بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده فنی و مهندسی

بخش مهندسی شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

گرایش پیشرفته

استفاده از روش احیای شیمیایی برای بازیابی نقره از لجن آندی مس سرچشمه و سنتز نانو ذرات نقره از محلول حاصل

مؤلف:

عاطفه خالقی‌دهقان

استاد راهنما :

دکتر ستار قادر

استاد مشاور :

دکتر حسن هاشمی‌پو ر

دکتر عطاا... سلطانی

بهمن ۱۳۹۰

این پایان‌نامه به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

بخش مهندسی شیمی

دانشکده فنی و مهندسی

دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی‌شود

دانشجو: عاطفه خالقی‌دهقان

استاد راهنما: دکتر ستار قادر

استاد مشاور: دکتر حسن هاشمی‌پور

استاد مشاور: دکتر عطاا...سلطانی

داور ۱: دکترمهدی افصحی

داور ۲: دکتر محمد حسن فضائلی

نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع: دکتر علی محبی

معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر مریم احتشام زاده

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه شهید باهنر کرمان است

تقدیم به :

پدر و مادر عزیز و مهربانم که اولین معلمان زندگیم هستند و محبت‌هایشان برایم دلگرم کننده و تلاششان در راه زندگی برایم غرور آفرین.

تقدیم به :

خواهر و برادران عزیزم ، سرچشمه‌های جاری وساری زندگانیم.

تشکر و قدر دانی :

با سپاس و ستایش خداوند تبارک و تعالی، مراتب تشکر و قدر دانی خود را از زحمات تمامی اساتید گرامی که در طی تمامی این سال‌ها رهنمودهایشان روشن‌گر راهم بوده است ابراز می‌دارم.
از زحمات و راهنمایی‌های ارزنده‌ی استاد فرزانه و متعهد جناب آقای دکتر ستار قادر که در تمامی مراحل انجام این پایان‌نامه صمیمانه مرا یاری دادند و از هیچ کوششی دریغ نداشتند نهایت قدردانی و سپاس‌گزاری را دارم.
همچنین از اساتید بزرگوار آقای دکتر هاشمی، آقای دکتر سلطانی و آقای دکتر افضلی که مشاوره این کار را بر عهده داشتندکمال تشکر و قدردانی را دارم و از اساتید گرامی آقای دکتر افصحی و آقای دکتر فضائلی پور که داوری این تحقیق را بر عهده گرفتند سپاس‌گزارم.
در پایان از زحمات و همکاری‌های همه عزیزانی که در انجام وبه نتیجه رسیدن این تحقیق سهیم بوده‌اند، از جمله آقای دکتر علیزاده و آقای مهندس میرپور نهایت سپاسگزاری و تشکر را دارم.

