

اللهم اغفر لي



دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی معدن- فرآوری مواد معدنی

بازیابی طلا از محلول های تیوسولفاتی با استفاده از روش های جذب

سعید علیشاهی

استاد راهنما:

دکتر احمد خدادادی دربان

استاد مشاور:

دکتر محمود عبداللهی

اسفند ۱۳۸۹

## تأییدیه هیات داوران

(برای پایان نامه)

اعضای هیئت داوران، نسخه نهائی پایان نامه آقای: سعید علیشاهی

را با عنوان: بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفاتی با استفاده از روشهای جذب

از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی تأیید می‌کند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیئت داوران
	دانشیار	دکتر احمد خدادادی دربان	۱- استاد راهنما
	استاد	دکتر محمود عبداللهی	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر محمدرضا خالصی	۳- استاد ممتحن
	دانشیار	دکتر فرشته رشچی	۴- استاد ممتحن

تقدیم

به خانواده عزیزم

## تشکر و قدردانی

حال که دوره کارشناسی ارشد خود را به پایان می‌رسانم از خداوند متعال که همواره در تمامی دوران تحصیل و زندگی مرا یاری بخشید بسیار شاکر و سپاسگزارم. همچنین دستان پدر و مادر عزیزم را که یار و پشتیبان من در تمام دوران زندگی بوده‌اند بوسیده و طول عمر برای تمام عزیزانم را از خداوند خواستارم.

از اساتید گرانقدر خود جناب دکتر احمد خدادادی، دکتر محمود عبداللهی و دکتر سید جواد کلینی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین لازم است از زحمات و همکاری جناب آقای مهندس روزبهانی، مدیر عامل شرکت پیشتازان فناوری طلا، سپاسگزاری نمایم و برای ایشان آرزوی موفقیت می‌کنم.

در پایان امید است قادر باشم زحمات تمام دوستانی که در این دوره به بنده کمک نموده‌اند را قدر و جبران نمایم.

سعید علیشاهی

## چکیده

امروزه یکی از مهمترین آسیب‌های وارد شده به محیط زیست از طریق کارخانه های فرآوری مواد معدنی، ورود مواد سمی به محیط زیست و آبهای زیرزمینی می‌باشد. یکی از مهمترین مواد آلوده کننده محیط زیست، سیانید محلول در پساب کارخانه های استحصال طلا می‌باشد که برای لیچینگ کانسنگ‌های طلا دار مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از راه کارهای ارائه شده برای مبارزه با این مشکل، جایگزینی سیانید با موادی غیر سمی از قبیل تیوسولفات آمونیوم می‌باشد. تاکنون روشهای مختلفی به منظور بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفاتی سنتز شده مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان روشهای کربن فعال، رزین‌های تبادل یونی، استخراج حلالی و سمنتاسیون را نام برد. در این پژوهش دو روش اول به منظور بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات آمونیومی صنعتی، که شرایط متفاوتی با محلول‌های سنتز شده دارند، مورد آزمایش و بحث و بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایش‌ها نشان داده است که رزین‌های تبادل کننده آنیونی قابلیت بسیار بالایی برای جذب طلا نسبت به کربن‌های فعال دارند به طوری که می‌توانند از محلول ۱۴/۷ ppm طلا، در زمان ماند ۵ دقیقه و در ۱۰۰ BV اولیه، طلا را تا ۹۹/۹٪ بازیابی نمایند، در حالی که با استفاده از کربن فعال به منظور جذب طلا از محلول ۲ ppm طلا، در زمان ۴ و ۸ ساعت به ترتیب بازیابی ۵۷٪ و ۹۷٪ حاصل می‌شود. همچنین نتایج شستشو برای دو روش نشان می‌دهد که واکنش جدایش یون‌های جذب شده روی سطح رزین سریع می‌باشد، به طوری که بعد از پاشش ۱۶۰ BV از محلول شستشو روی ستون، بازیابی شستشو برابر ۹۵٪ بدست می‌آید. در حالیکه عکس این حالت برای روش کربن فعال مشاهده شده است، به طوری که با استفاده از محلول های آبی-آلی مختلف بازیابی فرآیند شستشو بسختی از ۲۰٪ تجاوز می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در غلظت های پایین طلا در محلول، کربن فعال قابلیت رقابت با رزین را دارا می‌باشد. همچنین فرآیند جذب کمپلکس تیوسولفات طلا روی سطح کربن توسط روشهای تجربی، آماری و هوش مصنوعی مدلسازی شده است. نتایج مقایسه بین این روش‌ها نشان از کارایی بالای روشهای تجربی و قابلیت انطباق خوب روشهای نوین هوش مصنوعی دارد.

