



## ۱-۱- آشنایی با هیدرو متالورژی

هیدرومتالورژی به عنوان یک روش برای استخراج فلزات به کار می‌رود. روش متداول در استخراج فلزات، متالورژی حرارتی است ولی این روش به علل مختلف از جمله مصرف انرژی زیاد و ایجاد آلودگی محیط زیست و غیره، امروزه در تنگنا قرار گرفته و قوانین زیست محیطی کاربرد آن را محدودتر و مشکل‌تر کرده است. بدین ترتیب هیدرومتالورژی که کم و بیش سازگاری بیشتری با مشکلات جوامع بشری دارد، مورد توجه قرار گرفته و از رونق بیشتری برخوردار شده است. به نظر می‌رسد که در قرن آینده لاقلاً در مورد استخراج بسیاری از فلزات غیرآهنی، جانشین روش حرارتی گردد. امروزه در مورد بسیاری از فلزات غیرآهنی این روش اقتصادی بوده و به کار برده می‌شود.

کاربرد روش و تکنولوژی‌های جدید مانند حلال‌های انتخابی، تعویض یونی، حل کردن بیولوژیکی، رسوب‌دادن و بازیابی فلز از محلول توسط گازها به خصوص هیدروژن تحت فشار و بالاخره الکترولیز باعث رونق بیشتر این روش گردیده است [۱]. امروزه از این روش می‌توان برای تولید کلیه فلزات غیرآهنی استفاده کرد ولی به علل مختلف کاربرد این روش منحصر به چند فلز می‌باشد [۲]. فلزاتی نظیر طلا، نقره، آلومینیوم و اورانیوم فقط از این طریق قابل استحصال می‌باشند. در مورد فلزات مس و روی سهم هیدرومتالورژی در تولید به ترتیب ۲۵ و ۸۰ درصد کل تولید این دو فلز است. بالاخره فلزاتی مانند تیتانیوم، سرب، سلنیم، نیکل و غیره، قابل استخراج توسط این روش هستند و در صنعت مورد استفاده‌اند. فقط در مورد فلز آهن روش حرارتی بی‌رقیب بوده و استخراج این فلز از طریق هیدرومتالورژی توصیه نشده است [۳].

با توجه به اینکه تولید آهن و فولاد به تنهایی بیش از ده برابر تولید مجموع فلزات غیرآهنی است ملاحظه می‌شود که هیدرومتالورژی برای داشتن سهم قابل ملاحظه‌ای در تولید فلزات راه دراز و طولانی در پیش دارد. در حال حاضر سهم این روش در تولید فلزات مورد نیاز جامعه بشری در حدود ۳/۵ درصد وزنی است [۴].

از نظر ارزش، فلزات تولید شده توسط این روش قابل ملاحظه بوده و ارزش فلزات تولیدی از طریق هیدرومتالورژی معادل ۳۰-۳۵ درصد ارزش کل فلزات می باشد. هیدرومتالورژی در دو دهه ی اخیر رشد و توسعه ی قابل ملاحظه ای داشته است و دلایل آنرا می توان بشرح زیر دسته بندی کرد:

#### ۱-۱-۱- امکان دستیابی به فلزات بصورت درجا و بدون استخراج معدنی

برای این منظور به چاه های حفر شده، حلال مناسب اضافه شده و سپس بازیابی می شود و بدین ترتیب نیازی به استخراج معدنی سنگ و استحصال فلز در خارج از معدن نیست. بدیهی است این روش فقط در شرایط کاملاً خاص کاربرد دارد و معایبی از نظر محیط زیست و غیره در بر دارد که بعداً مورد بررسی قرار خواهد گرفت ولی در نقاطی که امکان کاربرد آن وجود داشته باشد، برای استخراج معادن کم عیار بسیار جالب توجه است [۵].

#### ۱-۱-۲- کاربرد انواع باکتری ها برای حل کردن

کاربرد باکتری در حل کردن گاهی اوقات سرعت حل شدن را تا چند صد برابر افزایش می دهد و اثر آن در اقتصادی شدن روش و کاهش هزینه های مربوط بسیار مهم است، ضمن آنکه کاربرد باکتری، بازیابی بهتر از سنگ معدن و احیای حلال را برای استفاده ی مجدد به همراه دارد [۶].

#### ۱-۱-۳- توسعه دانش و تولید حلال های انتخابی و رزین های جامد جذب کننده ی یونی

تولید رزین های مصنوعی و کاربرد آن ها در سیستم حل کردن باعث بی نیازی از فیلتر کردن و صرفه جویی هزینه ی بالای آن شد و کشف حلال های انتخابی هزینه ی مربوط به پالایش و خالص کردن فلزات تولیدی از طریق هیدرومتالورژی را به حداقل رسانده و توسعه ی آن را موجب شده است [۷].

ساخت جداره‌های نیمه تراوا برای یون‌های مختلف که جداسازی عناصر را از سایر ناخالصی‌های همراه فراهم می‌کند، با جلوگیری از واکنش‌های جانبی مصرف‌کننده انرژی الکتریکی در سلول‌های الکترولیز باعث توسعه و کاربرد روش الکترولیز و به تبع آن هیدرومتالورژی شده است [۸].

۵-۱-۱- بازیابی عناصر تشکیل دهنده‌ی آلیاژهای پیچیده

توسط هیدرومتالورژی می‌توان عناصر تشکیل دهنده‌ی بعضی از آلیاژها و ترکیبات پیچیده را (سوپر آلیاژهای پایه‌ی نیکل و کبالت و غیره) بازیابی کرد، در حالی‌که این امر از طریق متالورژی حرارتی امکان‌پذیر نیست [۹].