چکیده

منظور از لجن آندی جامدی است که در الکترولیت اسیدی واحد الکترولیز مس نامحلول است و در ظرف مذکور ته نشین می شود. در الکترولیز مس آند و کاتد وجود دارد که در این فرآیند، مس موجود در آند بر روی کاتد رسوب می کند. دیگر فلزات موجود در آنددر الکترولیت حل شده یا رسوب می کنند و موجب تشکیل لجن آندی می شوند. در این لجن فلزاتی که در الکترولیز حل نمی شوند تجمع می یابند که از آن جمله می توان به طلا، نقره، مس، سلنیم، سرب، تلوریم اشاره کرد. لجن آندی مورد آزمایش در این پژوهش دارای۳/۴ درصد جرمی مس، ۵/۴ درصد نقره، ۸/۳ درصد سرب و۱۴/۷درصد سلنیم است. هدف از انجام این پایانامه بازیابی نقره از لجن مس آندی سرچشمه کرمان و تولید نانو ذرات نقره و نیز تعیین مدل سینتیکی مناسب برای لیچینگ اسیدی نقره از لجن آندی می باشد. برای حذف نقره از لجن آندی از روش لیچینگ با اسید نیتریک واسید سولفوریک در فشار محیط استفاده شد وتاثیر عوامل مختلفی چون غلظت اسید، دما و زمان لیچینگ بر استخراج نقره بررسی شد .مقدار حذف نقره با اسید نیتریک بیشتر از اسید سولفوریک بدست آمد وشرایط بهینه ی لیچینگ با اسید نیتریک به صورت زمان ۳ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتیگراد،غلظت اسید نیتریک ۴ مولار تعیین شد. دراین شرایط بازیابی نقره ۹۶/۳درصد بدست آمد. در شرایط لیچینگ با اسید سولفوریک۱۶ مولار زمان ۳ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتیگراد، بازیابی نقره ۲۶/۱۸ درصد بدست آمد. در ادامه فرایند جداسازی نقره از محلول حاصل از لیچ اسید نیتریک مورد مطالعه قرار گرفت و محلولی از یون نقره بدست آمد. به این منظور اسید کلریدریک به محلول لیچینگ اضافه شد و نقره به صورت کلرید نقره رسوب کرد. پس از جداسازی کلرید نقره از محلول، رسوب در محلول آمونیاک حل شد. برای تولید نانو ذرات نقره از روش احیای شیمیایی با احیا کننده بروهیدرات سدیم و و پایدار کننده های پلی وینیل پیرولیدان (PVP) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) استفاده شد. با استفاده از دو پایدارکننده نانوذراتی با اندازه یکسان و پایداری بسیار به دست آمد به طوری که نانوذرات نقره تا دو هفته پایدار بودند و رسوبی در محلول تشکیل نشد. پس از انجام واکنش احیای شیمیایی وکریستالیزاسیون نانو ذرات نقره از آنها طیف جذب UV-vis گرفته شد. وجود پیک در۴۰۰ نانومتر در طیف جذب نشان دهنده ی تشکیل نانوذرات نقره در محلول می باشد. از نانو ذرات نقره عکس TEMگرفته شد و اندازه نانو ذرات ۵۰ نانومتر بدست آمد. سپس فرایند تولید نانو ذرات مورد مطالعه قرار گرفت وشرایط بهینه ی تولید نانوذرات نقره به صورت غلظت نقره ۰/۰۰۵ مولار،غلظت احیاء کننده‌ی بروهیدرات سدیم ۰/۱ مولار و غلظت پایدار کننده‌های PVP و PEG

بطور یکسان ۱٪ وزنی بدست آمد. در ادامه، سینتیک لیچینگ با اسید سولفوریک و اسید نیتریک بررسی شد. برای مدلسازی حالت های مختلف مدل هسته کوچک شونده بررسی شد. نتایج نشان داد که انحلال نقره لجن مس آندی در اسید سولفوریک (۶مولار و ۱۶ مولار) در دماهای ۲۵، ۴۰ ، ۶۰ و ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد از مدل نفوذ فیلم پیروی کرد و انرژی فعال سازی در غلظت ۶ مولار ۱۵ kJ/mol و در غلظت ۱۶ مولار ۴۳ kJ/mol محاسبه شد.و همچنین سینتیک لیچینگ نقره در اسید نیتریک (۱ مولار، ۲ مولار و ۴ مولار) در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ درجه سانتی گراد به صورت ترکیب واکنش و نفوذ در فیلم بدست آمد.