**کلید واژه:** تیوسولفات آمونیوم، سیانید، کربن فعال، رزین تبادل یونی، روش هوش مصنوعی.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جدول‌ها.....	د
فهرست شکل‌ها.....	ه
<b>فصل ۱- کلیات.....</b>	<b>۲</b>
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۱-۱- تاریخچه استفاده از تیوسولفات.....	۳
۲-۱-۱- شیمی محلولهای تیوسولفات.....	۳
۳-۱-۱- لیچینگ طلا با تیوسولفات.....	۴
۲-۱- ضرورت انجام تحقیق.....	۸
۳-۱- جنبه های نوآوری تحقیق.....	۹
۴-۱- اهداف و سوالات اصلی تحقیق.....	۹
۵-۱- طلا در منطقه تکاب.....	۱۰
۱-۵-۱- کانسار طلای زرشوران.....	۱۰
۲-۵-۱- زمین شناسی.....	۱۰
۳-۵-۱- ساختار منطقه.....	۱۱
۴-۵-۱- کانی سازی طلا.....	۱۱
۵-۵-۱- فرآیند استحصال طلا در کارخانه زرشوران.....	۱۲
<b>فصل ۲- روشهای بازیابی طلا از محلول های تیوسولفاتی (مروری بر مطالعات قبلی).....</b>	<b>۱۹</b>
۱-۲- کربن فعال.....	۱۹
۱-۱-۲- ساخت و فعال سازی.....	۱۹
۲-۱-۲- ویژگی های فیزیکی کربن فعال.....	۲۱
۳-۱-۲- ویژگی های شیمیایی کربن فعال.....	۲۲
۴-۱-۲- فاکتورهای فیزیکی موثر در جذب.....	۲۳
۱-۴-۱-۲- نوع کربن.....	۲۳
۲-۴-۱-۲- ابعاد ذرات کربن.....	۲۴
۲-۲- جذب کمپلکس سیانید طلا روی کربن فعال.....	۲۴
۳-۲- رزین تبادل یونی.....	۲۶
۱-۳-۲- شستشوی کمپلکس تیوسولفات طلا از روی رزین های تبادل یونی.....	۳۴
۱-۱-۳-۲- تیوکربامید در اسید سولفوریک.....	۳۴
۲-۱-۳-۲- شستشوی طلا و مس با استفاده از محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ و $\text{NH}_3$ .....	۳۴
۳-۱-۳-۲- شستشوی مس و طلا بترتیب با تیوسولفات آمونیوم آمونیاکی و تیوسیانات یا با $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	۳۴
۴-۱-۳-۲- شستشوی طلا با پلی تیونات ها.....	۳۴

۳۵	..... شستشوی طلا با تیواوره در محلول آبی اسید سولفوریک.....	۲-۳-۵
۳۵	..... سولفیت سدیم.....	۲-۳-۶
۳۶	..... کلرید سدیم.....	۲-۳-۷
۳۶	..... استخراج حلالی.....	۲-۴
۳۸	..... سمناسیون.....	۲-۵
<b>فصل ۳- فعالیت های آزمایشگاهی.....</b>		
۴۱	..... جذب کمپلکس تیوسولفات طلا با استفاده از کربن فعال.....	۳-۱-۱
۴۱	..... مواد و روش ها.....	۳-۱-۱
۴۲	..... نوع کربن فعال.....	۳-۱-۲
۴۳	..... تاثیر درصد جامدات.....	۳-۱-۳
۴۴	..... راندمان اختلاط.....	۳-۱-۴
۴۴	..... تاثیر نسبت مایع به جامد در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول های تیوسولفاتی.....	۳-۱-۵
۴۵	..... تاثیر دما در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول های تیوسولفاتی.....	۳-۱-۶
۴۵	..... تاثیر pH در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول های تیوسولفاتی.....	۳-۱-۷
۴۷	..... تاثیر غلظت طلا در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول های تیوسولفاتی.....	۳-۱-۸
۴۹	..... تاثیر ابعاد ذرات کربن در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول های تیوسولفاتی.....	۳-۱-۹
۵۰	..... شستشو.....	۳-۱-۱۰
۵۲	..... مدلسازی.....	۳-۲
۵۲	..... مدل های تئوری برای جذب کمپلکس تیوسولفات طلا روی سطح کربن.....	۳-۲-۱
۵۲	..... مدل مرتبه اول.....	۳-۲-۱-۱
۵۴	..... Dixon مدل.....	۳-۲-۱-۲
۵۵	..... Nicol مدل.....	۳-۲-۱-۳
۵۷	..... Fleming مدل.....	۳-۲-۱-۴
۵۸	..... La Brooy مدل.....	۳-۲-۱-۵
	..... مدل سازی فرآیند جذب کمپلکس تیوسولفات طلا روی کربن فعال با استفاده از شبکه های	۳-۲-۲
۶۰	..... عصبی مصنوعی.....	
۶۰	..... مقدمه.....	۳-۲-۲-۱
۶۱	..... شبکه عصبی مصنوعی.....	۳-۲-۲-۲
۶۱	..... شبکه پرسپترون چند لایه ای.....	۳-۲-۲-۳
۶۴	..... مجموعه داده ها.....	۳-۲-۲-۴
۶۴	..... توسعه بهترین ساختار.....	۳-۲-۲-۵
۶۷	..... آنالیز حساسیت.....	۳-۲-۲-۶
۶۸	..... مدلسازی توسط نرم افزار DX7.....	۳-۲-۳
۷۵	..... بازیابی طلا از محلول های تیوسولفاتی با استفاده از رزین تبادل یونی.....	۳-۳
۷۵	..... مواد و روشها.....	۳-۳-۱
۷۷	..... بارگذاری طلا روی ستون تبادل یونی.....	۳-۳-۲
۷۸	..... محاسبه بیشترین ظرفیت بارگذاری طلا برای تبادل کننده Amberjet 4200.....	۳-۳-۳



۷۹.....	بارگذاری مس روی ستون تبادل یونی.....	۴-۳-۳
۸۰.....	بارگذاری نقره روی ستون تبادل یونی.....	۵-۳-۳
۸۲.....	مقایسه بارگذاری طلا، نقره و مس از محلول تیوسولفات آمونیوم بر روی ستون تبادل یونی ...	۶-۳-۳
۸۳.....	تاثیر دبی بر سینتیک جذب طلا روی ستون تبادل یونی.....	۷-۳-۳
۸۴.....	تاثیر غلظت طلا روی سینتیک جذب طلا از محلول‌های تیوسولفاتی روی ستون تبادل یونی	۸-۳-۳
۸۶.....	شستشوی طلا از روی ستون تبادل یونی.....	۴-۳
۸۷.....	آنالیز مقدار طلای بارگذاری شده روی رزین.....	۱-۴-۳
۹۰.....	<b>فصل ۴ - نتیجه‌گیری و پیشنهادها.....</b>	
۹۰.....	نتیجه‌گیری.....	۱-۴
۹۱.....	پیشنهادها.....	۲-۴
۹۲.....	<b>فهرست مراجع.....</b>	
۹۴.....	<b>واژه نامه فارسی به انگلیسی.....</b>	
۹۵.....	<b>ضمیمه.....</b>	

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: مشخصات رزین‌های تبادل یونی مورد استفاده در زمینه بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات	۲۷
جدول ۲-۲: تاثیر ساختار فیزیکی- شیمیایی جاذب‌ها روی بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات آمونیاکی	۲۸
جدول ۳-۲: مشخصات فیزیکی- شیمیایی رزین‌های مورد استفاده در بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات	۳۰
جدول ۴-۲: جاذب‌های پلیمری برای جذب طلا از محلول‌های تیوسولفات	۳۲
جدول ۵-۲: استخراج‌کننده‌های مورد استفاده در بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات و بازیابی آنها	۳۷
جدول ۱-۳: مشخصات کربن فعال مورد استفاده	۴۳
جدول ۲-۳: نتایج فرآیند شستشو با محلول‌های مختلف	۵۱
جدول ۱-۴: مقادیر ثابت‌ها و ضریب همبستگی مدل‌های مورد استفاده	۶۰
جدول ۲-۴: بازه پارامترهای ورودی و خروجی برای آموزش شبکه عصبی	۶۴
جدول ۳-۴: نتایج مقایسه بین مدل‌های مختلف بر اساس بیشترین میزات ضریب همبستگی ( $R^2$ )	۶۵
جدول ۴-۴: طرح کلی آزمایش	۶۸
جدول ۵-۴: طراحی آزمایش‌ها و میزان پاسخ در هر آزمایش	۶۹
جدول ۶-۴: اطلاعات ANOVA برای مدل RSQ	۷۰
جدول ۷-۴: مشخصات رزین Amberjet4200	۷۵
جدول ۸-۴: مقایسه بارگذاری محاسبه شده و اندازه‌گیری شده روی رزین تبادل یونی، $BV=440$ ، $pH=11$ ، $BV/h=10$	۸۷

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ : ساختار یون تیوسولفات ..... ۴
- شکل ۱-۲ : مدل الکتروشیمیایی- کاتالیستی مکانیزم لیچینگ طلا با استفاده از تیوسولفات آمونیوم ..... ۵
- شکل ۳-۱ : ساختار کمپلکس‌های تیوسولفات ..... ۷
- شکل ۴-۱ : ثابت‌های پایداری برای کمپلکس‌های مختلف تیوسولفات ..... ۷
- شکل ۵-۱ : ثابت‌های پایداری برای کمپلکس‌های مختلف آمینی ..... ۸
- شکل ۶-۱ : فلوشیت کارخانه فراوری طلای زرشوران ..... ۱۷
- شکل ۱-۲ : تاثیر نوع کربن فعال روی توزیع ابعادی منافذ سطحی ..... ۲۰
- شکل ۲-۲ : فلوشیت فعال سازی کربن ..... ۲۱
- شکل ۳-۲ : گروه‌های عاملی تشکیل شده روی سطح کربن ..... ۲۳
- شکل ۴-۲ : گروه‌های عاملی تشکیل شده روی سطح کربن ..... ۲۳
- شکل ۵-۲ : اکسیداسیون کرومن به کرومنول ..... ۲۵
- شکل ۶-۲ : تاثیر pH روی جذب کمپلکس تیوسولفات طلا از محلول‌های تیوسولفاتی یا استفاده از رزینهای ..... ۲۹
- شکل ۷-۲: ایزوترمهای جذب طلا روی تبادلهای (۱) AV-17-10P و (۲) AP-100 در  $pH = 6/1-6/2$  ..... ۲۹
- شکل ۸-۲: منحنی‌های سینتیکی جذب طلا روی تبادلهای (۱) AV-17-10P و (۲) AP-100 در  $pH = 10/8$  ..... ۳۰
- شکل ۱-۳: تاثیر نسبت مایع به جامد در جذب تیوسولفات طلا روی کربن فعال ..... ۴۴
- شکل ۲-۳: تاثیر دما در فرآیند جذب تیوسولفات طلا روی کربن فعال ..... ۴۵
- شکل ۳-۳: تاثیر pH در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول‌های تیوسولفاتی ..... ۴۶
- شکل ۴-۳: تاثیر pH در فرآیند جذب طلا روی کربن فعال از محلول‌های تیوسولفاتی ..... ۴۷
- شکل ۵-۳: تاثیر غلظت طلا در فرآیند جذب تیوسولفات طلا روی کربن فعال ..... ۴۸
- شکل ۶-۳: تاثیر غلظت طلا در فرآیند جذب تیوسولفات طلا روی کربن فعال از محلول سنتز شده ..... ۴۹
- شکل ۷-۳: تاثیر ابعاد ذرات در فرآیند جذب تیوسولفات طلا روی کربن فعال ..... ۵۰
- شکل ۱-۴: مدل مرتبه اول برای محلول ۲ PPM طلا ..... ۵۳
- شکل ۲-۴: مدل مرتبه اول برای محلول ۵ PPM طلا ..... ۵۳
- شکل ۳-۴: مدل Dixon برای محلول ۲ PPM طلا ..... ۵۴
- شکل ۴-۴: مدل Dixon برای محلول ۵ PPM طلا ..... ۵۵
- شکل ۵-۴: مدل Nikol برای محلول ۲ PPM طلا ..... ۵۶
- شکل ۶-۴: مدل Nikol برای محلول ۵ PPM طلا ..... ۵۶
- شکل ۷-۴: مدل Fleming برای محلول ۲ PPM طلا ..... ۵۷
- شکل ۸-۴: مدل Fleming برای محلول ۵ PPM طلا ..... ۵۸

- شکل ۴-۹: مدل La brooy برای محلول ۲ PPM طلا ..... ۵۹
- شکل ۴-۱۰: مدل La brooy برای محلول ۵ PPM طلا ..... ۵۹
- شکل ۴-۱۱: مدل ساده یک نرون با تابع انتقال و بایاس ..... ۶۱
- شکل ۴-۱۲: یک شبکه عصبی با الگوریتم پیشخور پس انتشار ..... ۶۳
- شکل ۴-۱۳: توابع انتقال غیر خطی ..... ۶۳
- شکل ۴-۱۴: توابع انتقال خطی ..... ۶۳
- شکل ۴-۱۵: ساختار بهینه ی شبکه عصبی برای پیشبینی فرآیند بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی روی کربن فعال ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۶: مقایسه بین مقادیر اندازه گیری شده و مقادیر پیشبینی شده با استفاده از شبکه عصبی ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۷: آنالیز حساسیت پارامترهای ورودی ..... ۶۷
- شکل ۴-۱۸: مقایسه بین مقادیر واقعی و پیشبینی شده توسط مدل بدست آمده توسط نرم افزار DX7 ۷۱ ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۹: تاثیر متقابل pH و l/s بر بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی روی کربن فعال ..... ۷۲
- شکل ۴-۲۰: تاثیر متقابل pH و دما بر بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی روی کربن فعال ..... ۷۲
- شکل ۴-۲۱: تاثیر متقابل pH و غلظت طلا بر بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی بر روی کربن فعال ..... ۷۳
- شکل ۴-۲۲: تاثیر متقابل دما و l/s بر بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی روی کربن فعال ..... ۷۳
- شکل ۴-۲۳: تاثیر متقابل غلظت طلا و l/s بر بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی روی کربن فعال ..... ۷۴
- شکل ۴-۲۴: تاثیر متقابل دما و غلظت طلا بر بازیابی طلا از محلول‌های تیوسولفات‌ی روی کربن فعال ..... ۷۴
- شکل ۴-۲۵: مراحل انجام آزمایش ها در کارخانه استحصال طلا زرشوران ..... ۷۶
- شکل ۴-۲۶: بارگذاری طلا روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات آمونیومی. pH= ۱۱ ،  $[Au] = 7/2$  PPM, BV/h=۱۰, T=۲۰°C ..... ۷۷
- شکل ۴-۲۷: بارگذاری طلا روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات آمونیاکی. pH= ۱۱ ،  $[Au] = 1/5$  PPM, BV/h=۱۰, T=۲۰°C ..... ۷۸
- شکل ۴-۲۸: بارگذاری طلا روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات آمونیومی. pH= ۱۱ ،  $[Au] = 14/7$  PPM, BV/h=۱۰, T=۲۰°C ..... ۷۹
- شکل ۴-۲۹: بارگذاری مس روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات آمونیومی. pH= ۱۱ ،  $[Cu] = 6/2$  PPM, BV/h=۱۰, T=۲۰°C ..... ۸۰
- شکل ۴-۳۰: بارگذاری نقره روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات آمونیومی. pH= ۱۱ ،  $[Ag] = 32/9$  PPM, BV/h=۱۰, T=۲۰°C ..... ۸۱
- شکل ۴-۳۱: بارگذاری نقره روی ستون رزین تبادل یونی از محلول سیانیدی. pH= ۱۱ ، T=۲۰°C ،  $[Ag] = 90$  PPM, BV/h=۱۰ ..... ۸۲
- شکل ۴-۳۲: مقایسه بارگذاری طلا و نقره و مس روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات آمونیومی. pH= ۱۱ ، T=۲۰°C ، BV/h=۱۰ ،  $[Au] = 7/2$  PPM ،  $[Cu] = 6/2$  PPM ،  $[Ag] = 32/9$  PPM ..... ۸۲

۳۳-۴: مقایسه میزان طلا و نقره و مس موجود در پساب خروجی از ستون رزین تبادل یونی. pH= ۱۱ ،  
 ۸۳ .....[Ag]= ۳۲/۹ PPM ،[Cu]= ۶/۲ PPM ،[Au]= ۷/۲ PPM ،BV/h=۱۰ ،T=۲۰°C  
 شکل ۳۴-۴: تاثیر دبی روی بارگذاری طلا روی ستون رزین تبادل یونی از محلول تیوسولفات  
 آمونیومی. pH= ۱۱ ، T=۲۰°C ، [Au]= ۱۴/۷ PPM ..... ۸۴  
 شکل ۳۵-۴: تاثیر غلظت طلا در سرعت بارگذاری طلا روی ستون رزین. pH= ۱۱ ، T=۲۰°C ، BV/h=۱۰  
 ۸۵ .....  
 ۳۶-۴: تاثیر غلظت طلا در میزان غلظت طلا در پساب خروجی از ستون رزین. pH= ۱۱ ، T=۲۰°C ،  
 ۸۵ ..... BV/h=۱۰  
 شکل ۳۷-۴: شستشوی طلا از روی ستون تبادل یونی (۸/۹۳ kg/t) با استفاده از محلول کلرید سدیم  
 و تیوسولفات آمونیوم ۰/۲M ، pH=۹ ، سرعت شستشو=۲BV/h ..... ۸۷