۶-۱-۱- عدم نیاز به پرعیار کردن قبلی سنگ‌های معدنی

بطور کلی هیدرومتالورژی می‌تواند به صورت اقتصادی در مورد سنگ‌های معدنی کم عیار به کار برده شود و نیازی به پرعیار کردن قبلی سنگ‌های معدنی (که لازمه‌ی متالورژی حرارتی است) ندارد و بدین ترتیب می‌تواند هزینه‌ی بالای عملیات خردایش و فرآوری را صرفه‌جویی کند و این امر در مورد سنگ‌های کم عیار و یا سنگ‌هایی که پرعیار کردن آن‌ها مستلزم هزینه‌ی زیاد می‌باشد صنعت را ناگزیر از کاربرد روش هیدرومتالورژی کرده است [۱۰].

در هر حال هیدرومتالورژی شامل مراحل حل کردن ترکیب یا عنصر موردنظر در یک حلال مناسب، تصفیه و غنی کردن محلول حاصل از حل کردن و سرانجام بازیابی عنصر از محلول تصفیه‌شده می‌باشد و عملاً می‌توان کلیه‌ی فلزات غیرآهنی را با این روش به دست آورد. امروزه از این روش در مورد تعداد محدودی از فلزات استفاده می‌شود ولی با توجه به گران شدن بهای انرژی و لزوم صرفه‌جویی در مصرف آن و همچنین مسایل زیست‌محیطی می‌توان انتظار داشت که در آینده‌ی نزدیک این روش جانشین بسیاری از روش‌های متالورژی حرارتی به خصوص در مورد فلزات غیرآهنی گردد [۱۱].

## ۲-۱- مزایا و کمبودها در هیدرومتالورژی

مانند هر روش صنعتی، هیدرومتالورژی دارای مراحل مختلف و مزایا و معایبی است که در کاربرد آن باید در نظر گرفته شود. این مراحل و مزایا و معایب به شرح زیر مورد بررسی قرار داده می‌شود:

### ۱-۲-۱- مزایای روش هیدرومتالورژی

امتیازهای این روش را نسبت به متالورژی حرارتی می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

#### ۱-۱-۲-۱- خلوص فلز

عملاً فلز بدست آمده در هیدرومتالورژی توسط الکترولیز یا سایر روش‌ها بصورت کم و بیش خالص بوده و در بسیاری از حالات نیاز به تصفیه بعدی ندارد. عمل تصفیه در این روش بر روی محلول‌های حاصل از حل کردن انجام می‌گیرد که هزینه‌ی بسیار کمتری را دارد در حالی که در متالورژی حرارتی فلز بدست آمده همراه با ناخالصی‌های بسیار بوده و تصفیه بعدی آن نیاز به مصرف انرژی و هزینه‌ی زیاد دارد [۱۲].

#### ۱-۲-۱-۲-۱- گانگ سنگ معدن

در جریان هیدرومتالورژی، به‌طور کلی حلال به‌کار برده شده، روی مواد سنگی و بدون ارزش سنگ معدن بی‌اثر بوده و این قسمت از سنگ معدن بدون تغییر در شکل شیمیایی و فیزیکی آن جدا می‌شود در حالی که در متالورژی حرارتی با اضافه کردن مواد کمک ذوب، ناگزیر از ذوب مواد سنگی و تشکیل سرباره می‌باشیم که همراه با مصرف انرژی زیاد می‌باشد [۱۳].

#### ۱-۲-۱-۳-۱- خوردگی

بطور کلی عامل خوردگی در هیدرومتالورژی کمتر از متالورژی حرارتی است. باید توجه داشت که در این روش از حلال‌های اسیدی یا بازی برای حل کردن استفاده می‌شود و این امر مستلزم کاربرد تجهیزات مقاوم به خوردگی اسیدها و بازها (فولاد مخصوص - پلاستیک‌ها و غیره) می‌باشد.

با این وجود مشکل خوردگی و مشکلات و زیان‌های ناشی از آن در این روش کمتر از متالورژی حرارتی است. یکی از علل اصلی کاهش مقدار خوردگی در هیدرومتالورژی، ناشی از کار در درجه حرارت پایین است و در نتیجه سرعت واکنش‌های خوردگی بسیار کمتر از سرعت همین واکنش‌ها در متالورژی حرارتی است که عملیات آن در درجه‌ی حرارت بالا انجام می‌گیرد [۱۴].

#### ۴-۱-۲-۱- نسوز

در اکثر موارد، در هیدرومتالورژی چون آجر و مواد نسوز کاربرد ندارد، لذا مشکلات مربوط به این مواد و تعمیر و تعویض آن‌ها نیز وجود ندارد، در حالی که در متالورژی حرارتی، تعمیر و تعویض نسوز یکی از عوامل اصلی توقف کار می‌باشد [۱۵].

#### ۵-۱-۲-۱- درجه حرارت

به‌طور کلی عملیات هیدرومتالورژی در درجه‌ی حرارت‌های پایین انجام می‌گیرد و بدین ترتیب صرفه‌جویی بسیاری را در مصرف انرژی ایجاد می‌کند با توجه به کاهش منابع انرژی در جهان و افزایش قیمت آن، اهمیت این امر معلوم می‌گردد [۱۶].

#### ۶-۱-۲-۱- حمل و نقل مواد

جابجایی مواد در هیدرومتالورژی، آسان‌تر و کم هزینه‌تر و ایمن‌تر است. تمامی محلول‌ها به آسانی توسط پمپ، به مراتب ارزان‌تر از حمل و نقل مواد به‌خصوص بصورت مذاب در متالورژی حرارتی است. البته باید توجه داشت که کار با محلول‌های اسیدی و یا سمی مستلزم رعایت نکات ایمنی بیشتری نیز می‌باشد [۱۷].

#### ۷-۱-۲-۱- عیار ماده‌ی معدنی در سنگ معدن

مزیت روش هیدرومتالورژی، به‌خصوص در مورد سنگ‌های معدنی فقیر که دارای عیار کم هستند آشکار می‌گردد. در این روش فقط قسمت جزئی از سنگ که حاوی ماده‌ی معدنی با ارزش است مورد

عمل حل کردن قرار می‌گیرد و بقیه‌ی سنگ بدون تغییر باقی مانده و از چرخه‌ی استخراج خارج می‌شود.

در متالورژی حرارتی برای جدایش ماده‌ی معدنی از باطله، باید تمامی سنگ معدن، همراه با مواد گدازآور مورد عمل ذوب قرار گیرد تا بتوان ماده‌ی معدنی با ارزش را جدا کرد. لذا این روش نیاز به عملیات گران و پرهزینه‌ی فرآوری سنگ معدن دارد تا مقدار باطله را به حداقل برساند [۱۸].

#### ۸-۱-۲-۱ - ناخالصی‌ها

در هیدرومتالورژی، ناخالصی‌های نامطلوب در سنگ معدن در مقایسه با متالورژی حرارتی از اهمیت کمتری برخوردار است. زیرا حذف ناخالصی‌ها از محلول آسان‌تر و ارزان‌تر از جدایش این مواد از طریق ذوب و پالایش است. از طرف دیگر وجود بعضی از مواد نامطلوب در سنگ معدن (مانند وجود بیسموت زیاد در سنگ معدنی سرب) می‌تواند عملاً استخراج حرارتی را از نظر اقتصادی غیرممکن سازد. در حالی که این مسئله در روش هیدرومتالورژی قابل حل بوده و این قبیل مواد معدنی در این روش بصورت اقتصادی قابل کاربرد می‌باشند. به‌علاوه در مورد بعضی از فلزات (مانند روی) که تولید آن از طریق متالورژی حرارتی مقرون به صرفه نیست، روش هیدرومتالورژی به‌صورت اقتصادی کاربرد دارد [۱۹].

#### ۹-۱-۲-۱ - ظرفیت

کارخانه‌های هیدرومتالورژی تا حدودی مستقل از ظرفیت بوده و می‌توان واحدهای بسیار کوچک و با ظرفیت کم را که توجیه اقتصادی دارند با استفاده از این روش ساخت، در حالی که در متالورژی حرارتی ظرفیت کارخانه عامل اصلی در انتخاب و ساخت اقتصادی کارخانه است [۲۰].

#### ۱-۲-۱-۱۰- سرمایه‌گذاری

سرمایه‌ی لازم برای هیدرومتالورژی نسبت به روش حرارتی کمتر است. با توجه به مشکل سرمایه‌گذاری در متالورژی که امروزه این صنعت با آن روبرو است اهمیت امر معلوم می‌گردد. از طرف دیگر به‌طور کلی می‌توان گفت که هزینه‌های جاری این روش نیز کمتر از متالورژی حرارتی است [۲۱].

#### ۱-۲-۱-۱۱- ایمنی کار

ایمنی کار در هیدرومتالورژی به‌طور کلی بیشتر از روش حرارتی است و علت اصلی آن ناشی از کار در درجه‌ی حرارت‌های پایین می‌باشد. باید توجه داشت که کار با اسیدها و مواد سمی، رعایت بیشتر نکات ایمنی را ایجاب می‌کند [۲۲].

#### ۱-۲-۱-۱۲- نیروی کار

در هیدرومتالورژی کار کارکنان در شرایط بهتر و سبک‌تر انجام می‌شود و به‌علاوه این روش نیاز کمتری به نیروی کار در مقایسه با روش حرارتی دارد [۲۳].

#### ۱-۲-۱-۱۳- مصرف انرژی

کاهش منابع انرژی و افزایش قیمت آن لزوم صرفه‌جویی در مصرف انرژی را برای کلیه‌ی صنایع و به‌خصوص متالورژی اجتناب‌ناپذیر کرده است. هیدرومتالورژی پاسخ‌گو و یکی از راه‌حل‌های مناسب برای این منظور می‌باشد. مصرف انرژی در این روش به‌علت کار در محیط‌های آبی و درجه‌ی حرارت پایین به‌مراتب کمتر از متالورژی حرارتی است [۲۴].

#### ۱-۲-۱-۱۴- آلودگی محیط زیست

جلوگیری از آلودگی محیط زیست و یا کمتر آلوده کردن محیط زیست، مسئله‌ی اصلی جوامع بشری می‌باشد. از آنجا که متالورژی سهم قابل ملاحظه‌ای در ایجاد این آلودگی‌ها دارد، لذا کاربرد روش‌هایی که بتواند آلودگی کمتری ایجاد کند برای این رشته از صنعت لازم بوده و نقش اساسی در تداوم کاربرد آن دارد.



به‌طور کلی آلودگی در هیدرومتالورژی کمتر از متالورژی حرارتی بوده و کاربرد بیشتر این روش را در آینده ضروری کرده است. در هر حال کمتر آلوده‌کردن محیط زیست یکی از مزایای اصلی هیدرومتالورژی می‌باشد که از جنبه‌های مختلف مورد بررسی قرار داده می‌شود [۲۵].

#### ۱-۲-۱-۱۵- آلودگی از نظر تولید غبار

به‌طور کلی عوامل اصلی تولید غبار در صنعت متالورژی ناشی از شکستن و خرد کردن سنگ معدن، حمل و نقل مواد دانه ریز، غبار حاصل از خشک‌کن‌ها و بعضی تجهیزات صنعتی که به‌طور خشک کار می‌کنند (مانند سرندها) و بالاخره غبار همراه با دود و گازهای خارج شده از دودکش‌ها و غیره می‌باشد. از آنجایی که عملیات هیدرومتالورژی در محیط آبی انجام می‌گیرد لذا کلیه عملیات خردایش و تجهیزات مورد نیاز این روش بصورت تر کار می‌کنند و از طرف دیگر در این روش نیاز به خشک کردن مواد و کاربرد کوره‌های صنعتی وجود ندارد، لذا تولید غبار بسیار محدود بوده و عملاً این نوع آلودگی در هیدرومتالورژی ایجاد نمی‌شود [۲۶].

#### ۱-۲-۱-۱۶- آلودگی گازی

هیدرومتالورژی از نظر آلودگی محیط زیست توسط گازها، در مکان بسیار مناسب‌تری نسبت به هیدرومتالورژی حرارتی قرار دارد. یکی از مهم‌ترین گازهای آلاینده محیط زیست، گاز انیدرید سولفور ( $SO_2$ ) می‌باشد.

در روش هیدرومتالورژی هنگام حل کردن سولفورهای معدنی، عملاً گوگرد به‌صورت عنصری بدست می‌آید و بدین ترتیب از تولید گاز انیدریدسولفور جلوگیری می‌شود. به‌عنوان مثال در متالورژی حرارتی، قسمتی از گاز انیدریدسولفور تولید شده، بازیابی و به مصرف تولید اسید سولفوریک می‌رسد و قسمت دیگر که بازیابی آن به‌علت کم عیار بودن، مقرون به صرفه نیست مستقیماً در فضا رها می‌شود. مقدار گاز انیدریدسولفور رها شده در فضا به ۱۳۰-۲۰۰ میلیون تن در سال برآورده شده است [۲۷].

یکی دیگر از آلوده‌کنندگان محیط زیست، محصولات احتراق سوخت‌ها بخصوص ذغال سنگ است که در این مورد هم چون عملیات هیدرومتالورژی در درجه‌ی حرارت پایین انجام می‌گیرد، لذا این روش نیاز چندانی به سوخت و احتراق ندارد.

از طرف دیگر، کک و کوره‌های کک‌سازی، خود در آلودگی محیط زیست نقش اساسی دارند که این محصول نیز در روش متالورژی تر مصرفی ندارد. بالاخره روش کلوخه سازی (سینترینگ) و تشویه یکی دیگر از عوامل مهم در آلوده کردن محیط زیست از نظر تولید غبار و گازهای آلوده‌کننده است که هیدرومتالورژی بی‌نیاز از کاربرد این روش‌ها می‌باشد [۲۸].

#### ۱-۲-۱-۱۷- آلودگی صدا

منابع اصلی آلودگی صدا در متالورژی حرارتی ناشی از کاربرد کوره‌ها (بخصوص کوره‌ی قوس الکتریکی)، کمپرسورها، مشعل‌ها و غیره می‌باشد که هیچ‌یک از این تجهیزات در هیدرومتالورژی کاربرد ندارند. به‌طور کلی تجهیزات مورد مصرف در هیدرومتالورژی پر سر و صدا نبوده و تولید صدا با شدت بالا نمی‌کنند [۲۹].

#### ۱-۲-۱-۱۸- آلودگی حرارتی

انرژی حرارتی منتشر شده توسط کارخانه‌های متالورژی حرارتی، یک آلوده‌کننده‌ی مهم در طبیعت است. بعنوان مثال، حرارت منتشر شده به‌وسیله‌ی یک واحد بزرگ فولاد سازی، معادل حرارت منتشر شده به‌وسیله‌ی یک شهر با چند میلیون جمعیت می‌باشد. حرارت بازتاب شده توسط زمین در گرم‌ترین فصل سال (تابستان) حدود ۹۵ وات به ازای هر متر مربع سطح زمین است، درحالی‌که واحدهای فولادسازی در فضای اطراف خود، حرارتی معادل ۵۰۰-۶۰۰ وات منتشر می‌کنند.

همچنین بخار آب منتشر شده در صنعت متالورژی ناشی از نیروگاه‌های آن، تبخیر آب‌های سرد کننده، آب‌های سردکننده کک گداخته و غیره، در تغییر شرایط جوی موثر می‌باشد. بالاخره انتشار گاز CO<sub>2</sub> توسط این صنعت در فضا مانع از تبادل حرارتی طبیعی شده و باعث افزایش درجه حرارت در سطح زمین می‌شود. عامل اصلی تشکیل پدیده‌ی عکس (Inversion) ناشی از وجود و

پراکندگی این گاز در محیط است، در حالی که هیدرومتالورژی به علت کار در درجه‌ی حرارت‌های پایین فاقد این نوع آلودگی نیز می‌باشد [۳۰].

#### ۱-۲-۲- معایب هیدرومتالورژی

با وجود مزایای بسیاری که برای هیدرومتالورژی ذکر شد، این رشته از متالورژی، معایب و نواقصی نیز دارد که به طور خلاصه به آن اشاره می‌شود.

#### ۱-۲-۲-۱- عدم قابلیت کاربرد روش بر روی همه‌ی عناصر

روش هیدرومتالورژی در حال حاضر، قابل کاربرد، بصورت اقتصادی بر روی همه‌ی عناصر (مانند آهن) و همه‌ی انواع سنگ‌های معدنی (مانند سیلیکات‌ها و غیره) نیست، لذا برای تولید فلزات ناگزیر از کاربرد روش متالورژی حرارتی نیز می‌باشیم. به علاوه در برخی از موارد کاربرد بعضی از روش‌های متالورژی حرارتی مانند تشویه و غیره در هیدرومتالورژی وجود دارد. این عملیات معمولاً پرهزینه است و در آلودگی محیط زیست نقش دارند [۳۱].

#### ۱-۲-۲-۱- نوع حلال

بسیاری از حلال‌های مورد نیاز در هیدرومتالورژی (مانند آمین‌ها) حلال‌های گران‌قیمت می‌باشند که کاربرد آنها باعث بالا رفتن هزینه در این روش بوده و عملاً غیر اقتصادی است. استخراج سرب توسط آمین‌ها مثال خوبی در این مورد می‌باشد [۳۲].

#### ۱-۲-۲-۱- جدایش فاز مایع از جامد

جدایش فاز مایع از جامد در بسیاری از موارد آسان نیست. مثلاً چنانچه سنگ معدنی حاوی ترکیبات رسی باشد در اثر حل کردن و در مجاورت اسیدها، این مواد بصورت معلق و کلوییدی در می‌آیند که جدایش آنها مستلزم هزینه و صرف انرژی زیاد است [۳۳].

#### ۱-۲-۲-۴ - بازیابی فلزات و نوع انرژی مصرفی

در هیدروم탈ورژی بیشتر برای بازیابی فلزات از محلول، از روش الکترولیز استفاده می‌شود که انرژی گران‌قیمت الکتریکی مصرف می‌کند. همچنین پمپ‌ها و موتورهای الکتریکی که برای جابجایی محلول‌ها در لوله به کار می‌روند، خود مصرف‌کننده‌ی انرژی الکتریکی است، لذا با وجود آن‌که هیدروم탈ورژی انرژی کمتری بطور معمول نسبت به متالورژی حرارتی مصرف می‌کند ولی در عوض قسمت عمده‌ی انرژی مصرفی در این روش انرژی گران‌قیمت الکتریکی می‌باشد [۳۴].

#### ۱-۲-۲-۵ - آلودگی آب

در هیدروم탈ورژی بیشتر با آلودگی آب روبرو می‌باشیم و این روش نقش بزرگتری نسبت به متالورژی حرارتی در آلودگی آب دارد. پساب‌های این کارخانه‌ها حاوی اسید، باز، محلول‌های آلی، مواد شیمیایی، مواد سمی و غیره است و بطور معمول مقدار کمی از عناصر فلزی را بصورت محلول همراه دارند که بعضی از آنها مانند جیوه آلوده‌کننده‌ی شدید محیط زیست هستند.

این پساب‌ها با نفوذ به اعماق زمین باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌شود و همچنین در آب‌های سطحی باعث آلودگی آن‌ها و به مخاطره افتادن حیات آبریان می‌گردد و بالاخره پخش آن‌ها (اسیدها) در زمین باعث خشک شدن گیاهان می‌شود. در هر حال تصفیه‌ی پساب‌های هیدروم탈ورژی مسئله‌ساز است و هزینه‌ی بالایی را لازم دارد. باید توجه داشت در بعضی از سنگ‌های معدن حاوی ترکیبات هالوژن دار، کاربرد اسید به‌عنوان حلال باعث آزاد شدن این ترکیبات شده و ایجاد آلودگی می‌کند [۳۵].

#### ۱-۲-۲-۶ - سرعت واکنش‌ها

واکنش‌های هیدروم탈ورژی به‌علت انجام در درجه‌ی حرارت پایین دارای سرعت کم بوده و نیاز به زمان‌های نسبتاً طولانی و تجهیزات با حجم زیاد دارد [۳۶].

#### ۱-۲-۲-۷- کاربرد باکتری

در هیدرومتالورژی، کاربرد باکتری برای حل کردن روز به روز توسعه‌ی بیشتری می‌یابد. بکارگیری باکتری‌ها و موجودات زنده که نقش آن‌ها در سلامتی و آلودگی محیط زیست به‌درستی روشن نیست می‌تواند مسئله ساز باشد [۳۷].

#### ۱-۲-۲-۸- بازیابی فلزات گران‌بها

حلال‌های بکار برده شده در هیدرومتالورژی بیشتر فقط فلزات موردنظر را در خود حل می‌کند و چنان‌چه همراه با این فلزات، عناصر گران‌بهای دیگر مانند طلا و نقره به مقدار کم وجود داشته باشد قادر به حل آن‌ها نیست، لذا بازیابی این فلزات مقدور نخواهد بود [۳۸].

#### ۱-۳-۱- مراحل هیدرومتالورژی

عملیات هیدرومتالورژی را می‌توان به سه دسته اصلی تقسیم کرد [۳۹] که عبارتند از :

##### ۱. حل کردن

✓ تهیه‌ی بار

✓ خردایش و دانه‌بندی

✓ عملیات متالورژیکی : تشویه، تغییر فرمول شیمیایی، شکستن بندهای سیلیکاتی، تشویه

سولفات‌کننده، حذف ناخالصی‌ها از طریق واکنش‌های احیا و اکسایش، تصعید کردن و

تبخیر، تغییر خواص فیزیکی به‌منظور آسان حل شدن، نامحلول کردن ناخالصی‌ها

✓ عوامل موثر در حل کردن

##### ❖ مشخصات بلوری

❖ مشخصات سنگ : ترکیب شیمیایی کانی، ترکیب شیمیایی گانگ

❖ مشخصات حلال : غلظت حلال، نوع حلال و سایر

❖ سایر عوامل : زمان، درجه حرارت، بهم زدن

❖ انواع حلال‌ها : آب، اسیدها، بازها، املاح، گازها، سایر حلال‌ها

❖ روش حل کردن : درجا، توده‌ای، حوضچه‌ای، مکانیکی، اتوکلاو

❖ جدایش فاز مایع از جامد : فیلترها، تیکنرها

۲. تصفیه و پرعیار کردن : تصفیه، تعویض یونی، حلال انتخابی و غیره.

۳. بازیابی : رسوب توسط گاز، رسوب تحت فشار، رسوب تحت فلز دیگر، الکترولیز، تبلور

#### ۴-۱- کالکوپریت و لیچینگ آن

کالکوپریت با فرمول شیمیایی  $\text{CuFeS}_2$  فراوان‌ترین کانی مس در طبیعت بوده و این کانی حدود ۷۰ درصد ذخایر مس کره زمین را تشکیل می‌دهد [۴۰-۴۲].

در سال ۲۰۰۶ حدود ۱۸ درصد مس تولیدی بروش هیدرومتالورژی بوده است [۴۳]. کالکوپریت مقاوم‌ترین کانی در برابر لیچینگ بوده لذا به همین دلیل مس اکثراً به روش پیرومتالورژی از این کانی استخراج می‌شود. با وجود این به علت کاهش ذخایر پرعیار و یا به عبارتی کم عیار شدن ذخایر مس، استفاده از روش‌های هیدرومتالورژی جهت تولید مس از کالکوپریت جذاب‌تر شده است [۴۴].

از دیگر دلایل جذاب بودن روش‌های هیدرومتالورژی می‌توان به تولید گوگرد عنصری به جای گاز آلاینده دی اکسید گوگرد، هزینه‌های سرمایه‌ای و جاری کم و آسان بودن کنترل فرآیند و همچنین قابلیت کاربرد در مقیاس کوچک و بزرگ اشاره کرد. لیچینگ کالکوپریت در محیط سولفات با یون فریک (سولفات فریک) از جذابیت بیشتری برخوردار است.

از دلایلی که می‌توان برای مناسب بودن محیط فوق برای لیچینگ کالکوپریت برشمرد می‌توان به ساده بودن شیمی فرآیند، کم هزینه بودن، خورنده نبودن محیط، ساده بودن ادامه فرآیند برای استحصال مس که استخراج با حلال و الکترووینینگ می‌باشد، اشاره کرد [۴۵-۴۶].

تنها عیب در این محیط پایین بودن سرعت لیچینگ بویژه در فشار اتمسفری و دمای پایین می‌باشد. لیچینگ کالکوپریت توسط محیط سولفات را می‌توان به سه دسته لیچینگ تحت فشار، لیچینگ میکروبی و لیچینگ در شرایط فشار اتمسفری و دمای پایین (کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) با یون

فریک رده‌بندی کرد. هدف از این تحقیق استفاده از روش سوم در شرایط اتمسفری می‌باشد. علل اساسی استفاده از این روش بیشتر به‌خاطر کم‌هزینه‌بودن و استفاده‌نکردن از دما و فشار بالا و میکروارگانیزم می‌باشد.

لیچینگ میکروبی کالکوپیریت از نظر شیمی واکنش مشابه لیچینگ شیمیایی کالکوپیریت در محیط سولفات با یون فریک می‌باشد. فقط با این تفاوت که در لیچینگ میکروبی، میکروارگانیزم به عنوان کاتالیزور عمل می‌نماید و موجب اکسید شدن یون فرو به فریک در حضور اکسیژن می‌شود و در نهایت لیچینگ کالکوپیریت انجام می‌شود. همچنین گوگرد عنصری را در حضور اکسیژن به سولفات اکسید می‌کند [۴۷-۴۸].

تحقیقاتی درباره خواص لیچینگ کالکوپیریت از معادن مختلف صورت گرفته ولی همه‌ی محققین به نتیجه واحدی نرسیده‌اند. عده‌ای معتقدند که رفتار لیچینگ کالکوپیریت تابع محل آن نمی‌باشد [۴۹] ولی عده‌ای دیگر معتقدند که کالکوپیریت از معادن مختلف خواص متفاوتی در محلول اسیدی دارند که علت آن را به جهت‌گیری در کریستال‌های کالکوپیریت، وجود ناخالصی‌های مختلف و یا انحرافات موجود در ساختار استوکیومتری ربط می‌دهند [۵۰].

با توجه به اینکه میزان لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات با یون فریک در فشار اتمسفری و دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کم می‌باشد، لذا روش‌های متعددی برای افزایش لیچینگ کالکوپیریت در این محیط ارائه شده است و روش‌های ارائه شده برای این منظور هر کدام مزایا و معایب مربوط به خود را دارند. در این پروژه برای افزایش لیچینگ کالکوپیریت از پیریت به عنوان کاتالیزور استفاده شد. در معادن مس عمدتاً پیریت به عنوان کانی باطله همراه کالکوپیریت یافت می‌شود. همچنین گفته شد که خواص لیچینگ کانی کالکوپیریت وابسته به محل تهیه آن می‌باشد.

مس اولین فلز مورد استفاده توسط بشر بوده و کاربرد آن به ۶ هزار سال قبل از میلاد برمی‌گردد. مس با فراوانی کمتر از ۰/۰۱ در صد در پوسته زمین بعنوان سومین عنصر بعد از آلومینیوم و آهن می‌باشد [۵۱]. حدود ۲۰ درصد ذخایر مس دنیا بصورت کانی‌های اکسیدی (کربنات‌ها، سیلیکات‌ها،

هیدروکسیدها، اکسیدها و غیره) یا به صورت سولفیدهای سوپرژن غنی شده (کالکوسیت، کوولیت و غیره) و ۸۰ درصد بقیه بصورت سولفیدهای اولیه (کالکوپیریت، بورنیت، کوبانتیت، انارژیت و غیره) می باشد [۵۲].

استخراج مس بروش هیدرومتالورژی برخلاف پیرومتالورژی یک روش جدید می باشد. به خاطر کاهش ذخایر پرعیار مس و همچنین آلودگی محیط زیست در اثر انتشار گاز دی اکسید گوگرد ( $SO_2$ ) و در نهایت افزایش انرژی مصرفی در استخراج مس به روش پیرومتالورژی، تولید مس به روش هیدرومتالورژی در سال های اخیر افزایش چشم گیری داشته است. استحصال مس از محلول های طبیعی حاوی مس به ۱۵۰ سال قبل از میلاد به چین بر می گردد. نخستین عملیات سمانتاسیون در اروپا مربوط به قرن ۱۵ در مجارستان از آب های طبیعی معادن می باشد. اولین کاربرد شناخته شده از هیدرومتالورژی مس، عملیاتی بود که بر روی آب معدن ریوتینیو در ابتدای سال ۱۶۷۰ انجام گرفت. از سال ۱۸۶۷ معدن ریوتینتو کلسیناسیون در محیط باز کلوخه های معدن را تجربه کرده، گرچه آهن هنوز اصلی ترین رسوب دهنده مس بود، با این وجود استفاده از سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) برای رسوب سولفید در سال ۱۸۸۲ آزمایش شد. برای اولین بار الکتروسیته در متالورژی در یک پالایشگاه مس در نزدیکی سوان سی ولز در سال ۱۹۶۷ بکار گرفته شد. عملیات لیچینگ روی خاک های اکسیدی از دهه آخر قرن ۱۹ آغاز شده است. از فعالیت های هیدرومتالورژی در اواخر قرن ۱۹ می توان به لیچینگ درجا در معدن Eureka در Ducktown و Abandoned در Mt.Parys اشاره کرد [۵۳].

الکترووینینگ برای اولین بار در سال ۱۹۱۵ بر روی محلول حاصل از لیچینگ حوضچه های خاک های اکسیدی مس در آریزونا ای آمریکا و چوکی کاتامای شیلی انجام شد. اولین کاربرد سولفات فریک در هیدرومتالورژی مس در سال ۱۹۲۶ در کارخانه آریزونا مربوط به لیچینگ مخلوطی از خاک های اکسیدی و سولفیدی در حوضچه به همراه الکترووینینگ می باشد [۵۳].

در سال ۱۹۳۰ عملیات لیچینگ همزنی بر روی خاک های اکسیدی به همراه الکترووینینگ بصورت صنعتی آغاز شد. بزرگترین پیشرفت در تولید مس به روش هیدرومتالورژی طی سال های اخیر مربوط

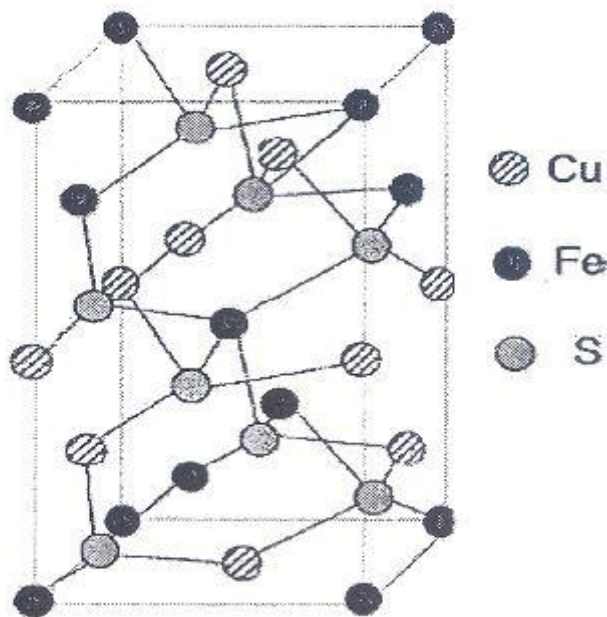


به هیپ لیچینگ ، استخراج با حلال و الکترووینینگ می‌باشد. استفاده از حلال‌های آلی در تخلیص و تغلیظ محلول‌های مس دار نقطه عطفی در استحصال مس به روش هیدرومتالورژی می‌باشد [۵۴].

به طور کلی پیشرفت‌هایی که باعث شده تولید مس به روش هیدرومتالورژی گسترش یابد عبارتند از :  
 اکسیداسیون میکروبی کانسنگ‌های کم‌عیار سولفیدی، اکسیداسیون تحت فشار کنسانتره‌های سولفیدی مس، معرفی حلال‌های آلی در تغلیظ و تخلیص محلول‌های حاوی مس، کاهش قیمت اسید سولفوریک و روش الکترووینینگ برای استحصال مس از محلول‌های مس دار [۵۵].

#### ۱-۴-۱- ساختار کالکوپیریت

ظرفیت عناصر در فرمول شیمیایی کالکوپیریت را به صورت  $Cu^+Fe^{3+}S_2^{2-}$  در نظر می‌گیرند [۵۶-۵۷]. کالکوپیریت به خاطر آرایش ساختمانی خود که شبکه تتراگونال با سطوح مرکز پر می‌باشد کانی پایدار می‌باشد و برای شکستن آن نیاز به اکسیدکننده قوی می‌باشد [۵۸]. ساختار کالکوپیریت در واقع از کنار هم قرار گرفتن دو تا ساختار اسفالریت (ZnS) ایجاد می‌شود که در آن به جای اتم روی، اتم‌های مس و آهن قرار می‌گیرند [۵۹].



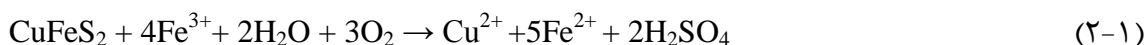
شکل ۱-۴-۱: ساختار کالکوپیریت

ساختار اولیه خود اسفالریت مکعبی بوده و در اصل شبکه مکعبی با سطوح مرکز پر می‌باشد. در نتیجه کالکوپیریت مطابق شکل ۱-۴-۱ ساختمان تتراگونال دارد که در آن هر اتم گوگرد توسط چهار اتم فلزی (مس و آهن) احاطه شده است [۶۰]. جانشینی مس و آهن توسط سایر اتم‌های فلزی در ساختمان طبیعی کالکوپیریت باعث تشکیل نیمه هادی نوع n و یا p می‌شود.

#### ۱-۴-۲- شیمی لیچینگ

از اولین تحقیقات صورت گرفته برای لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات می‌توان به مطالعات صورت گرفته توسط محققین در سال ۱۹۳۴ اشاره کرد که از سولفات فریک با غلظت یک درصد در محیط اسید سولفوریک، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد برای لیچینگ کالکوپیریت خرد شده (۴۰- میکرون) استفاده شده است. تحت این شرایط در مدت ۵۷ روز میزان لیچینگ کالکوپیریت ۳۸ درصد گزارش شده است. آن‌ها مشاهده کردند که ابتدا سرعت لیچینگ کالکوپیریت بالا بوده ولی در ادامه به شدت کاهش می‌یابد [۴۵ و ۶۳].

لیچینگ کالکوپیریت در این محیط مطابق واکنش‌های (۱-۱)، (۲-۱) و (۳-۱) بیان می‌شود که اکثراً کالکوپیریت به صورت واکنش (۱-۱) حل می‌شود و باقی مانده آن از طریق واکنش (۲-۱) حل می‌شود [۴۵].



وفتی کالکوپیریت مطابق واکنش (۱-۱) اکسید شده و حل می‌شود سرعت لیچینگ ابتدا بالا می‌باشد ولی سریعاً کاهش می‌یابد. لیچینگ کالکوپیریت از طریق این واکنش وابسته به دما و ابعاد ذرات می‌باشد. تحت این شرایط پالپ باید تا اندازه‌ای بهم زده شود که مخلوط به صورت سوسپانسیون باقی بماند و ته‌نشینی ذرات صورت نگیرد.

در سال ۱۹۶۹ Dutrizac و همکاران لیچینگ کالکوپیریت با سولفات فریک را بررسی کردند و واکنش (۱-۱) را مورد تأیید قرار دادند و مرحله کنترل واکنش را نفوذ سولفات فریک از لایه سولفوری تشکیل شده دور ذرات کالکوپیریت دانسته‌اند [۶۴].

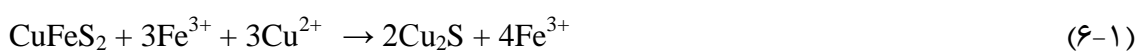
در سال ۱۹۸۹ Dutrizac با لیچینگ کالکوپیریت توسط سولفات فریک مشاهده کرد که حدود ۹۴ درصد گوگرد سولفیدی به گوگرد عنصری تبدیل یا اکسید می‌شود و همچنین در سال ۱۹۹۵ Hackl و همکاران در حین لیچینگ کالکوپیریت با سولفات فریک در دمای بالا و فشار اکسیژن ۰/۶۹ مگاپاسکال مشاهده کردند با افزایش دما از ۱۱۰ به ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد اکسیداسیون گوگرد سولفیدی به سولفات از ۲۸ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد که این عمل با افزایش مصرف اکسیژن همراه می‌باشد [۴۷ و ۷۸].

در تحقیقی دیگر ادعا شده است که لیچینگ کالکوپیریت توسط یون فریک از طریق تشکیل محصول واسطه کوولیت (CuS) (واکنش ۴-۱) که آن‌هم بعداً توسط یون فریک اکسید شده (واکنش ۵-۱) و یون کوپریک آزاد می‌شود، صورت می‌گیرد [۴۴].



مجموع دو واکنش فوق واکنش معروف لیچینگ کالکوپیریت با یون فریک یعنی واکنش (۱-۱) می‌باشد.

برای لیچینگ کالکوپیریت در پتانسیل‌های پایین مدلی ارائه شده که در این مدل ابتدا کالکوپیریت توسط یون فرو و کوپریک مطابق واکنش (۶-۱) به کالکوسیت احیا شده و در ادامه کالکوسیت توسط یون فریک مطابق واکنش (۷-۱) اکسید می‌شود. در واقع مجموع این واکنش‌ها، واکنش (۱-۱) می‌باشد [۶۹].



مدل دیگری از لیچینگ کالکوپیریت در محیط اسیدی به صورت واکنش (۸-۱) می‌باشد [۷۰]. سولفید هیدروژن تولید شده با یون فریک واکنش (۹-۱) را می‌دهد و گوگرد عنصری تولید می‌شود [۷۱]. در اینجا هم مجموع این واکنش‌ها نیز همان واکنش معروف لیچینگ کالکوپیریت با یون فریک یعنی (۱-۱) می‌باشد.



#### ۳-۴-۱- بررسی عوامل افزایش لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات

قبلاً اشاره شد که سرعت لیچینگ کالکوپیریت در محیط سولفات با یون فریک پایین می‌باشد و دلایل آن نیز بحث شد. برای افزایش لیچینگ کالکوپیریت در این محیط از روش‌های مختلف استفاده می‌شود که در اینجا به طور مختصر به آن‌ها اشاره می‌شود.

#### ۱-۳-۴-۱- حضور میکروب

لیچینگ میکروبی به خاطر کاهش هزینه‌های سرمایه‌ای در مقایسه با سایر روش‌های متداول لیچینگ به‌صرفه‌تر می‌باشد ولی سینتیک آن نسبت به آن‌ها کندتر است. مهم‌ترین میکروارگانیسم به کار گرفته شده در لیچینگ میکروبی برای کانی‌های سولفیدی مس تیوباسیلوس فرواکسیدانس می‌باشد. این میکروارگانیسم به شکل میله و به طول یک میکرومتر می‌باشد. از CO<sub>2</sub> هوا به عنوان منبع کربن برای رشد سلول خود استفاده می‌کند. انرژی مورد نیاز برای رشد را از اکسیداسیون Fe<sup>2+</sup> به Fe<sup>3+</sup> تامین می‌کند. اسید سولفوریک محصول متابولیسم این باکتری می‌باشد. اکسیژن محلول به اندازه کافی در حین عمل اکسیداسیون توسط باکتری باید در دسترس باشد.

در درجه حرارت ۳۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۲، مواد برای رشد این باکتری آمونیوم، نیتروژن و فسفات می‌باشند. فعالیت این باکتری در درجه حرارت‌های ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH حدود ۰/۵ تا ۴/۵ متوقف نشده ولی کاهش می‌یابد. حضور بعضی فلزات مانند نقره، جیوه، مولیبدن به اندازه