کلمات کلیدی: لجن آندی، لیچینگ، نانو ذرات نقره،احیای شیمیای، سینتیک لیچینگ

فهرست مطالب

فصل اول : مقدمه

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- ماهیت لجن مس آندی ۳

۱-۳- ساماندهی و ساختار پایانامه ۳

فصل دوم : پیشینه تحقیق

۲-۱- مجتمع مس سرچشمه ۵

۲-۱-۱- ساختار مس آندی ۵

۲-۱-۲- عناصر سازنده مس آندی ۶

۲-۲- فرایندهای هیدرومتالورژیکی ۸

۲-۳- تاریخچه و اهمیت نقره ۱۰

۲-۴- شیمی مختصر نقره ۱۱

۲-۵- منابع نقره ۱۲

۲-۵-۱-منابع اولیه(نهشته‌ها) ۱۲

۲-۵-۲-منابع ثانویه ۱۳

۲-۶- کاربردهای نقره ۱۳

۲-۷- روش‌های استخراج نقره ۱۴

۲-۸- تصفیه نقره ۱۵

۲-۹- بازیابی نقره ازمحلول حاصل از لیچینگ با اسید نیتریک از لجن مس آندی ۱۵

۲-۹-۱ جدایش نقره از ناخالصی‌ها ۱۶

۲-۹-۱-۱- نمک‌های نقره ۱۶

۲-۹-۱-۱-۱- نمک‌های محلول نقره ۱۶

۲-۹-۱-۱-۲- نمک‌های نامحلول نقره ۱۷

۲-۱۰-خالص سازی کلرید نقره ۲۱

۲-۱۰-۱کلرید نقره ۲۱

۲-۱۰-۲-الکترولیت مناسب برای شستشوی کلرید نقره ۲۱

۲-۱۰-۳-حذف ناخالصی‌ها بصورت انتخابی ۲۲

۲-۱۱-بازیابی نقره از کلرید نقره ۲۴

۲-۱۱-۱-لیچینگ آمونیاکی ۲۵
۲-۱۱-۱-۱-احیاء یون نقره توسط بروهیدرات ۲۶
۲-۱۱-۱-۲-احیاء یون به روش سمنتاسیون ۲۷
۲-۱۱-۲-لیچینگ تیوسولفاتی ۲۷
۲-۱۱-۳-لیچینگ کلریدی ۲۸
۲-۱۱-۴-لیچینگ سیانیدی ۲۹
۲-۱۱-۵-لیچینگ قلیایی ۳۰
۲-۱۱-۵-۱- احیاء کلرید نقره توسط هیدرازین ۳۱
۲-۱۱-۵-۲-احیا کلرید نقره توسط پراکسید هیدروژن ۳۱
۲-۱۱-۵-۳-احیا کلرید نقره توسط فرمالدئید ۳۱
۲-۱۱-۵-۴-احیاء کلرید توسط بروهیدرات ۳۱
۲-۱۱-۵-۵-احیاء کلرید نقره به روش سمنتاسیون ۳۲
۲-۱۱-۵-۶-احیاء کلرید نقره توسط دکستروز ۳۲
۲-۱۱-۶-دیگر کمپلکس سازها ۳۲
۲-۱۱-۷-خلوص نقره احیایی ۳۷
۲-۱۱-۸-شکل نقره احیایی ۳۷
۲-۱۲- تاریخچه و اهمیت نانو ذرات نقره ۳۸
۲-۱۲-۱-نانو ذرات نقره ۴۰
۲-۱۲-۲-کاربردهای نانوذرات نقره ۴۱
۲-۱۲-۲-۱-کاربرد در اسپکتروسکوپی SERS وSERRS ۴۱
۲-۱۲-۲-۲-فعالیت کاتالیستی نانوذرات نقره ۴۲
۲-۱۲-۲-۳-کاربرد نانو ذرات نقره در آنالیز شیمیایی ونانو حسگرها ۴۲
۲-۱۲-۲-۴-کاربرد نانو ذرات نقره در الکترونیک ۴۲
۲-۱۲-۲-۵-کاربردهای ضد میکروبی نانو ذرات نقره ۴۳
۲-۱۲-۲-۶-دیگر کاربردها ۴۳
۲-۱۲-۳- روش‌های تولید نانو ذرات نقره ۴۴
۲-۱۲-۳-۱-روش‌های پراکندگی نظیر تولید با لیزر ۴۴
۲-۱۲-۳-۲-روش‌های متراکم سازی ۴۵

۲-۱۲-۳-۲-۱-روش کاهش فوتوشیمیایی ۴۵
۲-۱۲-۳-۲-۲- روش رادیولیز ۴۵
۲-۱۲-۳-۲-۳-تولید از ارگانوسل نقره ۴۵
۲-۱۲-۳-۲-۴-کاهش شیمیایی ۴۶