فصل اول

# کلیات

## فصل ۱ - کلیات :

### ۱-۱ - مقدمه

هر چند هم اکنون به سبب گسترش فن آوریهای نوین در بخش ارتباطات و حمل و نقل و خصوصاً گسترش تجارت جهانی با سبک الگوهای الکترونیکی، بسیاری جایگاه قوی و گسترده طلا را در اقتصاد جهان کم رنگ می‌پندارند، اما به عینه و به نظر بسیاری از کارشناسان و متخصصان اقتصادی طلا هیچگاه نقش مفید و موثر خود را در تثبیت بازار اقتصادی منطقه و جهان از دست نخواهد داد و به‌خاطر گسترش روزافزون کاربردهای این فلز ارزش اقتصادی آن همچنان رو به فزونی است.

نیاز روز افزون بشر به این فلز چنان است که همواره در پی گسترش دانش خود برای کشف ذخایر جدید و استفاده از روشهایی با سطح تکنولوژی بالا برای افزایش تولید و بهره‌وری می‌باشد. ساختار پیچیده ذخایر معدنی موجود و کاهش عیار متوسط معادن نیز خود دلیلی برای گسترش فناوریهای جدید برای استحصال طلا می‌باشد.

بدلیل سمی بودن بالای سیانید و ناتوانی محلول‌های سیانیدی برای لیچینگ موثر کانسنگ‌های کمپلکس و کربناته، اخیراً استفاده از روشهای غیر سیانیدی به منظور انحلال طلا مورد توجه محققین قرار گرفته است. علاوه بر این، اجزاء سیانید فلزی حاصل از فرآیند لیچینگ خطرناک می‌باشند (مثلاً سیانید مس) و در نهایت به سدهای باطله منتقل می‌شوند. هنگامیکه آلوده‌کننده‌های سیانیدی به آبهای زیر زمینی می‌رسند باعث به خطر افتادن زندگی جانداران می‌گردند. این مشکل هنگامیکه محیط‌های مسکونی به کارخانجات نزدیک می‌شوند حادث می‌گردد. یک راهکار متفاوت برای غلبه بر این مشکل استفاده از محلول‌های تیوسولفات<sup>۱</sup> برای لیچینگ کانسنگ‌های طلا دار می‌باشد. تیوسولفات به‌عنوان جانشین غیرسمی برای سیانید مورد توجه می‌باشد و می‌تواند سریعتر از آن طلا را لیچ نماید [۴،۱].

در فرآیند متداول سیانیداسیون، بازیابی طلا و نقره از کانسنگ‌های حاوی این عناصر مشکل می‌باشد چون ناخالصی‌های فلزی مختلفی از قبیل مس، آرسنیک، آنتیموان، روی و نیکل نیز به همراه طلا و نقره در کانسنگ موجود می‌باشند و باعث بالا رفتن مصرف سیانید و اکسیژن می‌گردند. لیچینگ تیوسولفاتی، دخالت این عناصر مزاحم خارجی را کاهش می‌دهد. در حقیقت حضور مس در کانسنگ می‌تواند اثر مثبت بر لیچینگ با تیوسولفات داشته باشد [۱].

بعضی از کانسنگ‌هایی که به‌طور کارآمد توسط فرآیند سیانیداسیون بازیابی نمی‌گردند شامل یک یا تمام کانی‌های زیر می‌باشند:

- پیریت- ذرات ریز طلا در زمینه سولفیدی قرار گرفته اند
- کانسنگ کوپروس- مس به مقدار فراوان در ماتریکس کانی وجود دارد
- کانسنگ‌های فلزات پایه-سولفیدهای سرب و روی ذرات طلا را در بر می‌گیرند
- کانسنگ‌های منگنز دار

<sup>1</sup> Thiosulfate solutions

- کانسنگ‌های تلورید دار- طلا همراه با تلوریم در کانسنگ موجود می‌باشد
- کانسنگ‌های کربناته- کربن‌های ریز آلی کانسنگ را آلوده می‌کنند

در اغلب موارد بالا، که ممکن است در نتیجه آلودگی ماده لیچینگ با فلزات ناخواسته باشد، سیانیداسیون قادر به لیچ فلزات نمی‌باشد مگر با مصرف زیاد سیانید و از این رو غیر اقتصادی می‌باشد. در رابطه با کربن آلی، کمپلکس سیانید طلا روی ذرات ریز کربن خالص جذب شده و طلا به این صورت از دست می‌رود<sup>۱</sup>. مصرف بالای مواد شیمیایی و فقدان یک فرآیند ارزان برای بازیابی طلا از محلول باعث گردیده است لیچینگ تیوسولفات‌ها در مقایسه با سیانید کمتر در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد [۱].

### ۱-۱-۱- تاریخچه استفاده از تیوسولفات

بازیابی فلزات قیمتی با استفاده از تیوسولفات اولین بار توسط وایت<sup>۲</sup> در سال ۱۹۰۰ میلادی پیشنهاد شد. در فرآیندی که به نام فرآیند Von Patera معروف است، کانسنگ‌های طلا و نقره دار ابتدا تحت تشویه<sup>۳</sup> قرار گرفته و سپس با تیوسولفات لیچ می‌گردد. کانسنگ‌های سولفیدی در آمریکای جنوبی قبل از جنگ جهانی دوم برای سال‌های زیادی با استفاده از این روش لیچ می‌شد. فرآیند مشابهی نیز در معدن LaColorado در Sonora در مکزیک مورد استفاده قرار گرفت [۲]. اما طولی نکشید که در سال ۱۹۷۰ برای بازیابی فلزات قیمتی از کنستانتره‌های فلزی حاوی مس، از تیوسولفات آمونیوم برای لیچینگ استفاده شد که این دستاورد توسط Berezowsky و Kerry ارائه شد [۳]. در طول این دوره مشخص شد که یون‌های مس می‌توانند انحلال طلا را تسریع کنند. محققین در ابتدا تمایل داشتند که بر روی لیچینگ تحت فشار و دمای بالا تمرکز کنند تا از تشکیل سولفیدهای مس و لایه‌های سولفور روی ذرات طلا جلوگیری نمایند [۳].

Berezowsky و Sefton در سال ۱۹۷۹ با توسعه لیچینگ تیوسولفات آمونیوم در فشار اتمسفر علاقه به بازیابی طلا و نقره از کنستانتره‌های سولفیدهای مس را دوباره زنده کردند [۴].

تحقیقات نشان داده است که حضور مس (II) برای دستیابی به سرعت لیچینگ بالاتر و بازیابی قابل قبول لازم می‌باشد و نشان داده شده است که غلظت مس (II) بیشترین تاثیر را روی سرعت لیچینگ دارد. چون عموماً لیچینگ تیوسولفات‌ها در شرایط قلیایی امکانپذیر است بنابراین برای جلوگیری از رسوب هیدروکسید مس و پایدار نمودن مس (II) در محلول، آمونیاک برای تشکیل کمپلکس آمین-مس (II) اضافه می‌گردد [۵].

تحقیقات اخیر اکثراً روی فهم و بهبود فرآیند لیچینگ اتمسفری با تیوسولفات آمونیوم تمرکز کرده‌اند.

### ۱-۱-۲- شیمی محلول‌های تیوسولفات

تیوسولفات‌ها ترکیباتی از گروه  $S_2O_3^{2-}$  می‌باشد که ساختاری شبیه سولفات دارد اما با این تفاوت که یک اتم اکسیژن توسط یک اتم سولفور جایگزین شده است (شکل ۱-۱). شیمی منحصر بفرد یون تیوسولفات

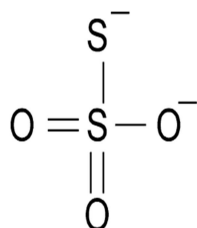
<sup>1</sup> Preg-robbing

<sup>2</sup> White, 1900

<sup>3</sup> Roasting



به اتم سولفور سولفید مانند آن مرتبط می‌گردد که مسئول ویژگیهای احیایی و قابلیت های کمپلکس سازی تیوسولفات‌ها می‌باشد.



شکل ۱-۱: ساختار یون تیوسولفات

ویژگی‌های شیمیایی تیوسولفات شامل:

- تمایل به اکسایش با  $\text{O}_2$  و  $\text{Cu}^{2+}$  و ...
- تمایل هیدرولیز به  $\text{S}^0$  در  $\text{pH} < 5/5$  و به  $\text{HSO}_3^{2-}$  در  $\text{pH}$  کمی اسیدی و به ترکیبات کمپلکس دیگر در شرایط اسیدی قوی
- پایداری نسبتاً خوب در برابر هیدرولیز در محلول‌های بازی
- توانایی به تشکیل کمپلکس‌هایی با فلزات مختلف از قبیل طلا، نقره، مس ( $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Cu}^+$ )، آهن ( $\text{Fe}^{3+}$ ) و ...
- تشکیل سولفیدهای فلزی، مثلاً با مس، نقره و جیوه
- مقاومت در برابر احیاء به سولفید آزاد؛  $E^0$  معادله (۱-۱) برابر  $V_{\text{SHE}} = -0.643$  می‌باشد [۶]:

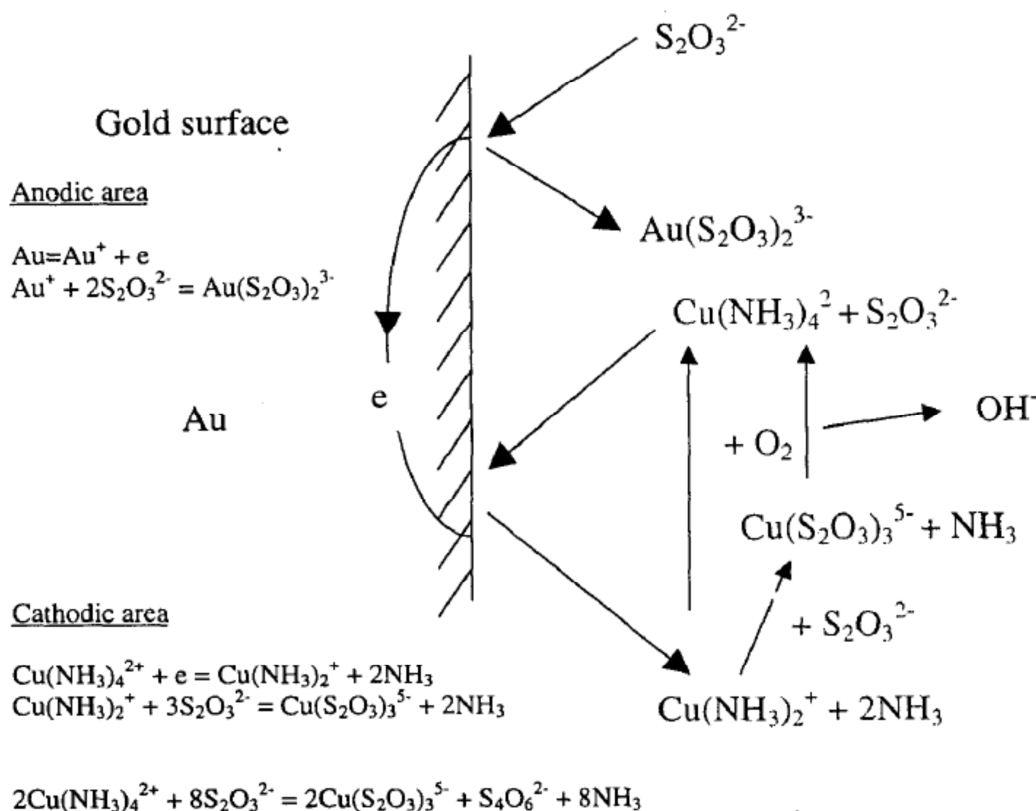
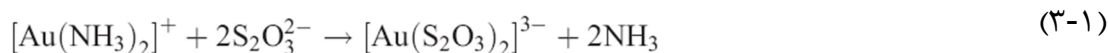
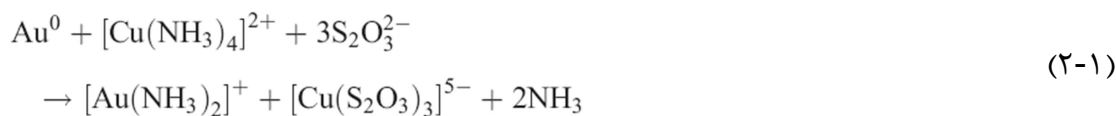


### ۱-۱-۳- لیچینگ طلا با تیوسولفات

نمک‌های متداول تیوسولفات ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{NH}_4^+$ ) که در لیچینگ تیوسولفاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، قابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشند و در ایالات متحده به‌عنوان GRAS<sup>1</sup> و در استاندارد اروپایی به عنوان ماده غیر سمی شناخته می‌شود. در فرآوری متداول کانسنگ‌های مقاوم اغلب نیاز به فرآیند تشویه قبل از لیچینگ می‌باشد که گازهای حاوی گوگرد را منتشر می‌کنند. فرآیند تشویه را می‌توان با استفاده از لیچینگ تیوسولفاتی کاهش داد چون این ماده قادر است به طور بخشی ماتریکس این نوع کانسنگ‌ها را حل کند.

تحقیقات نشان داده است که انحلال طلا در محلول تیوسولفات عموماً خیلی آهسته است مگر اینکه توسط مس و آمونیاک تسریع گردد. واکنش‌هایی که رفتار لیچینگ طلا در آمونیاک تیوسولفات را توصیف می‌کند در زیر آورده شده است [۱].

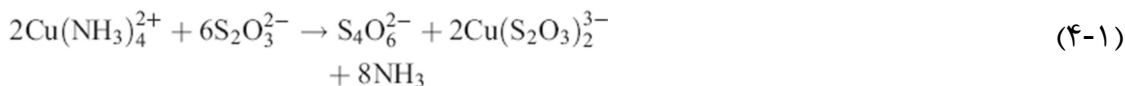
<sup>1</sup> Generally Recognised As Safe



شکل ۲-۱: مدل الکتروشیمیایی - کاتالیستی مکانیزم لیچینگ طلا با استفاده از تیوسولفات آمونیوم [۴]

طبق شکل ۲-۱ یون‌های تیوسولفات روی سطح آندی با یون‌های  $\text{Au}^+$  واکنش داده و به صورت  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  به محلول وارد می‌شوند، درحالی‌که  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  روی قسمت کاتدی سطح طلا الکترون می‌گیرد و مستقیماً به  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  احیا می‌گردد. در حضور  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ،  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  به یون‌های  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  تبدیل می‌گردد. سپس اجزاء  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  در محلول توسط اکسیژن به  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  اکسید می‌گردند. اگر اجزاء  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$  در محلول وجود داشته باشد توسط اکسیژن به  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  اکسید می‌گردند [۴].

دیگر مشکل در رابطه با استفاده از تیوسولفات، اکسیداسیون آن توسط اکسیژن حل شده می‌باشد که این واکنش توسط مس تسریع می‌گردد. در پتانسیل اکسایش - کاهش بالای ثابت، اجزاء مس دو ظرفیتی می‌توانند تیوسولفات را به تتراتیونات اکسید کنند [۷]:



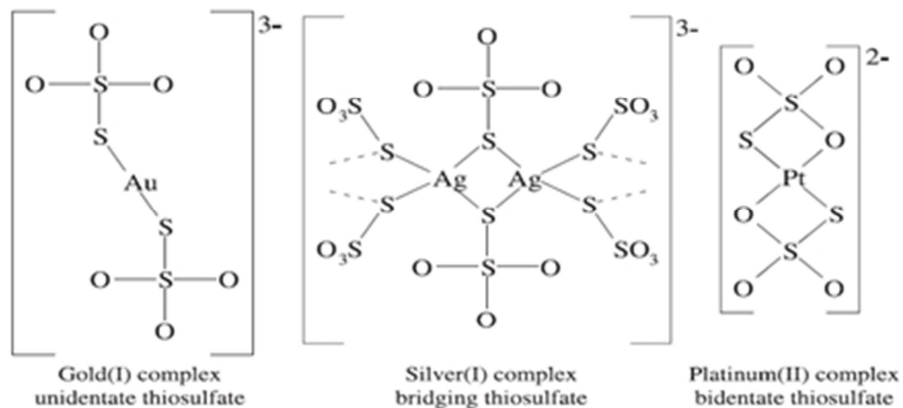
اجزاء کوپریک توسط معادله (۴-۱) از طریق اکسیژن حل شده تولید می‌گردند. این اکسیداسیون نامطلوب تیوسولفات به طور قابل ملاحظه ای مصرف عامل لیچینگ را افزایش می‌دهد و از این رو هزینه های عملیاتی را بالا می‌برد. نشان داده شده است که تتراتیونات ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) و محصول تخریب شده اش تری تیونات ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ )، از جذب شدن طلا و مس روی رزین‌ها خودداری می‌کنند. این نتایج با مشخص شدن سمی بودن پلی تیوناتها<sup>۱</sup> برای رزین‌های استفاده شده برای بازیابی اورانیوم مستحکم‌تر می‌شود [۷]. معمولاً مس در فرم سولفات مس به محلول لیچینگ اضافه می‌گردد. در اغلب موارد، مس کافی ممکن است به‌طور طبیعی از کانسنگ لیچ و تأمین گردد. راندمان لیچینگ به فاکتورهای زیادی از قبیل pH،  $E_h$ ، دما، نسبت آمونیاک به تیوسولفات، پایداری محلول و ... بستگی دارد. به خاطر مزایای سمیت بسیار پایین و قیمت پایین، لیچینگ تیوسولفاتی در حال حاضر مناسب می‌باشد و معمولترین پیشنهاد برای جایگزینی فرآیند سیانیداسیون متداول برای استخراج طلا می‌باشد [۷].

تیوسولفات آمونیوم<sup>۲</sup> حساسیت کمتری نسبت به سیانید برای آلوده شده با کاتیون‌های ناخواسته دارد. وجود مقدار قابل توجهی آمونیاک تاثیری بازدارنده برای انحلال یون‌های ناخواسته از قبیل سیلیکات‌ها و کربنات‌ها دارد. همچنین بعضی از فلزات و کانی‌ها از قبیل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CaO}$  و  $\text{MnO}_2$  توسط هیدرواکسید آمونیاک در  $\text{pH} > 9/5$  به هیدروکسیدهای غیر قابل حل تبدیل می‌شوند. ادعا شده است که تیوسولفات قادر است از طریق خوردگی کالکوپیریت، پیروتیت، آرسنوپیریت و تا حد کمتری پیریت، راندمان لیچینگ سولفیدهای طلا دار را افزایش دهد [۱].

تیوسولفات تمایل دارد که با یون‌های فلزی کم اسپین  $d^8$  {Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Au<sup>III</sup>} و  $d^{10}$  {Cu<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup>} کمپلکس‌های بسیار پایداری تشکیل دهد.

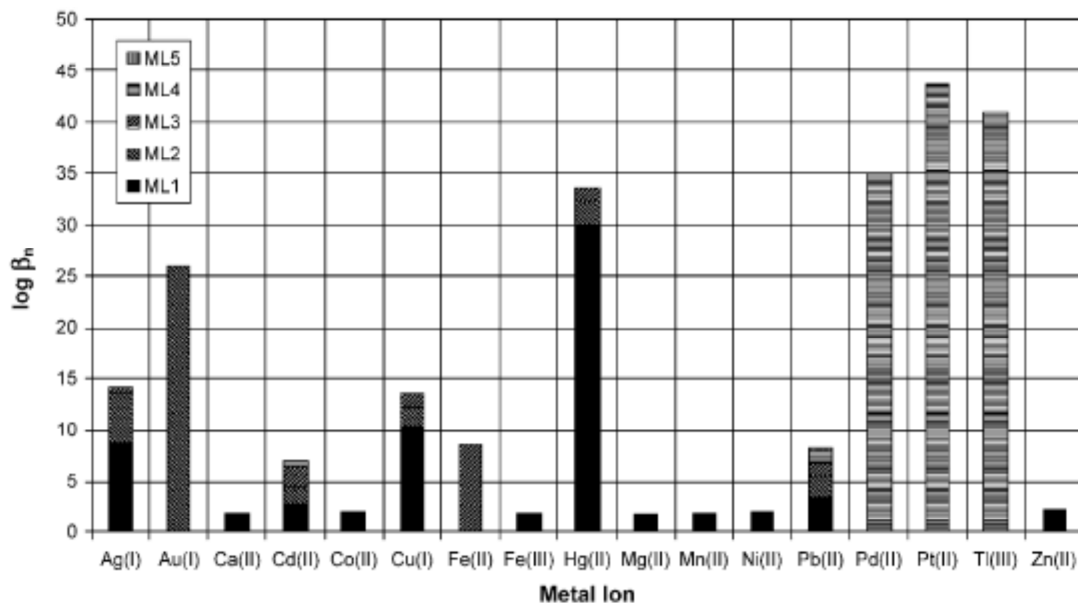
<sup>1</sup> Polythionates

<sup>2</sup> Ammonium Thiosulfate



شکل ۳-۱ : ساختار کمپلکس‌های تیوسولفات [۱]

مقایسه ثابت‌های پایداری در شکل ۴-۱ و شکل ۵-۱ آشکار می‌کند که خیلی از فلزات مهم، کمپلکس‌های تیوسولفات پایدارتری نسبت به کمپلکس‌های آمینی مشابه تولید می‌کنند. انتظار می‌رود که کمپلکس‌های تیوسولفات غالباً برای طلا (I)، نقره (I)، آهن (II)، جیوه (II) و سرب (II) تشکیل گردد در حالیکه یون‌های فلزی مس (I) و کادمیم (II) بصورت کمپلکس‌های تیوسولفات و آمین در تعادل می‌باشند [۱].



شکل ۴-۱ : ثابت‌های پایداری برای کمپلکس‌های مختلف تیوسولفات [۱]