲۰.	۴۱۰۰۰	۲۱۳۲۴	۳۲۱/۵	۲۰۳/۶۷۸	۲۴۸۰۸۶	۹۴۸۲۱۹۷۹	
A۱۰۹۰	۱۵۷.	۵۲۵۰۰	۲۱۵۷	۳۷۸/۲	۲۸۱/۷۲	۱۷۸۱۶۷	۵۱۶۹۹۹۰۰۳	

## ۴-۱- طلا

رنگ زرد و دلپسند، جلای فلزی درخششده ، مقاومت خوردگی بالا و پیدا شدن آن در شن و ماسه بستر و کنار بسیاری از رودخانه ها بهترین دلائل توجه انسان اولیه به وجود این عنصر گران قیمت می باشد که تا امروز هم مقام نخست را بین سایر فلزات حائز است. اگرچه طلا نخستین فلزی است که بر انسان اولیه معلوم بوده ولی استعمال آن در زیورآلات تجملی در عصر مفرغ یعنی پس از آموختن رموز گذار فلزات صورت گرفته است. باستانی ترین آثار طلاشوئی ، استخراج گذار فلزات آن که تا هم اکنون باقی است ، در نقاط مختلف مصر علیا و سودان واقع است و شامل گودالهای کم عمق در سواحل و رودخانه ها و چاههای مختلف در نقاط کوهستانی است.

انسان اولیه سنگهای طladار را بوسیله چکشهای سنگی میشکافده و در آسیاهای سنگی خود میکرده و بشکل ذرات ریز در می آورده و روی سطوح موربی می شسته است تا مواد خاکی را از ذرات طلا مجزا نماید و پس از بدست آوردن مقدار کافی، آنرا با مواد گذار آوری مخلوط میکرده و در بوته میگداخته و طلای فلزی را بدست می آورده است.

اغلب طلایی که در ازمنه قدیم استخراج میگردیده ، طلای آبرفتی بوده است . شن و ماسه طladar را از روی سطوح موربی که روی آن پوست بز یا بره قرار داده بودند با آب می شستند و در نتیجه ذرات طلا، لابلای موهای پوست محبوس میگشت و پس از خشک شدن در آفتاب پوست را نکان داده و ذرات طلا را جمع آوری می نمودند تا بمror زمان بقدر کافی جمع شود.

چندی بعد استفاده از جیوه و ساختن ملقمه در استخراج طلا کشف گردید و این اکتشاف را میتوان نخستین طلیعه دانش شیمی بشمار آورد، زیرا یگانه محرك و مشوق دانشمندان قدیم بدست آوردن و استخراج این فلز گرانبها بوده و بمنظور تغییر ماهیت فلزات دیگر و تبدیل آنها به طلا بود که کیمیاگران تمام تلاش خود را در پیدا کردن راه حل این معما مبذول داشتند[۵].

مهمترین خواص فیزیکی طلا بشرح زیر است.

$(1940^{\circ} F)$	$1063^{\circ} C$	نقطه ذوب (Melting Point)
$(4086^{\circ} F)$	$2530^{\circ} C$	نقطه جوش (Boiling Point)
KCal	$16/3$	گرمای نهان ذوب (Heat of Fusion)
٧٩		عدد اتمی (Atomic Number)
١٧٩/٩		وزن اتمی (Atomic Weight)
١٩/٣		وزن مخصوص (Specific Gravity)
٧٠/٧		هدایت الکتریکی (Electrical Conductivity)
٢/٥		سختی (Hardness, Mohs)
زرد		رنگ (Colour)

خواص چکش خواری ، تورق و مفتول شدن طلا از تمام فلزات بیشتر و در درجه اول میباشد زیرا یک گرم طلا را میتوان با چکش نرم و مسطح نمود که بتوان مساحتی معادل  $0/56 m^2$  را پوشاند. با یک گرم طلا میتوان سیمی بطول ۲۲۵ متر ساخت . رنگ زرد طلا در اثر وجود ناخالصیهای مثل نقره ، نیکل و آهن تغییر می کند . سختی طلا از نقره کمتر و از قلع بیشتر است . مقاومت طلا در مقابل نیروی کشش  $kg/cm^2$  ۱۲۰۰ است [۵] .

طلا سنگین ترین فلز معمولی و وزن مخصوص آن در حالت ریخته شده  $19/29$  گرم بر سانتیمتر - مکعب و در حالت نورد و چکشکاری  $19/37$  گرم بر سانتیمتر مکعب است. وزن مخصوص طلا در دماهای مختلف بصورت زیر است.

دما (درجه سانتیگراد) ۱۳۰۰ ۱۲۰۰ ۱۱۰۰ ۱۰۰۰ ۹۰۰ ۸۰ ۷۰ دما (درجه سانتیگراد)

وزن مخصوص (gr/cm<sup>3</sup>) ۱۷ ۱۷/۱۲ ۱۷/۲۴ ۱۷/۲۳ ۱۸/۲۳ ۱۸/۲۲ ۱۹/۳ وزن مخصوص (gr/cm<sup>3</sup>)

نقطه ذوب طلا ۱۰۶۳ درجه سانتیگراد بوده و تبخیر و تصعبید آن از ۱۱۰۰ درجه آغاز میگردد هدایت الکتریکی آن  $76/9$  درصد و هدایت حرارتی آن ۷۰ درصد نقره می باشد[۵]. طلا در موارد زیر استفاده می شود.

بعنوان پشتونه اسکناس	۶۰ در صد
زیور آلات	۱۵ درصد
آبکاری	۱۰ درصد
آلیاژ با سایر فلزات	۱۵ درصد (در صنعت بعلت گرانی مصرف کمی دارد)

#### ۱-۴-۱- رفتار شیمیایی طلا

عوامل جوی و اسیدهای معدنی به تنهایی چه در حالت سرد و یا گرم به طلا اثر نمیکند و بر همین اساس قدمای طلا را برابر سایر فلزات در ساختن اشیاء فلزی ترجیح میدادند بعلت اینکه طلا در اسید کلریدریک گرم و جوشان حل نمیشود از این نظر است که پتانسیل الکترودی آن خیلی بالا است ولی در تیزاب سلطانی ( $3\text{HCl}+\text{HNO}_3$ ) که عامل اکسید کننده قوی میباشد حل گردیده و همچنین در محلول کلرور و بمقدار کمتری در محلولهای برم و ید حل گشته و تولید املاح مربوط را میکند. طلا در جیوه حل شده و تولید ملقمه می کند. جیوه مورد استفاده باید عاری از عناصر ناخالصی نظیر سولفید آرسنیک، اکسید آهن و خصوصاً چربی و روغن باشد زیرا وجود آنها از حلالیت جیوه جلوگیری کرده که به ناخوشی جیوه معروف است. طلا بشکل ذرات در محلول سیانورسدیم یا پتانسیم و در مجاورت هوا حل شده و به شکل محلول سیانور  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$  یا  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  در می آید که هر گاه تحت عوامل احیاء کننده واقع شود، طلا آزاد شده و بصورت گرد سیاه رنگی رسوب میکند. وجود ناخالصیها بمقدار بسیار جزئی در خواص طلا، تغییراتی میدهد. مقادیر جزئی از

Sn,Sb,Cd,Bi,Pb طلا را سخت و شکننده می‌سازد. بی‌سموت به مقدار ۰/۰۵ درصد طلا را بقدرتی ترد و شکننده می‌سازد که میتوان آنرا با فشار دست خرد نمود. طلا با بسیاری از عناصر ترکیبیاتی میدهد ولی ترکیبات مهم در صنعت عبارتست از ترکیبات طلا و نقره، طلا و پلاتین، طلا و مس، طلا و جیوه و طلا و آلمینیم [۵].

#### ۱-۴-۲- روشهای استخراج طلا

مقدار طلا با توجه به حجم معدن باید بین ۰/۱ تا ۲/۷۵ گرم در تن و در آبرفتها این عدد حتی به ۰/۱ گرم بر تن برسد تا جهت استخراج مقرر باشد.

روشهای استخراج طلا از سنگ معدن طلا مناسب با چگونگی وجود طلا، شامل خاکشویی، ملقمه کردن، کلراسيون، سيانوراسيون، و تجزيه حرارتی می‌باشد در اين قسمت به توصيف مختصر کلريناسيون، سيانوراسيون و تجزيه حرارتی می پردازيم [۶].

#### ۱-۴-۲-۱- کلريناسيون

در اين روش ماده معدي حاوي طلا را تحت اثر کلر قرار میدهند گاز کلر به سرعت به طلا حمله کرده و ايجاد کلرید طلای قابل حل در آب ميکند. محلول را جدا نموده و توسط مواد احياء کننده مناسب طلا را جدا می نمایند. در بعضی از کارخانجات ابتدا کلریدهای طلا را بوسیله یک حلال آلى استخراج می کنند و بعد بوسیله اسيد هيدروكلريک با غلظتهاي معين کلریدهای طلا را از حلال آلى خارج کرده و آنرا احياء می کنند.

## ۱-۴-۲-۲- سیانوراسیون

اساس روش سیانیدی این است که محلولهای رقیق سیانیدسدیم یا پتاسیم یک اثر حلایلت ترجیحی بر روی ذرات ریز طلا و نقره فلزی نشان می دهند در حالیکه بر مواد دیگری که در کانیهای طلا یافت میشوند بی اثر می باشند. مکانیزم حلایلت طلا در سیانید توسط W.H.White شرح داده شده است . آزمایشها وی بر این اساس استوار بوده که سرعت حلایلت در محلول سانیدی بطور کامل بستگی به حضور اکسیژن دارد.



طلا را از محلول سیانیدی به روشها مختلفی استخراج مینمایند که عبارتند از :

۱. روش رسوبگیری طلا از محلول سیانیدی با استفاده از فلزات احیاء کننده مانند روی
۲. روش جذب طلا از محلول سیانید با کربن فعال شده
۳. استخراج با حلال

## ۱-۴-۲-۳- تجزیه حرارتی

تجزیه حرارتی را میتوان شاخه ای از تجزیه شیمیایی کمی معرفی کرد در این روش فلزات موجود در مواد معدنی و محصولات متالورژی را استخراج کرده و به صورت فلزی در می آورند. روش بکار برده شده مستلزم ذوب نمونه با استفاده از واکنشگرهای احیاء کننده ، اکسید کننده و کمک ذوبها میباشد به عبارت دیگر همان اصولی است که در متالورژی استفاده میشود. فلزاتی که معمولاً به روش تجزیه حرارتی تعیین میشوند طلا، نقره و پلاتین میباشد. اجزای سازنده معدن و محصولات متالورژی را میتوان به دو دسته تقسیم نمود یکی مواد معدنی با ارزش و دیگری مواد بی ارزش یا گانگ.

در روش تجزیه حرارتی دو فاز مذاب تشکیل میشود فاز مذاب سرب که حاوی فلزات با ارزش است و فاز مذاب سرباره که حاوی مواد زائد و گانگ میباشد. دو فاز مذاب به دلیل اختلاف زیاد در وزن ویژه از یکدیگر جدا میگردند. سرب مورد نیاز از احیای لیتارژ حاصل میشود که طلا، نقره و

پلاتین موجود در نمونه را به خود میگیرد. بنابراین لیتارژ و اضاف کننده های دیگر میباشند فاقد طلا و نقره باشند تا اینکه در تعیین این عناصر اشتباهی صورت نگیرد گانگ بوسیله واکنشگرهای مشخص به نام کمک ذوبها به یک سرباره قابل ذوب تبدیل میشود.

### ۱-۵- تصفیه لجن الکترولیز

لجن ته حوضچه های الکترولیز را هنگام عوض کردن آندها خارج میکنند. این لجنها شامل تمام طلا، نقره و فلزات گرانبهای دیگر موجود در مس آندیک میباشند همراه این فلزات گاهی اوقات مقدار کمی تلوریم و سلنیم نیز وجود دارد. بقیه لجن را فلزاتی نظیر آهن ، مس ، نیکل و غیره تشکیل میدهند. مقدار مس موجود در لجن حدود ۲۰ تا ۵۰ درصد است.

وزن لجن در حدود ۵/۵ درصد وزن آند بکار رفته در حوضچه میباشد. بازیابی فلزات قیمتی از لجن الکترولیز معمولاً "به طرق مختلف صورت میگیرد ولی امروزه متداولترین روش استفاده از کوره های شعله ای مخصوص که بنام Dore Furnace معروفند انجام میگیرد با این روش نیز میتوان فلزات جنبی را بهتر بدست آورد. به این منظور ابتدا لجن را از داخل یک غربال عبور میدهند تا تکه های درشت مس جدا شود. سپس در صورت لزوم در مجاورت هوا مورد عمل تشویه قرار میدهند تا فلزات معمولی محتوی آن بصورت اکسید درآیند. محصول تشویه شده را با اسید سولفوریک ۱۵ درصد می شویند تا اکثر مس موجود در آن حل شود پس از شستشو با اسید عملاً مقدار مس موجود در لجن به کمتر از ۱ درصد می رسد حال در صورتیکه در لجن باقی مانده فلزات دیگری نظیر نیکل، سرب و غیره به مقدار زیاد وجود داشته باشند، از لجن حذف و مورد بازیابی قرار میگیرند. بخصوص اگر میزان سلنیم یا تلوریم در لجن از حدود ۱ تا ۳ درصد تجاوز نماید. بعلت ایجاد گازهای خطیرناک نظیر  $SeO_2$  بایستی ابتدا سلنیم و تلوریم حذف و در صورت اقتصادی بازیابی شوند. سپس مواد باقی مانده را در کوره شعله ای مخصوص ذوب میکنند. کربنات دو سود، نیترات سدیم و ترکیبات برآکس

نیز بعنوان مواد گداز آور اضافه میکنند. تمامی اکسیدهای فلزی با کربنات سدیم وارد ترکیب شده بصورت سرباره خارج میگردد. محصول حاصل از کوره ذوب، آلیاژی از طلا و نقره می باشد. سرباره حاوی مقدار کمی نقره میباشد که آنرا معمولاً به بار کوره ذوب و تهیه مات مس اضافه میکنند جدا کردن طلا از نقره یا به طریق شیمیایی و یا الکترولیز انجام میگیرد.

در صنعت اکثراً طریقه الکترولیز را بکار می برند. در طریقه شیمیایی آلیاژ را در اسید سولفوریک حل میکنند تمامی نقره در اسید حل شده و طلا باقی می ماند و به این ترتیب طلا و نقره از هم جدا میشوند. در طریقه الکترولیز طلا و نقره را بصورت آند ریخته و در یک سلول الکترولیز که الکترولیت آن شامل ۳ درصد نیترات نقره و ۲ درصد اسید نیتریک آزاد با دانسیته جریان معادل ۳۰۰ آمپر بر متر مربع و اختلاف سطح ۱/۸-۱/۲ ولت مورد عمل الکترولیز قرار میدهند. کاتد نقره خالص میباشد.

آن را داخل یک کیسه تراوا میگذارند تا قطعات جدا شده از آند به ته حوضچه سقوط نکند زیرا عمل "قسمتی از نقره پس از خشی شدن بار الکتریکی آن در کاتد جذب الکترود نشده و به کف حوضچه سقوط میکند. وجود کیسه تراوا مانع از مخلوط شدن این نقره با قطعات کنده شده آند میشود. پس از انجام الکترولیز، تکه های آند را مجدداً ذوب کرده این بار برای طلا آنرا مورد عمل الکترولیز قرار میدهند الکترولیت در این مورد شامل کلرور طلا است که مقدار آن به حدود ۵۰ تا ۸۰ گرم طلا در لیتر میرسد و همچنین شامل ۵ تا ۷ درصد اسید کلریدریک آزاد است دانسیته جریان ۷۵۰ آمپر بر متر مربع بوده و اختلاف سطح ۱/۱ تا ۱/۸ ولت است آند طلای ناخالص و کاتد طلای خالص است [۳].

پس از عمل الکترولیز طلا را از روی کاتد جدا کرده و بصورت شمش میریزند و بقیه آند را جهت جدا کردن فلزات گرانبهای باقی مانده در آن به کوره ذوب اولیه می فرستند. الکترولیت معمولاً حاوی مقداری پلاتین و پالادیم است که آنرا برای جدا کردن این فلزات به قسمت شیمیایی میفرستند.

در جریان ذوب و تشویه لجن الکترولیز معمولاً "فلزاتی مانند تلوریم و سلنیم همراه با گازهای خروجی خارج میشوند غبار موجود در این گازها را بدقت توسط جداکننده های الکترواستاتیکی جدا میکنند و از غبار بدست آمده فلزات مذکور استخراج میشوند.

## فصل دوم

# پیشینه تحقیق

## ۱-۲- مقدمه

در فصل دوم تحت عنوان پیشینه تحقیق فرآیندهای مختلف هیدرومتوالورژی استفاده شده برای بازیابی عناصر با ارزش از لجن مس آندی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت تا با استفاده از آنها عوامل موثر مواد شیمیایی مورد نیاز اعم از آلی و غیر آلی مشخص شوند.

### ۲-۲- فرآیندهای هیدرومتوالورژیکی

بواسطه معایب عمل آوری به روش پیرومتوالورژیکی چندین فرآیند هیدرومتوالورژیکی توسعه یافته اند. اکثر این فرآیندها شامل لیچینگ یا لیچینگ انتخابی لجن آندی و عمل رسوب دهی می‌باشد. فرآیندهای هیدرومتوالورژیکی برای بازیابی فلزات گرانبهایی از قبیل طلا، نقره، سلنیم و تلوریم وغیره از لجن‌های آندی با مقادیر کم ناخالصی طراحی شده اند. اخیراً توجه زیادی به بهبود بازیابی محصولات جانبی شده است [۸].

در فرآیندهای قدیمی لجن‌ها با تکنیک‌های متفاوتی که تلفیقی از روش‌های پیرومتوالورژیکی و هیدرومتوالورژیکی بود مورد عمل آوری قرار می‌گرفتند. آلودگی محیطی که با روش‌های قدیمی همراه است باعث شده که بازیابی فلزات گرانبهای از لجن به روش هیدرومتوالورژیکی مطلوب‌تر باشد. فرآیندهای هیدرومتوالورژیکی اقتصادی بوده و همان‌طور که عاری از آلودگی می‌باشند انرژی را بخوبی ذخیره می‌کنند. این فرآیندها از سه مرحله تشکیل شده‌اند [۹].

الف- لیچینگ، که عناصر با ارزش در یک محلول آبی (اسیدی یا قلیایی) حل می‌شوند.

ب- استخراج با حلال، که فلزات بازیابی و خالص می‌شوند.

ج- احیاء، که یونهای فلزات از محلول رسوب داده می‌شوند.

یک روش کاملاً هیدرومتوالورژیکی برای بازیابی نقره و عناصر با ارزش دیگر از قبیل سلنیم، تلوریم، نیکل و فلزات از لجن‌های آندی مس و نیکل توسط سایبرامانیان<sup>۱</sup> و همکارانش توضیح داده شد [۸]. مولفان روشی را پیشنهاد کردند که در این روشنی عملیات ذوب Dore به حداقل رسیده ویا

اینکه این مرحله حذف میشود. در این روش عمل آوری لجنها در چندین مرحله به شرح زیر به اجرا در آمد.

نخست لیچینگ اسیدی تحت فشار اکسیدی که هدف آن بدست آوردن حد بالایی از استخراج سلینیم، نیکل و تلوریم میباشد صورت میگیرد به همین منظور لجن آندی ابتدا شسته شده و سپس در اسید سولفوریک بصورت گلاب در آورده میشود. شرایط بهینه عبارتند از:

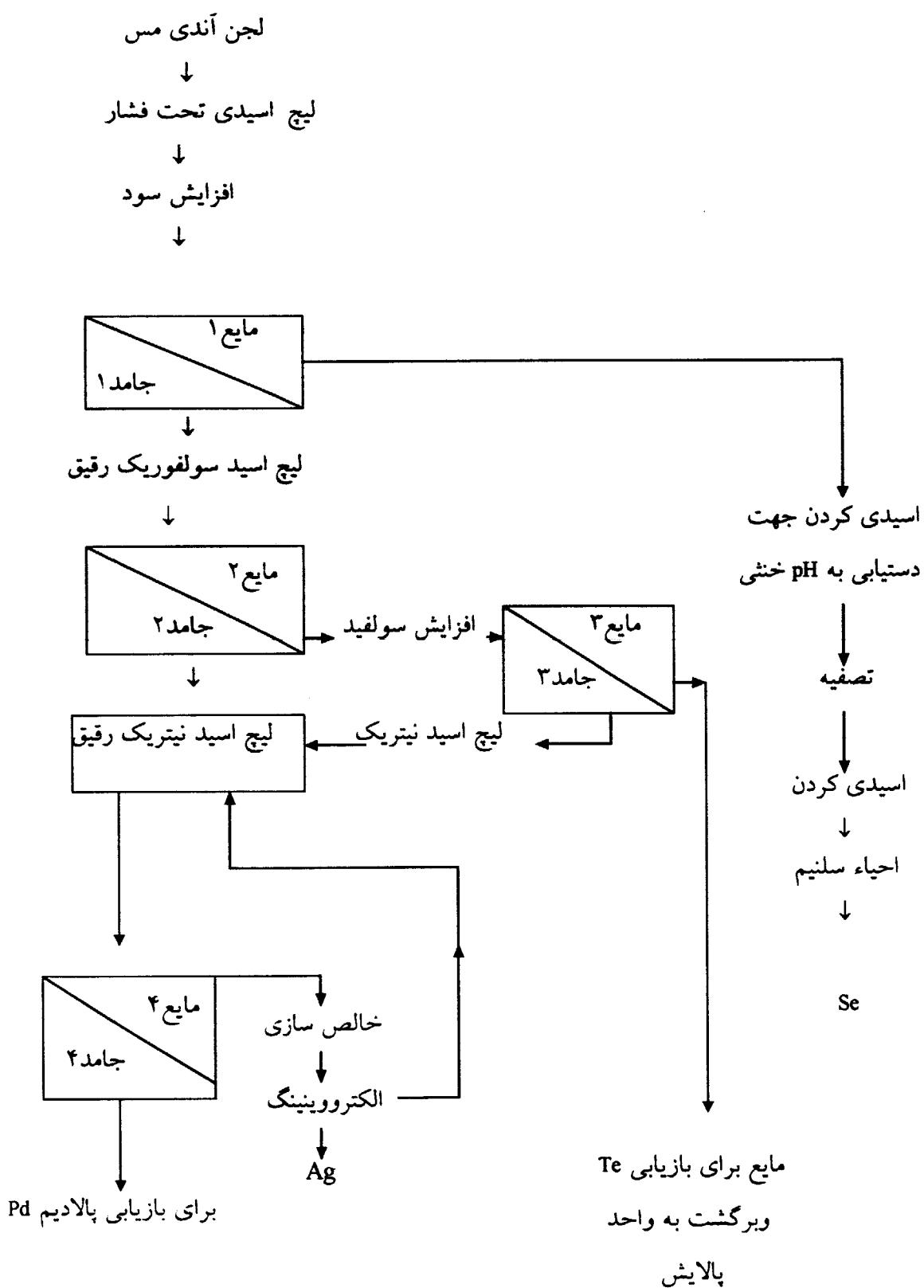
دما ۲۰۰ درجه سانتیگراد، غلظت جامد ۲۰۰ گرم بر لیتر، غلظت ابتدایی اسید ۱۸۰ گرم بر لیتر، فشار اکسیژن ۳/۰ مگا پاسکال. در این فرآیند مس، نیکل، سلینیم و تلوریم بطور عمده و به مقدار کمتری نقره در ظرف مدت ۳ ساعت استخراج میشود. در مرحله بعد سلینیم از دیگر فلزات گرانبهای جدا میشود. برای دستیابی به این هدف محلول لیچ بدست آمده از اولین مرحله با محلولی که حداقل محتوی ۲۰ گرم در لیتر هیدروکسید سدیم است برای مدت نیم ساعت جهت رسوب دهی فلزاتی از قبیل مس، نیکل، تلوریم و نقره عمل آوری میشود. سپس تمام سلینیم موجود در محلول که در حالت چهار ظرفیتی میباشد با عبور گاز  $\text{SO}_2$  بدون حضور کاتانیزور به شکل خالص رسوب داده میشود. قبل از احیاء سلینیم ناخالصیهای موجود بویژه تلوریم چهار ظرفیتی را میتوان با افزایش  $\text{pH}$  از عبارت  $\text{H}_2\text{S}$  سازی از محلول حذف کرد.

رسوبی که شامل مخلوطی از هیدروکسیدها و لجنها نیچ نشده از مرحله ابتدایی است به منظور انخلال مس، نیکل و تلوریم با اسید سولفوریک رقیق عمل آوری میشود. بیشتر نقره در مواد جامد باقی میماند اما مقداری از آن نیز وارد فاز مایع میشود. برای بازیابی نقره یک سولفید قابل حل مثل  $\text{H}_2\text{S}$  برای رسوب دادن تمامی نقره موجود در محلول بشکل سولفید نقره مورد استفاده قرار مگیرد. مایع که بیشتر شامل مس و نیکل است قبل از بازگشت مجدد به واحد پالایش، تلوریم آن از طریق رسوب دادن با مس حذف و خالص سازی میشود.

سولفید نقره حداقل با ۱۵۰ گرم در لیتر اسید نیتریک عمل آوری میشود و برای حل کردن نقره، مواد باقیمانده از لیچ اسید سولفوریک با ۲۵ گرم در لیتر اسید نیتریک در ۹۵ درجه سانتیگراد لیچ میشود.

محلولهای لیچ شامل  $\text{AgNO}_3$  به منظور هیدرولیزو رسوب ناخالصیهای آن از قبیل پالادیم، مس و سرب با  $\text{Ag}_2\text{O}$  عمل آوری می‌شود. به روش دیگر ناخالصیهای نامطلوب از قبیل مس، سرب، سلینیم، تلوریم و پالادیم با بالابردن pH محلول تا حدود ۶ توسط یک باز حذف می‌شوند. سپس برای بازیابی نقره از محلول نیترات نقره از روش الکترووینینگ استفاده می‌شود. محلول خالص شده محتوی نیترات نقره با غلظت ۶۰ گرم در لیتر بعنوان الکتروولیت استفاده می‌شود [۱۰]. شکل (۱-۲) فلوشیتی را برای این فرآیند نشان میدهد.

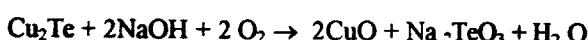
شکل (۱-۲) فلوشیتی از یک فرآیند هیدرومتوالورژی



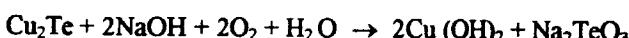
عمل آوری مشابهی توسط سابرآمانیان انجام گرفت که علاوه بر بازیابی نقره و سلینیم عمل آوری دیگر عناصر از قبیل تلویریم و فلزات گرانبها بويژه طلا، پلاتین وپالادیم مطالعه شد.<sup>[10]</sup>

فلزات گرانبها قابلیت لیچ شدن توسط تیزاب سلطانی را دارند. طلا ممکن است بعداً از محلول با رسوب انتخابی توسط سولفات آهن ( $\text{FeSO}_4$ ) یا بوسیله استخراج با حلال با استفاده از دی بوتیل کربیتول<sup>۱</sup> بازیافت شود.

بمنظور تولید طلا با خلوص بالا ماده آلی حاوی طلا با اسید اکسالیک احیاء می‌شود. فلزات گروه پلاتین از مایع عاری از طلا بوسیله استخراج با حلال بصورجداگانه بازیافت می‌شوند. به روش دیگر آنهارا می‌توان بوسیله سمتا سیون با استفاده از منیزیم یا آهن بعنوان احياء کننده بازیابی نمود. بازیابی تلویریم همیشه براساس تبدیل آن به یک حالت محلول در آب ورسوب دادن آن بصورت  $\text{TeO}_2$  میباشد که تلویریم عنصری با الکترولیز قابل استحصال است. تلویریم حاضر در محلول با مس فلزی به شکل  $\text{Cu}_2\text{Te}$  جامد احیاء می‌شود در محلول سودسوز آور بمنظور انحلال انتخابی تلویریم بر اساس واکنش زیر لیچ می‌شود.



یا



مایع خالص سدیم تلویرید برای رسوب تمام تلویریم بصورت  $\text{TeO}_2$  تا  $\text{pH}=6$  اسیدی می‌شود. اکسید بدست آمده مجدداً در یک الکترولیت محتوی ۷۵ گرم در لیتر  $\text{NaOH}$  و ۶۰ گرم در لیتر تلویریم حل میشود تا الکترولیت غنی آن تشکیل شود. که ازان با استفاده از الکترودهایی از جنس فولاد ضد زنگ تلویریم به روش الکترووینینگ بازیابی میشود.

فرآیند دیگری که بوسیله الکین<sup>۲</sup> و همکارانش ثبت و اختراع شده است شامل بازیابی جداگانه سلینیم وتلویریم بر اساس یک لیچ اسیدی تحت فشار است.<sup>[11]</sup>

1- dibutyl carbitol

2 -Elkin

لجنهای شسته شده با آب در حضور گاز اکسیژن با فشار جزئی حدود  $250\text{ psi}$  به اضافه  $50\text{ psi}$  (فشار جزئی بخار آب) در حالی که دما در حین عملیات لیچ حدود  $135-150$  درجه سانتیگراد نگه داشته شده است با سود سوز آور لیچ میشوند لذا در حالی که از تبدیل سلنیم به سلنات جلوگیری میشود یک بخش عمدۀ سلنیم موجود به سلنیت تبدیل میشود. محلول لیچ که عمدتاً شامل سلنیم و مقداری از تلوریم بوده، با افزودن اسید سولفوریک جهت خنثی سازی آن که منجر به رسوب تلوریم میگردد خالص شده و سپس با عبور دادن گاز دی اکسید گوگرد از محلول سلنیم رسوب میکند. فرآیندی شبیه این فرآیند توسط والر<sup>1</sup> انجام گرفت [۱۲] که لازم است که تفاوت‌های اساسی بین آنها مشخص شود. فرآیند والر شامل استفاده از یک نمک باریم است که قابل بازیابی است و می‌تواند توسط فرآیندی که خیلی مشکل و گرانقیمت است مورد استفاده مجدد قرار گیرد. ثانیاً در این فرآیند از اسید کلریدریک استفاده می‌شود که در حضور دیگر اسیدها از قبیل اسید سولفوریک بشدت حورنده است و برای به حداقل رساندن صدمات حاصل از خوردگی لازم است که فرآیند به ظروف با ساخت ویژه هدایت شود. هدف از این فرآیند فراهم آوردن روشی می‌باشد که نیازی به استفاده از اسید کلریدریک و نمکهای باریم نداشته باشد.

برای رسیدن به این هدف سلنیم در حالت چهار ظرفیتی، یا سلنیت بجای سلنات که در روش والر تشکیل میشود با استفاده از زمان کمتر و دمای محدود نگه داشته میشود. بازیابی و جداسازی سلنیم و تلوریم با استفاده از لیچ تحت فشار قلیایی در حضور اکسیژن برای استخراج سلنیم و تلوریم در راندمانهای بالا توسط موریسون<sup>2</sup> پیشنهاد شد که با فرآیند خالص‌سازی و احیاء دنبال میشود [۱۳]. این روش شامل عملیات زیرمی باشد.

### لیچینگ تحت فشار با سود سوز آور:

لجنهای آندی با محلول سود سوز آور در یک اتو کلاو با دمای  $150$  درجه سانتیگراد و فشار جزئی اکسیژن حدود  $300-400\text{ psi}$  به منظور حل سلنیم بصورت سلنیت سدیم که  $10-15$  درصد آن اکسید

1-Vaaler  
2- Morrison

شده و به سدیم سلنات تبدیل می‌شود، لیچ می‌گردد. در ضمن مس و تلویریم هم در حین لیچ کردن اکسیده می‌شوند.

### حالصسازی محلول سلنیت:

محلول سلنیت سدیم که دارای نا خالصیهایی از قبیل تلویریم و سرب می‌باشد با خشی سازی محلول بوسیله اسید سولفوریک در pH ۵/۷ خالص می‌شود.

### احیاء سلنیم:

سلنیم به آسانی بصورت عنصر سلنیم از یک محلول سلنیت بوسیله دی اکسید گوگرد پس از اسیدی کردن با اسید سولفوریک تا  $pH=0.5$  رسوب می‌کند در صورتیکه سلنیم در این شرایط از سلنات رسوب نمی‌کند برای احیاء سلنات سدیم باید به اندازه کافی کلرید سدیم و سولفات آهن فرو بعنوان کاتالیزور اضافه شوند. سپس با عبور گاز دی اکسید گوگرد سلنیم رسوب می‌کند. مشکل این است که شرایط خورنده شوند. بوسیله افزایش نمک به محلول اسید تقویت می‌شود.

### لیچ اسیدی:

سپس مواد جامد با قیمانده شسته شده از لیچ قلیایی تحت فشار برای استخراج مس و تلویریم با اسید سولفوریک لیچ می‌شود. اکسید مس و تلورات سدیم هردو به آسانی حل می‌شوند. یک مقدار قابل ملاحظه‌ای از نقره در حین لیچ اسیدی حل شده و روی قراضه مس آندی. قبل از جداسازی مایع از جامد رسوب می‌کند. در نهایت تلویریم به روش مشابه روش نوگوچی<sup>1</sup> و همکارانش بازیابی می‌شود.<sup>[۱۴]</sup>

فرآیند هیدرومالتالورژی دیگری توسط هیمالا<sup>2</sup> و همکارانش برای بازیابی نقره، سلنیم و تلویریم از لجنها آندی که در آن لجن مس زدایی شده در یک تانک آهن محتوى اسید سولفوریک غلیظ در

1-Noguchi  
2-Heimala

دماه ۱۸۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۴ ساعت سولفاته می‌شوند انتشار یافته است [۱۵]. نقره، سلنیم و تلوریم در اسید سولفوریک حل شده در حالیکه نیکل سولفاته می‌شود. محلول اسید سولفوریک ناشی از فیلتراسیون در یک تانک آهنی که کاتنهای آن صفحات تیتانیوم و آندهای آن صفحات سربی می‌باشد الکترولیز می‌شود. در کاتد پسودری با ترکیب نقره، سلنیم و تلوریم بدست می‌آید. سلنیم و تلوریم تشکیل شده در کاتد بوسیله ذوب این مواد تحت شرایط اکسید کنندگی به شکل  $\text{SeO}_2$  و  $\text{TeO}_2$  بخار شده، از نقره جدا می‌شوند و این گازها از محل خروجی گازها قابل بازیابی هستند. آنها قادرند در محلول آبی حل شده و در مرتبه اول تلوریم در شرایط خنثی رسوب و سپس سلنیم بوسیله  $\text{SO}_2$  احیاء می‌گردند. آنگاه نقره ذوب شده و برای پالایش الکترولیتیک به شکل آند قالب ریزی می‌شود.

مواد باقیمانده در فیلتر در آب گرم ۱۸۰ درجه سانتیگراد شسته می‌شود که نتیجه آن انحلال سولفات نیکل است که از پسماند حذف می‌گردد. این پسماند محتوی طلا، پالادیم و پلاتین می‌باشد که میتواند بطور جدایانه بوسیله یک فرآیند مناسب بازیابی شود. حلالیت طلا، پلاتین و پالادیم در فرآیند سولفاته کردن در زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد جزئی است. با بالا بردن دما انحلال طلا و پالادیم زیاد می‌شود و در طی عمل الکترولیت همراه نقره، سلنیم و تلوریم رسوب می‌کنند. نتیجه اینکه انجام عمل سولفاته کردن در دماه زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد مزایای بیشتری دارد. چرا که طلا، پلاتین و پالادیم نامحلول باقی میمانند و میتوانند از نقره جدا شده واستخراج الکترولیتی نقره را آسان کنند.

مزیت این ابداع این است که فلزات گرانبهای میتوانند از نقره جدا شوند که منجر به کاهش مراحل عملیات ذوب در روش Dore شده که معمولاً این روش گرانترین و پیچیده ترین مرحله این فرآیند است.

یانوپولس<sup>۱</sup> و همکارانش یک فرآیند بسیار مشابه با آنچه که موریسون ارائه کرده [۱۶]، با تغییرات جزئی در شرایط اجرا ثبت و اختراع نموده اند [۱۷].

1- Yannopoulos

این روش یک سیستم تازه برای بازیابی طلا و نقره به طریق کلریناسیون نسبت به کوره ذوب (furnace) است. مطابق روش یانوپولس در این فرآیند جداسازی خوب عناصر با ارزش لجنها را بدون از دست دادن مقادیر زیادی از این اجزای تشکیل دهنده با ارزش در سرباره غنی از فلز که باید با این روش بازیافت شود را فراهم می‌سازد. این فرآیند حذف مس از لجنها خام بوسیله لیچ اسیدی تحت فشار اکسیژن، حلف و بازیافت سلنیم بوسیله اکسیدکردن و فرارسازی آن و جداسازی و پلاش طلا و نقره از پسماند لجنها عاری از مس و سلنیم با روشهای هیدرومتوالورژی را دربرمیگیرد.

لجنها خام با یک محلول رقیق اسید سولفوریک در یک دمای بالا (۴۰۰ درجه سانتیگراد) و در یک فشار جزئی اکسیژن ۵-۵۰ Psi برابر انحلال و استخراج مس و قسمتی از مقدار تلویریم لجنها مورد عمل قرار می‌گیرند. تلویریم بوسیله یک فرآیند سمتاسیون توسط قراضه مس فلزی از محلول لیچ بازیابی می‌شود. پسماند عاری از مس در دمای حدود ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد به منظور اکسید کردن و فرار نمودن مقدار سلنیم لجنها بشکل دی اکسید سلنیم مورد عمل تشویه قرار می‌گیرد که برای تولید محلولی محتوی سلنیم، دی اکسید سلنیم حاصله تحت عمل شستشو قرار می‌گیرد. سپس دی اکسید سلنیم عنصری با دی اکسید گوگرد عمل آوری می‌شود. پسماند تشویه شده برای بدست آوردن یک گلاب با اسید کلریدریک رقیق یا اسید نیتریک و کلرید آهن فریک مخصوص می‌شود، سپس گاز کلر و هوا بطور دائم از میان گلاب در دمای بین ۹۰ تا ۲۵ برای بدست آوردن مایع لیچ محتوی طلا و دیگر ناخالصیها بصورت حباب عبور می‌کند. مایع بدست آمده از میان بستری از کربن فعال گرانول برای جذب کمپلکسهای کلریدی طلای سه ظرفیتی و احیاء آن بصورت طلای فلزی بر روی سطح کربن عبور داده می‌شود. کربن فعال محتوی طلا ابتدا با آب و سپس با اسید نیتریک رقیق برای جدا کردن اساسی تمام یونهای فلزی بجز طلا از کربن فعال شسته می‌شود. طلای همراه با کربن با مخلوطی از هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) و اسید نیتریک لیچ شده و برای رسوب طلای خالص با اسید اکسالیک عمل آوری می‌شود. محلول طلا بصورت متناوب با استخراج با حلal خالص سازی و سپس بوسیله اسید اکسالیک احیاء می‌گردد. پسماند کلره شده شامل نقره است که با آب و تا حدود ۴۰ تا ۶۵ درجه

سانتیگراد حرارت می بیند تا کلریدهای فلزی قابل حل در آب حل شوند و یک کیک فیلتر جامد محتوی کلرید نقره بدست بیاید. این کیک با یک محلول آبی آمونیاک و آمونیم سولفات برای استخراج نقره بشکل یک کمپلکس سولفات آمونیم آمونیاکی کلریدی نقره لیچ می شود. سپس محلول آمونیاکی استخراجی با اسید سولفوریک عمل آوری می شود تا کلرید نقره خالصی که با آب خالص مخلوط می شود رسوب کند و برای بدست آوردن نقره فلزی خالص با فلز روی بر اساس معادله زیر وارد واکنش شود.



فرآیند دیگری مشابه فرآیند گزارش شده توسط موریسون [۱۳] برای بازیابی سلنیم از لجنها آندی مس مجدداً توسط سابر امانیان و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۱۸]. به همین منظور لجنها آندی با اسید سولفوریک غلیظ مخلوط شده و در یک راکتور الکتریکی گرم در دمای ۲۱۰-۲۱۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه لیچ می شود. محصول بدست آمده برای استخراج مس، نیکل و تلوریم با آب لیچ می شود. نهایتاً لجنها سولفاته شده طی مراحل زیر عمل آوری می شود.

- لیچ قلیایی تحت فشار بمنظور انحلال سلنیم بر روی لجنها انجام میگیرد. برای دستیابی به استخراج خیلی بالا بنظر می رسد مقدار بهینه سود سوز آور اضافه شده ۳۰۰ درصد مقدار لازم استوکیومتری<sup>۱</sup> برای سلنیم باشد. دما حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد، چگالی پالپ ۱۵ درصد جامد، فشار جزئی اکسیژن ۶ MPa و زمان حدود ۴ ساعت می باشد. خالص سازی محلول لیچ با استفاده از اسید سولفوریک صورت میگیرد. نتیجه ختنی سازی محلول لیچ (pH=8) رسوب اکثر سیلیس، فلزات گرانبهای دیگر ناخالصیها می باشد.

برای حذف بیشتر فلزات گرانبهای کامل کردن عمل احیاء هیدرو سولفید سدیم به آن اضافه می شود. سلنیم که تقریباً به شکل شش ظرفیتی در محلول حضور دارد با دی اکسید گوگرد تحت شرایط شدیداً اسیدی و در حضور کاتالیزورهایی از قبیل یون کلرید و یون آهن<sup>II</sup> حیاه می شود. سپس مایع برای جدا کردن باقیمانده سلنیم آن در دمای ۶۰ درجه و قبل از تخلیه به باطله در تماس با مس قرار

گرفته و عمل آوری میشود. مایع زلال این مرحله را می‌توان برای تولید پساب قابل قبول در pH=8 ختی نمود. پسماند ناشی از لیچ با سود سوزآور، برای استخراج مس وتلوریم باقیمانده با اسید سولفوریک در pH=2 لیچ میشود. پسماند نهائی بعد از لیچ اسیدی، خوراک برای بازیابی نقره بوسیله ذوب را تامین می‌کند. سلنیم با عیار تجاری و کنسانتره مناسب فلزات گرانبها برای عمل ذوب، دو محصول فرآیند هستند.

ونگ<sup>۱</sup> و همکاران او یک فرآیند هیدرومتالورژی جدیدی را برای بازیابی فلزات گرانبها از لجنهای آندی واحد پالایش مس پیشنهاد کردند<sup>[۹]</sup>. واحدهای عملیاتی مورد استفاده عمدها<sup>۲</sup> لیچ کردن، استخراج مایع-مایع و احیاء می‌باشد. این مولف لجنهای بدون مس را برای استخراج نقره، سلنیم، تلوریم و طلا بکار گرفت لجنهای آندی عاری از مس ابتدا با اسیدنیتریک با غلظت تقریبی ۴ تا ۹ مولار و دمای حدود ۱۱۵-۱۴۰ درجه سانتیگراد برای بدست آوردن محلول، لیچ میشود. نقره، سلنیم و تلوریم در این شرایط حل میشوند. در صورتیکه طلا و دیگر ناخالصیها در پسماند باقی میمانند. نقره در محلول لیچ به شکل کلریدنقره با افزودن نسبتهاي استوکیومتری از اسیدکلریدریک بازیابی میشود. محلول حاوی تلوریم و سلنیم از کلرید نقره جدا شده و برای استحصال سلنیم و تلوریم مورد عمل آوری قرار میگیرند. چون جداسازی تلوریم از سلنیم و دیگر ناخالصیها همچنین احیاء سلنیم و تلوریم با دی اسید گوگرد معمولاً در محیط کلریدی انجام میگیرد بنابراین محلول محتوى سلنیم و تلوریم قبل از عملیات بازیابی و جداسازی باید از فرم نیترات به فرم کلریدی تبدیل شود. حذف نیترات و کلریناسیون محلول بوسیله روش استخراج مایع-مایع با استفاده از تری ان بوتیل فسفات<sup>۳</sup> بعنوان عامل استخراج کننده با ایجاد توازن با یک رقیق کننده هیدروکربنی همچون کروزن<sup>۳</sup> انجام میگیرد.

1-wang

2-TBP

3-Kerosene

استخراج کننده آلی حاوی نیترات برای بازیابی اسید نیتریک با آب شسته شده و مجدداً وارد مرحله حذف نیترات و کلریناسیون میشود. محلول نتیجه شده با ۲ تا ۴ مولار اسید کلریدریک غلیظ میشود و سپس برای جداسازی تلویریم از سلنیم و دیگر ناخالصیها بوسیله روش استخراج مایع-مایع تحت همان شرایطی که برای حذف نیترات استفاده شد عمل آوری میشود. سلنیم و تلویریم بطور جداگانه با عبور دادن دی اکسید گوگرد از میان محلولهای محتوی سلنیم و تلویریم بازیابی میشوند.

پسماند لیچ با اسید نیتریک بمنظور لیچ طلا در یک دمای بالا بین ۱۱۰-۴۰ درجه سانتیگراد با تیزاب سلطانی عمل آوری میشود. در این مرحله طلا، آرسنیک، آنتیموان، سرب، قلع، سیلیس، فلزات گروه پلاتین و مقدار کمی از نقره لیچ میشوند. محلول لیچ از پسماند جدا شده و طلا با تکنیک استخراج با حلال توسط دی اتیلن گلیکول دی بوتیل اتر<sup>۱</sup> بعنوان استخراج کننده آلی و اسید کلریدریک با غلظت ۲ مول یا بیشتر بعنوان محلول شوینده، از سایر ناخالصیها بازیابی میشود. برای رسوب و بازیابی طلا از استخراج کننده آلی باردار شده با طلا، از اسید اکسالیک استفاده میشود.

نهایتاً طلای احیاء شده با متانول و سپس با آب مقصر برای بازیابی اسفنج خالص با خلوص ۹۹/۹ درصد شسته میشود. طرح فرآیند بالا در مقایسه با فرآیندهای پیرومتوالورژی متعارف عاری از آلودگی، دارای صرفه جوئی در انرژی، دارای میزان بازیابی بالا برای سلنیم، بدون مرحله آلیاژ طلا-نقره برای بازیافت نقره و طلا و اقتصادی میباشد.

هو<sup>۲</sup> و همکارانش برای بازیابی فلزات گرانبهای از لجنهای آندی مس از یک فرآیند مشابه با فرآیند ونگ [۸] استفاده نموده اند [۱۸]. کل فرآیند شامل چهار مرحله لیچینگ، پنج مرحله استخراج مایع-

مایع، دو مرحله احیاء و یک مرحله تشویه میباشد. مس طبق معمول بوسیله لیچ با اسید سولفوریک به صورت سولفات محلول ذر آب حذف میشود. محلول سولفات مس آلوده شده با سلنیم، نقره و قلع با تکنیک استخراج مایع-مایع عمل آوری شده تا مس از دیگر ناخالصیها جدا شود. با توجه به حضور

1- diethylene glycol dibutyl ether  
2-Hoh

مقادیر زیادی سرب در این لجنها، لجن آندی عاری از مس با محلول استات در دمای ۷۰-۲۰ درجه سانتیگراد لیچ میشود. محلول استات سرب با تکنیک استخراج با حلal با استفاده از LIX34 با LIX64 تغليظ و خالصسازی میشود. پسماند با اسید نیتریک لیچ شده و قره در فرم کلرید نقره با اضافه کردن اسید کلریدریک در محلول رسوب می کند در حالیکه پسماند لیچ با اسیدنیتریک برای بازیابی طلا با تیزاب سلطانی لیچ میشود. پس از بازیابی کلرید نقره محلول محتوی سلیم، تلوریم و دیگر نا خالصیها به مرحله حذف نیترات و کلریناسیون که انجام آن قبلاً "تشریح شد فرستاده میشود" [۹].

فرآیند لیچ فریک برای عمل آوری لجن مس آندی بوسیله ساتو<sup>۱</sup> و همکارانش گسترش یافت [۲۰]. شرایط لیچ عبارتست از: ۱۵۰ گرم اسید سولفوریک، مس ۳۰-۲۰ گرم، یون فریک ۸-۳ گرم، مجموع آهن ۲۰-۳۰ گرم، غلظت پالپ ۱۰-۲۰ گرم در لیتر، دما ۸۰-۸۵ درجه سانتیگراد و زمان لیچ ۱-۲ ساعت میباشد. بیشتر مس بشکل سلینید وجود دارد اما مقداری از آن در محلول اسیدسولفوریک حل میشود. راندمان حذف مس چیزی در حدود ۸۰-۶۰ درصد است.

هوفمن<sup>۲</sup> فرآیندهای هیدرومتوالورژی انجام شده برای بازیابی فلزات با ارزش از لجن پالایش الکترولیتی را بررسی کرده و روش‌های جدیدی را پیشنهاد کرد [۲۱]. بعنوان یک اصل لجنها قبل از عمل آوری مس زدائی میشوند. نقره و سلیم از لجنهای عاری از مس و تلوریم با استفاده از فرآیندهای مختلف بازیابی میشوند. معمولاً فرآیند هیدرومتوالورژی که برای بازیابی فلزات با ارزش بکار میروند شامل سه واحد عملیاتی عمدۀ میباشد.

#### - لیچینگ، استخراج مایع- سمایع و احیاء

لجن آندی مس زدائی شده ابتدا با اسیدنیتریک در یک دمای بالا برای بدست آوردن محلول لیچ عمل آوری میشود. نقره و سلیم هر دو حل میشوند. نقره داخل محلول لیچ اسید نیتریک را به چندین روش میتوان استخراج کرد:

1- Sato  
2 -Hoffmann

الف- رسوب نقره به شکل کلرید نقره [۹]. بازیابی نقره به این شکل ۹۶ درصد و خلوص AgCl ۹۹/۲ درصد گزارش شده است [۲۲]. اگر از روش استخراج با حلال استفاده شود این مقادیر بهبود خواهد یافت.

ب- نقره همچنین قابلیت بازیابی به روش استخراج مایع- مایع را دارد.  
دی-ان-اکتیل سولفید<sup>۱</sup> (DNOS) و دی-۲-اتیل هگزیل دی تیو فسفریک اسید<sup>۲</sup> (DEHDTPA) بعنوان استخراج کننده انتخاب شدند. DNOS و DEHDTPA توانایی استخراج سلنیم را ندارند، از این رو انتخابی عمل کردن آنها برای نقره خیلی بالا است [۲۲]. نقره موجود در فاز آلی با هیدروکسید سدیم دومولار شسته شده و به فاز آبی منتقل می‌شود.

ج- نقره موجود در محلول نیترات به روش استخراج با حلال توسط CYANEX 471X قابل بازیابی است [۲۳]. CYANEX 471X یک استخراج کننده جدید بر پایه سولفید - فسفین است که بوسیله CYTEC برای صنعت هیدرومتوالورژی توسعه یافته است. این استخراج کننده برای بازیابی انتخابی نقره خیلی مفید است. رقیق کننده مورد تأکید VARSOL DX-3641 D2EHPA می‌باشد. هم میتواند بعنوان یک اصلاح کننده مورد استفاده قرار گیرد.

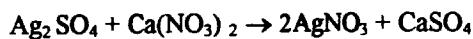
عمل شستشو ممکن است با محلول سدیم تیوسولفات پایدار شده انجام بگیرد که نقره موجود در آن می‌تواند بوسیله سمتاسیون توسط روی بازیابی شود. بعد از بازیابی نقره ، سلنیم را می‌توان بوسیله عبورگاز دی اکسید گوگرد از میان محلول محتوی سلنیم استخراج نمود.

روش دیگری که توسط هوفمن پیشنهاد شده بود عبارت از حذف سلنیم بعد از مس زدائی و قبل از عملیات لیچینگ برای نقره است [۲۴]. یکی از روش‌های توسعه یافته برای حذف سلنیم بعد از لجن آندی که بیشتر اعمال شده، روش تشویه سولفاتی می‌باشد. نقره موجود در لجن سولفاته شده بشکل سولفات نقره بوسیله لیچ با نیترات کلسیم بر اساس واکنشهای زیر قابل بازیابی است.

---

1- di -n - octyl sulphide

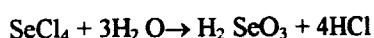
2 - di - 2 - ethylhexyl dithiophosphoric acid



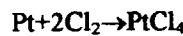
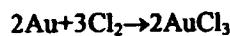
چون سولفات کلسیم خیلی کمتر از سولفات نقره محلول است یون سولفات از محلول رسوب می‌کند و منجر به تشکیل نیترات نقره با حلایت بالا می‌شود. محلول نیترات نقره محتوی ناخالصیهای همچون سلنیم، آرسنیک، سرب، مس می‌باشد. برای خالص سازی محلول محتوی نقره از اختلاف pH استفاده می‌شود که نقره و دیگر ناخالصیهای هیدرولیز می‌شوند.

تمام ناخالصیها غیر از سرب در حداقل ۲ تا ۳ واحد کمتر از آن pH که نقره شروع به هیدرولیز می‌کند، هیدرولیز می‌شوند. برای کاهش بیشتر غلظت فلزات ناخالص داخل محلول، یون فریک بصورت نیترات آهن یا سولفات آهن سه ظرفیتی به محلول اضافه می‌شود. در نهایت برای بازیابی نقره عنصری، محلول خالص شده نیترات نقره میتواند تحت عمل الکترولیز قرار بگیرد.

فرآیند دیگری که بوسیله هوفمن مطالعه شده کلریناسیون مرطوب لجنها برای بازیابی سلنیم و فلزات گرانبها می‌باشد [۲۱]. کلریناسیون مرطوب یک فرآیند بسیار قوی است که مزیت آن سرعت بالای واکنش و مقادیر استخراجی خیلی زیاد می‌باشد. لجنهای عاری از مس و تلوریسم را در آب یا اسید کلریدریک و پاشیدن کلر میتوان بصورت گلاب کلرینه کرد. این واکنش قوی و خیلی گرمaza است. واکنشهای نمونه کلریناسیون در اینجا آورده شده‌اند.



