

بازیابی نقره از سد باطله معدن آهنگران به روش فروشویی

امیر مجتهدی^۱، اصغر عزیزی^{۲*} و محمد کارآموزیان^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲- دانشیار دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۳- دانشیار دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۶، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۷، پذیرش: دی ۱۳۹۷

چکیده: امکان بازیابی نقره از سد باطله معدن آهنگران با عوامل متفاوت فروشویی شامل سولفوریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریدریک اسید و سدیم سیانید رقیق مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر غلظت اسیدهای معدنی نشان داد که بهترین بازیابی نقره با هیدروکلریدریک اسید ۶ مولار، سولفوریک اسید ۴ مولار و نیتریک اسید ۵ مولار و در زمان فروشویی ۹۰ دقیقه به دست می‌آید. افزایش بیشتر غلظت اسیدهای سولفوریک و هیدروکلریدریک تأثیر چندانی برافزایش بازیابی نقره نداشت. همچنین، نقش عامل اکسیدکننده H_2O_2 نیز بر بازیابی نقره مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش‌ترین بازیابی نقره با سولفوریک اسید در غلظت ۲ مولار هیدروژن پراکسید به دست می‌آید و پس‌از آن با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید بازیابی کاهش می‌یابد. افزون‌بر این، از روش طراحی آماری آزمایش‌ها برای بررسی عامل‌های مهم بر بازیابی نقره با استفاده از سدیم سیانید استفاده شد. نتایج نشان داد که از میان عامل‌های اصلی، درصد جامد و از بین تأثیر متقابل عامل‌ها، اثر متقابل درصد جامد و pH بیش‌ترین تأثیر را بر نرخ استخراج نقره داشته‌اند. بیش‌ترین بازیابی نقره (۵۸٫۱۶ درصد) با استفاده از سدیم سیانید تحت شرایط $pH \sim 11$ ، درصد جامد ۲۰، اندازه ذره‌های ۷۵ میکرون (۲۰۰ مش)، ۰٫۱۱۸۵ گرم بر تن سدیم سیانید و مدت زمان فروشویی ۴ ساعت به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: سد باطله، معدن آهنگران، استخراج نقره، فروشویی اسیدی، فرایند سیانیدشدن

مقدمه

الکترونیکی و فتوگرافی استفاده می‌شود [۱ و ۲]. برخلاف طلا که بیشتر به‌طور طبیعی به‌صورت فلزی است، نقره در کانی‌ها با مقدارهای متفاوت یافت می‌شود [۳]. درواقع، بیش از دوسوم منابع نقره جهان همراه با ذخایر مس، سرب و روی هستند. امروزه فلز نقره افزون‌بر ارزش اقتصادی از دیدگاه راهبردی نیز اهمیت فراوانی دارد. با توجه به کاهش منابع اولیه و کانی‌های پرعیار، بازیابی فلزهای باارزش از منابع تجدیدپذیر، کانی‌های

نقره یکی از فلزهای گران‌بهاست که ویژگی‌های کلی آن شبیه به طلا بوده و درخشان‌ترین جلا را نسبت به سایر فلزها دارد. نقره افزون‌بر کاربرد مهمی که در ساخت زیورآلات دارد، به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن از جمله سفیدی رنگ و رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا نسبت به سایر فلزها، به‌طور گسترده‌ای در کاتالیست‌ها، قطعه‌های الکتریکی، وسایل

کرد [۸]. فیسریووا^۶ و همکارانش (۲۰۰۸)، عملیات فروشویی را بر سه نمونه از باطله‌های الکترونیکی، زرگری و سرامیکی با استفاده از تیواوره انجام دادند. آن‌ها توانستند ۹۷٪ طلا و ۹۴٪ نقره را در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، ۹۸٪ طلا و ۹۶٪ نقره را در مدت ۶۰ دقیقه و ۹۸٪ طلا و ۹۷٪ نقره را در مدت ۴۵ دقیقه به ترتیب از باطله‌های الکترونیکی، زرگری و سرامیکی بازیابی کنند [۹]. بازیابی نقره از کنسانتره سرب و نقره به روش فروشویی با نیتریک اسید تحت فشار و دما بالا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تا زمان ۳۰ دقیقه با افزایش دما بازیابی افزایش پیدا می‌کند، اما پس از آن افزایش دما منجر به کاهش بازیابی نقره می‌شود، به نحوی که بازیابی نقره در دمای ۱۳۰ درجه بیشتر از ۱۷۰ درجه است. همچنین، در صورتی که غلظت اسید ۰٫۶۵ مولار باشد، ۹۹ درصد از نقره وارد محلول می‌شود [۱۰]. ناصری و راشچی (۲۰۱۲)، بازیابی نقره و مس از بردهای کامپیوتری را با استفاده از فروشویی اسیدی (نیتریک اسید) مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه (زمان ۱٫۵ ساعت، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۱۵ و غلظت اسید ۳ مولار) ۸۷٪ درصد از نقره و ۷۴٫۹۵٪ از مس بازیابی می‌شوند [۱۱]. هرناندز^۷ و همکارانش (۲۰۱۴)، تأثیر عامل‌های زمان، دما، غلظت سیانید و غلظت سود را بر سینتیک فروشویی سیانیدی نقره از یک نمونه به دست آمده از سد باطله معدنی در مکزیک مورد بررسی قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد که غلظت سیانید تأثیری بر مقدار استخراج نقره ندارد ولی افزایش دما منجر به افزایش بازیابی نقره می‌شود به نحوی که در بیش‌ترین دما (۳۳۳ کلوین)، بیش از ۹۴٪ نقره بازیابی می‌شود. با کاهش اندازه ذره‌ها به علت افزایش آزادشدگی نقره موجود در کوارتز و در نتیجه افزایش سطح، بازیابی نقره افزایش پیدا می‌کند. همچنین، با افزایش غلظت سود، بازیابی تا ۹۲٪ افزایش پیدا می‌کند اما پس از آن بازیابی روند کاهشی پیدا می‌کند [۱۲]. لی^۸ و همکارانش (۲۰۱۶)، استخراج نقره کم‌عیار را از یک کانه مقاوم طلا-نقره در فرایند فروشویی سیانیدی با به‌کارگیری پیش‌فراوری فروشویی بازی کاهشی مورد بررسی قرار