فصل سوم: تئوری سینتیک لیچینگ

۳-۱- سینتیک و مکانیسم انحلال ۵۱
۳-۱-۱- مدل‌های سینتیکی و مکانیزم واکنش ۵۱
۳-۲- انرژی فعال سازی ۵۴

فصل چهارم : روش تحقیق و انجام آزمایش‌ها

۴-۱-توضیح در مورد برخی دستگاه‌های مورد استفاده ۵۹
۴-۱-۱-پراش اشعه‌ی ایکس ۵۹
۴-۱-۲-میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۰
۴-۱-۳-میکروسکوپ الکترونی عبوری ۶۰
۴-۱-۴-طیف سنجی نوری ۶۱
۴-۱-۵-طیف سنجی نورمرئی- ماوراء بنفش ۶۱
۴-۱-۶-طیف سنجی جذب اتمی ۶۲
۴-۱-۷- دستگاه فلورسانس پرتو X ۶۳
۴-۲-آماده سازی نمونه ۶۳
۴-۲-۱-دانه‌بندی لجن آندی ۶۴
۴-۲-۲-آنالیز لجن مس آندی ۶۴
۴-۳-فرایند جداسازی یون‌های فلزی موجود در لجن آندی ۶۵
۴-۳-۱-آزمایش‌های لیچینگ لجن آندی ۶۵
۴-۳-۱-۱تهیه‌ی محلول ۶۶
۴-۳-۱-۲-روش انجام آزمایش ۶۶
۴-۴-روش تهیه‌ی محلولی از یون نقره ۶۹
۴-۴-۱-رسوب کلرید نقره ۶۹
۴-۴-۲-افزایش خلوص کلرید نقره ۷۰
۴-۴-۳-لیچینگ کلرید نقره ۷۱

۴-۵-آزمایش‌های نانو ذرات نقره ۷۱
۴-۵-۱-آزمایش‌های اولیه‌ی تولید نانو ذرات نقره ۷۱
فصل پنجم : ارائه نتایج و بحث
۵-۱-شناسایی لجن مس آندی ۷۴
۵-۲-شرایط فرایند لیچینگ ۷۸
۵-۲-۱-نتایج آزمایش‌های لیچینگ لجن آندی با اسید نیتریک واسید سولفوریک ۷۸
۵-۲-۱-۱-نحوه‌ی محاسبه‌ی درصد بازیابی ۹۲
۵-۲-۱-۲-نحوه‌ی محاسبه‌ی درصد تبدیل ۹۴
۵-۲-۲-عوامل موثر در لیچینگ نقره ۹۵
۵-۲-۲-۱-اثر نوع اسید ۹۵
۵-۲-۲-۲-اثر غلظت اسید ۹۵
۵-۲-۲-۳-اثر دما ۱۰۰
۵-۲-۲-۴-اثر زمان ۱۰۱
۵-۳- خلوص رسوب کلرید نقره ۱۰۲
۵-۴- آزمایش‌های تولید نانو ذرات نقره ۱۰۳
۵-۵- سینتیک انحلال نقره در لیچینگ لجن مس آندی ۱۱۰
فصل ششم : نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۶-۱-نتیجه‌گیری ۱۲۴
۶-۲-پیشنهادات ۱۲۶
فهرست منابع و مراجع ۱۲۷

فهرست شکل‌ها

شکل ۲-۱ روش ابدایی ونگ برای بازیابی عناصر با ارزش لجن مس آندی به روش هیدرومتالورژی ۹

شکل۲-۲حلالیت برخی ترکیبات نقره در الکترولیت‌های آبی در دمای ۲۰ درجه ۱۸

شکل۲-۳ اثر غلظت HCL بر حلالیت AgCL در ۱۲۵ g/l روی بشکل$ZnSO_4$ ۳۳

شکل ۲-۴اثرغلظت HCLبرحلالیت AgCLدر۱۲۵g/lمس بشکل$CuSO_4$و$H_2SO_4$۱۲۵g/l ۳۴

شکل۲-۵ اثرغلظت HCL بر حلالیت AgCL در$0.3MH_2SO_4$ -$0.3MFe(SO_4)_{1.5}$ ۳۴

شکل ۲-۶ اتم‌های زنون بر روی یک لایه نیکل مستقر شده توسط STM ۳۹

شکل۲-۷(الف)عکسSEM و توزیع ابعادی نانوذرات نقره ،(ب) عکسTEM نانوذرات نقره مثلثی ، (ج) عکسTEM نانو ذرات مکعبی، (د) عکس TEM یک نانو ذره شش گوش. ۴۹

شکل۳-۱ نمایش شماتیک پدیده ذره در حال واکنش طبق مدل هسته کوچک شونده با ابعاد ثابت(A_f: جزء واکنشگر در سیال در فاز جامد، b: ضریب استوکیومتری و R_0 شعاع اولیه‌ی ذره در حال واکنش) ۵۲

شکل ۳-۲ منحنی پتانسیل انرژی برای یک واکنش گرماده ۵۵

شکل ۳-۳ وابستگی نرخ واکنش به دما (انرژی فعال سازی واکنش) ۵۵

شکل ۴-۱ تصویر ملکولی پایدار کننده‌های استفاده شده در تولید نانو ذرات نقره ۵۹

شکل ۴-۲ الف) تصویر لجن مس آندی پس از خشک شدن وآسیاب کردن ب) تصویر لجن قبل از آسیاب شدن ج) آون استفاده شده جهت خشک کردن ۶۳

شکل ۴-۳ تصویرالک ۶۴

شکل۴-۴ نحوه‌ی رقیق سازی نمونه برای اندازه‌گیری نقره محلول با جذب اتمی ۶۸

شکل ۴-۵ **الف)** ابتدای فرایند رنگ تیره محلول و بخار خرمایی رنگ حاصل از گاز نیتروژن **ب)**رنگ کرم قهوه محلول یک ساعت پس از شروع آزمایش **پ)** ۵ میلی‌لیتر نمونه گرفته شده در هر بازه‌ی زمانی پس از صاف شدن **ج)** دستگاه جذب اتمی جهت آنالیز نقره موجود در نمونه رقیق شده **د)** رنگ سبز حاصل از لیچینگ اسیدی لجن مس آندی و رنگ کرم کاهی لجن ته‌نشین شده در انتهای آزمایش ۶۸

شکل ۴-۶ الف) محلول حاصل از لیچینگ اسیدی لجن آندی پس از صاف شدن ب) اضافه کردن HCL وتشکیل رسوب AgCL پ) شستشوی رسوب با اسیدنیتریک گرم رقیق ج) شستشوی رسوب با آب در دمای جوش ج) رسوب AgCL ۷۰
شکل ۴-۷ نانو ذرات تولید شده الف) پایدار کننده‌ی PVP و احیاء کننده‌ی بروهیدرات سدیم ب) پایدارکننده‌ی PVP,PEG احیاء کننده‌ی بروهیدرات سدیم پ)پایدارکننده‌ی سیترات سدیم واحیاء کننده‌ی هیدرازین هیدرات ج) پایدارکننده‌یPEGاحیاکننده‌ی بروهیدرات سدیم چ) پایدارکننده‌ی PEG وسیترات سدیم احیا کننده‌ی بروهیدرات سدیم ه) پایدارکننده‌یPEG احیا کننده‌ی هیدرازین هیدرات ۷۲
شکل۵-۱ پیک XRD لجن آندی مس سرچشمه ۷۴
شکل ۵-۲ تست SEM مربوط به لجن مس آندی قبل از عملیات لیچینگ ۷۵
شکل ۵-۳ تست SEM مربوط به لجن مس آندی بعد از عملیات لیچینگ ۷۶
شکل ۵-۴ تغییرات غلظت نقره در محلول لیچینگ با اسید نیتریک واسید سولفوریک در بالاتریندماومولاریته ۹۵
شکل ۵-۵ تاثیر غلظت اسید نیتریک براستخراج نقره در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد ۹۶
شکل ۵-۶ تاثیر غلظت اسید سولفوریک براستخراج نقره در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد ