

فهرست مطالب

چکیده:

بخش اول: بازیابی طلا و نقره از لجن آندی مس

۱	فصل اول: کلیات
۱	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ بررسی روش‌های استخراج طلا و نقره
۲	۳-۱ محدودیت روش‌های سیانوراسیون، کلریناسیون و آمالگاماسیون برای لجن آندی مس
۳	۴-۱ لجن آندی
۴	۵-۱ اجزای اصلی لجن آندی مس
۴	۵-۱-۱ سرب
۴	۵-۱-۲ آهن، روی و آلومینیوم
۵	۵-۱-۳ نیکل و قلع
۵	۵-۱-۴ سیلیسیم و کلسیم
۵	۵-۱-۵ باریم
۵	۵-۱-۶ آرسنیک، آنتیموان و بیسموت
۶	۶-۱ کوپلاسیون
۷	۷-۱ عملیات بر روی مخلوط‌های طلا: (در صورتیکه نقره آن کم است)
۷	۸-۱ طلا
۷	۸-۱-۱ شبکه کریستالی طلا
۸	۸-۱-۲ خواص فیزیکی طلا

۹ خواص شیمیایی طلا :	۱-۸-۳
۱۰ کاربردهای طلا	۱-۸-۴
۱۱ اثرات زیست محیطی طلا :	۱-۸-۵
۱۱ مواد جایگزین طلا :	۱-۸-۶
۱۱ خالص سازی طلا :	۱-۸-۷
۱۲ فرآیندهای آمیزش (اختلاط):	۱-۸-۱-۱
۱۲ فرآیند کلرینه کردن:	۱-۸-۱-۲
۱۲ فرآیند سیانید:	۱-۸-۱-۳
۱۴ Miller روش به طلا	۱-۸-۱-۴ تصفیه شیمیایی
۱۵ طلا	۱-۸-۱-۵ تصفیه شیمیایی
۱۶ طلا	۱-۸-۱-۶ تصفیه الکتروشیمیایی
۱۷ حل سازی :	۱-۸-۱-۷ روش های نوین
۱۷ تیواوره:	۱-۸-۱-۸ تیواوره
۱۸ مقایسه بین تیواوره و سیانور:	۱-۸-۱-۹ ماقایسه
۱۹ آمونیاکی:	۱-۸-۱-۱۰ تیوسولفات
۱۹ تیوسیانات:	۱-۸-۱-۱۱ تیوسیانات
۲۰ هالیدها:	۱-۸-۱-۱۲ هالیدها
۲۱ نقره:	۱-۹-۱ نقره
۲۱ عومی:	۱-۹-۱ مشخصات
۲۲ نقره:	۱-۹-۱-۱ خواص شیمیایی
۲۲ مکانیکی:	۱-۹-۱-۲ خواص فیزیکی و
۲۲ نقره :	۱-۹-۱-۲ روش های فرآوری
۲۲ تاریخچه:	۱-۹-۱-۳ تاریخچه

۲۳	۱-۹-۲-۲ فرآیند ملغمه:
۲۳	۱-۹-۲-۳ پاتینسن:
۲۳	۱-۹-۴-۲ فرآیند پارکز:
۲۴	فصل دوم: پیشینه تحقیق
۲۴	۲-۱ مقدمه:
۲۴	۲-۲ روش پیرومتوالورژی (قالگذاری)
۲۵	۲-۲-۱ مرحله ایجاد فاز سربی:
۲۵	۲-۲-۲ روش ذوب و احیاء یا ذوب احیایی (روش متداول):
۲۶	۲-۳ کلیات شیوه‌های عملیات نوین لجن:
۲۷	۲-۴ جدا سازی الکترولیز طلا و نقره:
۳۰	۲-۵ متدهای استخراج طلا و نقره
۳۲	۲-۶ فرآیندهای متداول هیدرومتوالورژی برای استخراج طلا و نقره:
۳۶	فصل سوم: روش پژوهش و انجام آزمایش‌ها
۳۶	۳-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده:
۳۷	۳-۲ تجهیزات مورد استفاده:
۳۸	۳-۳ آماده سازی نمونه:
۳۸	۳-۴ مراحل روش Fire assay
۳۸	۳-۵ شناسایی نمونه
۴۱	۳-۶ بازیافت طلا و نقره از لجن آندی مس:
۴۱	۳-۶-۱ سولفاتاسیون:
۴۲	۳-۶-۲ تشویه:
۴۲	۳-۶-۳ مواد شارژ برای ذوب:
۴۲	۳-۶-۳-۱ لیتارژ یا اکسید سرب (PbO):

۴۳ ۲-۳-۶-۳ سدیم کربنات (Na_2CO_3)
۴۳ ۳-۳-۶-۳ بوراکس $(Na_2B_4O_7)$
۴۴ ۴-۳-۶-۳ سیلیکا (SiO_2)
۴۴ ۵-۳-۶-۳ کک (C)
۴۵ ۳-۶-۴ تشکیل سرباره
۴۵ ۳-۶-۵ اسکوریفیکاسیون
۴۶ ۶-۶-۳ کوپلاسیون
۴۶ ۱-۶-۶-۳ کوپل
۴۷ ۷-۶-۳ پارتینگ
۴۸ ۸-۶-۳ سمانتاسیون نقره :
۴۹ فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۴۹ ۴-۱ نتیجه‌گیری:
۵۲ ۴-۲ پیشنهادات:
	بخش دوم: بازیابی طلا و نقره از ضایعات و پسماندهای الکترونیکی
۵۳ فصل اول: کلیات
۵۳ ۱-۱ مقدمه:
۵۵ ۱-۲ ویژگی‌های عمومی فرآیندهای پیرومتالورژی:
۵۶ ۱-۳ بازیابی فلزات از ضایعات الکترونیکی توسط بیومتالورژی
۵۷ ۱-۴ ویژگی‌های عمومی فرآیندهای هیدرومیتالورژی:
۵۸ ۱-۵ مزایای روش هیدرومیتالورژی:
۶۱ ۱-۶ فلزات موجود در ضایعات الکترونیکی و بررسی اقتصادی بودن آنها:
۶۴ ۱-۷ اهمیت و توجیه بازیافت پسماندهای الکتریکی و الکترونیکی:
۶۵ ۱-۸ مواد موجود در کامپیوترها:

.....	فصل دوم: مروری بر منابع علمی بازیافت فلزات گرانبها، از ضایعات الکترونیکی	71
.....	1-۱ مقدمه:	71
.....	2-۲ بررسی لیچینگ‌ها:	72
.....	2-۲-۱ لیچینگ سیانیدی:	72
.....	2-۲-۲ لیچینگ تیوسولفات:	74
.....	2-۲-۳ لیچینگ تیواوره:	75
.....	2-۲-۴ جداسازی محلول لیچینگ:	76
.....	2-۲-۵ سایر تکنیک‌های لیچینگ غیرسیانیدی:	76
.....	فصل سوم: روش پژوهش و کارهای آزمایشگاهی	78
.....	3-۱ روش پژوهش:	78
.....	3-۲ مواد شیمیایی و تجهیزات:	81
.....	3-۳ فراهم کردن نمونه:	82
.....	3-۴ تفکیک:	82
.....	3-۵ خردایش:	82
.....	3-۶ شناسایی کردن نمونه:	83
.....	3-۷ لیچینگ:	90
.....	3-۸ واکنش‌های فلزات در مقابل اسیدها:	90
.....	3-۹ انتخاب حلال:	93
.....	3-۱۰ لیچینگ نقره:	93
.....	3-۱۱ روند انحلال نقره در نیتریک اسید:	94
.....	3-۱۲ تعیین شرایط بهینه برای لیچینگ نقره:	94
.....	3-۱۳ بازیابی فلزات از محلول‌های باردار:	101
.....	3-۱۴ بازیابی نقره:	101

۱۰۲	۱۵-۳ لیچینگ طلا:
۱۰۳	۱۶-۳ تعیین شرایط بهینه برای لیچینگ طلا:
۱۰۷	۱۷-۳ حذف نیتریک اسید اضافی:
۱۰۸	۱۸-۳ کاهش Au(III) به فلزی:
۱۱۰	۱۹-۳ شکل رسوب‌های طلای بدست آمده از احیا کننده‌های مختلف:
۱۱۲	فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۱۲	۴-۱ نتیجه‌گیری:
۱۱۴	۴-۲ پیشنهادات:
۱۱۵	فصل پنجم: ضمائن
۱۳۰	مراجع

فهرست شکل‌ها

بخش اول:

..... ۲۹	شکل ۱-۲: جداسازی الکترولیزی طلا و نقره
..... ۳۱	شکل ۲-۲: وضع استخراج فلزات قیمتی از لجن حوضچه‌ی الکترولیز
..... ۳۲	شکل ۳-۲: بازیابی طلا و نقره توسط سانوшу و موچدا
..... ۳۵	شکل ۴-۲: مدار استحصال عناصر با ارزش از لجن آندی مس سرچشم
..... ۳۹	شکل ۱-۳ پیک مربوط به XRD نمونه لجن آندی مس
..... ۵۱	شکل ۴-۱ استحصال طلا و نقره از لجن آندی مس

بخش دوم:

..... ۶۰	شکل ۱-۱: فرآیند هیدرومالتالورژی
..... ۷۹	شکل ۱-۳: استخراج فلزات گرانبها، از پسماندهای الکترونیکی
..... ۸۰	شکل ۲-۳: فرآیند لیچینگ و بازیابی فلزات طلا و نقره
..... ۸۱	شکل ۳-۳: نحوه آماده سازی خوارک برای لیچینگ
..... ۸۵	شکل ۳-۴: پیک مربوط به XRD نمونه
..... ۸۷	شکل ۳-۵: تصاویر گرفته شده از نقاط مختلف فلزات پایه CPU، توسط SEM EDAX
..... ۸۸	شکل ۳-۶: پیک مربوط به پوشش طلا در پایه‌های CPU، توسط SEM EDAX
..... ۸۸	شکل ۳-۷: پیک مربوط به پوشش نیکل در پایه‌های CPU، توسط SEM EDAX
..... ۸۹	شکل ۳-۸: پیک مربوط به پوشش مس در پایه‌های CPU، توسط SEM EDAX
..... ۸۹	شکل ۳-۹: پیک‌های مربوط به سه فلز طلا، نیکل و مس، همراه با عکس نمونه
..... ۹۴	شکل ۳-۱۰: تصویر لیچینگ نقره در دمای 70°C ، همزنی با مگنت
..... ۹۵	شکل ۳-۱۱: نمودار استخراج نقره، بر حسب زمان 1 h , 2 h , 3 h و 4 h در دمای 50°C
..... ۹۶	شکل ۳-۱۲: نمودار استخراج نقره، بر حسب زمان 1 h , 2 h , 3 h و 4 h در دمای 70°C
..... ۹۷	شکل ۳-۱۳: نمودار استخراج نقره، بر حسب زمان 1 h , 2 h , 3 h و 4 h در دمای 80°C
..... ۹۸	شکل ۳-۱۴: نمودار استخراج نقره، بر حسب زمان 1 h , 2 h , 3 h و 4 h در دمای 90°C
..... ۹۹	شکل ۳-۱۵: استخراج نقره در مدت زمان یک ساعت، شرایط دمایی 50°C , 70°C , 80°C و 90°C
..... ۹۹	شکل ۳-۱۶: استخراج نقره در مدت زمان دو ساعت، شرایط دمایی 50°C , 70°C , 80°C و 90°C

..... ۱۷-۳ : استخراج نقره در مدت زمان سه ساعت، شرایط دمایی 0°C ، 50°C ، 70°C و 90°C	۱۰۰
..... ۱۸-۳ : استخراج نقره در مدت زمان چهار ساعت، شرایط دمایی 0°C ، 50°C ، 70°C و 90°C	۱۰۰
..... ۱۹-۳ : نمودار استخراج طلا، توسط تیزاب سلطانی در دمای 0°C ، تحت زمان‌های مختلف	۱۰۴
..... ۲۰-۳ : نمودار استخراج طلا توسط تیزاب سلطانی در دمای 0°C ، تحت زمان‌های مختلف	۱۰۵
..... ۲۱-۳ : نمودار استخراج طلا توسط تیزاب سلطانی در دمای 0°C ، تحت زمان‌های مختلف	۱۰۶
..... ۲۲-۳ : نمودار استخراج طلا، توسط تیزاب سلطانی در دماهای مختلف در مدت زمان ۱ h	۱۰۷
..... ۲۳-۳ : رسوب طلا توسط اگزالیک اسید.	۱۱۰
..... ۲۴-۳ : طلای بدست آمده به صورت پوسته طلا.	۱۱۰
..... ۱-۵ پیک مربوط به نقره	۱۱۶
..... ۲-۵ بزرگ نمایی شده پیک نقره	۱۱۶
..... ۳-۵ پیک مربوط به آلومینیوم	۱۱۷
..... ۴-۵ بزرگ نمایی شده پیک آلومینیوم	۱۱۷
..... ۵-۵ پیک مربوط به طلا	۱۱۸
..... ۶-۵ بزرگ نمایی شده پیک طلا	۱۱۸
..... ۷-۵ پیک مربوط به باریم	۱۱۹
..... ۸-۵ بزرگ نمایی شده پیک باریم	۱۱۹
..... ۹-۵ پیک مربوط به کلسیم	۱۲۰
..... ۱۰-۵ بزرگ نمایی شده پیک کلسیم	۱۲۰
..... ۱۱-۵ پیک مربوط به مس	۱۲۱
..... ۱۲-۵ بزرگ نمایی شده پیک مس	۱۲۱
..... ۱۳-۵ پیک مربوط به آهن	۱۲۲
..... ۱۴-۵ بزرگ نمایی شده پیک آهن	۱۲۲
..... ۱۵-۵ پیک مربوط به نیکل	۱۲۳
..... ۱۶-۵ بزرگ نمایی شده پیک نیکل	۱۲۳
..... ۱۷-۵ پیک مربوط به سرب	۱۲۴
..... ۱۸-۵ بزرگ نمایی شده پیک سرب	۱۲۴
..... ۱۹-۵ پیک مربوط به پالادیم	۱۲۵

۱۲۵	شکل ۲۰-۵ بزرگ نمایی شده پیک پالادیم.
۱۲۶	شکل ۲۱-۵ پیک مربوط به سیلیسیم
۱۲۶	شکل ۲۲-۵ بزرگ نمایی شده پیک سیلیسیم
۱۲۷	شکل ۲۳-۵ پیک مربوط به قلع
۱۲۷	شکل ۲۴-۵ بزرگ نمایی شده پیک قلع
۱۲۸	شکل ۲۵-۵ پیک مربوط به تیتانیوم
۱۲۸	شکل ۲۶-۵ بزرگ نمایی شده پیک تیتانیوم
۱۲۹	شکل ۲۷-۵ پیک مربوط به روی
۱۲۹	شکل ۲۸-۵ بزرگ نمایی شده پیک روی

فهرست جدول‌ها:

بخش اول:

جدول ۱-۱-نحوه توزیع عناصر در مرحله تصفیه الکتریکی نسبت به کل موجودی عنصر در سیستم	۴
جدول ۲-۱ مقایسه عملکرد سلول‌های Moebius و Balbach-Thum	۲۸
جدول ۳-۱ مواد اولیه استفاده شده، شرکت تولید کننده و درصد خلوص آنها	۳۷
جدول ۳-۲-۳ XRF مربوط به لجن آندی مس	۴۰
جدول ۳-۳-آنالیز لجن آندی مس توسط ICP	۴۱

بخش دوم:

جدول ۱-۱: نسبت وزنی فلزات برای نمونه‌های مختلف ضایعات الکترونیکی	۶۲
جدول ۲-۱: مقدار محاسبه شده Vi برای نمونه‌های مختلف ضایعات الکترونیکی	۶۳
جدول ۳-۱: میزان انرژی ذخیره شده به دلیل استفاده از مواد بازیافت شده به جای تولید آنها از منابع اولیه	۶۴
جدول ۴-۱: آنالیز اجزای ماشین اصلی یک کامپیووتر	۶۶
جدول ۵-۱: آنالیز اجزای موجود در مانیتور ۱۴ اینچ رنگی Philips	۶۷
جدول ۶-۱: آنالیز اجزای یک صفحه کلید	۶۸
جدول ۷-۱: مواد موجود در یک برد IC متداول	۶۸
جدول ۸-۱: اجزای مضر عمده در پسماندهای الکتریکی و الکترونیکی	۶۹
جدول ۹-۱: فلزات سنگین موجود در پسماندهای الکتریکی و الکترونیکی	۷۰
جدول ۱۰-۱: نیمه رساناها می موجود در پسماندهای اکتریکی و الکترونیکی	۷۰
جدول ۱۱-۱: اجزای ارگانیک موجود در پسماندهای الکتریکی و الکترونیکی	۷۰
جدول ۱۲-۱: پلاستیک‌های موجود در پسماندهای الکتریکی و الکترونیکی	۷۰
جدول ۱۲-۲: نشان دهنده واکنش‌های مختلف در طی فرآیند استخراج	۷۳
جدول ۱۲-۳-آنالیز سرندی قطعات پودر شده	۸۳
جدول ۲-۳ - شناسایی نمونه توسط XRF	۸۴
جدول ۳-۳-نتایج فازهای تشکیل دهنده نمونه	۸۵
جدول ۳-۴-آنالیز طلا و پالادیوم توسط ICP و Fire assay	۸۶

..... ۹۲	جدول ۵-۳: قابلیت انحلال فلزات در اسیدهای مختلف .
..... ۹۵	جدول ۶-۳: شریط لیچینگ نقره، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 50°C
..... ۹۶	جدول ۷-۳: شریط لیچینگ نقره، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 70°C
..... ۹۷	جدول ۸-۳: شریط لیچینگ نقره، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 80°C
..... ۹۸	جدول ۹-۳: شریط لیچینگ نقره، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 90°C
..... ۱۰۴	جدول ۱۰-۳: شریط لیچینگ طلا، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 50°C .
..... ۱۰۵	جدول ۱۱-۳: شریط لیچینگ طلا، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 70°C .
..... ۱۰۶	جدول ۱۲-۳: شریط لیچینگ طلا، تحت شرایط مختلف زمانی در دمای 80°C
..... ۱۱۰	جدول ۱۳-۳: ترسیب طلا توسط احیاء کننده‌های مختلف.

چکیده:

در این تحقیق، هدف اصلی بازیابی فلزات گرانبهای طلا و نقره است بطوریکه بازیابی این فلزات از لجن آندی مس و پسماند های الکترونیک مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که بازیابی این فلزات از لجن آندی مس به روش پیرومتوالورژی و از پسماندهای الکترونیکی به روش هیدرومتوالورژی صورت گرفت که هر کدام از این روش ها، مزایای خاصی را دارا می باشند. اساساً فلزات طلا و نقره به خاطر نجیب بودنشان، روش های استخراج متعددی دارند بطوریکه رایج ترین روش برای استخراج آنها از کانی، روش سیانوراسیون می باشد ولی روش سیانوراسیون علاوه بر مشکلات زیست محیطی، برای بازیابی این فلزات از لجن آندی مس، مناسب نمی باشد. یکی از مشکلات اصلی این روش، وجود ذرات سیانورکش در لجن آندی می باشد بطوریکه این ذرات باعث مصرف زیاد سیانور شده و آن را از نظر اقتصادی مقرن به صرفه نمی کنند. با استفاده از روش پیرومتوالورژی، طلا $\frac{95}{24}$ % و نقره $\frac{98}{2}$ % استخراج شدند. هر کدام از مراحل این روش برای رسیدن به خلوص بالا، مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین در این تحقیق، از روش هیدرومتوالورژی برای بازیافت طلا و نقره موجود در پسماندهای الکترونیکی استفاده شد. ابتدا بردهای الکترونیکی، توسط دستگاه سنگ شکن خرد شده، سپس توسط دستگاه آسیاب دیسک حلقه ای پودر شدند. قطعات حاصل وارد مرحله لیچینگ شدند بطوریکه این کار با نیتریک اسید انجام شد و در این مرحله، نقره به صورت نیترات نقره محلول در می آید. سپس پساب حاصل، از فاز محلول جدا گشته و فاز محلول برای بازیابی نقره و فاز جامد برای بازیابی طلا مورد استفاده قرار گرفت (طلا با تیزاب سلطانی حل شد). بازیابی طلا در این روش 96% و نقره 82% می باشد. در حالت کلی، از روش های مکانیکی و هیدرومتوالورژی برای بازیافت این عناصر بهره گرفته شد. کل مراحل بازیابی این فلزات شامل چهار مرحله می باشد: ۱- تفکیک ۲- خردایش ۳- لیچینگ ۴- بازیابی فلزات از محلول های باردار حاصل از لیچینگ.

کلمات کلیدی: پیرومتوالورژی - لجن آندی - پسماندهای الکترونیکی - بردهای مدار چاپی - بازیافت فلزات گرانبهای - هیدرومتوالورژی.

بخش اول: بازیابی طلا و نقره از لجن آنды مس

فصل اول: کلیات

۱-۱ مقدمه:

نیاز صنایع به مواد اولیه باعث شده تا بشر به دنبال کشف و استخراج بیشتر فلزات مورد نیاز خود باشد بطوریکه یکی از این فلزات مهم مس می‌باشد اما کانسار آن، حاوی عناصر با ارزش مثل طلا، نقره، سلنیوم، تلوریم و مولیبدن نیز می‌باشد [۱]. طلا، نقره و سلنیوم در لجن حاصل از الکترولیز، تجمع پیدا کرده و پر عیار می‌گردند به نحوی که می‌توان آنها را به صورت اقتصادی استحصال کرد. در کشور ما برای بازیابی عناصر با ارزش، روش پیرومتوالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش پیرومتوالورژی، فلزات قیمتی را از طریق تشویه و ذوب استخراج می‌کنند بدین طریق که ماده را با کمک ذوب و مواد اکسیدکننده و کاهنده ذوب می‌کنند بطوریکه از این عمل، مذابی حاصل می‌شود که شامل دو قسمت است: یکی سرباره، که مواد زاید را در خود دارد و دیگری سرب مذاب سنگین که فلزات قیمتی سنگین را در خود حل و جمع کرده است. در روش هیدرومتوالورژی، عمل استخراج را به این ترتیب انجام

می دهند که نمونه را در واکنشگرها حل کرده و عناصر مورد نیاز را با عملیات شیمیایی جدا می کنند. در هر دو روش می توان با فلوتاسیون بعضی از مواد مزاحم و یا سولفید را جدا کرد. نمونه کار شده لجن آندی مس صنایع ذوب فلزات فجر است بطوریکه ظرفیت تولید مس صنایع ذوب فلزات فجر، در ماده هزار تن است که به ازای این مقدار ۷۰ تن لجن آندی در ماه تولید می شود. اگر چه مقدار فلزات با ارزش نظیر طلا در لجن کم است اما با توجه به ظرفیت بالای تولید لجن آندی، مقدار قابل توجهی از این فلزات حاصل می شود که ارزش بالایی دارد.

۱-۲ بررسی روش های استخراج طلا و نقره:

طلا و نقره از کانی می توانند توسط فرایندهای آمالگاماسیون، فلوتاسیون، پیرومتوالورژی، هیدرومتوالورژی، بایومتوالورژی استخراج شوند از سال ۱۸۸۰، بازیابی طلا و نقره از کانی ها و کنسانترهای توسط روش هیدرومتوالورژی مورد استفاده قرار می گرفت ولی مشکل اساسی در این روش، آلودگی بالای سیانید است [۲]. همچنین طلا و نقره در کانی های مقاوم سولفیدی مثل پیریت، آرسنوبیریت، بازده پایینی دارند و در این مواد قبل از روش سیانوراسیون باید از روش بایومتوالورژی^۱ بهره گرفت تا ذرات طلای موجود در بین حفره های سولفیدی آزاد شده و در معرض تماس با سیانوراسیون قرار گیرند. مراحل کلی استخراج طلا و نقره به صورت مراحل زیر می باشد: [۳].

۱- جدایش ترکیبات و یا محلول های فلزی از غیر فلزی

(کانه آرایی + هیدرو یا پیرومتوالورژی) متالورژی استخراجی.

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

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

۴- جدایش ناخالصی ها از فلزات قیمتی - تخلیص (الکترومتالورژی).

۱-۳ محدودیت روش های سیانوراسیون، کلریناسیون و آمالگاماسیون برای لجن آندی مس

کارایی روش سیانوراسیون برای استحصال طلا و نقره از لجن، مردود اعلام شده است و دلیل عدمه آن وجود بیش از حد عناصر و ترکیبات متعدد سیانورکش در لجن می باشد بطوریکه در این روش استخراج، مصرف سیانور آن قدر زیاد می باشد که دیگر از لحاظ اقتصادی، این روش مقرر به صرفه

^۱ Biometallurgical

نخواهد بود. چون که هزینه‌های سیانور در حدود ۲۵ درصد از کل هزینه‌های استخراج را در بر می‌گیرند. همچنین روش کلریناسیون یکی از روش‌های استخراج طلا در یک دوره زمانی خیلی کوتاه بوده است و به علت سمی بودن گاز کلر، امکان وقوع هر حادثه در کارخانه، مشکلات در نقل و انتقال آن گاز، روش خوبی برای استخراج این عناصر محسوب نمی‌شود و در بعضی موارد در تصفیه نهایی طلا (متالورژی تخلیص طلا) به کار می‌رود [۴]. کلاً روش‌های کلریناسیون و سیانوراسیون برای تولید میزان خاصی از طلا و نقره، در مقایسه با روش قالگذاری مقرن به صرفه نیستند بطوریکه با روش قالگذاری راحت‌تر و با هزینه‌ی کمتر می‌توان به همان میزان طلا و نقره رسید. سه مرحله پایانی تولید طلا و نقره (متالورژی استحصال) در هر سه روش یکسان است بنابراین هزینه‌های مرحله استحصال در هر سه مورد تقریباً یکسان ولی هزینه‌های استخراج سیانوراسیون و کلریناسیون به شدت نسبت به هزینه‌های مربوط به روش پیرومتوالورژی (قالگذاری) بیشتر می‌باشد. در مورد روش آمالگاسیون، ماکزیمم ضریب حذف طلا و نقره در شرایط معمولی کمتر است و افزایش ضریب حذف، مستلزم افزایش دما است که به دلیل مشکلات زیست محیطی، امکان افزایش دما محدود نیست. پس مهم‌ترین محدودیت در این روش، عامل زیست محیطی می‌باشد.

۱-۴ لجن آندی :

مس، حاصل از کانی سولفید ناخالص است و ناخالصی‌های عمدۀ آن، نقره، طلا، آهن، روی، سرب، آرسنیک، گوگرد، اکسید مس و تکه‌هایی از سیلیکات آهن است. از آنجا که حتی مقادیر کم این ناخالصی‌ها، رسانایی الکتریکی مس را به میزان قابل توجهی کم می‌کنند لازم است که مس تصفیه شود برای این منظور فلز مذاب را در جریان هوا حرارت می‌دهند آرسنیک و گوگرد به اکسیدهای گوگرد فرار تبدیل شده، از فلز مذاب خارج می‌شوند [۵]. ناخالصی‌های دیگر را از راه تصفیه الکتروشیمیایی جدا می‌سازند. تیغه‌های مس خالص به عنوان کاتد به کار بردۀ می‌شوند و برای الکتروولیت هم از مخلوط سولفوریک اسید رقیق، کلرید مس و سولفات مس استفاده می‌کنند (کاتد: ۹۹/۹۹، آند: ۶/۹۹). به وسیله تنظیم دقیق ولتاژ در تصفیه مس، در سلول الکتروولیز فقط مس و ناخالصی‌های فلزی با الکتروپوزیتیویته بیشتر (مثل آهن، روی و سرب) در آند به یون تبدیل می‌شوند و ناخالصی‌های فلزی (مثل طلا و نقره) که الکتروپوزیتیو آنها از مس کمتر است تغییر نکرده و با خورده‌شدن تدریجی آند به ته ظرف الکتروولیز سقوط می‌کنند و لجن آندی را تشکیل می‌دهند. برای جدآکردن فلزهای با ارزش، این لجن آندی بعداً مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱-۵ اجزای اصلی لجن آندی مس:

مواد سازنده لجن متعدد است و در بعضی از نمونه‌ها به ۴۰ عدد می‌رسد ترکیبات این سازنده‌گان پیچیده است و به نوع سنگ معدن و چگونگی الکترولیز و عوامل دیگر مربوط می‌شود.

جدول ۱-۱-نحوه توزیع عناصر در مرحله تصفیه الکتریکی نسبت به کل موجودی عنصر در سیستم [۶].

نامالصی‌های آند	حل شدن در الکترولیت (درصد)	راسب شدن در کاتد (درصد)	ته نشین شدن در لجن (درصد)
سرب	۰	۱ تا ۵	۹۹ تا ۹۵
آهن	۸۰ تا ۱۰۰	۰ تا ۲۰	ناقیز تا ۲۰
روی	۹۳ تا ۱۰۰	۰ تا ۳	۰ تا ۴
آلومینیوم	۷۵	۵	۲۰
نیکل	۷۵ تا ۹۴/۹	۱/۴ تا ۱۵	۱۰ تا ۳/۷
قلع	۲۰	۲۰ تا ۳۰	۵۰ تا ۶۰
گوگرد	۰	۳ تا ۵	۹۵ تا ۹۷
باریم-سیلیسیم-کلسیم	۰	۰	۱۰۰
آرسنیک	۶ تا ۷۳/۸	۱/۵ تا ۲۰	۲۰ تا ۲۵
آنتمیوان	۲۰ تا ۴۰/۴	۲ تا ۳۰	۵۰ تا ۶۰
بیسموت	۱۰۰ تا ۲۱/۸	۰	۰ تا ۷۸/۲

۱-۵-۱ سرب:

در خلال عمل الکترولیز، سرب موجود در آند عمدهاً به صورت سولفات نامحلول در آمده و تقریباً به طور کامل وارد لجن الکترولیز می‌شود. ترکیبات سرب موجود در لجن به ترتیب میزان حضور $Pb_2Sb_2O_6$ و $PbSO_4$ می‌باشند.

۱-۵-۲ آهن، روی و آلومینیوم :

این عناصر عمدهاً در الکترولیت حل شده و به صورت سولفات محلول در می‌آیند. اما معمولاً اکسیدهای آنها یعنی ZnO و Al_2O_3 و Fe_2O_3 در لجن حضور دارند [۷].

۱-۵-۳ نیکل و قلع :

قسمتی از این عناصر حل شده در آند، به صورت محلول وارد الکترولیت می‌شوند و قسمتی از آنها به صورت ترکیبات نامحلول در آمده و وارد لجن می‌گردند. قلع به صورت SnO_2 و کمی به صورت سولفات نامحلول $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ و نیکل به صورت NiO وارد لجن می‌شوند.

۱-۵-۴ سیلیسیم و کلسیم :

سیلیسیم به صورت SiO_2 و کلسیم به صورت سیلیکات کلسیم، به مقدار بسیار اندک از معدن تا پالایشگاه در مدار مربوط به تولید مس باقیمانده و در آند به صورت مکانیکی محبوس می‌شوند، به خاطر اینکه ترکیبات فوق العاده پایداری هستند، مستقیماً به داخل لجن می‌روند و در محلول الکترولیت اصلاً حل نمی‌گردند.

۱-۵-۵ باریم :

در هنگام ریخته‌گری آند در کارخانه‌های ذوب مس، باید جهت راحت جدا شدن آند ریخته‌گری شده از قالب مربوطه، از سولفات باریم بهره گرفت بدین صورت که این ماده توسط دستگاه اسپری روی سطح قالب پاشیده می‌شود. با توجه به این که سولفات باریم اضافه شده خالص نیست، ترکیبات ناخالص دیگر، وارد لجن می‌شود. سولفات باریم در مراحل بازیابی فلزات قیمتی، باعث بروز مشکلات عدیده‌ای می‌شود و به این خاطر مهم‌ترین ترکیب، غیر از ترکیبات فلزات قیمتی، همین ماده می‌باشد [۶].

۱-۵-۶ آرسنیک، آنتیموان و بیسموت :

مقداری از آرسنیک به صورت آرسنیات یا سولفات، رسوب و وارد لجن الکترولیز می‌شود. وجود آرسنیک در الکترولیت باعث انجام واکنش‌های ثانویه می‌شود که حاصل آنها $\text{As}(\text{OH})_3, \text{As}_2\text{O}_3$ و آرسنیات مس نامحلول AsO_3HCl می‌باشد. دو عنصر بیسموت و آنتیموان توسط آب اکسید می‌شوند و وجود مقدار کمی یون کلر، باعث می‌شود که یونهای اکسیدی این فلزات به صورت BiOCl و SbOCl درآمده و چون در الکترولیت نامحلول هستند لذا وارد لجن الکترولیز می‌شوند. سایر ترکیباتی که به واسطه آنها، این عناصر در لجن حضور می‌یابند عبارتند از: Bi_2O_3 ، SbAsO_4 ، BiAsO_4 ، Sb_2O_3 و BiAsO_4 .

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

۱-۶ کوپلاسیون^۲:

پس از آنکه طلا و نقره توسط سرب جذب گردیدند باید از سرب تفکیک گردد که همانا اکسایش سایر فلزات همراه طلا و نقره و تشکیل سرباره فلزی^۳ می‌باشد. به آن اکسایش و یا کوپلاسیون^۴ می‌گویند [۸]. وجه تسمیه کوپلاسیون، بوته مخصوص آنالیز حرارتی طلا و نقره (Cupel) می‌باشد و عملیات اسکوریفیکاسیون در کوره کوپلاسیون صورت می‌گیرد. این روش در مقیاس آزمایشگاهی و برای تجزیه حرارتی طلا و نقره بکار می‌رود و در مقیاس صنعتی در متالورژی طلا و نقره (روش قالگذاری) و متالورژی جنبی طلا و نقره یعنی در کارخانجات تولید سرب (واحد تصفیه حرارتی) به کار می‌رود. هدف اصلی این مرحله از استحصال، اکسایش سرب آلیاژ مذاب سه‌تایی طلا-نقره-سرب و تبدیل آن به لیتارژ توسط دمش سریع هوا در محدوده حرارتی ۱۰۰۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و جدا نمودن آن از آلیاژ طلا و نقره در کوره کوپلاسیون می‌باشد سایر ناخالصی‌های باقیمانده همراه فلزات قیمتی نیز به طور جزء به جزء اکسید می‌شوند اکسید زرد رنگ لیتارژ (سر باره لیتارژی) وارد شده، روی مذاب جمع شده و بدین ترتیب حذف می‌شود. مس، بیسموت و آنتیموان پس از اکسیدشدن، بر روی لایه لیتارژ که در سطح تشکیل شده است، قرار می‌گیرند. این سرباره را کلاً از سیستم خارج می‌نمایند و نسبت به جداسازی طلا و نقره مذاب باقیمانده که از این فلزات غنی بوده (به Doremetal معروف است) در بخش پارتینگ، مبادرت می‌شود. بطوریکه برای آشنایی بیشتر با این کوره شرحی از ساختمان و چگونگی کار با آن داده خواهد شد. کوره کوپلاسیون عیناً مانند یک کوره کوچک شعله‌ای است جز اینکه کف آن متحرک و از خاکستر استخوان و سیمان پرتلاند ساخته می‌شود و برای هر دفعه باید آن را از نوع ساخت. قالب و اسکلت کف اصلی کوره، از چند حلقه بیضی شکل که روی شاسی یک واگن^۵ قرار گرفته، تشکیل می‌شود و در خارج کوره مخلوطی از خاکستر استخوان و سیمان پرتلاند (مانند خمیر) درست کرده و داخل این حلقه‌ها می‌گذارند بطوریکه وسط کف آن گودال یا فرورفتگی به عمق ۹ سانتی‌متر شود پس از خشک کردن آن، با واگن^۶ حرکت داده و به داخل

^۲Cupellation
^۳Dross

^۴ فرآیندی است که در آن طلا و نقره از سرب و سایر فلزات پایه آلیاژ شده، جداسازی می‌شوند.

کوره بردہ و با بالا آوردن چرخ‌های واگن، کف کوره را هم به سطح ساختمان داخلی کوره می‌سازند پس از آن که کف یا کوپل کوره، در کوره جای گرفته همبسته و ترکیبات نقره و سرب و عناصر دیگر که در آن وجود دارد را در وسط کوره گذاشته و به وسیله سوخت مایع و یا جامد گرما می‌دهند تا مواد ذوب شده به حالت مایع در آیند. در صورت وجود سرب، مس، آهن و روی، اکسید می‌شوند و به شکل کف روی سرب گداخته می‌ایستند که در نهایت به وسیله پارویی بیرون آورده می‌شوند. از دریچه مخصوصی، هوا را تحت فشار وارد کرده تا اینکه کاملاً سرب اکسید شود این عمل همچنان ادامه دارد تا اینکه تمام سرب تبخیر شده، از بین برود و هم بسته^۵ (آلیاژ طلا و نقره می‌باشد که تقریباً محصول نهایی در روش پیرومتوالورژی محسوب می‌شود) طلا و نقره در کوپل باقی بماند که برای خالص کردن طلا از روش الکترولیز استفاده می‌شود و پس از خالص شدن به صورت شمش در می‌آید.

۱-۷ عملیات بر روی مخلوط‌های طلا: (در صورتیکه نقره آن کم است)

الف) حل کردن در سولفوریک اسید گرم: از سولفوریک اسید ۱۰ تا ۱۵ درصد استفاده می‌شود (دود حاصل از این روش سمی و خطرناک است). تمام اجسام به غیر از طلا و سیلیس در آن حل می‌شود. (اگر آرسنیک در رسوب باشد هنگام حل شدن تولید H_3As می‌کند که سمی و خطرناک است). برای جدا کردن سیلیس از طلا، مخلوط را با سدیم کربنات، پتاسیم نیترات و گاهی بوراکس حرارت می‌دهند تا سیلیس به صورت سرباره حذف شود و طلای خالص باقی بماند.

ب) روش laverner: ذوب با لیتارژ در کوره تشعشعی و کوپلاسیون سرب حاصل، (در کوره‌ای که تولید فلز یا آلیاژی از Au-Ag می‌کند) می‌باشد. در این روش لیتارژ هنگام ذوب احیا می‌شود و سرب مذاب فلزات قیمتی و خصوصاً طلا و نقره را در خود حل می‌کند. با کوپلاسیون آلیاژ Au-Ag-Pb، سرب حذف می‌شود و Au-Ag باقی می‌ماند که این باقیمانده را به شکل آند ریخته و توسط الکترولیز خالص می‌کنند.

۱-۸ طلا:

۱-۸-۱ شبکه کریستالی طلا:

طلا در سیستم کوییک، به صورت هگزا اکتاکدرال متبلور می‌شود و همچنین دارای شبکه کریستالی (FCC) نیز هست. بلورهای آن کمیاب و معمولاً سطوح بلورهای آن کشیدگی زیادی دارند و

^۵Bullion

سطح بلورهای آن کدر و خم شده و سائیده می‌شود. رشد آن به صورت مویرگ‌ها، خزه‌ای، ورقه‌ای نازک و گاهی اوقات به صورت فندقی و همچنین ورقه‌های بسیار نازک مثل پوسته گندم و یا فلزی شکل می‌باشد. سطح شکست آن کنگره دار و قابل خمش و چکش‌خوار است.

۲-۸ خواص فیزیکی طلا:

طلای خالص، بدون شک زیباترین فلز است. این فلز جلای فلزی و رنگ زرد (وقتی به صورت توده‌ای یافت شود، دارد). سیاه، یاقوتی و زرشکی (وقتی به صورت عادی و پراکنده یافت شود) دارد. طلا چکش خوارترین فلز و رساناترین فلز بعد از نقره و مس می‌باشد که فلزی نرم و هادی بسیار خوب حرارت و الکتریسیته می‌باشد. علامت اتمی طلا Au می‌باشد. جرم اتمی طلا برابر با $196/9665$ عدد اتمی آن ۷۹ و شعاع اتمی آن 144pm است. طلا به صورت یک فلز سنگین و نیز "نجیب" طبقه بندی شده و در تجارت، مهمترین فلز، در میان فلزات گرانبها تلقی می‌شود. فقط یک ایزوتوب پایدار طلا وجود دارد و آن هم ایزوتوب 197 آن است. طلا دارای تقریباً 18 ایزوتوب رادیو اکتیو است. مهم‌ترین ایزوتوب رادیو اکتیو آن که در پژوهشکی استفاده می‌شود، 195 است. بطوریکه اشعه‌های 4 و 6 منتشر کرده و نیمه عمر آن 183 روز است. رنگ این فلز زرد سیر می‌باشد ولی وقتی از روشهای فراریت یا رسوبی بدست می‌آید به رنگ بنفس سیر، ارغوانی و یا قرمز سیر دیده می‌شود. نقطه ذوب طلا $1064/18$ درجه سانتیگراد و نقطه جوش آن 2808 درجه سانتیگراد و جرم حجمی آن 32 g/cm^3 مفتول شدن زیادتری برخوردار است. طلا را می‌توان به صورت ورقه‌ای با ضخامت $mm/0.0001$ مفتولی به جرم $0/0005$ گرم در هر متر در آورد. آلیاژ آن با مس، قرمزتر، سخت‌تر و قابلیت گداخته شدن بیشتری تا طلای خالص را دارد. همانند دیگر فلزات گرانبها، طلا در ایران بر حسب "مثقال" که برابر $4/4$ گرم است و در خارج با مقیاس تروی^۶ می‌سنجند که هر اونس تروی معادل با $31/103431$ گرم می‌باشد. از خواص منحصر به فرد طلا، قابلیت چکش خواری و رنگ زرد مایل به قرمز براق آن است. به وسیله الکترولیز، می‌توان صفحاتی به ضخامت $0/0001$ میلی‌متر، و با کشش می‌توان مفتولی به قطر $mm/006$ از طلا را بوجود آورد. 1 گرم طلا تا طول 3 کیلومتر قابل کشش است. مقدار ناچیزی از فلز سرب، بیسموت، تلور، سلنیم، آنتیموان، قلع و آلومینیوم، طلا را شکننده می‌کنند.

^۶ troy