کمپلکس و به‌طور کلی منابع کم‌عیار و باطله‌های کارخانه‌های فراوری مواد معدنی مورد توجه قرار گرفته‌اند. تاکنون بررسی‌های زیادی در زمینه بازیابی کانه‌های طلا و نقره انجام شده است. نتایج حاکی از آن است که فرایند فروشویی سیانیدی، مهم‌ترین و رایج‌ترین فرایند هیدرومتالورژیکی برای استخراج طلا و نقره از کانسنگ‌های حاوی آن‌ها در طول صد سال گذشته است [۲ و ۳]. وازارلیس^۲ (۱۹۸۷)، فروشویی کنسانتره سولفیدی سرب و روی را با استفاده از هیدروکلریک اسید و هیدروژن پراکسید به‌عنوان عوامل فروشویی در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که ۹۷٪ روی، ۴۰٪ سرب، ۸۰٪ نقره و کمتر از ۱۲٪ آهن می‌تواند با استفاده از این عوامل استخراج شود [۴]. بالاز^۳ و همکارانش (۲۰۰۳)، فروشویی تیواوره‌ای نقره از کنسانتره‌های کمپلکس سولفیدی حاوی نقره را با استفاده از فروشویی بازی مکانیکی شیمیایی به‌عنوان مرحله پیش آماده‌سازی بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که با وجود پیش آماده‌سازی ۹۰ درصد از نقره در طی ۱۰ دقیقه فروشویی شد، در صورتی که بدون پیش آماده‌سازی تنها ۵ درصد از نقره فروشویی شد [۵]. هالووی^۴ و همکارانش (۲۰۰۴)، توانستند نقره سولفید ته‌نشین شده از محلول‌های عکاسی را که از ۷۷٫۵٪ نقره و ۱۴٫۷٪ گوگرد تشکیل شده است، با استفاده از نیتریک اسید فروشویی کنند و ۹۶٫۱ درصد از نقره را در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱۱۰۰ کیلو پاسکال و درصد جامد ۹٫۶ درصد استخراج کنند [۶]. آلیس و سنانایاکی^۵ (۲۰۰۴)، تأثیر مقدار غلظت اکسیژن و سیانید حل‌شده را بر استخراج طلا و نقره از کانی سرشار از پیروتیت بررسی و گزارش کردند که پیش‌اکسایش و نسبت مناسب $[CN]/[O_2]$ در حین فرایند فروشویی سیانیدی برای دستیابی به سینتیک فروشویی مناسب، مهم و ضروری است [۷]. فروشویی نقره با استفاده از آمونیم تیوسولفات انجام شد و نتایج نشان داد که اگر پیش از عملیات فروشویی، به منظور آماده‌سازی نمونه از فعال‌سازی مکانیکی و مکانیکی-شیمیایی استفاده شود، می‌توان ۹۹٪ از نقره را از یک کنسانتره سولفید کمپلکس بازیابی

1. Ore 2. Vazarlis 3. Balaz 4. Holloway 5. Elliis and Senanayake 6. Ficeriová 7. Hernandez 8. Li

زیادی که بر عملکرد فرایند فروشویی تأثیر دارند، به‌ویژه بر کانه‌های کم‌عیار و باطله‌های به‌جامانده از کارخانه‌های فرآوری کم است. از طرفی در طول سال‌های بهره‌برداری از کارخانه‌های فرآوری به‌ویژه شناورسازی، صدها هزار تن از باطله‌های به‌دست آمده در سدهای باطله انبارشده است که با توجه به ارزش اقتصادی فلزهای طلا و نقره، باطله‌های به‌جامانده می‌تواند به عنوان یک منبع آماده برای بازیابی این فلزات باشند. به همین دلیل این پژوهش بر استخراج نقره از باطله‌های معدنی متمرکز و از باطله‌های به‌جامانده از کارخانه شناورسازی معدن آهنگران (واقع در ۲۶ کیلومتری جنوب شرقی شهرستان ملایر) نیز به‌عنوان مطالعه موردی استفاده شد [۱۹]. در ذخیره معدنی آهنگران افزون بر سرب، نقره نیز وجود دارد. سرب و نقره این معدن به روش شناورسازی بازیابی می‌شود. در عملیات شناورسازی، بازیابی سرب و نقره بسته به نوع خوراک ورودی بین ۶۰ تا ۸۰٪ است و در حدود ۲۰ تا ۴۰٪ از سرب و نقره نیز به سدهای باطله راه پیدا می‌کند. در این سدها به‌طور میانگین ۳۰ گرم بر تن نقره وجود دارد. در مدت بیش از ۲۵ سال، بیش از ۲٫۵ میلیون تن باطله در این سدها انبارشده است. در نتیجه با توجه به ارزش اقتصادی فلز نقره، این پژوهش بر امکان بازیابی نقره از سد باطله معدن آهنگران به روش هیدرومتالورژی متمرکز شد. در این پژوهش، ابتدا عملکرد اسیدهای معدنی به‌عنوان عامل فروشویی بر بازیابی نقره بررسی، سپس فرایند فروشویی سیانیدی که رایج‌ترین روش برای بازیابی طلا و نقره از کانسنگ است برای بازیابی نقره به کار گرفته شد. در نهایت شرایط مطلوب عامل‌های مؤثر بر فرایند فروشویی براساس روش طراحی آماری آزمایش‌ها تعیین شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات آزمایشگاهی

مواد شیمیایی لازم شامل سولفوریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریدریک اسید، تیواوره و سیانید به‌عنوان عامل فروشویی و آهک برای تنظیم pH با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری شدند. دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده در این

دادند. آن‌ها گزارش کردند که بهترین درصد بازیابی نقره (۷۸٫۹۶٪) طی ۴ ساعت فروشویی در شرایط ۰٫۲ مول بر لیتر نیتریک اسید، یک مول بر لیتر آمونیم سولفات، ۴ گرم سیم مسی، نسبت مایع به جامد ۳ به ۱ و نرخ هم‌زنی ۳۰۰ دور بر دقیقه به‌دست می‌آید [۱۳]. سالیونس رودریگز^۱ و همکارانش (۲۰۱۶)، در بررسی فروشویی نقره از یک باطله معدنی در مکزیک توانستند با استفاده از سدیم تیوسولفات به‌عنوان عامل فروشویی به بازیابی ۹۶ درصد نقره دست یابند [۱۴]. آلوارادو ماسیاس^۲ و همکارانش (۲۰۱۶) گزارش دادند که تیوسولفات می‌تواند به‌عنوان یک عامل فروشویی مناسب برای استخراج فلزهایی مانند نقره به کار گرفته شود. همچنین، آن‌ها گزارش دادند که ۸۵ درصد نقره می‌تواند در مدت ۱۵ دقیقه و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد با ۰٫۱ مول بر لیتر تیوسولفات لیچ شود [۱۵]. فروشویی انتخابی نقره از پسماندهای الکترونیکی در سامانه آمونیاک پرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نوع نمک پرسولفات تأثیر بسزایی بر عملکرد استخراج نقره دارد. همچنین، دمای بهینه برای فرایند فروشویی در سامانه مورد بررسی دمای اتاق (۲۲±۲ درجه سانتی‌گراد) است [۱۶]. بازیابی نقره و سرب با استفاده از فروشویی کلیدی از یک پسماند به‌دست آمده از مرحله فروشویی اتمسفریک یک کنسانتره شناورسازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش‌ترین بازیابی نقره و سرب با استفاده از ۴ مول بر لیتر محلول کلرید در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۰ پس از ۱۰ ساعت فروشویی به‌دست می‌آید. همچنین، پیش‌فرآوری با استفاده از ۰٫۲۵ مول بر لیتر سدیم هیدروکسید در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد بازیابی را بهبود می‌دهد [۱۷]. همچنین، در بررسی فروشویی نقره و بازیابی فلزات با ارزش از باطله‌های مگنتیتی گزارش شد که با استفاده از تشویه^۳ در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌دنبال آن فروشویی کلیدی، می‌توان به بازیابی حدود ۸۴٫۳۹٪ نقره، ۸۰٫۷۶٪ گالیم و ۷۰٫۴۷٪ سرب دست یافت [۱۸]. با وجود اینکه بررسی‌های زیادی در زمینه عمل‌آوری کانه‌های نقره شده است، اما پژوهش‌ها همچنان به دلیل پیچیدگی‌های کانی‌شناسی، ماهیت شیمیایی واکنش‌های انجام‌شده و نیز عامل‌های

1. Salinas-Rodríguez 2. Alvarado-Macias 3. Roasting

پژوهش نیز عبارت بودند از pH متر مدل ۳۵۱۰ JENWAY، ترازوی دیجیتال مدل ES-1000H، همزن مغناطیسی، دستگاه جذب اتمی مدل GBC و کوره آتین.

تهیه، آماده‌سازی نمونه و شناسایی نمونه‌ها

به منظور انجام آزمایش‌های فروشویی و شناسایی نمونه، حدود ۱۰۰ کیلوگرم نمونه با استفاده از یک بیل مکانیکی از نقاط و اعماق متفاوت (تا ۳ متر) سد باطله معدن آهنگران برداشته شد. سپس، نمونه با ریفل^۱ به ۲۰ قسمت تقسیم شد که در مراحل بعدی این نمونه‌ها برای تجزیه سرنده، تجزیه شیمیایی و آزمایش‌های فروشویی مورداستفاده قرار گرفتند. نتایج تجزیه سرنده انجام شده روی یک نمونه از سد باطله معدن آهنگران در جدول ۱ آورده شده است. مطالعات ریز کاوالکترونی (EPMA) پیشین که بر نمونه معدن آهنگران انجام شده، نشان می‌دهد که سد باطله این معدن دارای ۳۰ تا ۴۰ گرم بر تن نقره است و فراوان‌ترین کانه سرب در آن کانه گالن و سروزیت است [۱۹]. افزون بر کانی‌های اصلی سرب، کانه‌های اکسیده و سولفیدی سرب-منگنز نیز در سد باطله آهنگران میزبان عنصر نقره هستند. کانی مهم دیگر میزبان نقره در آهنگران، لنائیت (با فرمول $AgFeS_2$) است که تنها در یک نقطه در مطالعات EPMA شناسایی شد [۱۹].

جدول ۱ تجزیه عیاری یک نمونه از سد باطله معدن آهنگران در دانه‌بندی‌های متفاوت

عیار Ag (گرم بر تن)	عیار Pb (%)	اندازه سرنده (میکرون)	شماره سرنده (مش)
۲۰	۱	۲۵۰	۶۰
۳۶	۱٫۰۱	۱۵۰	۱۰۰
۳۱	۱٫۱۷	۱۰۶	۱۴۰
۲۷	۱٫۵	۷۴	۲۰۰
۲۳	۱٫۳۵	۵۳	۲۷۰
۳۰	۱٫۲۲	۴۴	۳۲۵
۳۴	۱٫۲۲	۳۷	۴۰۰
۲۵	۱٫۱۸	۲۵	۵۰۰

روش انجام آزمایش‌های فروشویی

آزمایش‌های فروشویی بر نمونه‌های معرف در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتر که بر یک صفحه داغ مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتال کنترل شده قرار داشت، تحت شرایط متفاوت انجام شد. آزمایش کلی هر آزمون فروشویی به این ترتیب بود که ۴ گرم نمونه معرف با یک حجم موردنظر از عوامل فروشویی (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $NaCN$) براساس درصد جامد مورد دلخواه به داخل بشر منتقل شد. در دمای موردنظر، محتویات بشر با همزن مغناطیسی با سرعت هم‌زنی معین در مدت فروشویی موردنظر هم‌زده و پس از پایان زمان فروشویی، نمونه صاف شد. سپس، محلول صاف شده به آزمایشگاه جذب اتمی برای تعیین غلظت نقره ارسال شد. پس از اندازه‌گیری نقره وارد شده به فاز مایع با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی، درصد بازیابی‌های نقره با استفاده از معادله ۱ محاسبه شدند.

$$R = \frac{C_1 \times V}{C_0 \times m} \times 100 \quad (1)$$

که در آن R درصد بازیابی نقره، C_1 غلظت یون فلز نقره موجود در محلول پس از فروشویی (g/l)، V حجم محلول فروشویی (l)، C_0 مقدار فلز در نمونه معرف (%) و m جرم نمونه معرف است.