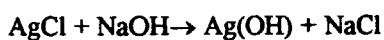
طلاءپلاتین با اسید کلریدریک و کلر به صورت زیر واکنش می‌دهند.



ناخالصیهای دیگر در محلول اسید کلریدریک حل میشوند و به بالاترین ظرفیت خود اکسیده میشوند. شرایط کلریناسیون برای باقی ماندن تمام سلینیم به شکل چهار ظرفیتی یا اکسایش آن به حالت شش ظرفیتی متفاوت است. برای اطمینان از استخراج بهتر فلزات محلول، پسماند کلریناسیون مروطوب به خوبی فیلتر و شسته میشود. سلینیم و فلزات گرانبهای بوسیله احیاء با دی اکسید گوگرد به شکل عنصر احیاء میشوند. سلینیم به روش تعطیر خلاء جدا میشود و سپس طلا به روش زیر بازیابی میشود. بازیابی طلا بوسیله انحلال، استخراج و احیاء صورت میگیرد. طلا در اسید کلریدریک با کلر، پر اکسید هیدروژن یا کلرات سدیم بعنوان یک اکسید کننده تجزیه میشود و بصورت انتخابی از محلول کلرید بوسیله حلal بوتیل دیگلایم<sup>۱</sup> استخراج میشود [۲۱]. حلal باردار شده برای حذف فلزات پایه با HCl شسته میشود. سپس حلal با یک محلول آبی رقیق از یک احیاء گر مناسب تماس پیدا میکند. در اینجا پر اکسید هیدروژن انتخاب شده است چرا که از ستیک احیاء خوبی برخوردار است.

نقره موجود در مواد باقیمانده ناشی از کلریناسیون مروطوب بوسیله لیچ با هیدروکسید آمونیم استخراج میشود [۲۳]. قبل از استخراج نقره بوسیله لیچ هیدروکسید آمونیم در صورت وجود کلرید سرب باید آنرا بوسیله لیچ آب گرم حذف نمود. اگر حداقل بازیابی نقره مورد نظر باشد انجام این عمل ضروری است زیرا مقداری از نقره در حین فرآیند کلریناسیون با کلرید سرب بطور ایزومرف متبلور میشود. کلرید سرب در هیدروکسید آمونیم غیر قابل حل بوده و کلرید نقره را نگه میدارد. در تکمیل عمل لیچ، گلاب فیلتر و کیک هم برای دستیابی به استخراج خوب نقره شسته میشود. جوشاندن محلول آمونیاک بسیار خالص کنرید نقره، آمونیاک را تبخیر و باعث رسوب کلرید نقره خالص میشود.

بعد از فیلتر کردن کلرید نقره به راکتور احیاء انتقال داده می‌شود. نقره با تبدیل به اکسید نقره و احیاء اکسید نقره با هیدرازین به فرم فلزی احیاء می‌شود. واکنشهای عمدۀ در اینجا نشان داده می‌شوند.



نهایتاً مولف فرآیندهای بالا را با روش‌های متعارف مقایسه کرده اندکه در جدول (۱-۲) برای فلزات مورد نظر نشان داده است.

جدول (۱-۲) مقایسه روش‌های جدید (هیدرومتوالورژی) با روش‌های قدیمی (پیرو متالورژی)

عنصر مورد نظر	روش جدید	روش قدیم
تلوریم	تلوریم در ابتدای امر حذف می‌شود بازیابی آن به شکلی است که تبدیل آن به محصول پایدار آسان است و مقادیر کم باقیمانده در لجنها مشکل ساز نیست.	آخرین عنصر حذف شده در پلایش حرارتی می‌باشد.
مس	در واقع مس بطور کامل با تلوریم حذف می‌شود.	کمک ذوب نیترات پتاسیم برای حذف مس از شمش طلا و نقره مورد نیاز است. فرآیند از نظر محیطی نامطلوب است.
نقره	در اوین مرحله بازیابی ۹۸ درصد می‌باشد.	در اوین مرحله بازیابی ۷۳ تا ۸۰ درصد می‌باشد.
طلای سلنیم	در اوین مرحله بازیابی ۹۹ درصد است. مستقل از بازیابی نقره است. نقره باید اول بازیابی شود.	در اوین مرحله بازیابی ۹۰ درصد می‌باشد.
سelenium	بازیابی نهائی آن ۸۵ درصد است. خلوص محصول خیلی بالا است.	بازیابی نهائی آن ۹۵ درصد است که خلوص مواد مهندسین دانشجویان و مارک

روش هیدرومتوالورژی دیگری برای عمل آوری لجن آندی مس بوسیله زو<sup>۱</sup> بکار گرفته شد [۲۲]. رفتار اتحالی مس و نقره در اسید نیتریک بطور مفصل مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج مطلوبی از آن بدست آمده است. نتیجه ای که از این مطالعه گرفته شد این بود که حل شدن مس خیلی سریع و در یک مرحله اتفاق می‌افتد در حالیکه حل شدن  $\text{Ag}_2\text{Se}$  در دو مرحله مجزا اتفاق می‌افتد. در مرحله اول نیمی از نقره خیلی سریع حل شده در صورتیکه در دومین مرحله نقره باقیمانده به آرامی حل می‌شود. این نتایج با مشاهدات SEM<sup>۲</sup> و تغییر رنگ باقیمانده لجن تائید شد.

عوامل اصلی اتحال اجزاء، غلظت اسید، دماوزمان می‌باشند. درصد بازیابی مس، نقره و سلنیم زیاد ویرای تلویریم کمتر بوده که علت آن را حضور یکسری ترکیبات فلزات گرانبها از قبیل  $\text{AuTe}_2$  و  $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$  تشخیص دادند. مشخص شد که نقره از محلول لیچ بوسیله دی-ان-اکتیل-سولفید (DNOS) بسیار انتخابی استخراج می‌شود و نقره از فاز آلی با استفاده از محلول هیدروکسید آمونیم دو مولار شسته می‌شود.

رایس<sup>۳</sup> و همکاران او رفتار عملیات لیچینگ را بر روی مس و نقره موجود در لجن و در ترکیبات مصنوعی  $\text{CuAgSe}$ ،  $\text{Ag}_2\text{Se}$  و  $\text{CuSe}$  با اسید نیتریک را مورد مطالعه قرار دادند [۲۵]. نتایج بدست آمده شبیه مطالعات انجام شده توسط زو است [۲۲].

مونتویا جورادو<sup>۴</sup> آزمایشات مشابهی را بر روی ترکیبات مصنوعی سلنید هم به شکل منفرد و هم بشکل مخلوط انجام داد و نتیجه گرفت که سرعت اتحال نه تنها به مقدار سلنیم وابسته است بلکه به ترکیبات حاضر هم بستگی دارد [۲۶].

لو<sup>۵</sup> بیشتر ستیک والکتروشیمی اتحال این ترکیبات را بررسی کرد [۲۷]. اخیراً لیچینگ لجن‌های مس آندی مکزیک با اسید نیتریک، بویژه اثر احتمالی نور بر روی واکنشها نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۸]. لذا عملیات لیچینگ در دو دمای متفاوت ۶۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد با اسید نیتریک غلیظ

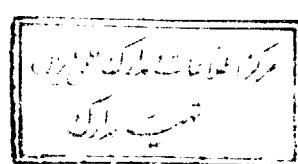
1-Zoh

2- Scanning Electron Microscopy

3- Rice

4- Montoya-jurado

5- Luo



۸ مولار هم در شرایط تاریکی و هم تحت نور ماورای بنفش انجام گرفت. انجام آزمایش<sup>۱</sup> بر روی پسماند پس از لیچ کردن در تاریکی، حضور سولفات سرب  $\text{PbSO}_4$  و اکسید قلع  $\text{SnO}_2$  را نشان داد، در حالی که تحت نور ماورای بنفش قرار گرفته  $\text{SnO}_2$  و  $\text{AgCl}$  آشکار شدند.  $\text{AgCl}$  به نور حساس بوده و تحت این شرایط به  $\text{Ag}$  و  $\text{Cl}$  تجزیه می‌شود.

## فصل سوم

# لیچینگ لجن مس آندی

### ۱-۳- مقدمه

در این فصل ابتدا به آماده سازی نمونه اشاره میشود و سپس به شناسایی نمونه به روش جذب اتمی، XRD، تجزیه سرندی تر، تعیین دانه بندی با استفاده از اشعه لیزر پرداخته شده و نهایتاً اندازه گیری وزن مخصوص، جدایش نرمه توسط استوب سیکلون، لیچینگ با آب، لیچینگ اسیدی مس، نقره، سلنیم و طلاگزارش شده است.

### ۲-۳- آماده سازی نمونه

مجموعاً ۲ کیلوگرم نمونه لجن مس آندی سرچشمه تهیه شد و در مراحل مختلف به روش ریع کردن در حد نیاز از آن نمونه تهیه شد. نظر به اینکه اندازه ذرات نمونه در حد میکرون و یا بصورت نرمه می باشد تهیه نمونه معرف از آن چندان مشکل نبود.

### ۳-۳- شناسایی نمونه

لجن مس آندی سرچشمه به رنگ سیاه بوده و از ذرات بسیار دانه ریز تشکیل شده است. که جهت شناسایی آن از دو روش XRD (جهت آنالیزکیفی) و جذب اتمی (جهت آنالیزکمی) استفاده شده است.

### ۴-۳- روش جذب اتمی:

در این روش مقداری از نمونه با توجه به عیار ماده معدنی موجود در آن (اگر عیار ماده معدنی بالا باشد مقدار نمونه مورد نیاز برای تهیه محلول برای جذب اتمی کاهش و اگر عیار ماده معدنی کم باشد مقدار نمونه مورد نیاز برای تهیه محلول افزایش می یابد) انتخاب و در دمای بالا (۹۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد) بعدت یک ساعت در اسید نیتریک غلیظ حل میشود، بعد از انحلال، نمونه فیلتر شده و عناصر موجود در محلول بدست آمده از طریق دستگاه جذب اتمی اندازه گیری می شود.

در جذب اتمی، هر عنصر یک لامپ کاتدی مخصوص به خود دارد و اشعه ای که توسط آن لامپ تابیده می شود، عنصر موجود در محلول، قسمتی از اشعه مورد نظر را جذب می کند که از تفاضل اشعه تابیده شده و عبور کرده می توان تعداد اتم مورد نظر را محاسبه کرد [7]. یک نمونه لجن برای آنالیز کمی تهیه و از طریق روش جذب اتمی عناصر زیر قرائت شد که به شرح جدول (۱-۳) می باشد.

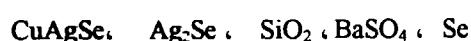
جدول (۱-۳) آنالیز شیمیایی نمونه لجن به روش جذب اتمی

Au(%)	Ag(%)	Se(%)	عنصر مورد نظر
۰/۱	۲/۲۵	۹/۴۱	عيار برحسب درصد

سایر عناصر تشکیل دهنده لجن را سرب، تلوریم، آنتیموان، گوگرد، سیلیس و سولفات باریم تشکیل می دهند. حدود نیمی از لجن را باریت تشکیل میدهد و علت آن، افزودن با ریت در مرحله ریخته گری آند است تا از چسیدن آند به قالب ریخته گری جلوگیری شود.

### ۲-۳-۳- روش XRD

در روش XRD، از نمونه مورد نظر، پودری در حد میکرون تهیه می شود. پودر تهیه شده را در داخل دیسکهای آلومینیومی ریخته و در دستگاه قرار می دهند و اشعه هایی تحت زوایای مختلف بر سطوح کریستالهای نمونه تابیده می شوند. در نهایت یک سری گراف رسم خواهد شد که از بررسی شدت پیکها و زوایای تابش اشعه می توان فازهای کانی مورد نظر را شناسائی کرد. فازهای اصلی موجود در لجن بشرح زیر شناسائی شده اند [8]



در این تحقیق یک نمونه معرف از ته ریز استوب سیکلون برای آنالیز کیفی توسط XRD آنالیز شد. که نتایج آن در پیوست شماره ۱ ارائه شده است.

از نتایج پیداست که فاز اصلی در ته ریز باریت و سپلیس می باشد و فازهای سلنیم، سلنید نقره و سلنید مس و نقره حذف شدند.

نتیجه آنالیز کیفی نمونه ته ریز وجود فاز  $Zn(OH)_2$  را نشان می دهد ولی با توجه به مطالعات انجام شده از قبل [۸] چنین فازی در لجن مس سرچشم م وجود ندارد.

### ۳-۳-۳- تجزیه سرندي

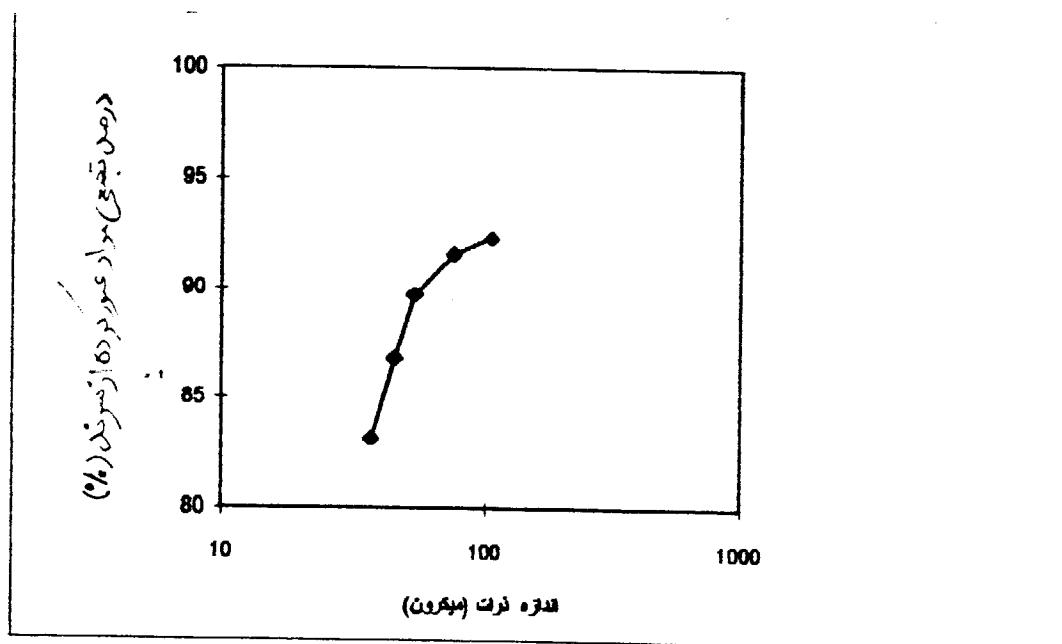
الف- تجزیه سرندي نمونه لجن به روش تر جهت تعیین آنالیز دانه بندی لجن مس آندی لازم بود نمونه ای (۱۰۰ گرم) از کل لجن تهیه شود. جهت انجام این امر از روش زیع کردن استفاده شد. به دلیل اینکه ابعاد مواد در حدی است که مقداری از آن قابل تجزیه بوسیله سرند می باشد از سرندهای ۱۴۰، ۲۰۰، ۲۷۰، ۳۲۵ و ۴۰۰ مش جهت دانه بندی لجن استفاده شد. قبل از آن برای اینکه ذرات تشکیل دهنده لجن کاملاً از هم جدا گشته و حالت کلوخه ای و آگلومراسیون از بین برود نمونه با آب مخلوط و به مدت ۲۰ دقیقه توسط ماشین همزن در ۸۰۰ دور در دقیقه بهم زده شد.

روش کار به این ترتیب است که ابتدا پالپ مواد را بر روی درشت ترین سرند ریخته و مواد عبور کرده در یک تشت نگهداری می شود. سپس این سرند را تا نیمه درآب قرار داده و با انجام حرکات دورانی و ضربه ای مواد ریز تر از دهانه سرند عبور می کنند. بعد از این که این عمل به مقدار کافی تکرار شد، مواد روی سرند را با آب شسته و از روی سرند جمع آوری و خشک می شود. این عمل برای سرندهای کوچکتر نیز تکرار می شود. نتایج بدست آمده در جدول (۲-۳) نشان داده شده است.

جدول (۲-۳): نتایج تجزیه سرندی نمونه لجن مس سرچشمه به روش تر

شماره سرند بر حسب (mesh)	اندازه ذرات بر حسب میکرون	وزن نمونه بر روی هر سرند (gr)	درصد وزنی نمونه بر روی هر سرند	درصد تجمعی مواد عبور کرده از هر سرند
+140	+106	6/65	7/12	92/88
-140+200	-106+75	1/26	1/35	91/53
-200+270	-75+53	1/72	1/84	89/69
-270+325	-53+40	2/68	2/87	86/82
-325+400	-40+37	2/4	3/64	82/18
-400	-37	77/66	83/28	•

شکل (۱-۳) تجزیه سرندی نمونه لجن مس سرچشمه را به روش تر نشان می دهد.



شکل ۲-۱: تجزیه سرندی نمونه لجن مس سرچشمه به روش تر

نتایج نشان می دهد که حدود ۸۳ درصد لجن دارای ابعادی کمتر از ۳۷ میکرومتر است که دلالت بر بسیار ریز بودن نمونه دارد.

### ۳-۳-۴- تعیین وزن مخصوص لجن مس سرچشم

۱۰ گرم از نمونه لجن را با دقیقه ۱۰۰ گرم وزن کرده و سپس وزن بالن خالی ۱۰۰ میلی لیتری را بدست آورده و بالن از آبی که قبلاً هواگیری شده تا علامت مشخصه آن پر می شود. سپس وزن بالن و آب اندازه گیری می شود. آب هواگیری شده داخل بالن را به ظرف دیگری منتقل کرده و نمونه ۱۰ گرمی را داخل بالن ریخته و تا خط نشانه بالن، با آب هواگیری شده پر می شود. البته باید قبل از اینکه آب تا خط نشانه بالن برسد عمل هواگیری مخلوط آب و لجن انجام شود تا حبابهای موجود در نمونه خارج گردیده و بعد از آن توسط آب فشار کمبود آب تا خط نشانه بالن، به آن اضافه می شود. حال وزن آب و ظرف و نمونه لجن تعیین می شود. درنهایت وزن مخصوص نمونه با فرمول زیر حساب می شود.

$$M_s = 10 \quad \text{گرم} \quad \text{وزن نمونه لجن}$$

$$M_b = 50/51 \quad \text{گرم} \quad \text{وزن بالون}$$

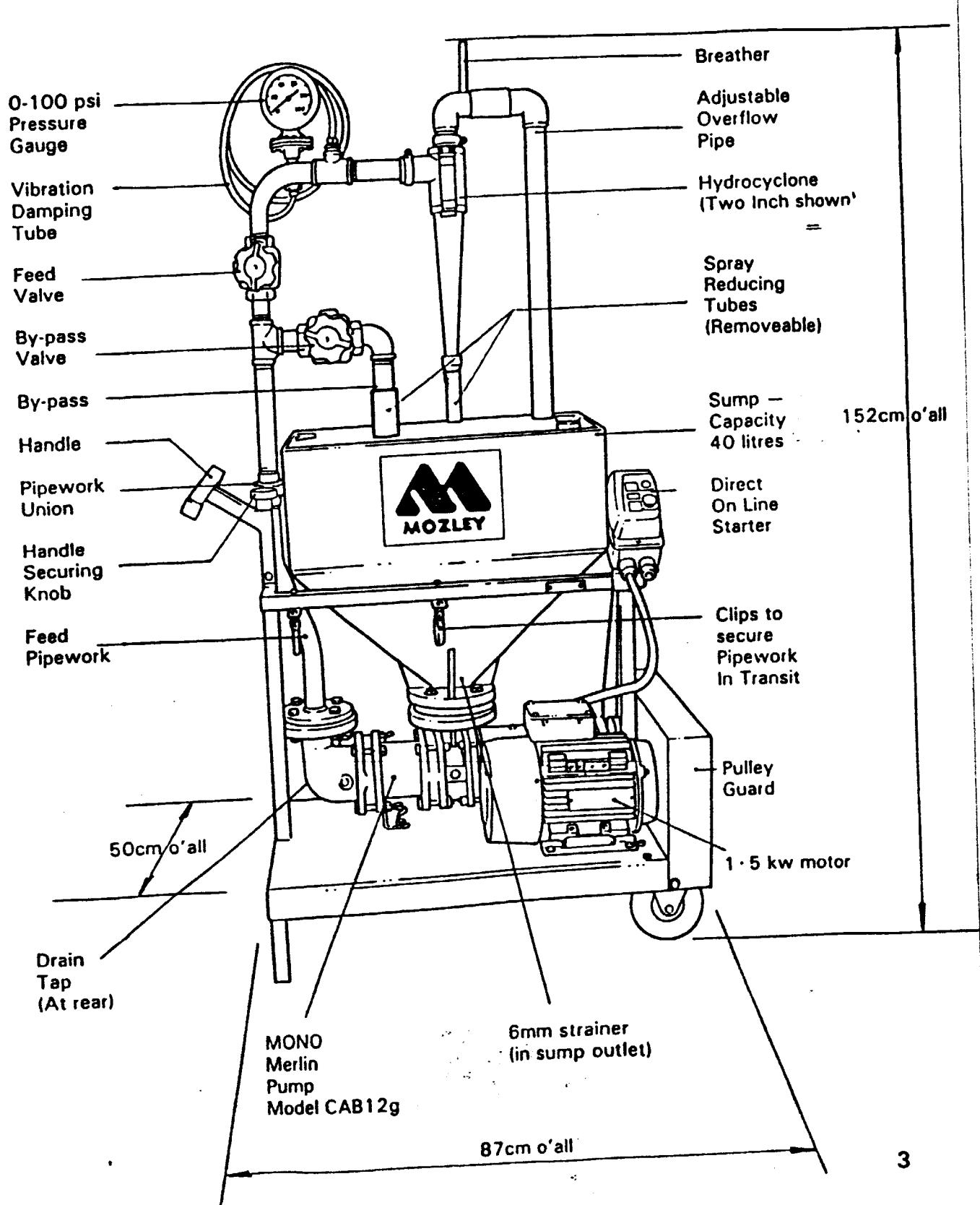
$$M_{bw} = 150/17 \quad \text{گرم} \quad \text{وزن آب و بالون بعد از هواگیری}$$

$$M_{bws} = 158/04 \quad \text{گرم} \quad \text{وزن آب، بالن و نمونه لجن بعد از هواگیری}$$

$$S.G. = \frac{M_s}{M_{bw} + M_s - M_{bws}} = \frac{10}{150.17 + 10 - 158.04} = \frac{10}{2.13} = 4.69 gr/cm^3$$

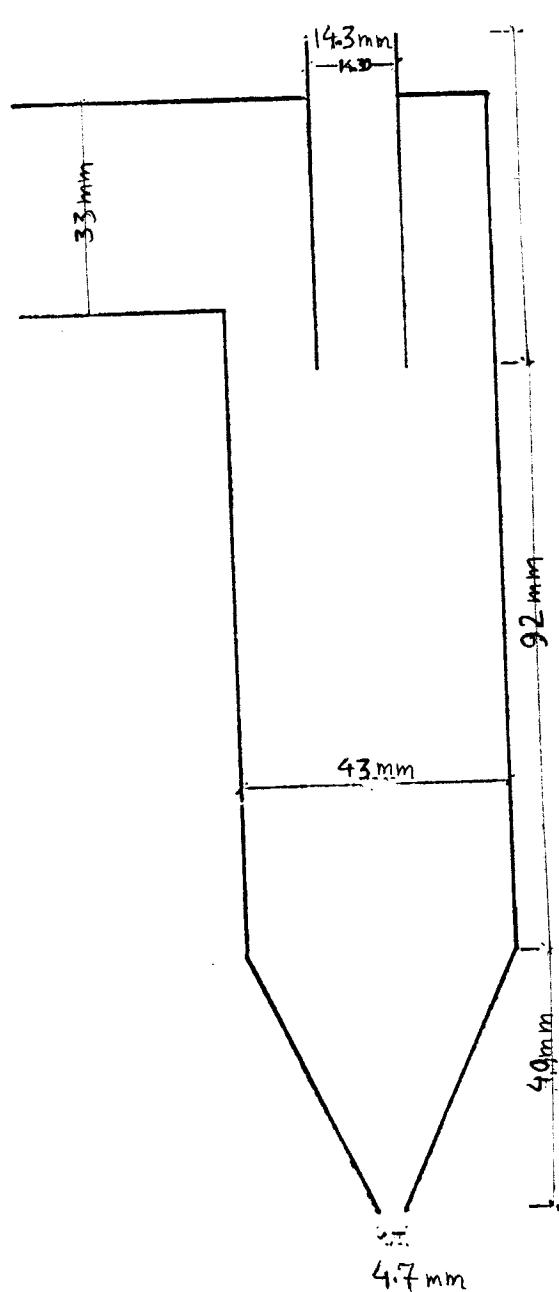
### ۴-۳- جدایش باریت توسط استوپ سیکلون

به منظور جداسازی مواد دانه درشت لجن که حاوی باریت زیادی می باشد از استوپ سیکلون استفاده می شود. دستگاه مورد استفاده و متعلقات آن که شامل مخزن پالپ، پمپ فشار سنج و شیرهای تنظیم فشار و نوله های رابط می باشد در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. مطابق تحقیقات انجام شده [۸] مشخص شد که قسمت اعظم باریت و مواد بالارزش بترتیب در بخش دانه درشت و دانه ریز



شكل (٢-٣): استوپ سیکلون و تجهیزات آن

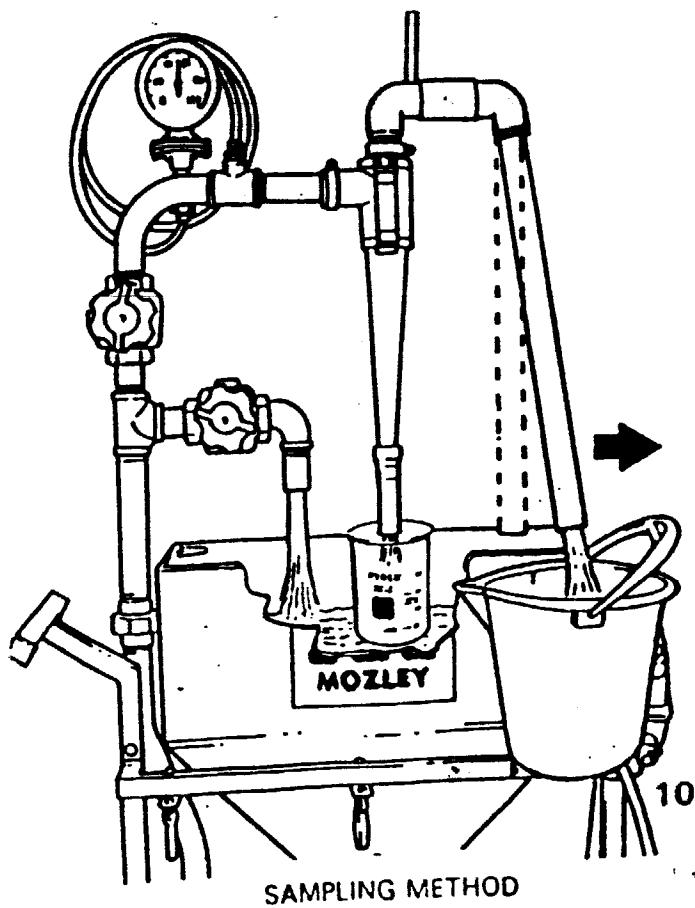
لجن متعرکز است. روش کار به این ترتیب است که ابتدا ۸۵۰ گرم لجن همراه مقداری آب و ۲۰ گرم سیلیکات سدیم به مدت ۲۰ دقیقه بهم زده شد. سپس قطعات استوب سیکلون با مشخصات زیر به هم متصل گردید. قطر سرریز ( $14/3$  میلیمتر) و قطر ته ریز ( $4/7$  میلیمتر) است. شکل (۳-۳) مشخصات کاملتر استوب سیکلون استفاده شده را نشان می دهد.



شکل (۳-۳): مشخصات استوب سیکلون استفاده شده

استوب سیکلون استفاده شده ساخت کارخانه Mozely و جنس آن پلاستیک فشرده بود. پس از نصب استرب سیکلون مخزن دستگاه با آب پر و ماشین روشن شد تا لوله، پمپ و مخزن تمیزو همچنین مواد باقیمانده احتمالی از آزمایشها قبلی که در لوله ها وجود دارد تخلیه شود.

پس از تخلیه آب مخزن، مجدداً آن را با ۲۰ لیتر آب تمیز پر نموده و لجن بصورت به داخل مخزن ریخته می شود. لازم به ذکر است که غلظت پیشنهادی پالپ که توسط سازنده دستگاه ارائه شده بین ۵ تا ۲۰ درصد است. با توجه به وزن لجن غلظت وزنی پالپ حاصله حدود ۵ درصد بدست آمد. حال دستگاه را روشن کرده، فشار آن روی ۳۰ psi تنظیم می شود و از سرریز و ته ریز بطور جداگانه نمونه گیری می شود. شکل (۴-۳) نحوه نمونه برداری از سرریز و ته ریز استوب سیکلون را نشان می دهد.



شکل ۴-۳: نحوه نمونه برداری از سرریز و ته ریز استوب سیکلون

برای اینکه مخزن خالی نشود آب توسط شیلنگ به مخزن هدایت شد. پس از اینکه سه ظرف ۲۰ لیتری از سرریز سیکلون پر شد دستگاه خاموش و مواد درون مخزن بعنوان ته ریز جمع آوری می‌شود. بطور واضح نمونه ته ریز دارای رنگ روشن تر و ذرات درشت تری بود. نمونه سرریز تیره تر و مواد به صورت دانه‌ای در آن مشاهده نمی‌شد. پالپ‌های بدست آمده توسط دستگاه فیلتر فشاری آبگیری و کیک‌های حاصله در اون خشک شد. وزن مواد سرریز و ته ریز پس از خشک شدن بر ترتیب ۴۶۲/۶۸ و ۳۲۴/۰۳ گرم بدست آمد. جدول (۳-۳) درصد وزنی مواد را در سرریز و ته ریز استوب سیکلون نشان می‌دهد.

جدول (۳-۳) درصد وزنی مواد در سرریز و ته ریز استوب سیکلون

درصد وزنی مواد در سرریز	درصد وزنی مواد در ته ریز
۵۸/۸۱	۴۱/۱۹

لذا حدود ۴۱ درصد لجن (ته ریز) که بیشتر آن باریت است کنار گذاشته و مواد سرریز که غنی از مواد بالرزش است برای فرایند لیچینگ مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدین ترتیب در مصرف مواد شیمیایی صرفه جویی می‌شود. با استفاده از استوب سیکلون حدود ۸۸۰ گرم سرریز طی دو مرحله آزمایش تهیه شد.

### ۳-۵- تعیین دانه بندی سرریز استوب سیکلون

امروزه از اشعه لیزر برای تعیین دانه بندی مواد دانه ریز (نرمه) استفاده می‌شود. این روش بر مبنای تفرق اشعه لیزر توسط ذرات جامد پایه گذاری شده است<sup>[۷]</sup>. در این روش ذرات ماده مورد نظر در ابتدا در یک مخزن، توسط یک همزن مکانیکی در یک محیط سیال پراکنده می‌شوند. بعلاوه تو سط یک منبع تولید امواج ما فوق صوت از چسبیدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می‌شود. سپس سیال حاوی ماده جامد به داخل یک سلول شیشه‌ای با ضخامت کم هدایت می‌شود. اشعه لیزر با قدرت کم

از منشاء هلیوم- نئون به صورت یک رشته باریک به سلول تابانده شده و اشعه خارج شده به یک صفحه حساس بر خورد می کند. این اشعه در حالتی که هیچ دانه ای در مسیر آن قرار نگرفته باشد به مرکز صفحه بر خورد میکند و در غیر اینصورت بسته به ابعاد دانه از مسیر خود منحرف میشود. با اندازه گیری میزان انحراف ایجاد شده توسط هر دانه و شمارش دانه های عبور کرده از مقابل اشعه به کمک یک سیستم الکترونیکی و تحلیل نتایج توسط یک میکرو پر سسور میتوان دانه بندی ماده مورد نظر را بدست آورد. آنالیز دانه بندی مواد سرریز توسط دستگاه تعیین دانه بندی لیزری مدل FRITISH22 انجام شد.

جدول (۴-۳) توزیع اندازه ذرات را در سرریز استوب سیکلون نشان می دهد.

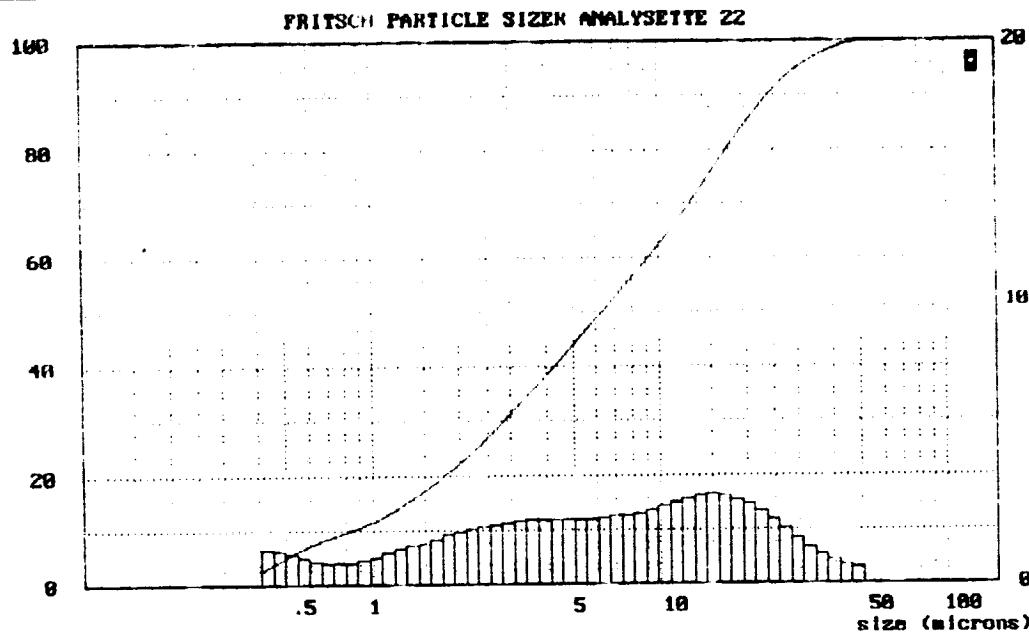
جدول (۴-۳): توزیع اندازه ذرات بخش سرریز استوب سیکلون

اندازه ذرات (میکرون)	درصد تجمعی مواد عبور کرده
-۰/۸۳	۱۰
-۱/۷۷	۲۰
-۲/۸۳	۳۰
-۴/۲۵	۴۰
-۶/۳۳	۵۰
-۹/۲۱	۶۰
-۱۲/۷۴	۷۰
-۱۷/۱۱	۸۰
-۲۳/۸۸	۹۰
-۴۶/۵۲	۱۰۰

شکل (۵-۳) نتایج کامل بدست آمده از روش اشعه لیزر در خصوص توزیع دانه بندی بخش سرریز استوب سیکلون را نشان میدهد.

1.00% < 0.54 $\mu$	2.00% < 0.59 $\mu$	3.00% < 0.66 $\mu$	4.00% < 0.74 $\mu$	5.00% < 0.83 $\mu$
6.00% < 0.54 $\mu$	7.00% < 0.59 $\mu$	8.00% < 0.66 $\mu$	9.00% < 0.74 $\mu$	10.00% < 0.83 $\mu$
10.00% < 0.83 $\mu$	20.00% < 1.77 $\mu$	30.00% < 2.83 $\mu$	40.00% < 4.25 $\mu$	50.00% < 6.33 $\mu$
60.00% < 9.21 $\mu$	70.00% < 12.74 $\mu$	80.00% < 17.11 $\mu$	90.00% < 23.88 $\mu$	Volume Distribution

Measure Numb	224	Date	01-11-99	Time	21:58	Iteration Resid.	0.0088 %	ModInd	Iteration	56	Beam obscu	11.00 %					
Over Flow																	
UNIVERSITY OF THERAN																	
Fraunhofer n = fnhf & Fraunhofer n = fnhf a = 0.0000																	
Lower	Mid	Upper	% in	&	under	Lower	Mid	Upper	% in	&	under	Lower	Mid	Upper	% in	&	under
(	0.41	2.43	1.92	2.09	2.25	3.20	24.80	10.61	11.50	12.39	4.90	69.10					
0.41	0.44	0.48	2.10	4.50	2.25	2.44	2.62	3.40	28.30	12.39	13.43	14.48	5.20	74.30			
0.48	0.52	0.56	1.80	6.40	2.62	2.84	3.06	3.70	31.90	14.48	15.69	16.91	5.30	79.60			
0.56	0.60	0.65	1.50	7.90	3.06	3.32	3.58	3.80	35.70	16.91	18.33	19.75	5.00	84.60			
0.65	0.70	0.76	1.30	9.20	3.58	3.88	4.18	3.90	39.60	19.75	21.40	23.06	4.50	89.10			
0.76	0.82	0.89	1.30	10.50	4.18	4.53	4.88	3.90	43.50	23.06	25.00	26.94	3.70	92.80			
0.89	0.96	1.03	1.50	12.00	4.88	5.29	5.70	3.90	47.40	26.94	29.20	31.46	2.80	95.60			
1.03	1.12	1.21	1.90	13.90	5.70	6.18	6.66	3.90	51.30	31.46	34.10	36.74	2.00	97.60			
1.21	1.31	1.41	2.20	16.20	6.66	7.22	7.78	4.00	55.40	36.74	39.83	42.92	1.40	99.00			
1.41	1.53	1.65	2.60	18.70	7.78	8.43	9.09	4.30	59.60	42.92	46.52	50.12	1.00	100.00			
1.65	1.79	1.92	2.90	21.60	9.09	9.85	10.61	4.60	64.20	Volume Distribution							



شکل (۵-۳): توزیع دانه بندی سرریز استوب سیکلون

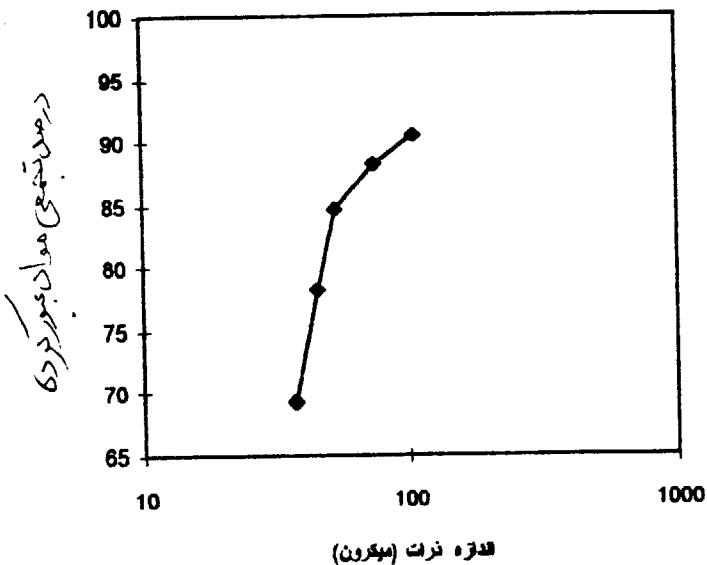
مطا بق نمودار تهیه شده ۸۰ درصد مواد سریز زیر ۱۷ میکرون هستند.

۶-۳- تعیین دانه بندی ته ریز استوب سیکلون با استفاده از سرند به روش تر  
به دلیل اینکه اندازه ذرات ته ریز در حدی بود که بخشی از آن قابل تجزیه بوسیله سرند بود از این  
روش استفاده شد. یک نمونه از ته ریز به وزن ۱۰۰ گرم مورد مورد تجزیه سرندی قرار گرفت که  
نتایج بدست آمده در جدول (۵-۳) آورده شده است.

جدول (۵-۳): نتایج حاصل از تجزیه سرندی نمونه ته ریز استوب سیکلون

درصد تجمعی مواد عبور کرده از هر سرند	درصد وزنی نمونه بر روی هر سرند	وزن نمونه بر روی هر سرند (gr)	اندازه ذرات بر حسب میکرون	شماره سرند بر حسب (mesh)
۹۰/۰۱	۹/۴۹	۸/۹۴	+۱۰۶	+۱۴۰
۸۸/۱۹	۲/۳۲	۲/۱۹	-۱۰۶+۷۵	-۱۴۰+۲۰۰
۸۴/۶۷	۳/۰۲	۳/۳۲	-۷۵+۵۳	-۲۰۰+۲۷۰
۷۸/۲۱	۶/۴۶	۶/۰۹	-۵۳+۴۵	-۲۷۰+۳۲۵
۶۹/۲۸	۸/۹۳	۸/۴۱	-۴۵+۳۷	-۳۲۵+۴۰۰
۰	۶۹/۲۸	۶۰/۲۹	-۳۷	-۴۰۰

شکل (۶-۳) نمودار مربوط به تجزیه سرندی نمونه ته ریز استوب سیکلون به روش تررا نشان میدهد.



شکل (۶-۳): نمودار تجزیه سرندی نمونه ته ریز استوب سیکلون به روش تر

نتایج آنالیز دانه بندی ته ریز استوب سیکلون نشان می دهد که حدوداً ۶۹ درصد مواد زیر ۳۷ میکرون می باشد.

#### ۳-۷-آنالیز باریت موجود در ته ریز و سر ریز استوب سیکلون

نتیجه آنالیز باریت در ته ریز و سر ریز استوب سیکلون و همچنین مقدار باریت موجود در لجن مس سرچشمه که از طریق موازنۀ جرمی حساب شده در جدول (۶-۳) آورده شده است.

جدول ۳-۶: مقدار باریت موجود در ته ریز، سر ریز و خوراک استوب سیکلون

درصد(%)	عیار باریت در
۵۲/۰۵	خوراک استوب سیکلون (نمونه لجن)
۷۰/۱۰	ته ریز استوب سیکلون
۳۹/۶۹	سر ریز استوب سیکلون

ملاحظه می شود که استوپ سیکلون عمل جدایش باریت را تا حدی زیادی به انجام رسانده است. (در ته ریز افزایش و در سرریز کاهش عیاریاریت ملاحظه میشود) بعبارت دیگر حدود ۵۵/۵ درصد از کل باریت به ته ریز منتقل شده است . انتقال بیشتر باریت به ته ریز خود منجر به تمرکز بیشتر مواد با ارزش در سرریز می شود. نتایج حاصل از آنالیز نمونه لجن مس سرچشمه و سرریز استوپ سیکلون و همچنین محاسبه عیار آن در ته ریز استوپ سیکلون به روش موازنۀ جرمی خود گواه این مدعاست. (جدول ۷-۳)

جدول ۷-۳: عیار و توزیع عناصر با ارزش در نمونه لجن مس سرچشمه (خوارک استوپ سیکلون)،

#### سرریز و ته ریز استوپ سیکلون

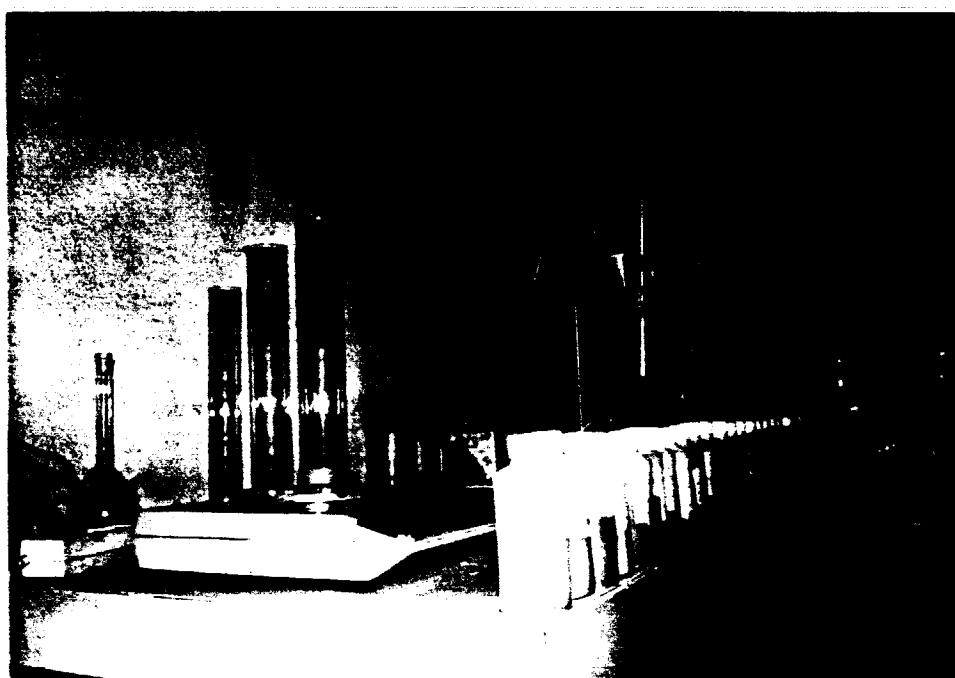
طلاء(%)		نقره(%)		سلینیم(%)		عنصر مورد نظر
توزیع	عيار	توزیع	عيار	توزیع	عيار	
۱۰۰	۰/۱	۱۰۰	۲/۳۵	۱۰۰	۹/۴۱	نمونه خوارک
۹۵/۵	۰/۱۶۲	۹۶/۷	۵/۰۱	۹۶	۱۵/۳۴	استوپ سرریز
۴/۵	۰/۰۱	۲/۲۳	۰/۲۶	۴	۰/۸۸	استوپ سیکلون

### ۸-۳- لیچینگ

برای بازیابی طلا از لجن ابتدا باید عناصر مس ، نقره و سلنیم از لجن حذف شوند بدین منظور مس، نقره و سلنیم به روش هیدرومتالورژی (لیچینگ اسیدی) از لجن مس آندی حذف شدند که ذیلاً شرح داده می شود.

### ۸-۳-۱-تجهیزات لیچینگ

تجهیزات لیچینگ شامل یک ظرف شیشه ای ۱۰۰۰ میلی لیتری سرپوش دار پنج دهانه از جنس پیرکس، همزن، هیتر و ترمومتر می باشد. برای همزدن از همزنی با دو پره که به موتوری با سرعت متغیر متصل است ، استفاده شد. لازم به ذکر است جهت جلو گیری از خوردگی میله همزن و پره آن توسط اسید از پوشش تفلون استفاده گردید. از ترمومتر و هیتر برای تنظیم دما و حرارت دادن استفاده شد. شکل (۷-۳) بخشی از لوازم و تجهیزات مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل (۷-۳) بخشی از لوازم و تجهیزات مورد استفاده در عملیات لیچینگ

### ۲-۸-۳- شستشوی لجن مس با آب

لجن مس آندی خام شامل یک سری ترکیبات قابل حل در آب بویژه سولفات مس می باشد که باعث آگلومره شدن ذرات می شوند و حذف این ترکیبات بوسیله شستشوی با آب ضروری میباشد.

برای حذف ترکیبات محلول درآب از لجن آندی مس سر چشم، ۷۵ گرم از نمونه را با ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای اتاق لیچ کرده پس از فیلتراسیون و خشک کردن پسماند وزن می شود. نتایج نشان می دهد که حدود ۱۰ درصد لجن (جدول ۲-۳) محلول در آب است.

جدول ۲-۳: نتایج شستشوی با آب

وزن نمونه (gr)	زمان لیچ (دقیقه)	سرعت همزدن (r.p.m)	وزن نمونه بعد از لیچ با آب (gr)	درصد کاهش وزن (%)
۷۵	۶۰	۸۰۰	۶۷/۳۶	۱۰/۱۸

### ۳-۸-۳- لیچینگ مس، نقره و سلنیم :

ونگ [۹] لجهای بدون مس را برای استخراج نقره، سلنیم، تلوریم و طلا بکار گرفت. لجهای آندی عاری از مس ابتدا با اسیدنیتریک با غلظت تقریبی ۴ تا ۹ مولار و دمای حدود ۱۱۵-۱۴۰ درجه سانتیگراد در مدت حداقل ۴۰ دقیقه برای بدست آوردن محلول، لیچ میشود. نقره، سلنیم و تلوریم در این شرایط حل میشوند. در صورتیکه طلا و دیگر ناخالصیها در پسماند باقی می مانند.

در این پروژه چون هدف بررسی بازیابی طلاست لذا برای بدست آوردن پسماند حاوی طلا هر سه عنصر فوق لیچ و یک جا حذف شدند. برای کاهش مصرف اسید و خطرات ناشی از مصرف آن (آلودگی محیط، خوردگی و....) تصمیم گرفته شد در غلظت های پائین تراز محدوده ونگ (۲ تا ۴

مول) در دماهای ۸۰ و ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگرادو در زمانهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه این عملیات صورت

گیردو در صورت حل نشدن کامل مس و قرہ و سلنیم زمان لیچ افزایش یابد.

نظر به اینکه قسمت اعظم مواد با ارزش در بخش سر ریز استوب سیکلون متمرکز است (جدول ۳-۷) لذا بخش نرمه (زیر ۱۷ میکرون) با اسیدنیتریک لیچ میشود. در مرحله اول به جهت اینکه ستیک واکنش مس و قرہ با اسیدنیتریاً یکی است<sup>[۸]</sup> لذا هر دو حدوداً در یک زمان با اسید نیتریک لیچ شده و وارد فاز آبی شدند. در دمای ۹۰ درجه حدود ۹۵ درصد قرہ پس از ۳۰ دقیقه حل شده و این در حالی است که مس در ۲۰ دقیقه اول حل شده و وارد فاز آبی میگردد چراکه سرعت حل شدن مس در این شرایط کمی بیشتر از قرہ است. لیچینگ کامل سلنیم هم بعد از قرہ اتفاق میافتد. اسیدیته، غلظت پالپ و سرعت همزدن در این مرحله بترتیب ۲ مول، ۲۰ گرم بر لیترو و ۸۰۰ دور در دقیقه بودند. نتایج بدست آمده (جدول ۳-۹) از این مرحله نشان داد که دما و غلظت اسید دو عامل مهم در انحلال قرہ بوده و نقش این عوامل در انحلال مس کمزنگ تر میباشد.

جدول ۹-۳: نتایج لیچینگ لجن مسن با اسیدنیتریک در شرایط مختلف برای اتحلال مسن، نقره و سلنیم

آزمایش	دما (C)	زمان (دقیقه)	اسید (M)	غلظت	بازتابی مسن (%)	بازتابی نقره (%)	بازتابی سلنیم (%)
۱	۸۰	۲۰	۲	۹۶/۰۳	۵/۴۳	۳۲/۲	
۲	۸۰	۴۰	۲	۹۶/۴۸	۱۴/۷	۴۰/۰۳	
۳	۸۰	۶۰	۲	۹۹/۳۵	۲۸/۸	۵۰/۴۸	
۴	۸۰	۲۰	۳	۹۷/۸	۱۸/۰۷	۴۰/۱۲	
۵	۸۰	۴۰	۳	۹۸/۰۰	۴۰/۲۲	۰۱/۲۱	
۶	۸۰	۶۰	۳	۹۹/۴۴	۹۲/۶۹	۰۷/۶۷	
۷	۸۰	۲۰	۴	۹۸/۴۳	۸۱/۹۹	۰۴/۸	
۸	۸۰	۴۰	۴	۹۸/۶	۹۱/۱	۰۷/۸۷	
۹	۸۰	۶۰	۴	۹۹/۷۰	۹۳/۸۸	۷۷/۱۷	
۱۰	۹۰	۲۰	۲	۹۹/۷۱	۸۷/۷	۴۹/۲۸	
۱۱	۹۰	۴۰	۲	۹۹/۷۸	۹۷/۰۴	۷۲/۷۱	
۱۲	۹۰	۶۰	۲	۹۹/۸	۹۸	۸۳/۷۲	
۱۳	۹۰	۲۰	۳	۹۹/۷۰	۹۶/۴۸	۷۹/۸۵	
۱۴	۹۰	۴۰	۳	۹۹/۸۳	۹۷/۰۳	۸۱/۳۲	
۱۵	۹۰	۶۰	۳	۹۹/۸۶	۹۸	۸۸/۸	
۱۶	۹۰	۲۰	۴	۹۹/۸۱	۹۸/۲	۹۳/۹۹	
۱۷	۹۰	۴۰	۴	۹۹/۸۵	۹۸/۳	۹۴/۰۷	
۱۸	۹۰	۶۰	۴	۹۹/۹۰	۹۸/۰	۹۷/۴	
۱۹	۱۰۰	۲۰	۲	۹۹/۸۰	۹۸/۱	۷۲/۰۶	
۲۰	۱۰۰	۴۰	۲	۹۹/۸۱	۹۸/۲	۸۲/۳۲	
۲۱	۱۰۰	۶۰	۲	۹۹/۸۲	۹۸/۳	۸۶/۶۹	
۲۲	۱۰۰	۲۰	۳	۹۹/۸۰	۹۸/۲	۸۳/۱۷	
۲۳	۱۰۰	۴۰	۳	۹۹/۸۷	۹۸/۳	۹۲/۱۳	
۲۴	۱۰۰	۶۰	۳	۹۹/۸۹	۹۸/۴	۹۴/۸۰	
۲۵	۱۰۰	۲۰	۴	۹۹/۹	۹۸/۳	۹۵/۲۳	
۲۶	۱۰۰	۴۰	۴	۹۹/۹	۹۸/۰	۹۸/۳۴	
۲۷	۱۰۰	۶۰	۴	۹۹/۹۱	۹۸/۶	۹۹/۱۱	

سرعت همزدن: ۸۰۰ r.p.m وزن مخصوص پالپ: ۲۰ gr/l

در مرحله دوم در شرایط مشابه ولی در مدت زمان طولانی تر (ماکزیمم ۴ ساعت) سر ریز استوب سیکلون به منظور انحلال کامل سلینیم با اسید نیتریک ۳ مول لیچ شد. نتایج بدست آمده (جدول ۱۰-۳) از این قسمت هم نشان داد که انحلال سلینیم تا حد زیادی به زمان نیز وابسته است.

جدول ۱۰-۳: نتایج حاصل از لیچ سلینیم ( $p.d = 100\text{gr/l}$        $r.p.m=800$ )

شماره آزمایش	دما (C)	غلظت اسید(M)	زمان (دقیقه)	بازیابی سلینیم (%)
۱	۹۰	۳	۱۲۰	۹۴/۶
۲	۹۰	۳	۱۸۰	۹۵/۴۶
۳	۹۰	۳	۲۴۰	۹۵/۸۸

#### بحث و نتیجه گیری:

ذیلاً اثر بعضی از عوامل در رابطه با لیچینگ مس، نقره و سلینیم مورد بحث و بررسی قرار میگیرد.

#### ۱-۳-۸-۳- عوامل موثر در لیچینگ مس، نقره و سلینیم

۱- اثر غلظت اسید: اثر غلظت اسید نیتریک در محدوده ۲ تا ۴ مول مورد بررسی قرار گرفت آزمایشات اولیه نشان داد چنانچه لیچینگ تحت شرایط اسید نیتریک ۲ مول و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای ۲۰ دقیقه انجام شود میزان استخراج مس، نقره و سلینیم بترتیب برابر  $۳۲/۲۰, ۵/۴۳, ۹۶/۰۳$  درصد بدستمی آید. چنانچه تحت همین شرایط غلظت اسید از ۲ به ۴ مول افزایش یابد استخراج مس، نقره و سلینیم به ترتیب به  $۸۱/۹۹, ۹۸/۴۳$  و  $۵۴/۸$  درصد میرسد. پس ملاحظه میشود که با افزایش غلظت اسید، انحلال مس، نقره و سلینیم افزایش می یابد. البته باید به این نکته توجه داشت که این عامل در انحلال نقره و سلینیم در این شرایط نقش چشمگیرتری داشته است. زیرا قسمت اعظم مس با اسید ۲ مول نیز حل شده است.

۲- اثر دما: اثر دما در محدوده ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش دما سرعت انحلال مس، نقره و سلینیم افزایش می یابد و اثر آن بر واکنش انحلال مس، نقره و سلینیم بیشتر از غلظت اسید است. برای مثال وقتی که دما از ۸۰ درجه سانتیگراد به ۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد (غلظت اسیدنیتریک ۲ مول و زمان واکنش ۲۰ دقیقه) استخراج مس، نقره و سلینیم بترتیب از ۳۲/۲ و ۵/۴۳، ۹۶/۰۳ درصد به ۷۲/۰۶ و ۹۹/۸۰ درصد افزایش می‌یابد. بطور کلی سرعت انحلال مس، نقره و سلینیم نسبت به دما دارای حساسیت بیشتری است تا نسبت به غلظت اسید.

۳- اثر زمان: بیشتر نقره در ۶۰ دقیقه اول حل می‌شود (۹۲/۶۹ درصد در شرایط اسیدنیتریک ۳ مول و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد) و این در حالی است که انحلال سلینیم در این شرایط به ۵۷/۸۷ درصد میرسد و برای انحلال کامل سلینیم به زمان بیشتری نیاز است. از این اختلاف میتوان برای جدایش نسبی نقره از سلینیم در مرحله لیچ استفاده نمود. منحنی تغییرات بازیابی مس، نقره و سلینیم نسبت به غلظت اسید، دما زمان در شکلهای ۱ تا ۱۹ نشان داده شده است (پیوست شماره ۲).

افزایش زمان از ۲۰ به ۶۰ دقیقه در دما های ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد بر روی سرعت انحلال مس و نقره بی اثر است بعبارت دیگر فقط در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد افزایش زمان منجر به افزایش بطنی سرعت انحلال مس و نقره می شود. افزایش غلظت اسید از ۲ به ۴ مول در دما های ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد بر روی انحلال مس و نقره بی اثر است و فقط در دما ۸۰ درجه سانتیگراد با افزایش غلظت اسید سرعت انحلال آنها افزایش می یابد.

سرعت انحلال سلینیم با افزایش دما، زمان و غلظت اسید افزایش می یابد.

با توجه به نتایج حاصله شرایط بهینه حذف مس و نقره به شرح زیر تعیین می شود:

دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، اسیدیته ۲ مول و زمان ۴۰ دقیقه. در این شرایط ۹۹/۷۸ درصد از مس ۹۷/۵۴ درصد از نقره و ۷۲/۷۱ درصد از سلینیم حذف میگردد. برای حذف بیشتر سلینیم غلظت اسید ۳ مول در نظر گرفته شد و زمان انجام واکنش نیز افزایش داده شد (جدول ۱۰-۳).

و در نهایت شرایط بهینه جهت حذف همزمان مس، نقره و سلینیم بشرح زیر حاصل گردید.

دمای ۹۰ درجه، غلظت اسید ۳ مول و زمان ۲ ساعت. در این شرایط بیش از ۹۹ درصد از مس، ۹۸ در صد از نقره و بیش از ۹۴ درصد از سلینیم حذف شدند.

#### ۴-۸-۳- لیچینگ طلا

برای لیچینگ طلا از روش ونگ [۹] استفاده شد. روش ونگ بطور خلاصه به شرح زیر می باشد.  
پسمند لیچینگ لجن مس آندی با اسید نیتریک بمنتظر انحلال طلا در یک دمای بالا بین ۱۱۰-۱۴۰ درجه سانتیگراد با نسبتهاي مختلف اسید کلریدريک به اسید نیتریک (۱ تا ۱۰) در حداقل زمان یک ساعت عمل آوری ميشود. در اين مرحله طلا، آرسنیک، آنتیموان، سرب، قلع، سیلیس، فلزات گروه پلاتین و مقدار کمی از تقره لیچ می شوند.

در اين تحقیق پسمند بدست آمده از لیچینگ مس، تقره و سلنیم که محتری ۰/۳۶۷ درصد طلا است با مخلوطی از اسید کلریدريک و اسیدنیتریک به نسبتهاي ۱:۱، ۳:۱، ۵:۱ در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه در زمانهای ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت در غلظت ۲۰ گرم در لیتر با سرعت همزدن ۸۰۰ دور در دقیقه لیچ شد نتایج نشان داد که حدود ۹۹ درصد از طلا قابل بازیابی است.

#### بحث و نتیجه گیری:

ذیلاً اثر بعضی از عوامل در رابطه با لیچ طلا مورد بحث و بررسی قرار میگیرد.

#### ۴-۸-۳-۱- عوامل موثر در لیچینگ طلا

۱- اثر نسبت اسید کلریدريک به اسیدنیتریک: آزمایشهاي اوليه نشان داد تحت شرایط بالا افزایش نسبت دو اسید اثر چندانی بر روی انحلال طلا ندارد.

۲- اثر دما: اثر دما در محدوده ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت همان شرایط مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش دما سرعت انحلال طلا افزایش می یابد اما اثر ان چندان چشمگیر نمی باشد.

۳- اثر زمان: نتایج بدست آمده نشان میدهد که با افزایش زمان انحلال طلا هم افزایش می یابد. لازم به ذکر است بیشتر طلا در ۶۰ دقیقه اول حل میشود. جدول (۱۱-۳) نتایج آزمایشات لیچینگ در شرایط مختلف را نشان می دهد.

جدول ۱۱-۳: نتایج لیچینگ طلا در شرایط مختلف (p.d = 20gr/l      r.p.m=800)

آزمایش	دما (C)	زمان (دقیقه)	نسبت اسید کلریدریک به اسید نیتریک	بازیابی طلا (%)
۱	۶۰	۶۰	۱:۱	۹۹/۸۵
۲	۶۰	۶۰	۲:۱	۹۹/۸۶
۳	۶۰	۶۰	۵:۱	۹۹/۸۰
۴	۶۰	۶۰	۷:۱	۹۹/۸۴
۵	۶۰	۹۰	۱:۱	۹۹/۸۶
۶	۶۰	۹۰	۳:۱	۹۹/۸۷
۷	۶۰	۹۰	۵:۱	۹۹/۸۶
۸	۶۰	۹۰	۷:۱	۹۹/۸۵
۹	۶۰	۱۲۰	۱:۱	۹۹/۸۷
۱۰	۶۰	۱۲۰	۳:۱	۹۹/۸۸
۱۱	۶۰	۱۲۰	۵:۱	۹۹/۸۷
۱۲	۶۰	۱۲۰	۷:۱	۹۹/۸۶
۱۳	۸۰	۶۰	۱:۱	۹۹/۸۸
۱۴	۸۰	۶۰	۳:۱	۹۹/۸۹
۱۵	۸۰	۶۰	۵:۱	۹۹/۸۸
۱۶	۸۰	۶۰	۷:۱	۹۹/۸۷
۱۷	۸۰	۹۰	۱:۱	۹۹/۸۹
۱۸	۸۰	۹۰	۳:۱	۹۹/۹۰
۱۹	۸۰	۹۰	۵:۱	۹۹/۸۹
۲۰	۸۰	۹۰	۷:۱	۹۹/۸۸
۲۱	۸۰	۱۲۰	۱:۱	۹۹/۹۰
۲۲	۸۰	۱۲۰	۳:۱	۹۹/۹۱

ادامه جدول ۱۱-۳: نتایج لیچینگ طلا در شرایط مختلف (p.d =20gr/l      r.p.m=800)

آزمایش	دما (C)	زمان (دقیقه)	نسبت کلریدریک به نیتریک	بازیابی طلا (%)
۲۳	۸۰	۱۲۰	۵:۱	۹۹/۹۰
۲۴	۸۰	۱۲۰	۷:۱	۹۹/۸۹
۲۵	۱۰۰	۶۰	۱:۱	۹۹/۹۱
۲۶	۱۰۰	۶۰	۳:۱	۹۹/۹۲
۲۷	۱۰۰	۶۰	۵:۱	۹۹/۹۱
۲۸	۱۰۰	۶۰	۷:۱	۹۹/۹۰
۲۹	۱۰۰	۹۰	۱:۱	۹۹/۹۲
۳۰	۱۰۰	۹۰	۳:۱	۹۹/۹۳
۳۱	۱۰۰	۹۰	۵:۱	۹۹/۹۲
۳۲	۱۰۰	۹۰	۷:۱	۹۹/۹۱
۳۳	۱۰۰	۱۲۰	۱:۱	۹۹/۹۳
۳۴	۱۰۰	۱۲۰	۳:۱	۹۹/۹۴
۳۵	۱۰۰	۱۲۰	۵:۱	۹۹/۹۳
۳۶	۱۰۰	۱۲۰	۷:۱	۹۹/۹۲

بنابراین در نهایت شرایط بهینه برای لیچینگ طلا بشرح زیر انتخاب شد.

نظر به اینکه در تمام شرایط آزمایش طلا تقریباً بطور کامل حل شده است بنابراین دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، نسبت اسیدکلریدریک به اسیدنیتریک ۱:۱ و زمان یک ساعت بعنوان شرایط بهینه انتخاب می‌گردد. سرانجام محلول بدست آمده توسط روش استخراج با حلال تخلیص می‌شود که جزئیات آن در فصل چهارم خواهد آمد. البته لازم است دماهای کمتر از ۶۰ درجه نیز کنترل شود زیرا امکان دارد میزان بازیابی در دماهای پائین‌تر نیز مطلوب باشد.

## فصل چهارم

# استخراج با حلال

#### ۱-۴- مقدمه:

برای بازیابی نقره از محلول لیچ محتوی مس، نقره و سلینیم و سایر ناخالصیها و همچنین بازیابی طلا از محلول لیچ تهیه شده از پسماند مرحله قبل از روش استخراج با حلال استفاده شد. در این فصل توضیح مختصری درباره این روش داده شده و نتایج بدست آمده از استخراج نقره و طلا گزارش شده است.

#### ۲-۴- استخراج با حلال

یکی از روش‌های خالص‌سازی یا تغليظ فلز از محلول لیچ استفاده از روش استخراج با حلال است. روش استخراج با حلال‌های آلی یک فرایند شیمیایی است که در این روش فلز موجود در قاز آبی به منظور تشکیل کمپلکس فلزی با یک ماده آلی واکنش می‌کند لذا اجزاء فلز فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شود. فلز موجود در فاز آلی با اتمهای کربن بعنوان ترکیبات آلی فلزی پیوند ندارد ولی با اکسیژن، ازت، گوگرد یا هیدروژن بصورت کوئوردینانس پیوند دارد [۲۹].

برای اولین بار روش استخراج با حلال در ارتباط با پرتوه مانهاتان<sup>۱</sup> برای تولید بمب اتمی در هیدرومالتالورژی بکار رفت. در این کارخانه کنسانتره اورانیوم با عیار بالا در اسیدینیتریک حل شده و اورانیوم بوسیله اتر استخراج می‌گردد و سپس بوسیله آب به فاز آبی برگردانده می‌شود (استریپینگ<sup>۲</sup>) تا محلول غلیظ شده از نیترات اورانیل خالص بدست آید.

پس از انتقال فلز از فاز آبی به آلی لازم است که مجدداً فلز مورد نظر با یک ماده شیمیایی مناسب از فاز آلی به فاز آبی منتقل شود که این مرحله به استریپینگ معروف است. در این مرحله نیز دو فاز آبی و آلی با یکدیگر مخلوط و پس از رسیدن به نقطه تعادل از یکدیگر جدا می‌شوند با اندازه گیری میزان فلز در فاز آبی توزیع آن در دو فاز آبی و آلی بدست می‌آید.

1- Manhattan  
2- Stripping

ضرائب توزیع و استریپینگ بترتیب از روابط زیر محاسبه می شود[۲۹].

غلظت فلز در فاز آلی

$$D = \frac{\text{غلظت فلز در فاز آبی}}{\text{غلظت فلز در فاز آلی}}$$

روش استریپینگ عکس واکنش شیمیایی در روش استخراج است.

غلظت فلز در فاز آبی

$$D = \frac{\text{غلظت فلز در فاز آلی}}{\text{غلظت فلز در فاز آبی}}$$

همچنین لازم به ذکر است که فقط محلولهای فیلتر شده و شفاف بوسیله این روش قابل استفاده است.

#### ۳-۴- نسبت دو فاز

نسبت حجم دو فاز را نسبت دو فاز می نامند. این نسبت نقش مهمی در فرآیند استخراج حلال ایفا می کند. علیرغم اینکه از نقطه نظر تئوری نسبت پائین فاز آلی به فاز آبی یک انتیاز است ولی بعضی اوقات نامطلوب است. از طرف دیگر نسبت زیاد فاز آلی به آبی نیازمند حجم زیادی از حلال است که ممکن است بار مالی اضافی داشته باشد. در حین استخراج، اغلب اتفاق می افتد که حجم فازها در اثر انتقال اجزاء فلز از یک فاز به فاز دیگر یا در اثر حلالیت یک فاز در فاز دیگر تغییر کند. تغییر ناشی از حلالیت یک فاز در فاز دیگر را می توان قبل از استخراج با متعادل کردن فاز آلی توسط آب به حد مینیمم رساند.

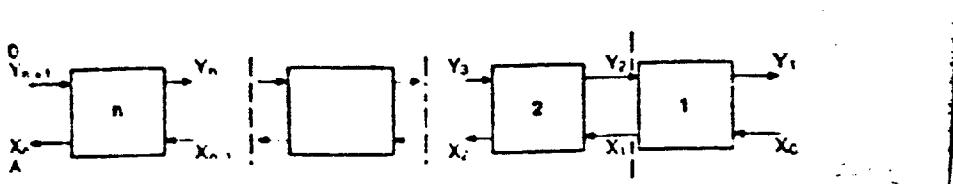
#### ۴- منحنی های (ایزوترمهای) استخراج

نتایج و داده های استخراج را به دو روش می توان ارائه نمود. در صد استخراج بعنوان تابعی از یک متغیر معین مانند غلظت اسید، pH، یا در فرم منحنی های (ایزوترمهای) استخراج. منحنی های استخراج از رسم غلظت یون فلز در فاز آبی نسبت به غلظت آن در فاز آلی در حالتی که دو فاز در شرایط تعادل قرار دارند بدست می آید. در هر نقطه از این منحنی می توان غلظت فلز را در هر دو فاز بدست آورد و نتیجتاً ضرایب توزیع قابل ارزیابی و محاسبه می باشند. منحنی های استخراج را میتوان به دو طریق ساخت:

- حجم معینی از یک فاز آبی حاوی یک مقدار مشخص از یون فلز با حجم معینی از یک فاز آلی مخلوط و بهم زده میشود تا اینکه دو فاز به حالت تعادل برسند، سپس غلظت یونهای فلز در هر دو فاز تعیین می شود. این فرایند با حجم های متغیر از فاز آلی حداقل برای ۵ نوبت تکرار میشود.
- فرایند مانند حالت قبل تکرار می شود اما نسبت فاز آلی به آبی ثابت نگهداشته شده و غلظت اولیه یون فلز در فاز آبی تغییر می کند. منحنی استخراج همچنین نشان میدهد که با افزایش غلظت در فاز آبی، فقط غلظت محدودی از آن به فاز آلی می رود.

#### ۴-۵- تعیین مراحل استخراج

استخراج کامل یک ماده حل شده در یک مرحله وقتی امکان پذیر است که یک حجم بی نهایت بزرگی از حلال بکار برد شود. بنابراین از استخراج چند مرحله ای استفاده می شود زیرا اساساً با استفاده از یک حجم محدود از ماده حلال بازیابی کامل میسر می شود. در فرآیند جریان از زویر رو فاز آبی وآلی در جهت مخالف هم جریان می یابند. لذا استخراج کننده جدید و تازه با محلول تقریباً تهی از فلز برخورد می کند در حالی که استخراج کننده تقریباً اشیاع شده از فلز با فاز آبی جدید (حاوی فلز) تماس برقرار می نماید. (شکل ۱-۴)



شکل ۱-۴ : تعیین مراحل تئوری استخراج [۲۹]

حجم جریان فاز آبی بوسیله حرف  $A$  و حجم جریان مربوط به فاز آلی با حرف  $O$  مشخص می شود. اگر غلظت اجزاء قابل استخراج در فاز آبی و آلی به ترتیب با  $X$  و  $Y$  نشان داده شود. موازنی جرمی  $n$  مرحله بصورت زیر است:

$$AX_o + OY_{n+1} = AX_n + OY_1$$

$$OY_1 = A(X_o - X_n) + OY_{n+1}$$

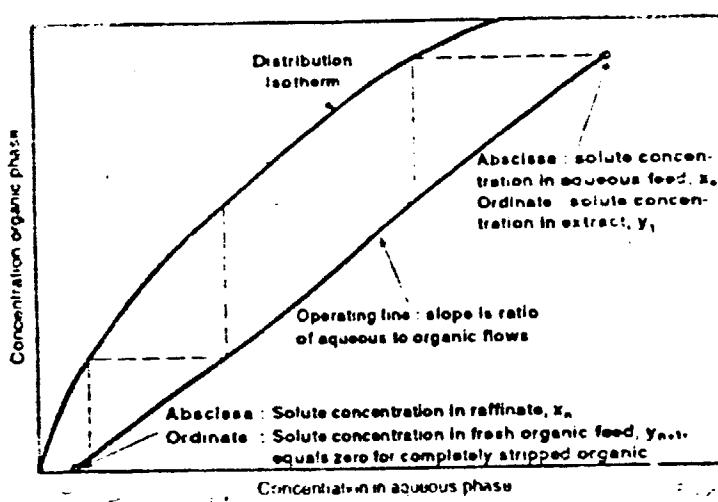
$$Y_1 = \frac{A}{O}(X_o - X_n) + Y_{n+1}$$

این رابطه ، معادله یک خط مستقیم با شیب  $\frac{A}{O}$  است.

ترکیب فاز آلی که مرحله اول ( $Y_1$ ) را ترک می کند.تابع خطی از ترکیب فاز آبی است که مرحله  $n$ ام ( $X_n$ ) را ترک می کند. مقادیر  $X_0$  و  $Y_{n+1}$ ، ترکیب فازهای آبی و آلی قبل از تماس و ثابت هستند. این خط مستقیم ، خط عامل با خط بهره برداری در دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe - Thiele) است. که این دیاگرام از رسم منحنی ایزووترم و خط بهره برداری در یک دستگاه مختصات بدست می آید(شکل ۲-۴).

در یک سیستم استخراج با حلal ، دیاگرام مک کیب-تیل برای تخمین تعداد مراحل تثوری استخراج لازم بمنظور بدست آوردن نتایج مورد نظر مفید می باشد. خط بهره برداری بر اساس موازنۀ جرمی بنا شده است. بنابراین ، غلظت ماده حل شده در فاز آبی در ورود به هر مرحله و غلظت آن در فاز آلی در خروج از هر مرحله مختصات نقاط روی خط بهره برداری می باشند. از آنجایی که خط بهره برداری یک خط مستقیم است، بوسیله هر دو نقطه ای قابل رسم می باشد.

در ایجاد دیا گرام ، همانگونه که در شکل نشان داده شده ، تعداد مراحل تثوری استخراج بوسیله رسم خط افقی از بالاترین نقطه خط بهره برداری در جهتی که منحنی استخراج را قطع کند، و سپس رسم خط عمودی از آن نقطه بطوری که خط بهره برداری را قطع نماید تعیین می شود و این عمل تا رسیدن به پائین ترین نقطه خط بهره برداری ادامه می یابد. هر سیکل یا طبقه ، یک مرحله تثوری نامیده می شود.



شکل ۲-۴: دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe - Thiele)

#### ۶-۴- استخراج کننده ها

برای خالص سازی یا تغليظ محلول لیچ از استخراج کننده ها استفاده می شود. استخراج کننده ها مواد آلی هستندکه باید خواص زیر را دارا باشند:

انتخابی عمل کنند، ظرفیت بالای استخراج داشته و به آسانی استریپ شوند. از آب به آسانی جدا شوند. برای مثال:

الف) وزن مخصوص آن بطور قابل ملاحظه ای از آب متفاوت باشد. ب) ویسکوزیته کم (ج) کشن سطحی آن بالاباشد.

- اینمن برای استفاده. مانند: الف) غیر سمی ب) غیر شعله ورج) غیر فرار  
- در هنگام انبار سازی و یا تماس با اسیدها و بازها پایدار باشد. برای مثال در حین استخراج یا استریپینگ هیدرولیز نشود و بالاخره ارزان باشد.

هر چند عملاً استخراج کننده ای وجود ندارد که تمام خواص فوق را داشته باشد، و بنابراین معمولاً ماده ای که خواص فوق را نسبتاً داشته باشد ساخته میشود. یک استخراج کننده بندرت در حالت خالص استفاده می شود ، معمولاً با یک حلال آلی ارزان رقیق می شود تا خواص فیزیکی آن ، مانند ویسکوزیته ، وزن مخصوص بهبود یابد. این حلال که رقیق کننده نامیده می شود هیچگونه ظرفیت و توان استخراج یونهای فلز را از محلول ندارد، بعارت دیگر خشی است.

یک رقیق کننده ، علاوه بر دارا بودن بیشتر خواص یک استخراج کننده باید در آب غیر محلول باشد. بنابراین هیدروکربنها و هیدروکربنها جانشینی از معمول ترین رقیق کننده هایی هستند که بکار می روند.

از استخراج کننده ها می توان اترها و مشتقات آن ، الکل ها، آلدھید ها، کتونها، اکزیم ها، اسید های آلی، استرها، استرها اسیدی، آمین ها و اکسید های آمین، سولفیدهای آلی و سولفوکسید ها را نام برد.

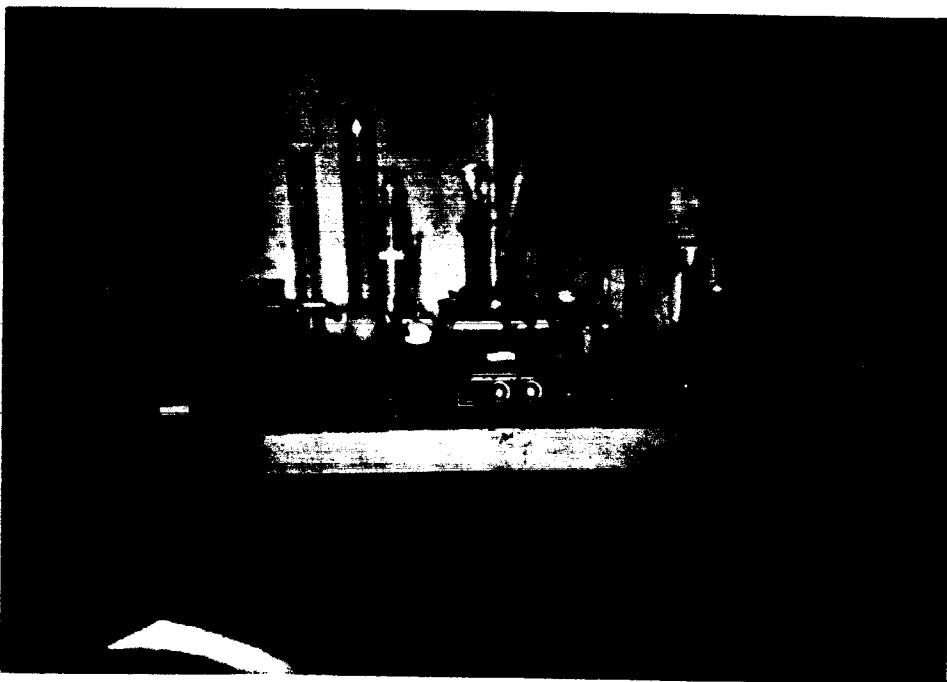
#### ۷-۴- تجهیزات و روش کار در آزمایشگاه

برای برداشتن محلولها از پوآر و پی پت در حجم های مختلف (۵ و ۱۰ میلی لیتری) استفاده شد.

برای همزدن از فلاسک شیکر<sup>۱</sup> (در مواردی هم این کار با دست صورت گرفت) استفاده شد.

1- Flask shaker

برای ایجاد شرایط تعادل و جدایش فازها از دکانتور که یک ظرف شیشه ای ۲۵۰ میلی لیتری درپوش دار از جنس پیرکس با شیر دو طرفه بوده و با گیره به پایه نصب شده است استفاده شد. بعضاً نیز برای مخلوط کردن دو قاز آبی و آلی در حجم زیاد از دستگاه همزن مغناطیسی و بشر استفاده گردید. شکل ۴-۳) بخشی از لوازم و تجهیزات مورد استفاده قرار گرفته را نشان می دهد.



شکل ۴-۳) بخشی از لوازم و تجهیزات مورد استفاده در بخش استخراج با حلال

#### ۴-۸- خالص سازی محلول لیچ حاوی نقره به روش استخراج با حلال

##### الف) استخراج نقره از محلول لیچ به روش SX

همانطور که قبل ذکر شدنقره از محلول لیچ بوسیله دی-ان-اکتیل-سولفید (DNOS) بطور انتخابی استخراج و به فاز آلی منتقل میشود آنگاه نقره از فاز آلی با استفاده از محلول هیدروکسید آمونیم دو

مولار شسته میشود[۲۲]. استخراج کننده (DNOS) از نوع سرفیید های آلی بوده که بعنوان تیو اتر ها هم شناخته شده اند، آنها دارای ساختمان  $R.S.R'$  هستند. (DNOS) یک استخراج کننده انتخابی برای پالادیم و طلا نیز است[۲۹]. ولی فرآیند استخراج آن کند است.

- نقره موجود در محلول نیترات به روش استخراج با حلال توسط CYANEX 471X نیز قابل بازیابی است [۲۳]. CYANEX 471X یک استخراج کننده جدید بر پایه سولفید - فسفین است که بوسیله CYTEC برای صنعت هیدرورمالورزی توسعه یافته است. این استخراج کننده برای بازیابی انتخابی نقره خیلی مفید است. رقیق کننده مورد تاکید VARSOL DX-3641 میباشد. D2EHPA هم میتواند بعنوان یک اصلاح کننده مورد استفاده قرار گیرد. عمل شستشو ممکن است با محلول سدیم نیوسولفات انجام بگیرد که نقره موجود در آن می تواند بوسیله سمتاتسیون توسط مس بازیابی شود[۲۹].

در این تحقیق نقره با استفاده از حلal (DNOS) و بدون رقیق کننده از فاز آبی استخراج شد. که شرایط آزمایش و نتایج آن به شرح زیر است.

محلول لیچ مورد استفاده از انحلال لجن مس آنדי با اسیدنیتریک ۳ مول در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت بدست آمد(بخش لیچینگ). زمان همزدن برای مخلوط کردن دو فاز آلی و آبی حدوداً ۱۵ دقیقه است و نسبت دو فاز در شرایط متفاوت در جدول ۱-۴ نمایش داده شده است. وبالاخره زمان جدایش دو فاز حدوداً ۱۰ دقیقه است. حجم فاز آلی در تمام شرایط ثابت است(۵ میلی لیتر) و حجم فاز آبی متناسب با نسبت دو فاز تغییر می کند. نقره با فیمانده در فاز آبی به روش جذب اتمی (AAS) آنالیزو از طریق موازنۀ جرمی میزان آن در فاز آلی نیز تعیین شد که نتایج آن بشرح زیر است (جدول ۱-۴).

نتایج نشان می دهد که با کاهش نسبت دو فاز میزان استخراج نقره بطور نامحسوس افزایش می یابد وحداکثر راندمان استخراج مربوط به نسبت دو فاز ۱:۱ (۹۹/۹۹) می باشد. ولی با توجه به تغییر نامحسوس بازیابی نقره در اثر تغییر نسبت فازها ، از نظر اقتصادی نسبت ۱۰:۱ مناسب است.

لازم به ذکر است که در شرایط تعادل حجم هر دو فاز به مقدار خیلی کم کاهش یافته که در محاسبات غلظت دو فاز آبی و آلی اثر چندانی نداشته و از آن چشم پوشی شده است.

جدول ۴-۱: نتایج استخراج نقره (غلظت اولیه فلز در فاز آبی ppm) ۷۷۲۰ به روش SX

شماره آزمایش	نسبت فازها (آبی به آلی)	غلظت فلز در فاز آبی (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)	درصد استخراج نقره
۱	۱۰:۱	۳۲/۵	۷۶۸۸۰	۹۹/۵۸
۲	۷:۱	۳/۲۲	۰۴۰۱۸	۹۹/۹۰
۳	۵:۱	۲/۳	۳۸۵۸۸	۹۹/۹۷
۴	۳:۱	۲/۱۹	۲۳۱۵۳/۴۳	۹۹/۹۷
۵	۱:۱	۰/۴۸	۷۷۱۹/۵۲	۹۹/۹۹

برای رسم خط بهره برداری به شرح زیر عمل شد.

با توجه به نتایج فرض گردید که فاز آلی حداقل ۹۰ درصد نقره موجود در فاز آبی را در یک مرحله بارگیری کند ( $Y_1$ ) و پس از ۲ مرحله استخراج حداقل ۱/۰ درصد غلظت اولیه نقره در فاز آبی باقی بماند ( $X_n$ ) و مقادیر  $X_n$  و  $Y_{n+1}$  ترکیب فازهای آبی و آلی قبل از تماس و ثابت هستند لذا داریم

$$Y_1 = \frac{A}{O} (X_o - X_n) + Y_{n+1}$$

$$۶۹۴۸۰ = \frac{A}{O} (۷۷۲۰ - ۷.۷) + .$$

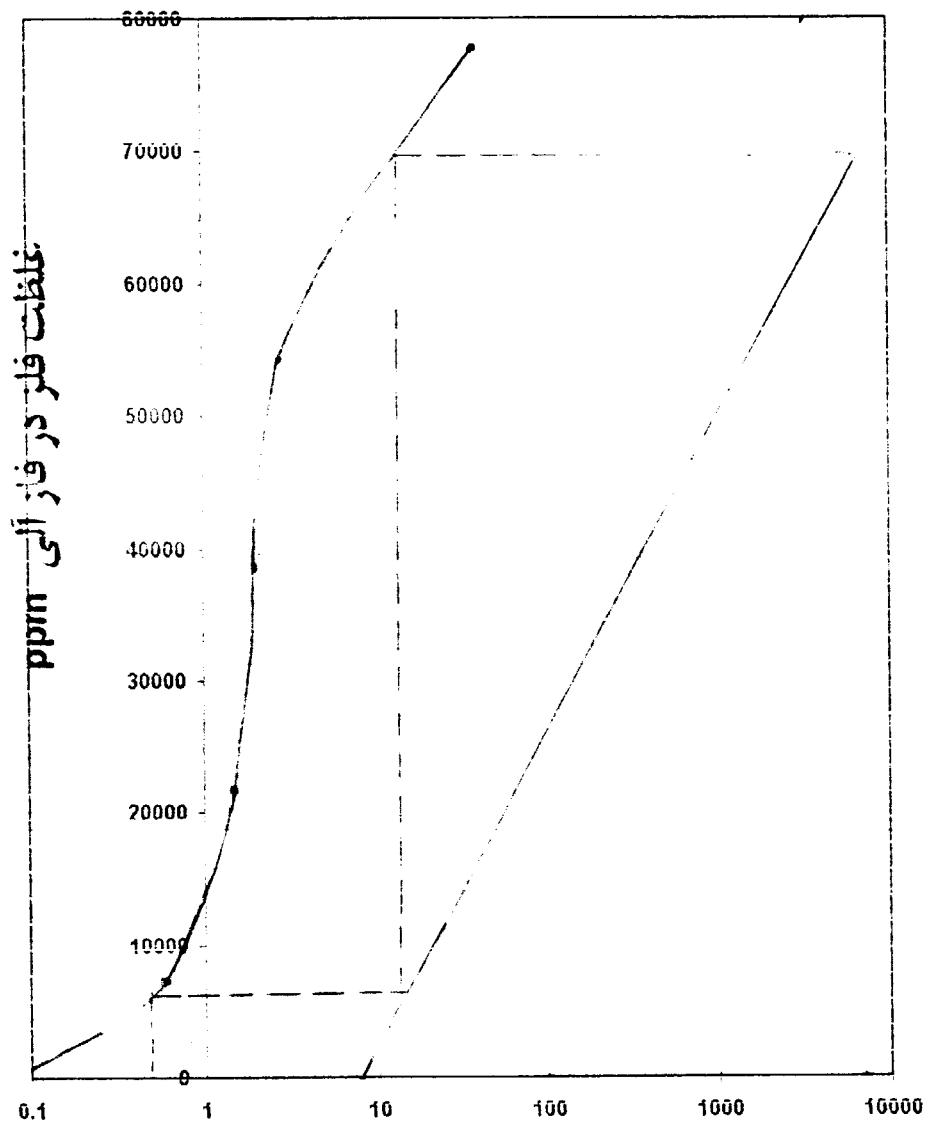
بدین ترتیب خط بهره برداری رسم و شبیه آن قابل محاسبه می باشد.

$$\frac{A}{O} = ۹$$

سپس با استفاده از نتایج بدست آمده دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe - Thiele) برای استخراج نقره رسم (شکل ۴-۴) و نتایج زیر از آن حاصل می شود.

- شبیه خط بهره برداری (نسبت فازها):  $۹ = \frac{A}{O}$

- تعداد مراحل تهیه استخراج: دو مرحله برای تقلیل غلظت نقره در فاز آبی تا حد ۷/۷ ppm



غلظت فلز در فاز آبی ppm

شکل ۴-۴: دیاگرام مک کیب-تیل (MacCabe-Thiele) برای استخراج نقره

### ب) انتقال نقره از فاز آلی به آبی (استریپینگ)

پس از اینکه نقره از محلول لیچ بوسیله دی-ان-اکتیل سولفید (DNOS) بطور انتخابی استخراج و وارد فاز آلی شد، با استفاده از محلول هیدروکسید آمونیم دو مولار استریپ میشود [۲۲]. عمل استریپ نقره ممکن است با محلول تیرسولفات سدیم انجام بگیرد که نقره مجرد در آن می ترانند بوسیله سمنتاسیون توسط مس بازیابی شود [۲۹].

در این تحقیق نقره بوسیله هیدروکسید آمونیوم دو مولار از فاز آلی به فاز آبی منتقل شد. فاز آلی باردار شده از نقره با شرایط زیر استریپ گردید.

زمان همزدن حدوداً ۱۵ دقیقه و زمان جدایش دو فاز حدوداً ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نسبت دو فاز در شرایط متفاوت در جدول ۲-۴-نمایش داده شده است.

حجم فاز آلی در تمام شرایط ثابت است (۵ میلی لیتر) و حجم فاز آبی متناسب با نسبت دو فاز تغییر می کند. فاز آلی استفاده شده برای استریپینگ مربوط به آزمایش شماره یک استخراج نقره (نسبت ۱:۱۰) که دارای حداقل بارگیری است می باشد. نقره در فاز آبی به روش جذب اتمی (AAS) آنالیزو از طریق موازنی مجرمی میزان آن در فاز آلی نیز تعیین شد که نتایج بشرح زیر است (جدول ۲-۴).

جدول ۲-۴- نتایج استریپ نقره (غلظت اولیه فلز در فاز آلی ۷۶۸۸۰ ppm)

شماره آزمایش	نسبت فازها (آبی به آلی)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)
۱	۴:۱	۳۶۸۸۰	۱۰۰۰۰	
۲	۳:۱	۳۷۵۰۰	۱۳۱۲۶	
۳	۲:۱	۳۸۴۸۰	۱۹۲۰۰	
۴	۱:۱	۲۹۰۸۰	۴۷۸۰۰	

نتایج اولیه نشان می دهد که با نسبت دو فاز به میزان ۱۰:۱ حدود ۴۹ درصد از نقره توسط فاز آلتی (DNOS) بارگیری میشود و تحت شرایط نسبت دو فاز به میزان ۱:۱ حدود ۶۲ درصد از نقره توسط هیدروکسیدآمونیم دو مول استریپ می شود. محلول آبی بدست آمده غنی از نقره است که به روش سمتاسیون یا الکترووینینگ می توان نقره را بازیابی نمود. افزایش بازیابی نقره از فاز آلتی و انتقال آن به فاز آبی و نیز رسم منحنی مک کیب تیل برای تعیین مراحل استریپ آن نیاز به تحقیقات بیشتری دارد که در این پژوهه نمی گنجد.

#### ۴-۹- خالص سازی محلول لیچ حاوی طلابه روش استخراج با حلal (SX)

##### الف) استخراج طلا از محلول لیچ به روش SX

محلول لیچ بدست آمده از انحلال پسماند حاوی طلا در دمای ۶۰ درجه و نسبت اسید کلریدریک به اسید نیتریک ۱:۱ به مدت ۶۰ دقیقه برای خالص سازی طلا مورد استفاده قرار گرفت.

طلابا تکنیک استخراج با حلal توسط دی اتیلن گلیکول دی بوتیل اتر<sup>۱</sup> بعنوان استخراج کننده آلی واسید کلریدریک با غلظت ۲ مول یا بیشتر بعنوان محلول شوینده فاز آلی از سایر ناخالصیها بازیابی می شود. برای رسوب و بازیابی طلا از استخراج کننده آلی باردار شده از اسید اکسالیک استفاده می شود. برای احیاء می شود [۹]. "نهایتاً" طلای احیاء شده با متانول و سپس با آب مقطر برای بازیابی اسفنج خالص با خلوص ۹۹/۹ درصد شسته می شود. طرح فرآیند بالا در مقایسه با فرآیندهای پیرومتوژی متعارف عاری از آلودگی، دارای صرفه جوئی در انرژی، بدون مرحله آلیاژ طلا- نقره و همچنین اقتصادی می باشد [۸].

طلای تواند بوسیله استخراج با حلal با استفاده از دی بوتیل کربیتول<sup>۲</sup> بازیافت شود. بمنظور تولید طلا با خلوص بالا ماده آلی حاوی طلا با اسید اکسالیک احیاء می شود [۱۰].

طلای اسید کلریدریک با کلر، پر اکسید هیدروژن یا کلرات سدیم بعنوان یک اکسید کننده تجزیه می شود و بصورت انتخابی از محلول کلرید بوسیله حلal بوتیل دیگلایم<sup>۳</sup> استخراج می شود [۲۱]. حلal باردار شده برای حذف فلزات پایه با HCl شسته می شود. طلا همچنین قابلیت بازیابی توسط متیل ایزو بوتیل کتون را دارد [۸].

(DNOS) هم یک استخراج کننده انتخابی برای پالادیم و طلا است [۲۹] ولی فرآیند استخراج آن کند است. در این تحقیق نیز طلا بوسیله (DNOS) از فاز آلی استخراج شد.

شرایط آزمایش و نتایج به شرح زیر است. محلول لیچ مورد استفاده از انحلال پسماند حاصل از حذف مس، نقره و سلیم بدست آمده در مرحله اول لیچینگ با اسید کلریدریک و اسید نیتریک به

1- diethylene glycol dibutyl ether

2 - dibutyl carbitol

3 - butyl diglyme

شرایط آزمایش و نتایج به شرح زیر است . محلول لیچ مورد استفاده از انحلال پسماند حاصل از حذف مس، نقره و سلیم بدست آمده در مرحله اول لیچینگ با اسید کلریدریک و اسیدنیتریک به نسبت ۱:۱ در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت بدست آمد که غلظت طلا در محلول برابر با  $83\text{ ppm}$  است.

زمان همزدن برای اختلاط دو فاز حدوداً ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نسبت دو فاز در شرایط متفاوت در جدول (۳-۴) نمایش داده شده است.

زمان جدایش برای دو فاز حدوداً ۱۵ دقیقه لحاظ شد. حجم فاز آلی در تمام شرایط ثابت است (۵ میلی لیتر) و حجم فاز آبی متناسب با نسبت دو فاز تغییر می کند.

طلا در فاز آبی به روش جذب اتمی (AAS) آنالیزو از طریق موازنۀ جرمی میزان آن در فاز آلی نیز تعیین شد که نتایج آن بشرح زیر است (جدول ۳-۴).

جدول ۳-۴: نتایج استخراج طلا با استخراج کننده (DNOS)

شماره آزمایش	نسبت فازها (آبی به آلی)	غلظت فلز در فاز آبی (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)	درصد استخراج طلا
۱	۱۰:۱	۱/۳	۸۱۷	۹۸/۲۳
۲	۷:۱	۰/۸	۵۷۵/۴	۹۹/۰۴
۳	۵:۱	۰/۹۹	۴۱۱/۵۵	۹۹/۱۷
۴	۳:۱	۰/۵	۲۴۷/۵	۹۹/۴۰

نتایج نشان می دهد که با کاهش نسبت دو فاز میزان استخراج طلا بطور نامحسوس افزایش می یابد و حداقل راندمان استخراج مربوط به نسبت دو فاز ۳:۱ می باشد بعبارت دیگر تغییر نسبت فازها در راندمان استخراج موثر نبوده ولذا نسبت ۱۰:۱ به دلیل مسائل اقتصادی مناسب می باشد.

برای رسم خط بهره برداری با نتیجه به نتایج بدست آمده فرض شد که فاز آبی حداقل ۹۰ درصد طلای موجود در فاز آبی را در یک مرحله بارگیری کند ( $Y_1$ ) (غلظت طلا در فاز آبی  $83\text{ppm}$  می باشد) و پس از هر مرحله استخراج حداقل ۱ درصد غلظت اولیه طلا در فاز آبی باقی بماند ( $X_n$ ) و مقادیر  $X_0$  و  $Y_{n+1}$  ترکیب فازهای آبی و آبی قبل از تماس و ثابت هستند. بنابراین

$$Y_1 = \frac{A}{O} (X_0 - X_n) + Y_{n+1}$$

$$747 = \frac{A}{O} (83 - 0.83) + 0$$

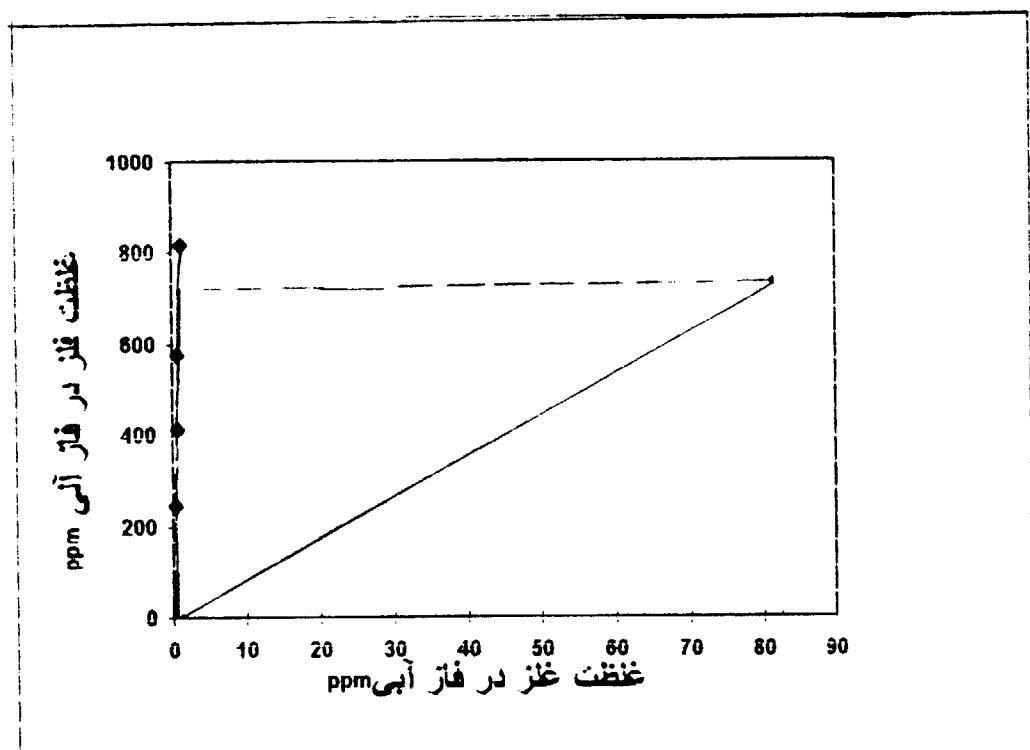
لذا با داشتن مختصات دو نقطه، خط بهره برداری رسم و شب آن محاسبه شد.

$$\frac{A}{O} = 9$$

سپس با استفاده از نتایج بدست آمده دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe-Thiele) برای استخراج طلا از محلول لیچ رسم (شکل ۴-۵) و نتایج زیر از آن حاصل شد.

- شب خط بهره برداری (نسبت فازها): ۹

- تعداد مراحل توری استخراج: یک مرحله برای تقلیل غلظت طلا در فاز آبی تا حد یک (ppm)



شکل ۴-۵: دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe-Thiele) برای استخراج طلا

### ب) انتقال طلا از فاز آلی به فاز آبی (استریپینگ)

پس از اینکه طلا از محلول لیچ بوسیله (DNOS) بطور انتخابی استخراج و وارد فاز آلی شد آنگاه امکان استریپ طلا با استفاده از محلول هیدروکسید آمونیم دو مول بررسی شد. شرایط آزمایش و نتایج به شرح زیر است.

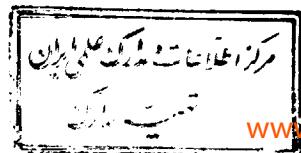
زمان همزدن اختلاط دو فاز ۳۰ دقیقه و زمان جدایش آنها از یکدیگر ۲۰ دقیقه و حجم فاز آلی و آبی هر کدام ۵ میلی لیتر در نظر گرفته شد.

فاز آلی بارگیری شده از طلا مربوط به آزمایش شماره ۲ (جدول ۴-۳: نتایج استخراج طلا) برای استریپینگ مورد استفاده قرار گرفت. دو فاز آلی و آبی به نسبت ۱:۱ مخلوط و پس از رسیدن به تعادل از یکدیگر جدا شدند. آنگاه طلای انتقال یافته به فاز آبی به روش جذب اتمی (AAS) تعیین و از طریق موازنۀ جرمی میزان آن در فاز آلی نیز بدست آمد که نتایج آن بشرح زیر است (جدول ۴-۴)

جدول ۴-۴: نتایج استریپ طلا با هیدروکسید آمونیم دو مولار

شماره آزمایش	نسبت فازها (آبی به آلی)	غلظت فلز در فاز (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)	غلظت فلز در فاز آبی (ppm)
۱	۱:۱	۱۷/۷	۵۵۷/۷	۵۵۷/۷

نتایج نشان می‌دهد حداقل ۳ درصد طلا توسط هیدروکسید آمونیم دو مول استریپ شد که مطلوب نبود. همچنین تیوسولفات سدیم ( $Na_2S_2O_3$ ) برای استریپ طلا از فاز آلی (Cyanex 471X) توسط مارتینز<sup>۱</sup> و همکارانش بکار گرفته شده و نتایج مطلوبی بدست آورده است [۳۰]. لذا در این پژوهۀ امکان استریپ طلا از فاز آلی (DNOS) توسط تیوسولفات سدیم بررسی شد. برای این منظور دو فاز آبی (DNOS) بارگیری شده از طلا) و آبی (تیوسولفات سدیم ۰/۵ مولار) به نسبتهاي (A/O) ۱:۱، ۱:۱، ۱:۱، ۱:۱، ۱:۶ با یکدیگر مخلوط و پس از ۱۵ دقیقه که به حالت تعادل رسیدند از یکدیگر جدا شدند. آنگاه طلای انتقال یافته به فاز آبی به روش جذب اتمی (AAS) اندازه گیری و از طریق موازنۀ جرمی میزان آن در فاز آلی نیز تعیین شد که نتایج آن بشرح زیر است (جدول ۴-۵)



لازم به یادآوری است که فاز آلی مورد استریپ در آزمایش‌های ۱ تا ۳ دارای  $247/5$  ppm طلا و فاز آلی مورد استریپ آزمایش ۴ دارای  $411/00$  ppm طلا می‌باشد.

جدول ۴-۵: نتایج استریپ طلا توسط تیوسولفات سدیم  $0/5$  مولار

شماره آزمایش	نسبت فازها(آلی به آبی)	غلظت فلز در فاز آبی (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)	غلظت فلز در فاز آلی (ppm)
۱	۶:۱	۳/۲۳	$227/52$	$227/52$
۲	۴:۱	۵/۸۹	$223/94$	$223/94$
۳	۱:۱	۰/۲۶	$247/22$	$247/22$
۴	۲:۱	۶۳	$280/00$	$280/00$

نتایج فرق نشان می‌دهد حداقل ۱۵ درصد طلا در شرایط اعمال شده توسط تیوسولفات سدیم  $0/5$  مولار استریپ شد (آزمایش شماره ۴) که نشان می‌دهد محلول تیوسولفات سدیم نیز برای استریپ طلا از حلال (DNOS) مناسب نمی‌باشد.

همانگونه که قبلاً بیان شد چنانچه از استخراج کننده دیگری بنام دی اتیلن گلیکول دی برتیل اتر بجای (DNOS) برای استخراج طلا از فاز آلی استفاده شود (که فعلًا در دسترس نیست) می‌توان طلا را از حلال مذکور با اسید اکسالیک احیاء و رسوب داد و سپس برای بازیابی طلا با خلوص حدود ۹۹ درصد طلای احیاء شده را توسط متانول و آب شستشو داد.

## فصل پنجم

# نتایج و پیشنهادات

## مقدمه

در این فصل اهم نتایج بدست آمده در این تحقیق شامل نتایج مربوط به شناسایی نمونه، لیچینگ و استخراج با حلال خلاصه شده و در پایان پیشنهاداتی برای ادامه تحقیق ارائه می‌شود.

### الف) نتایج

#### ۵-۱-شناسایی نمونه

- یک نمونه لجن توسط روش جذب اتمی آنالیز و مشخص شد که عیار عناصر مس، نقره، سلنیم و طلا در لجن بترتیب برابر است با : ۱۲/۸۶، ۳۳/۴۱، ۹/۴۱ و ۰/۱ درصد.

- سایر عناصر تشکیل دهنده لجن را سرب، تلوریم، آنتیموان، گوگرد، سیلیس و سولفات باریم تشکیل می‌دهند. حدود نیمی از لجن را باریت تشکیل میدهد. نتایج تجزیه سرندي نشان می‌دهد ذرات تشکیل دهنده لجن فوق العاده ریزند. بطوریکه تجزیه سرندي لجن به روش تر نشان داد که حدوداً ۸۵ درصد ابعاد ذرات کمتر از ۳۷ میکرون می‌باشدند. همچنین در نرمه گیری از لجن مشخص شدکه حدوداً ۸۰ درصد ابعاد سرریز کمتر از ۱۷ میکرون است. نظر به اینکه مواد انتقال یافته به سرریز حدود ۵۹ درصد ذرات لجن است لذا در مجموع حداقل ۴۸ درصد لجن دارای ابعاد کمتر از ۱۷ میکرون هستند. در ضمن حدود ۴۰ درصد وزنی لجن (ته ریز) که فاقد عناصر با ارزش است از فرآیند لیچینگ حذف و در نتیجه به میزان قابل توجهی مصرف مواد شیمیایی کاهش می‌یابد.

- فازهای اصلی موجود در ته ریز استوب سیکلون بشرح زیر شناسائی شده اند.



در صورتیکه طبق تحقیقات قبلی فازهای اصلی موجود در لجن شامل



است. مقایسه فازهای اصلی موجود در ته ریز استوب سیکلون با فازهای اصلی نشان می‌دهد که فازهای سلنیم، سلنید نقره و سلنید مس و نقره به علت انتقال قسمت اعظم مواد با ارزش به بخش سرریز حذف شدند.

نتایج حاصل از آنالیز کامل نمونه لجن مس سرچشمه و سرریز استوب سیکلون و همچنین محاسبه عبار آن در ته ریز استوب سیکلون به روش موازنہ جرمی برای عناصر با ارزش و نیز باریت، نحوه توزیع آنها را در لجن و محصولات سرریز و ته ریز نشان می دهد(جدول ۱-۵).

**جدول ۱-۵ مقدار توزیع و عبار عناصر با ارزش و باریت در نمونه لجن مس سرچشمه(خوارک استوب سیکلون)، سرریز و ته ریز استوب سیکلون**

باریت(%)		طلاء(%)		نقره(%)		سلینیم(%)		عنصر مورد نظر
توزیع	عيار	توزيع	عيار	توزيع	عيار	توزيع	عيار	
۱۰۰	۵۴/۰۵	۱۰۰	۰/۱	۱۰۰	۳/۲۵	۱۰۰	۹/۴۱	نمونه خوارک
۴۴/۰	۳۹/۶۹	۹۵/۵	۰/۱۶۲	۹۶/۷	۵/۵۱	۹۶	۱۰/۲۴	نمونه سرریز
۰۰/۰	۷۰/۱۰	۴/۵	۰/۰۱	۳/۳	۰/۲۶	۴	۰/۸۸	نمونه ته ریز

لذا تمام نتایج بدست آمده از روشهای مختلف موید یکدیگرند.

## ۲-۵- لیچینگ:

برای بازیابی طلا از لجن باید ابتدا عناصر مس، نقره و سلنیم از لجن حذف شوند بدین منظور مس، نقره و سلنیم به روش هیدرولوتوالورژی (لیچینگ اسیدی) از لجن مس آندی حذف شدند که نتایج آن بشرح زیر می باشد.

- نتایج لیچینگ با آب نشان داد که حدود ۱۰ درصد لجن مس سرچشمه محلول در آب است.
- شرایط بهینه انحلال مس و نقره موجود در محصول سریز به شرح زیر بدست آمد.

دما<sup>۹۰</sup> درجه سانتیگراد، اسیدیته ۲۰مول و زمان ۴۰ دقیقه، که در این شرایط ۹۹ درصد از مس ۹۷، درصد از نقره و ۷۲ درصد از سلنیم حذف گردید. نتایج بدست آمده از این مرحله نشان داد که دما و غلظت اسید دو عامل مهم در انحلال نقره بوده و نقش این عوامل در انحلال مس کمتر نگ تر است. برای حذف بیشتر سلنیم غلظت اسید و زمان انجام واکنش افزایش داده شد. در نهایت شرایط بهینه جهت حذف همزمان مس، نقره و سلنیم بشرح زیر حاصل گردید.

دما<sup>۹۰</sup> درجه، غلظت اسید ۳مول و زمان ۲ ساعت، که در این شرایط بیش از ۹۹ درصد از مس، ۹۸ درصد از نقره و ۹۴ درصد از سلنیم حذف شدند.

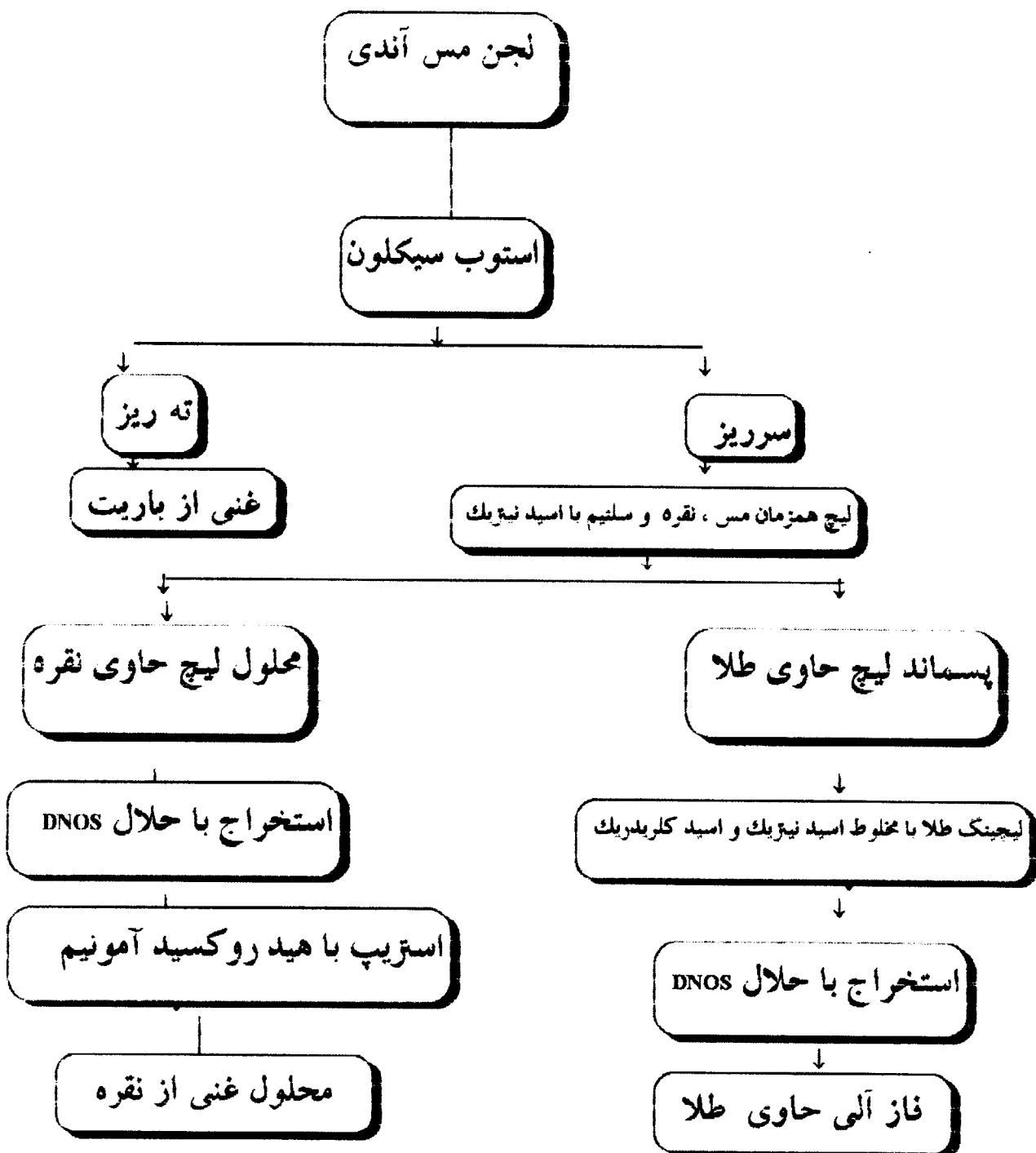
- مواد جامد با قیمانده از لیچ با اسیدنیتریک که حاوی عنصر با ارزش طلا است در شرایط دما<sup>۶۰</sup> درجه سانتیگراد، اسیدکلریدریک و اسیدنیتریک به نسبت ۱:۱ و زمان یک ساعت مورد لیچ قرار گرفت. میزان ۹۹ درصد طلا بازیابی شد. ضمنا نتایج نشان داد که میزان بازیابی طلا مستقل از تاثیر عوامل دما، نسبت اسیدها و زمان می باشد.

### ۴-۵- استخراج با حلال

برای خالص سازی محلول لیچ حاوی طلا از استخراج کننده (DNOS) از فاز آبی استفاده شد. نتایج نشان می دهد که حدود ۹۸ درصد طلا در شرایط نسبت دو فاز ۱۰:۱ توسط فاز آلی بازگیری می شود و تنها ۳ درصد طلا توسط هیدروکسید آمونیم دو مول از فاز آلی با نسبت دو فاز ۱:۱ قابل استریپ است. بعبارت دیگر هیدروکسید آمونیم برای استریپ طلا از حلال باردار شده (DNOS) مناسب نیست.

همچنین محلول تیوسولفات سدیم ۰/۵ مول نیز برای استریپ طلا از حلال (DNOS) بکار رفت ولی آنهم مطلوب تشخیص داده نشد و حداقل ۱۵ درصد طلا به فاز آبی بازگشت. در خصوص خالص سازی محلول لیچ حاوی نقره نیز چندین آزمایش بعمل آمد که نتایج آن به شرح زیر است.

نقره نیز بوسیله (DNOS) از فاز آبی به فاز آلی منتقل شد و توسعه هیدروکسید آمونیم دو مول از فاز آلی شسته شد. نتایج نشان می دهد که با نسبت دو فاز به میزان ۱۰:۱ حدود ۹۹ درصد از نقره توسعه فاز آلی بازگیری می شود و حدود ۶۲ درصد از نقره با نسبت دو فاز به میزان ۱:۱ استریپ می شود. محلول آبی بدست آمده غنی از نقره است که به روش سمتاتاسیون یا الکترووینینگ می توان نقره را بازیابی نمود. افزایش راندمان بازیابی نقره از فاز آلی نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. شکل (۱-۵) فلوشیت مراحل مختلف انجام کار را نشان می دهد.



شکل (۵-۱) فلوشیت مرحله مختلف انجام کار

## ب) پیشنهادات

- هر چند بازیابی طلا و نقره در این روش بالاست اما استفاده از این روش برای استخراج طلا و نقره احتیاج به بررسی دقیق به لحاظ اقتصادی دارد.
- در خصوص شرایط لیچینگ طلا باید بررسی بیشتری صورت گیرد بعنوان مثال دمای کمتر از ۶۰ درجه و نیز غلظت های کمتر اسید باید مورد بررسی قرار گیرد.
- خالص سازی محلول لیچ توسط استخراج کننده دی اتیلن گلیکول دی بوتیل اتر نیز باید مورد بررسی قرار گیرد و در مقایسه با استخراج کننده (DNOS) بهترین را انتخاب نمود.
- استریپ طلا از فاز آلی با اسید اکسالیک باید مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.
- تعیین شرایط بهینه بازیابی طلا در اشل نیمه صنعتی برای تبدیل آن به یک پروژه صنعتی ضروری است.

## منابع و مأخذ:

۱. گزارش شرکت ملی صنایع مس ایران - مرکز اطلاعات و آمار.
۲. مختاری، عبدالرحیم ۱۳۷۶ ، استخراج طلا و نقره و سلیم از لجن آندی مس سرچشم، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه تربیت معلم تهران
۳. رضوی زاده، حکمت ووقار، رامز ۱۳۷۲ امتالورژی مس، چاپ دوم ، دانشگاه علم و صنعت ایران
۴. رشنوی، کامران ۱۳۷۶ ، استخراج بهینه طلا و نقره از لجن الکتروولیز ، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشکده مواد دانشگاه تهران
۵. فرجی، حسین «جزوه متالورژی استخراجی فلرات غیرآهنی استاد دانشگاه صنعتی شریف .
۶. کفیری، غلامرضا، ۱۳۷۸ محصولات جانبی مس و طرق فرآوری آنها ، سمینار کارشناسی ارشد ، دانشگاه تربیت مدرس
۷. نعمت اللهی ۱۳۷۱، حسین، کانه آرالی، انتشارات دانشگاه تهران

8. Abdollahy M. (1994); The treatment of Sar-Cheshmeh copper anode slimes, Leeds Univ. PhD. Thesis
9. Wang et al . (1981); Hydrometallurgical process for recovering precious metals from anode slimes; US. Patent 4293332
10. Subramanian K. N. (oct. 21 ,1980) ; "Process for the recovery of metal values from anode slimes" US. Patent 4229270
11. Elkin E.M. (March 1964); ETAL process for separately recovering selenium and tellurium US. patent 3127244
12. Vaaler L.E.( May 20 1958) ; Recovery of selenium US.patent 2835558
13. Morrison B. H. (1963) ; Recovery and separation of Se and Te by pressure leaching of copper refinery slime, International Symposium on "Unit processes in hydrometallurgy", Gordon and Breach Sci. Pub., New York, pp.227-49.
14. Noguchi et al (1989) ; "Behaviour of anode impurities in copper electrorefining. Effect of Cu, As, Sb, and O in copper anode." ref number CA m (6): 47215z (in japanese).

15. **Heimala S. O. et al.** (1977) ; Hyrometallurgical process for the recovery of valuable components from the anode slime produced in the electrolytic refining of copper, US. pat. 4002544
16. **Morrison B. H.** (Sep. 13,1977) ; slimes treatment process , US. Pat. 4047939
17. **Yannopoulos J. C. et al.** (June 13,1978) ; treatment of copper refinery slimes ,Newmont exploration Ltd. US. Pat. 4094668
18. **Subramanian K. N., Nissen N. C., LLLis A, Thomas J. A.** (Nov. 1978); Recovering selenium from copper anode slimes, Society of Mining Eng. , pp. 1538- 42.
19. **Hoh Y. C. et al.** (1983) : INER Process for recovering precious metals from copper refinery anode slimes ,”Hydrometallurgy research development and plant practice” 3<sup>rd</sup> Int. Symp. Hdymet. Atlanta Georgia AIME
20. **Sato J. et al.** (1976 ) ; “New process for copper anode slime treatment at the Hitachi smelter and refinery.” Proceedings of the joint MMIJ-AIME meeting (98) , ref number CA 87 (6) : 42275v.
21. **Hoffmann J. E.** (July 1989) ; Advances in the extractive metallurgy of some rare and precious metals. Mineral industry international , Bulletin of the institution of mining & metallurgy No. 986
22. **Zhou T. L.** (1984) ; Hydrometallurgical treatment of copper anode slimes, Leeds Univ. PhD. Thesis
23. **Chilshe f.** (1993) ; Recovery of gold , silver and copper from copper refinery anode slimes, Leeds Univ. PG. Diploma Thesis
24. **Hoffmann J. I.** (1994); Hydrometallurgical processing of refinery slimes at Phelps Dodge: theory to practice in “Hydrometallurgy 94”.
25. **Rice N. M. et al** (1988) ; Characterisation and leaching of copper refinery anode slimes, LUMA ( Leeds univ. Mining Association) Magazine, pp. 63-74.
26. **Montoya-jurado J. L.** (1984) ; leaching of synthetic components of synthetic components of copper anode slimes, Leeds Univ. M.Sc. Thesis.
27. **Luo R.** (1990) ; An electrochemical study of the oxidative dissolution of synthetic copper-silver-selenide minerals in aqueous media, Leeds Univ. PhD. Thesis.
28. **Tinoco B. E. U.** (1991) ; The characterisation of Mexican copper anode slimes, Leeds Univ. PhD. Thesis.
29. **Habashi F** (1993) ; “A text book of hydrometallurgy”, Departmant of Mining & metallurgy ,Laval university ,Quebec City.
30. **Martinez S. et al.** (1996); “The solvent extraction system Au(III)- HCl- Cyanex 471X ” Hydrometallurgy 43, pp1-12

واژه نامه انگلیسی به فارسی:

Alkaline pressure leaching	لیچینگ تحت فشار قلایی
Anode slimes	لجن آندی
Aqua regia	تیزاب سلطانی
Aqueous solution	محلول آبی
Autoclave	اتوکلاو
Catalyst	کاتالیزور
Caustic solution	محلول سود سوزآور
Cementation	رسوب دهی، سمتاسیون
Clarification	زلال سازی
Concentration	تغليظ
Corrosion	خوردگی
Decopperised slimes	لجن مس زدایی شده
Discharge gases	گازهای خروجی
Dissolution	انحلال
Electrowinning	الکترووینینگ
Extraction	استخراج
Flux	کمک ذوب
Gold	طلاء
Hydrometallurgy	هیدرومالتالورژی
Leaching	فروشوبی
Liquid phase	فاز مایع
Liquor	مایع
Medium	محلول
Modifier	تقویت کننده، اصلاح کننده
Neutralise	ختنی کردن
Organic solution	محلول آلی
Parting	جداسازی
Precious metals	فلزات با ارزش

Precipitation	رسوب دهی
Pregnant solution	محلول باردار
Pressure leaching	حل کردن تحت فشار
Purification	خالص سازی
Pyrometallurgy	متالورژی حرارتی
Reaction	واکنش
Recovery	بازیابی
Recycle	بازیافت
Reduction	احیاء
Refinery	پالایش
Removal	حذف
Residue	پسماند جامد
Roasting	تشویه
Scrubbing	شستشوی ناخالصیها
Selective precipitation	رسوب انتخابی
Silver	نقره
Slag	سرباره
Slime	لجن
Slurry	گلاب
Solvent extraction	استخراج با حلal
Stripping	شستشو (انتقال از فازآلی به آبی)
Treatment	عمل آوری
Valuable metals	فلزات با ارزش
Waste	باطله

## واژه نامه فارسی به انگلیسی :

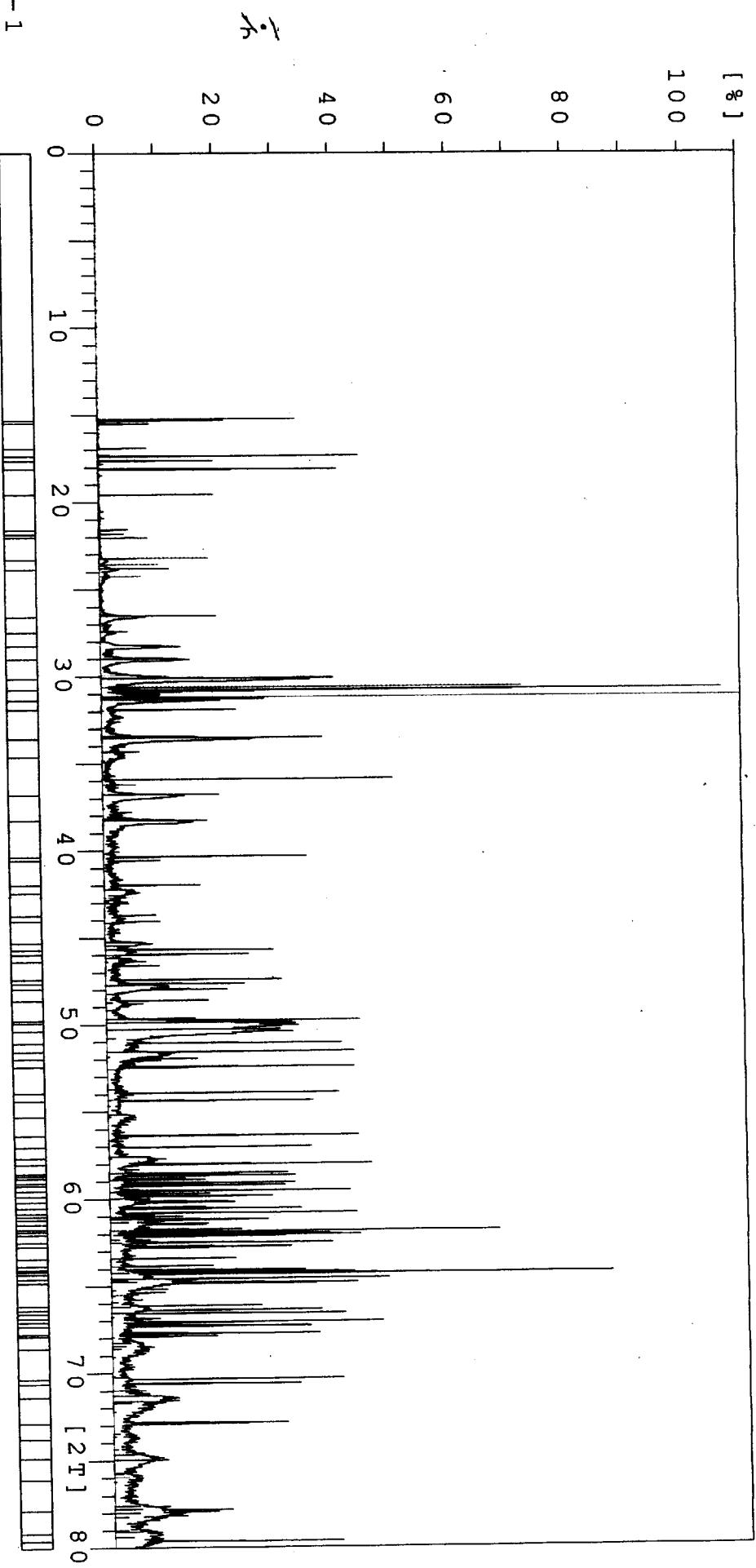
<b>Autoclave</b>	اتوکلاو
<b>Reduction</b>	احیاء
<b>Extraction</b>	استخراج
<b>Solvent extraction</b>	استخراج با حلal
<b>Electrowinning</b>	الکترووینینگ
<b>Dissolution</b>	انحلال
<b>Waste</b>	باطله
<b>Recovery</b>	بازیابی
<b>Recycle</b>	بازیافت
<b>Refinery</b>	پالایش
<b>Residue</b>	پسماند جامد
<b>Roasting</b>	تشویه
<b>Modifier</b>	تقویت کننده، اصلاح کننده
<b>Aqua regia</b>	تیزاب سلطانی
<b>Parting</b>	جداسازی
<b>Removal</b>	حذف
<b>Pressure leaching</b>	حل کردن تحت فشار
<b>Purification</b>	خلاص سازی
<b>Neutralise</b>	خنثی کردن
<b>Corrosion</b>	خوردگی
<b>Selective precipitation</b>	رسوب انتخابی
<b>Cementation</b>	رسوب دهی، سمنتاسیون
<b>Precipitation</b>	رسوب دهی
<b>Clarification</b>	زلال سازی
<b>Slag</b>	سرپاره
<b>Stripping</b>	شتشو (انتقال از فاز آبی به آبی)
<b>Scrubbing</b>	شتشوی ناخالصیها
<b>Gold</b>	طلاء

<b>Treatment</b>	عمل آوری
<b>Concentration</b>	تغییط
<b>Liquid phase</b>	فاز مایع
<b>Leaching</b>	فروشونی
<b>Precious metals</b>	فلزات با ارزش
<b>Valuable metals</b>	فلزات با ارزش
<b>Catalyst</b>	کاتالیزور
<b>Flux</b>	کمک ذوب
<b>Discharge gases</b>	گازهای خروجی
<b>Slurry</b>	کلاب
<b>Alkaline pressure leaching</b>	لیچینگ تحت فشار قلیایی
<b>Slime</b>	لجن
<b>Anode slimes</b>	لجن آندی
<b>Decopperised slimes</b>	لجن مس زدایی شده
<b>Liquor</b>	مایع
<b>Pyrometallurgy</b>	متالورژی حرارتی
<b>Medium</b>	محلول
<b>Aqueous solution</b>	محلول آبی
<b>Organic solution</b>	محلول آلی
<b>Pregnant solution</b>	محلول باردار
<b>Caustic solution</b>	محلول سود سوزآور
<b>Reaction</b>	واکنش
<b>Silver</b>	نقره
<b>Hydrometallurgy</b>	هیدرومتوالورژی

# پیوست ۱

Sample ident.: KM-1

12-mar-1999 10:25

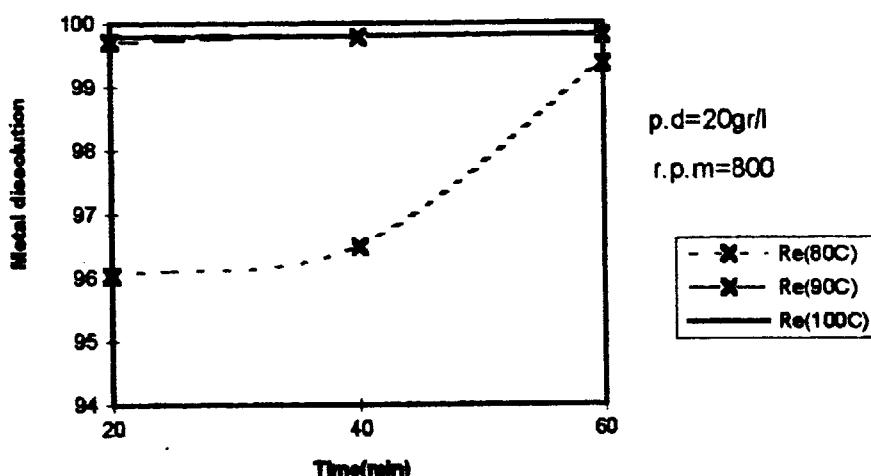


KM - 1	[ % ]
38 - 0360	SiO <sub>2</sub>
41 - 1359	Zn(OH) <sub>2</sub>
24 - 1035	Barite, syn

آنالیز کیفی (XRD) ته ریز استوب سیکلون

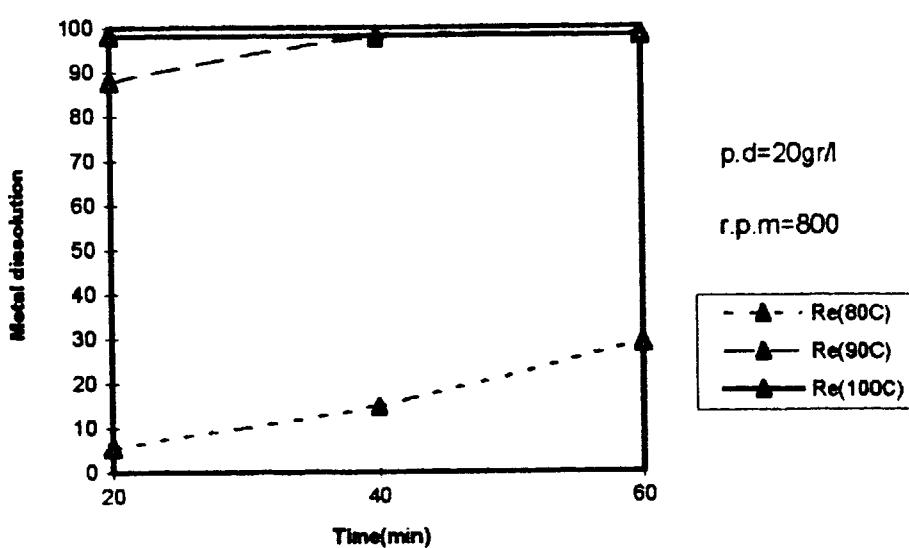
# پیوست ۲

Test No.	Acidity(M)	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	2	20	96.03	99.71	99.8
2	2	40	96.48	99.78	99.81
3	2	60	99.35	99.8	99.82



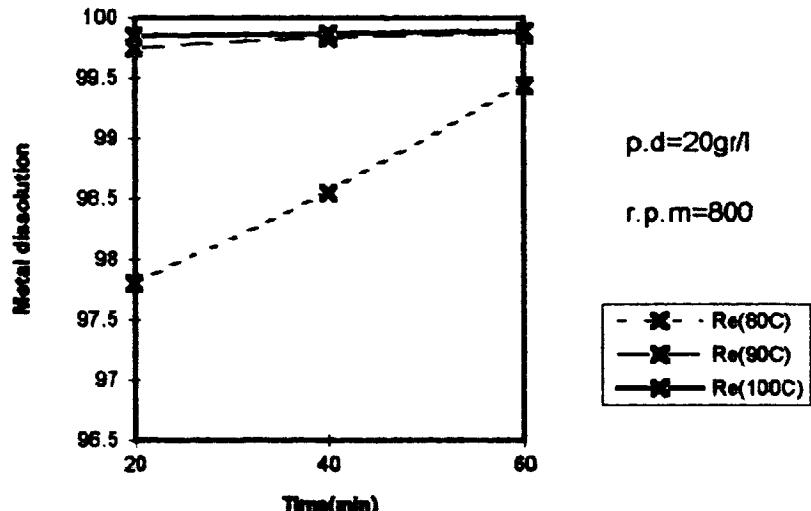
شکل(۱) اثر زمان بر روی حل شدن مس

Test No.	Acidity(M)	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	2	20	6.43	87.7	98.1
2	2	40	14.7	97.54	98.2
3	2	60	28.8	98	98.3



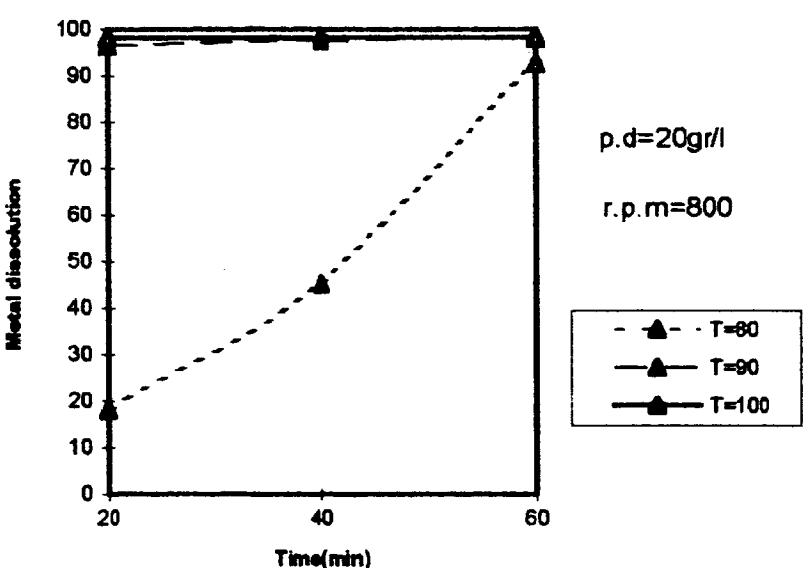
شکل(۲) اثر زمان بر روی حل شدن نقره

Test No.	Acidity	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	3	20	97.8	99.76	99.86
2	3	40	98.55	99.83	99.87
3	3	60	99.44	99.86	99.89



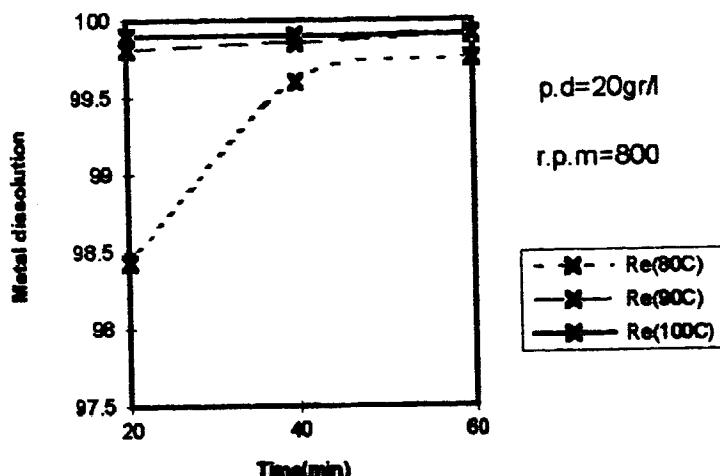
شکل(۲) اثر زمان بر روی حل شدن مس

Test No.	Acidity	Time(min)	T=80	T=90	T=100
1	3	20	18.07	96.48	98.2
2	3	40	45.22	97.53	98.3
3	3	60	92.69	98	98.4



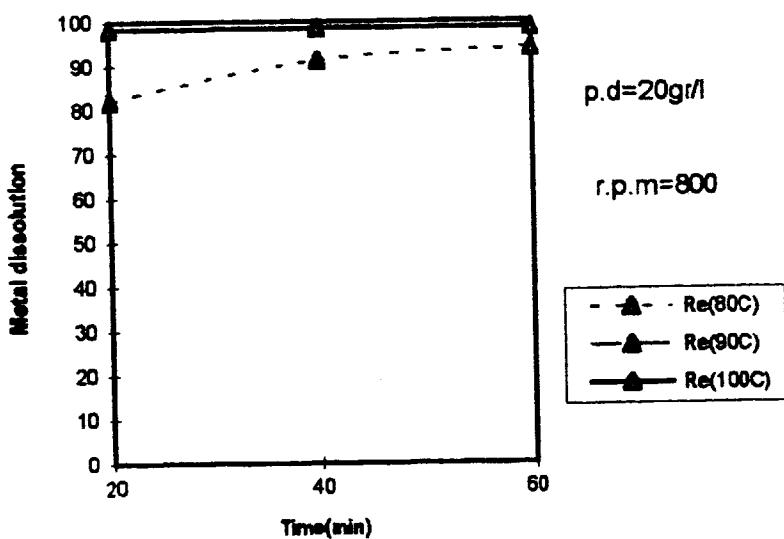
شکل(۳) اثر زمان بر روی حل شدن نقره

Test No.	Acidity	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	4	20	98.43	99.81	99.9
2	4	40	99.6	99.85	99.9
3	4	60	99.75	99.9	99.91



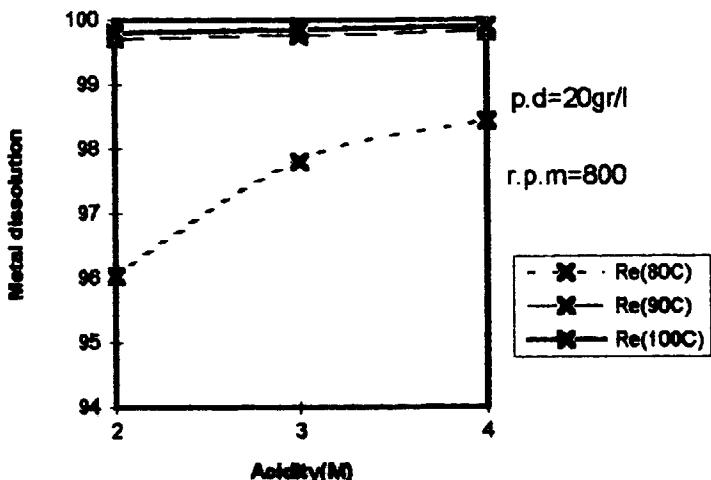
شکل(۵) اثر زمان بر روی حل شدن مس

Test No.	Acidity	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	4	20	81.99	98.2	98.3
2	4	40	91.1	98.3	98.5
3	4	60	93.88	98.5	98.6



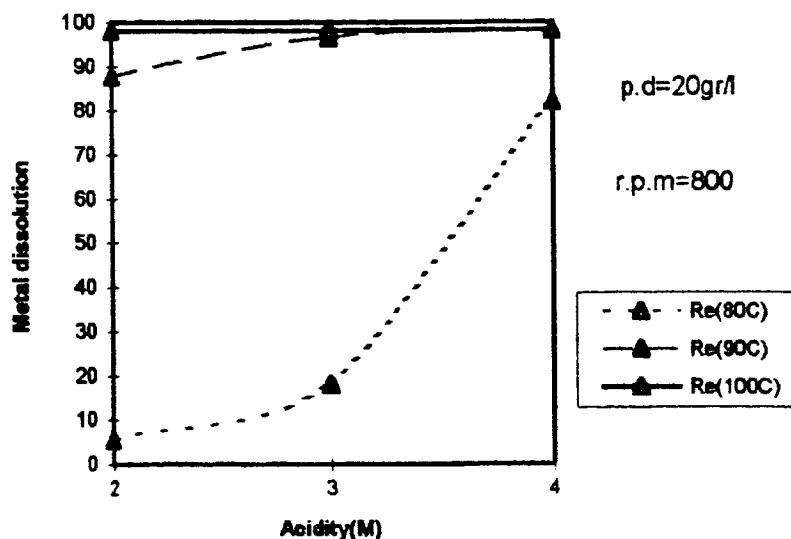
شکل(۶) اثر زمان بر روی حل شدن نقره

Test No.	Time	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	20	2	96.03	99.71	99.8
2	20	3	97.8	99.76	99.85
3	20	4	98.43	99.81	99.9



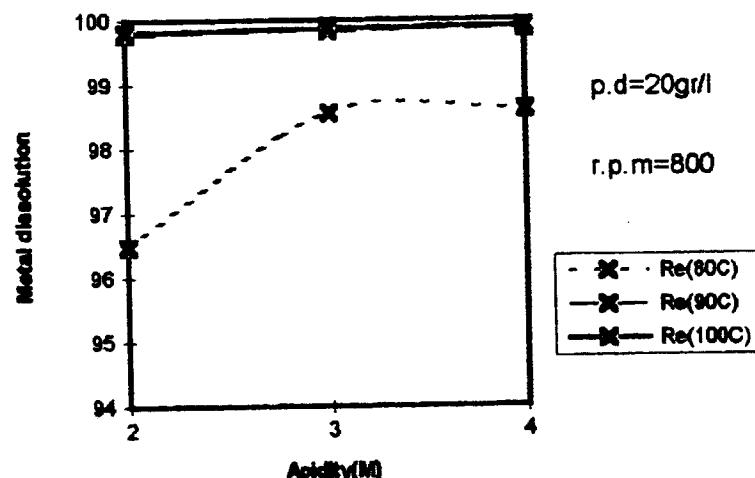
شکل(7) اثر غلظت اسید بر روی حل شدن مس

Test No.	Time(min)	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	20	2	5.43	87.7	98.1
2	20	3	18.07	96.48	98.2
3	20	4	81.99	98.2	98.3



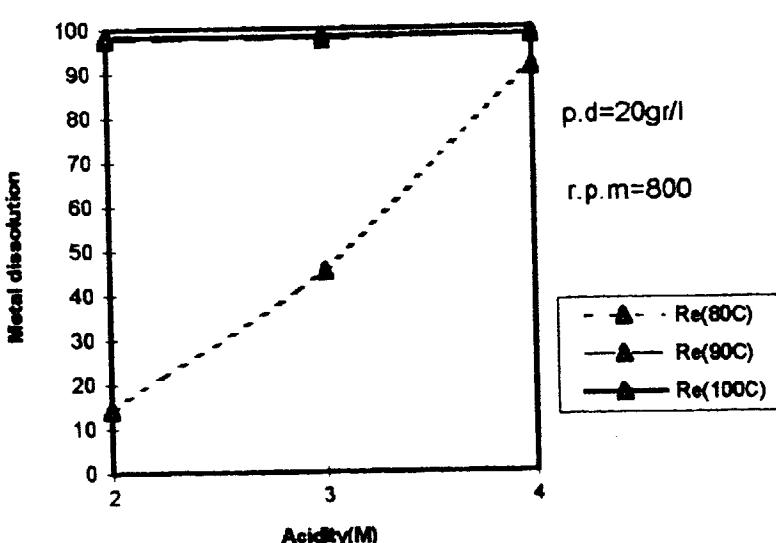
شکل(8) اثر غلظت اسید بر روی حل شدن نقره

Test No.	Time	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	40	2	96.48	99.78	99.81
2	40	3	98.55	99.83	99.87
3	40	4	98.6	99.86	99.9



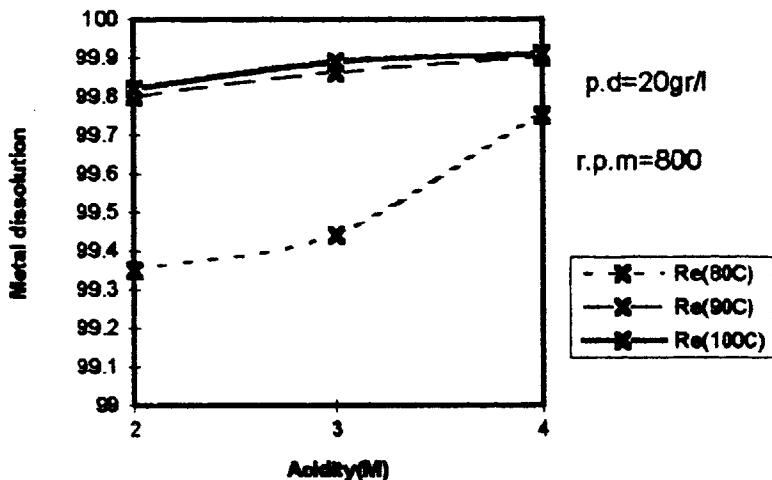
شکل (۹) ترکیبات سبید بر روی حل شدن مس

Test No.	Time(min)	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	40	2	14.07	97.54	98.2
2	40	3	45.22	97.53	98.3
3	40	4	91.1	98.3	98.5



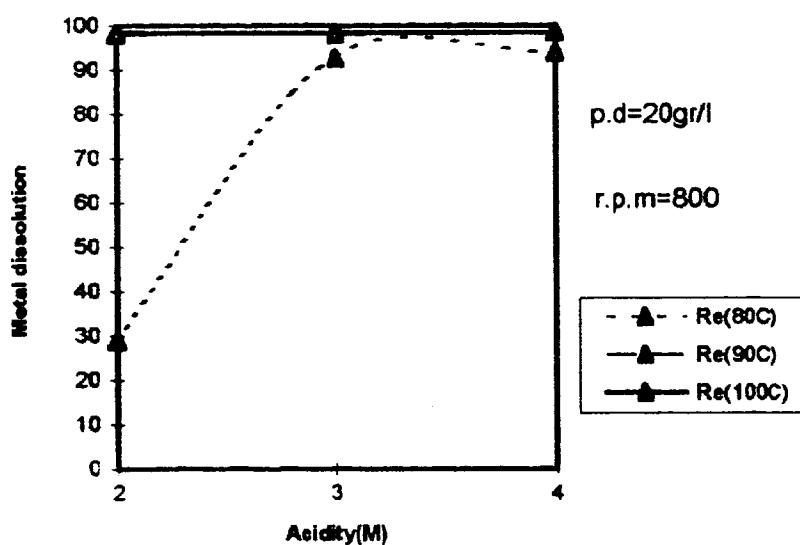
شکل (۱۰) ترکیبات سبید بر روی حل شدن نقره

Test No.	Time	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	60	2	99.36	99.8	99.82
2	60	3	99.44	99.86	99.89
3	60	4	99.75	99.9	99.91



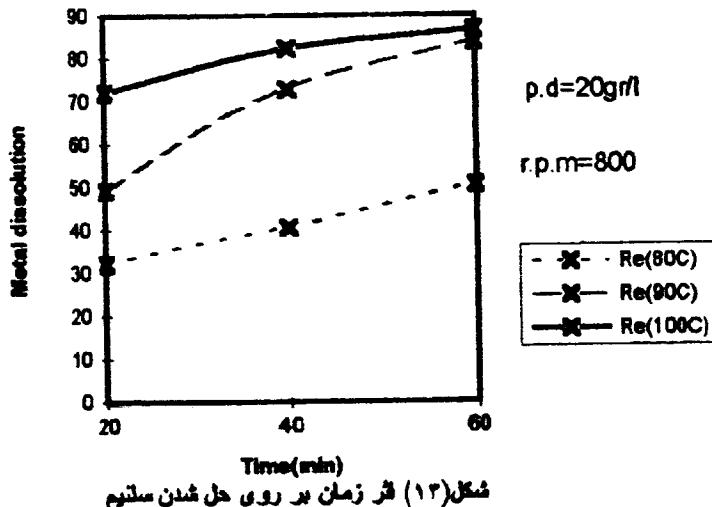
شکل (۱۱) اثر غلظت سید برد روی حل شدن مس

Test No.	Time(min)	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	60	2	28.8	98	98.3
2	60	3	92.69	98	98.4
3	60	4	93.88	98.5	98.6



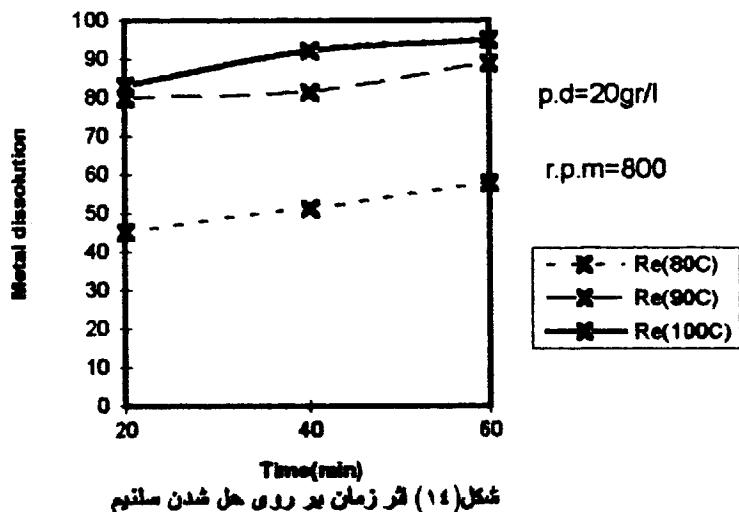
شکل (۱۲) اثر غلظت سید برد روی حل شدن نقره

Test No.	Acidity(M)	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	2	20	32.2	49.28	72.06
2	2	40	40.53	72.71	82.32
3	2	60	50.48	83.72	86.89

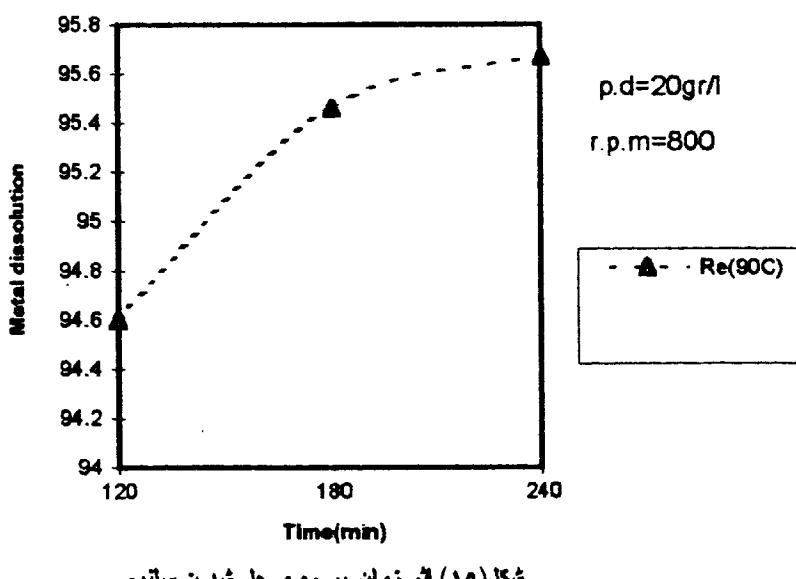


شکل(۱۲) فر زمان بر روی حل شدن سلتیم

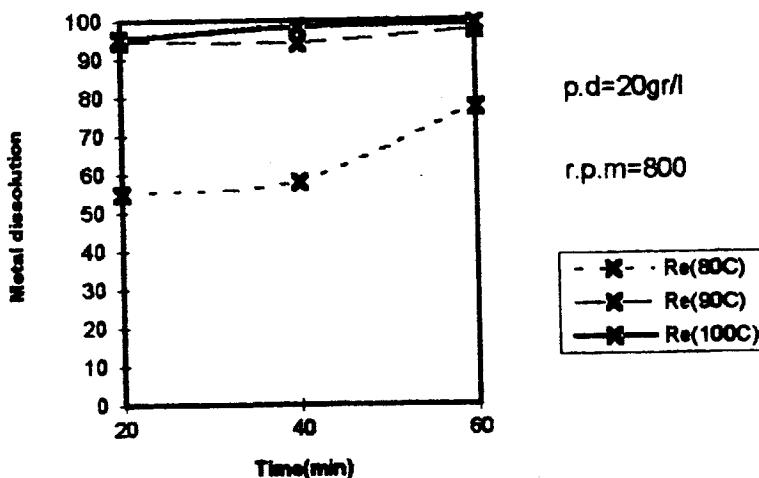
Test No.	Acidity(M)	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	3	20	45.12	79.85	83.17
2	3	40	51.21	81.32	92.13
3	3	60	57.67	88.8	94.85



Test No.	Acidity(M)	Time(min)	Re(90C)
1	3	120	94.6
2	3	180	95.46
3	3	240	95.67

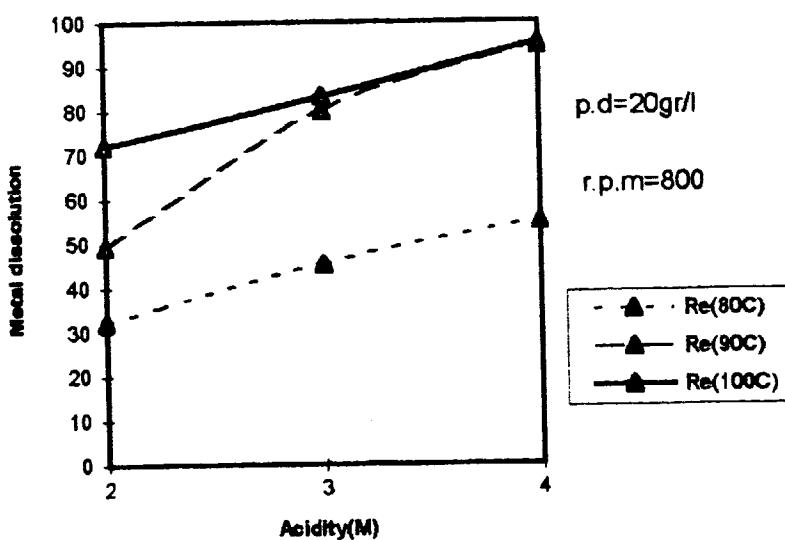


Test No.	Acidity	Time(min)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	4	20	54.8	94.57	95.23
2	4	40	57.87	93.99	98.34
3	4	60	77.17	97.4	99.11



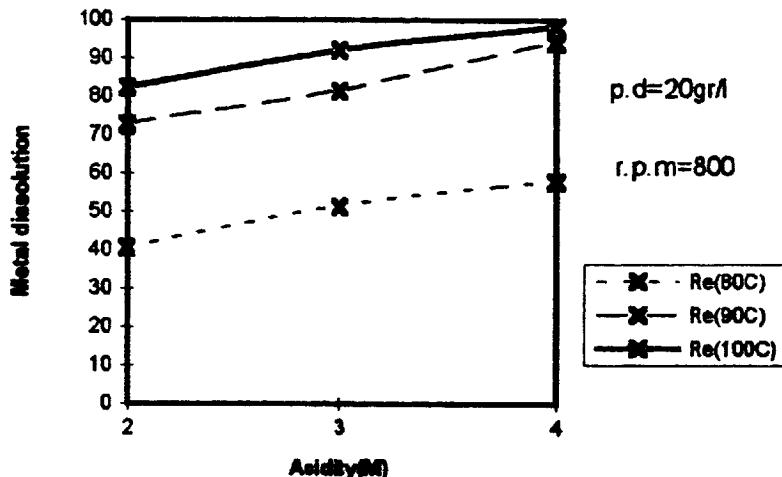
شكل(۱۶) اثر زمان بر روی حل شدن سنتیم

Test No.	Time(min)	Acidity	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	20	2	32.2	49.28	72.06
2	20	3	45.12	79.85	83.17
3	20	4	54.8	94.57	95.23



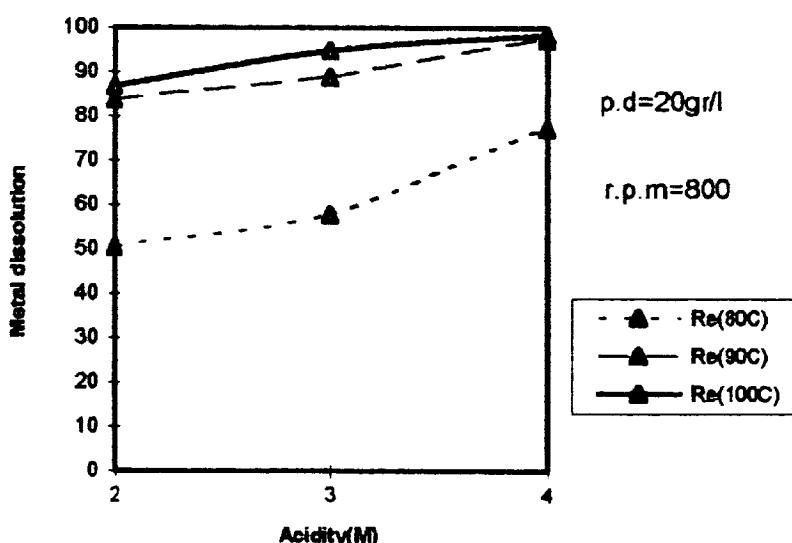
شكل(۱۷) اثر غلظت لمید بر روی حل شدن سنتیم

Test No.	Time	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	40	2	40.63	72.71	82.32
2	40	3	51.21	81.32	92.13
3	40	4	57.87	93.99	98.34



شكل(۱۸) اثر غلظت اسید بر روی حل شدن سلتیم

Test No.	Time(min)	Acidity(M)	Re(80C)	Re(90C)	Re(100C)
1	60	2	50.48	83.72	86.69
2	60	3	57.67	88.8	94.85
3	60	4	77.17	97.4	98.34



شكل(۱۹) اثر غلظت اسید بر روی حل شدن سلتیم

## **Abstract:**

The thesis was done for the recovery of gold from Sar-Cheshmeh copper anode slimes using hydrometallurgical methods.

Copper anode slimes are made up of those components of the anodes which are not soluble in the electrolyte .They contain varying quantities of precious metals like gold,silver , selenium and telurium. They are extracted as a by product of copper production process. Copper anode slimes contain 9.41% selenium,12.86% copper, 3.35% silver and 0.1%gold

Before leaching process, desliming was achieved by stubcyclone so as to remove some barite(transported to underflow) and concentrate precious metals that are generally fine-graind are concentrated in the stubcyclone overflow. Therefore in the leaching stage the overflow product was leached , and consequently the consumption of chemical materials was noticeably reduced.

In leaching process of slimes by nitric acid , all three elements: copper,silver and selenium were firstly removed and gold remained in residue.The effects of acid concentration , temprature and time on the extraction of copper,silver and selenium were investigated and finally the optimum conditions were determined ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,Acidity=3 M, Time=2 hr.) In such conditions more than 99% of copper, 98% of silver and 94% of selenium was removed.

To extract gold from slimes, the residue from previous stage was leached by equa regia (a combination of nitric acid and hydrochloric acid).The effect of acids ratio, temperature and time were investigated and similar results were obtained. Therefore the optimum conditions for leaching were obtained ( $T= 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HCl:HNO}_3 =1:1$ , Time=1 hr.).

In order to purify the leach solution containing gold, solvent extraction method using *DNOS* as an extractant was used'. The results showed that the recovery of gold in a single stage was obtained %98.43( $\text{A/O}=10:1$ ). In other words less than 2% of whole gold remained in the equeous phase. Then the loaded organic phase was stripped by  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  but the obtained results were not favourable,only 3% and 15% of gold transferred into the equeous phase, respectively.

Finally purification of leach solutoin containing silver was achieved using *DNOS* as an extractant and  $\text{NH}_4\text{OH}$  as a strip solution .

The primarily results showed good extraction of silver by *DNOS*. The extractoin and stripping of silver were obtained 99.6% and %62 respectively . To obtain complete recovery more research were required.

**keywords;** Recovery - Gold - Sar-Cheshmeh - Copper anode slimes - hydrometallurgy



**T.M.U**

A Thesis Presented for the Degree of Master of Science in  
**Mining Engineering**

School of Engineering  
Tarbiat Modarres University

**The recovery of gold from Sar-Cheshmeh copper anode  
slimes using hydrometallurgical methods**

**By:**

**Gholamreza kafiry**

**Supervisor:**

**Dr. M.Abdollahy**

**Advisor:**

**S.M.J.Koleini**

april 2001