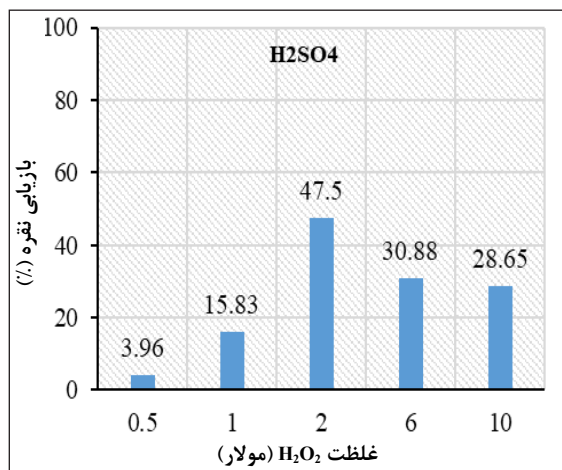
نتیجه‌ها و بحث

بازیابی نقره با استفاده از اسیدهای معدنی

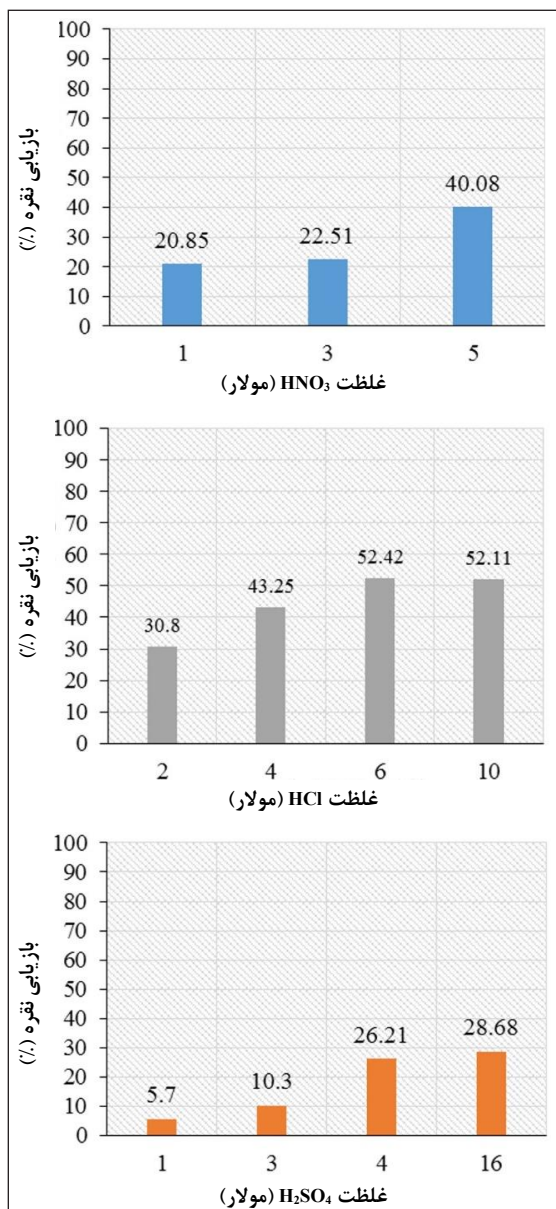
به‌منظور بررسی امکان استخراج نقره از سد باطله معدن آهنگران، آزمایش‌های فروشویی با استفاده از سه اسید H_2SO_4 ، HNO_3 و HCl در غلظت‌های متفاوت بر نمونه معرف آماده شده تحت شرایط عملیاتی ثابت (ابعاد ذره‌ها کوچک‌تر از ۱۵۰ میکرون، درصد جامد برابر با ۱۰، سرعت هم‌زنی ۸۰۰ دور بر دقیقه، دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه) انجام شد. شکل ۱ تأثیر غلظت اسیدها را بر بازیابی نقره نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که مقدار نقره در نمونه باطله بسیار پایین است. سعی شد تا از همان ابتدا برای دمای آزمایش‌ها و غلظت اسیدها، مقادیر بالاتری انتخاب شود.

1. Riffle

هیدروکلریدریک تأثیری برافزایش بازیابی نقره ندارد. این رفتار می‌تواند به دلیل تغییر در سازوکار فروشویی در اثر تغییر در غلظت اسید باشد. همچنین، تأثیر غلظت اسید و دما، نقش عامل اکسیدکننده H_2O_2 نیز بر بازیابی نقره مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۲ ارائه شده است. تأثیر غلظت H_2O_2 به صورت ۰٫۵، ۱، ۲ و ۶ مولار در شرایط عملیاتی ثابت (شامل ۱۰ درصد جامد، ابعاد ذره‌های کوچک‌تر از ۱۵۰ میکرون، سرعت هم‌زنی ۸۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۰ دقیقه و غلظت سولفوریک اسید ۴ مولار) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به بیش‌ترین بازیابی نقره با سولفوریک اسید در غلظت ۲ مولار هیدروژن پراکسید اتفاق افتاده است. همین‌طور، با افزایش بیشتر غلظت هیدروژن پراکسید بازیابی نقره کاهش پیدا کرده است. این رفتار می‌تواند به این دلیل باشد که یکی از عوامل مؤثر در افزایش سینتیک انحلال فلزها (از قبیل نقره) مقدار اکسیژن موجود در محیط پالپ است که با افزودن هیدروژن پراکسید و با افزایش غلظت آن مقدار اکسیژن موجود در پالپ و در نتیجه نرخ بازیابی نقره افزایش می‌یابد. بنابراین، با توجه نتایج شکل‌های ۱ و ۲، روشن است که برای رسیدن به بازیابی قابل قبول نقره از باطله نیاز به دما و غلظت بالای اسیدهاست که این امر سبب افزایش بیش از حد مصرف عامل فروشویی می‌شود. از این‌رو، امکان بازیابی نقره براساس فرایند فروشویی سیانیدی بررسی شد که نتایج در ادامه آورده می‌شود.



شکل ۲ تأثیر عامل اکسند H_2O_2 بر بازیابی نقره در مدت فروشویی ۹۰ دقیقه



شکل ۱ بازیابی نقره نسبت به غلظت اسیدهای HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 در مدت ۹۰ دقیقه

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است در صورتی که غلظت هیدروکلریدریک اسید ۶ مولار، سولفوریک اسید ۴ مولار و نیتریک اسید ۵ مولار باشد، بهترین بازیابی نقره به دست می‌آید. با توجه به شکل‌ها، افزایش بیشتر غلظت اسیدهای سولفوریک و

بازیابی نقره با استفاده از فروشویی سیانیدی

برای انجام آزمایش‌های فروشویی سیانیدی و بررسی اثر چهار عامل ابعاد ذره‌ها، غلظت سیانید، درصد جامد و pH بر بازیابی نقره از سد باطله معدن آهنگران از روش طراحی آماری آزمایش‌ها استفاده شد. برای هر یک از این چهار عامل دو سطح در نظر گرفته شد. بنابراین، با انتخاب چهار عامل در دو سطح، شانزده آزمایش (۲^۴) انجام گرفت. تحلیل به‌دست آمده از نتایج این آزمایش‌ها و کلیات مربوط به طراحی آزمایش‌ها در ادامه آمده است. جدول ۲، عامل‌های مؤثر و دامنه تغییر عامل‌ها را براساس مقادیر واقعی و کد نشان می‌دهد. آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح متفاوت عامل‌های موردنظر (۱۶ آزمایش) و مقادیر محاسبه شده بازیابی نقره برای هر آزمایش در جدول ۳ آورده شده است. تجزیه داده‌های آزمایشگاهی نیز با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 انجام و در سطح معناداری ۵ درصد از لحاظ آماری تجزیه، تحلیل، تأثیرهای عامل‌ها و اثر متقابل‌های آن‌ها اندازه‌گیری و تفسیر شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است. ترتیب انجام آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است و بازیابی نقره به عنوان متغیر پاسخ در نظر گرفته شده است. همچنین، در تمام آزمایش‌های فروشویی با استفاده از سیانید، زمان فروشویی ثابت و برابر با ۴ ساعت در نظر گرفته شد [۱۳]. همچنین، مقادیر کد عامل‌ها برای ساده‌سازی محاسبات و مقایسه یکسان عامل‌ها

جدول ۲ سطوح انتخاب شده برای عامل‌های موردبررسی

سطوح انتخاب شده برای عامل‌ها				عامل‌ها
مقادیر کد		مقادیر واقعی		
سطح بالا	سطح پایین	سطح بالا	سطح پایین	
+۱	-۱	۰٫۱۲	۰٫۰۶	غلظت سیانید برحسب گرم بر تن (A)
+۱	-۱	۴۰	۲۰	درصد جامد (B)
+۱	-۱	۲۰۰	۴۰	ابعاد ذره‌ها برحسب مش (C)
+۱	-۱	۱۱	۱۰	pH (D)

استفاده شد که با استفاده از معادله ۲ به‌دست آمد.

$$x_i = \left(\frac{X_i - X_z}{\Delta X_i} \right) \quad (2)$$

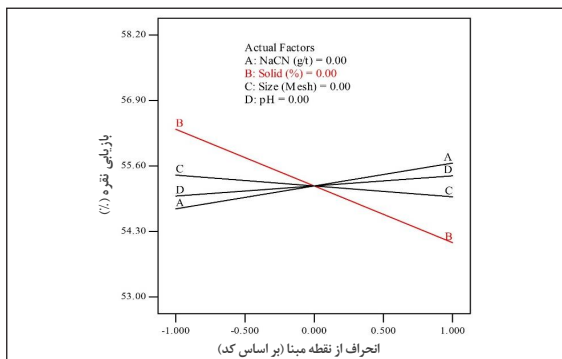
که در آن x_i مقدار کد عامل، X_i مقدار واقعی عامل، X_z مقدار واقعی عامل در نقطه مرکزی و ΔX_i تغییر گام مقدار واقعی متغیر i و $k, \dots, 3, 2, 1, i$ است [۲۰].

جدول ۳ طراحی آزمایش‌ها به همراه مقادیر پاسخ‌های اندازه‌گیری شده

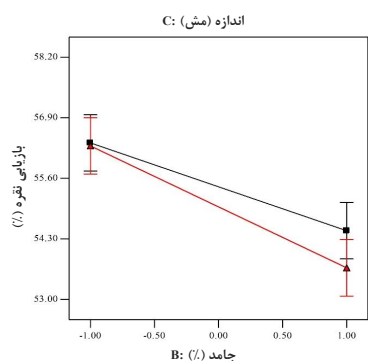
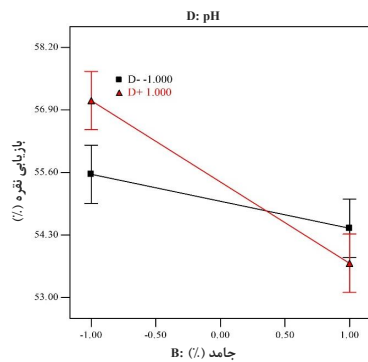
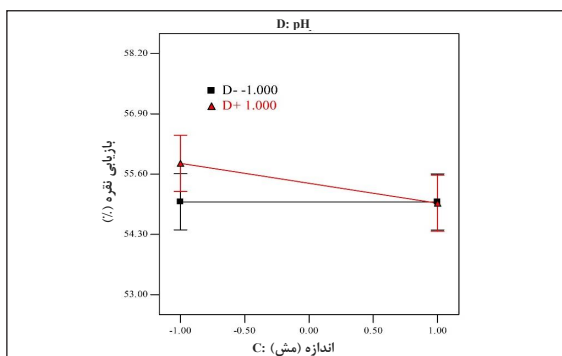
بازیابی نقره (%)	عامل‌ها				آزمایش
	pH	اندازه ذره‌ها (مش)	درصد جامد (%)	غلظت سیانید (گرم بر تن)	
۵۴٫۵۹	+	-	+	+	۱
۵۵٫۷۵	-	-	+	+	۲
۵۴٫۶۳	-	-	-	+	۳
۵۵٫۰۷	-	-	-	-	۴
۵۷٫۶۱	+	-	-	-	۵
۵۳٫۰۰	+	-	+	-	۶
۵۷٫۵۵	-	+	-	+	۷
۵۶٫۵۴	+	+	-	-	۸
۵۵٫۰۰	-	+	-	-	۹
۵۴٫۰۶	+	+	+	+	۱۰
۵۳٫۰۰	-	+	+	-	۱۱
۵۳٫۲۰	+	+	+	-	۱۲
۵۶٫۰۹	+	+	-	+	۱۳
۵۸٫۱۳	+	-	-	+	۱۴
۵۴٫۵۶	-	-	+	-	۱۵
۵۴٫۴۵	-	+	+	+	۱۶

نتایج به‌دست آمده از تجزیه واریانس برای انتخاب مدل، باید به‌گونه‌ای باشد که مدل انتخابی در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار (مقدار احتمال P کم‌تر از ۰٫۰۵) باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار احتمال P برای مدل وایزش^۱ بازیابی نقره ۰٫۰۰۵۳ است. بنابراین، مدل می‌تواند برای تغییرپذیری داده‌ها مناسب باشد. افزون

1. Regression



شکل ۳ تأثیر اصلی عامل‌ها در آزمایش‌های فروشویی سیانیدی بر بازیابی نقره



شکل ۴ تأثیر متقابل عامل‌ها در آزمایش‌های فروشویی سیانیدی بر بازیابی نقره

بر این، مقادیر R^2 برابر با ۰٫۹۰۷۰ به دست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که مدل می‌تواند ۹۰٫۷۰ درصد تغییرپذیری در پاسخ را برای نرخ فروشویی نقره بیان کند. همچنین، نتایج برگرفته از جدول ۴ نشان می‌دهد که به‌طور آماری به ترتیب اثر اصلی B (درصد جامد) و اثرات متقابل BD و CD، مهم‌ترین عامل‌ها در سطح اعتماد ۹۵٪ هستند. بنابراین، با توجه به شناسایی عامل‌های مهم و مؤثر بر نرخ فروشویی سیانیدی نقره، مدل ریاضی پیشنهادی بر اساس مقادیر کد عامل‌ها، عبارت است از:

$$R_{Ag} = 55.20 + 0.45 \times A - 1.13 \times B - 0.22 \times C + 0.20$$

$$1.13 \times B - 0.22 \times C + 0.20 \times D - 0.18 \times B \times C$$

$$- 0.56 \times B \times D - 0.21 \times C \times D + 0.53 \times B \times C \times D$$

(۳)

به‌منظور به‌دست آوردن درک بهتری از تأثیرهای عامل‌ها، تأثیر هر کدام از عامل‌ها و نیز تأثیر متقابل آن‌ها بر بازیابی نقره از سد باطله معدن آهن‌گران به‌روش فروشویی سیانیدی به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

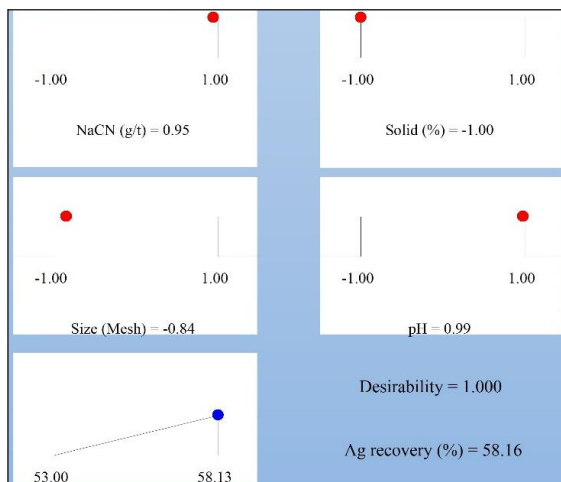
جدول ۴ تحلیل واریانس مدل درجه دوم در روش سطح-پاسخ برای کاهش گوگرد

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار توزیع فیشر F	مقدار احتمال P
مدل	۳۵٫۸۴	۸	۴٫۴۸	۸٫۵۳	۰٫۰۰۵۳
غلظت سیانید (A)	۳٫۳	۱	۳٫۳	۶٫۲۹	۰٫۰۴۰۵
درصد جامد (B)	۲۰٫۲۷	۱	۲۰٫۲۷	۳۸٫۶۲	۰٫۰۰۰۴
ابعاد ذره‌ها (C)	۰٫۷۴	۱	۰٫۷۴	۱٫۴۲	۰٫۲۷۲۷
pH (D)	۰٫۶۴	۱	۰٫۶۴	۱٫۲۳	۰٫۳۰۴۶
درصد جامد × اندازه ذره‌ها	۰٫۵۴	۱	۰٫۵۴	۱٫۰۲	۰٫۳۴۵۷
درصد جامد × pH	۵٫۱	۱	۵٫۱	۹٫۷۱	۰٫۰۱۶۹
اندازه ذره‌ها × pH	۰٫۷۴	۱	۰٫۷۴	۱٫۴	۰٫۲۷۵۲
درصد جامد × اندازه ذرات × pH	۴٫۵۱	۱	۴٫۵۱	۸٫۵۸	۰٫۰۲۲۰
باقیمانده	۳٫۶۷	۷	۰٫۵۲		
مجموع کل	۳۹٫۵۱	۱۵			
ضریب تعیین (R^2)	۰٫۹۰۷۰				

است منجر به افزایش انحلال ناخالصی‌ها شده و باعث کاهش نرخ انحلال و همچنین، مصرف زیاد سیانید را به دنبال داشته باشد [۲].

بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر فرایند فروشویی سیانیدی نقره

مهم‌ترین هدف، پس‌از انتخاب مدل مناسب و تعیین ارتباط بین عامل‌ها، بهینه‌سازی عددی شرایط عملیاتی یعنی بیشتر شدن نرخ فروشویی نقره نسبت به مقدار اولیه است. بدین معنی که بازه سطوح عامل‌های در نظر گرفته شده، در چه مقداری تنظیم شود تا پاسخ آزمایش‌ها مطلوب‌تر شود. برای رسیدن به این شرایط مطلوب و بیش‌ترین بازیابی نقره، تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 انجام شد. راه‌حل پیشنهادی با استفاده از این نرم‌افزار مطابق شکل ۵ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ۵۸٫۱۶ درصد نقره تحت شرایط ۰٫۱۱۸۵ گرم بر تن سدیم سیانید (کد ۰٫۹۵)، درصد جامد ۲۰ (کد ۱-)، اندازه سرنده تقریبی ۲۰۰ مش (۲۱۶) (کد ۰٫۸۴-) و pH تقریبی ۱۱ (۱۰٫۹۹) (کد ۰٫۹۹) به دست می‌آید.



شکل ۵ نمودار رمپ، آزمایش‌های شرایط بهینه پیشنهاد شده با نرم‌افزار Design Expert 7 بر اساس مقادیر کد

نتیجه‌گیری

سد باطله معدن آهنگران به‌طور متوسط دارای ۳۵ گرم بر تن نقره است که در حال حاضر بدون استفاده باقی‌مانده است. از این‌رو، این

همان‌طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود، در بین چهار عامل اندازه ذره‌ها، pH، مقدار سیانید و درصد جامد، درصد جامد بیش‌ترین تأثیر را در بازیابی نقره داشته است. پس‌از آن به‌ترتیب اندازه ذره‌ها، مقدار سیانید و pH بر بازیابی نقره تأثیر داشته‌اند. تأثیر متقابل عامل‌ها در آزمایش‌های فروشویی سیانیدی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اثرات متقابل درصد جامد و pH بیش‌ترین تأثیر را دارند. پس‌از آن به‌ترتیب اندازه ذره‌ها و pH، درصد جامد و اندازه ذره‌ها مقدار سیانید و اندازه ذره‌ها بیش‌ترین تأثیر متقابل را دارند. همچنین، از شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که یک ارتباط خطی بین بازیابی طلا با غلظت سیانید، درصد جامد، pH محلول و اندازه ذره در گستره‌های مورد بررسی وجود دارد. همچنین، بازیابی طلا با افزایش pH محلول در گستره pH ۱۰ تا ۱۱ افزایش می‌یابد. با توجه به این موضوع که محلول سیانیدی در pH‌های پایین، گاز سمی سیانیدریک اسید (HCN) آزاد می‌کند و هر چه این pH اسیدی‌تر باشد، آزاد شدن این گاز بیشتر و شدیدتر خواهد شد. بنابراین، در صنعت برای جلوگیری از آزاد شدن این گاز، pH را تا حدی بالا می‌برند تا آزاد شدن این گاز به حداقل برسد که این عمل با استفاده از بازی‌هایی مانند آهک و سود انجام می‌شود. بنابراین، افزایش pH در این گستره با کاهش HCN و افزایش CN⁻ همراه خواهد بود و بازیابی افزایش می‌یابد. از طرفی، اگرچه در pH‌های بالاتر مصرف سیانید کاهش می‌یابد اما سرعت انحلال طلا و نقره به دلیل تشکیل پراکسید کلسیم روی سطح فلز کاهش و مصرف آهک افزایش می‌یابد. به همین دلیل، در صنعت pH مناسب برای فرایند سیانید شدن بین ۹٫۵ تا ۱۱ کنترل می‌شود [۲].

به‌طور معمول، فرایند سیانید شدن برای اندازه ذره‌های کوچک‌تر از ۲۰۰ میکرون مناسب است [۲۱]. با کاهش اندازه ذره‌ها، مقدار انحلال افزایش می‌یابد. این امر بدان علت است که با کاهش اندازه ذره‌ها، سطح تماس ذره‌ها در میان جامد و فاز محلول افزایش خواهد یافت و در نتیجه منجر به افزایش نرخ انحلال طلا خواهد شد [۲۲]. از طرفی دیگر، کاهش زیاد اندازه ذره ممکن

عامل اصلی تأثیرگذار شامل اندازه ذره‌ها، غلظت سیانید، درصد جامد و pH استفاده شد. نتایج نشان داد که از عامل‌های اصلی، درصد جامد و اندازه ذره‌ها به ترتیب بیش‌ترین تأثیر را در بازیابی نقره داشته‌اند. تأثیر متقابل بین عامل‌ها نشان داد که اثر متقابل دوگانه درصد جامد-pH بیش‌ترین تأثیر را بر بازیابی نقره دارد. افزون بر این، برای ارتباط ریاضی میان عامل‌های مؤثر بر بازیابی نقره و همچنین، برای بیشتر شدن مقدار فروشویی نقره، یک مدل ریاضی با ضریب وایزشی ۹۰/۷۰ درصد بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شد. همچنین، نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی نشان داد که بیش‌ترین درصد فروشویی نقره (۵۸/۱۶ درصد) تحت شرایط ۰/۱۱۸۵ گرم بر تن سدیم سیانید، درصد جامد ۲۰، اندازه سردند تقریبی ۲۰۰ مش (۲۱۶)، pH تقریبی ۱۱ (۱۰/۹۹) و در مدت فروشویی ۴ ساعت به‌دست می‌آید.

پژوهش بر امکان بازیابی نقره از سد باطله معدن آهنگران متمرکز شد. به منظور بررسی امکان استخراج نقره، آزمایش‌های فروشویی با استفاده از سولفوریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید با تأکید بر غلظت اسید انجام شد. نتایج نشان داد که بیش‌ترین بازیابی نقره در غلظت هیدروکلریک اسید ۶ مولار و سولفوریک اسید ۴ مولار به‌دست می‌آید. در حالی که برای نیتریک اسید بیش‌ترین بازیابی نقره در غلظت ۵ مولار مشاهده می‌شود. همچنین، تأثیر عامل اکسنده H_2O_2 به همراه H_2SO_4 در بازیابی نقره بررسی شد که نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا ۲ مول بر لیتر برای سولفوریک اسید مقدار بازیابی نقره افزایش و به ۴۷/۵ درصد پس از ۹۰ دقیقه فروشویی می‌رسد. طراحی آزمایش‌ها برای بررسی بازیابی نقره با استفاده از سدیم سیانید به‌عنوان عامل فروشویی برای بهینه‌سازی چهار

مراجع

- [1] Greenwood, N.; Earnshaw, A.; "Chemistry of the elements", Pergamon Press, Oxford, 1997.
- [2] Marsden, J.; House, I.; "The Chemistry of gold Extraction (2nd edition)", Chichester, UK: Ellis Horwood, 2006.
- [3] Bayat, O.; Vapur, H.; Akyol, F.; Poole, C.; Minerals Engineering 16, 395–398, 2003.
- [4] Vazarlis, H.G.; Hydrometallurgy 19, 243-251, 1987.
- [5] Balaz, P.; Alacova, A.; Achimovicova, M.; Ficeriova, J.; Godockova, E.; Hydrometallurgy 70, 113-119, 2003.
- [6] Holloway, P.C.; Merriam, K.P.; Etsell, T.H.; Hydrometallurgy 74, 213-220, 2004.
- [7] Elliis, S.; Senanayake, G.; Hydrometallurgy 71, 39-50, 2004.
- [8] Ficeriová, J.; Baláz, P.; Villachica, C.L.; Hydrometallurgy 77, 35-39, 2005.
- [9] Ficeriová, J.; Baláz, P.; Dutková, E.; Gock, E.; The Open Chemical Engineering Journal 2, 6-9, 2008.
- [10] Zárate-Gutiérrez, R.; Lapidus, G.T.; Morales, R.D.; Hydrometallurgy 104, 8-13, 2010.
- [11] Naseri Joda, N.; Rashchi, F.; Separation and Purification Technology 92, 36–42, 2012.
- [12] Hernandez, J.; Patino, F.; Rivera, I.; Reyes, A.I.; Flores, U.M.; Juarez, J.C.; Reyes, M.; International Journal of Mining Science and Technology 24, 689-694, 2014.
- [13] Li, W.; Liu, Z.; Huang, Q.; Tang, Y.; Qiu, X.; Hydrometallurgy 164, 257-264, 2016.
- [14] Salinas-Rodríguez, E.; Hernández-Ávila, J.; Rivera-Landero, I.; Cerecedo-Sáenz, E.; Reyes-Valderrama, M.I.; Correa-Cruz, M.;

- Rubio-Mihi, D.; Hydrometallurgy 160, 6-11, 2016.
- [15] Alvarado-Macías, G.; Fuentes-Aceituno, J.C.; Nava-Alonso, F.; Minerals Engineering 86, 140-148, 2016.
- [16] Hyk, W.; Kitka, K.; Waste Management 60, 601-608, 2017.
- [17] Chmielewski, T.; Gibas, K.; Borowski, K.; Adamski, Z.; Wozniak, B.; Muszer, A.; Physicochemical Problems of Mineral Processing 53, 893-907, 2017.
- [18] Lei, C.; Yan, B.; Chen, T.; Wang, X-L.; Xiao, X-M.; Journal of Cleaner Production 181, 408-415, 2018.
- [19]*
*حسین خانی، احمد؛ ملاصالحی، فاطمه؛ فصلنامه علوم و زمین (۹۴)۲۴، ۳۵۹-۳۶۸، ۱۳۹۴.
- [20] Prakash Maran, J.; Vigna Nivetha, C.; Priya, C.; Al-Dhabi, N.A.; Ponmurugan, K.; Manoj, J.; International Journal of Biological Macromolecules 86, 857-864, 2016.
- [21] Mitchell, C.J.; Evans, E.J.; Styles, M.T.; "A review of gold particle size and recovery methods", British Geological Survey, Technical Report, 1997.
- [22] Ling, P.; Papangelakis, V.G.; Argyropoulos, S.A.; Kondos, P.D.; Canadian Metallurgy Quarterly 35, 225-234, 1996.

Silver recovery from tailing dam of Ahangaran mine using leaching method

Amir Mojtahedi¹, Asghar Azizi^{2,*} and Mohammad Karamoozian³

1. M.Sc. Student, Department of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2. Associate prof. at Department of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
3. Associate prof. at Department of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Received: December 2017, Revised: April 2018, Accepted: December 2018

Abstract: Feasibility of extraction of silver from tailing dam of Ahangaran mine was investigated by various leaching reagents including sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid and sodium cyanide. The influence of mineral acids concentration indicates that the maximum silver recovery is obtained with 6 M hydrochloric acid, 4 M sulphuric acid and 5 M nitric acid and at leaching time of 80 min. The further increase in sulfuric and hydrochloric acid concentrations had no considerable effect on the increment of silver recovery. The role of H₂O₂ as oxidant agent was also evaluated on silver recovery. The results demonstrated that the most silver recoveries by sulphuric acid obtained at 2 M H₂O₂, and thereafter recovery reduced with increasing the H₂O₂ concentration. In addition, statistical design of experiments was used to evaluate the influential factors in the silver recovery using sodium cyanide. The findings indicated that among main factors, solid percentage and among interactions, interactive effect of solid percentage and pH had the most influence on silver extraction rate. The maximum silver recovery (58.16 %) using sodium cyanide was achieved under following conditions: the pH ~11, solid percentage of 20, particles size of 75 μm (200 mesh), 0.1185 g/t NaCN, and leaching time of 4 h.

Keywords: Tailing dams; Ahangaran mine; Silver extraction; Acid leaching; Cyanidation process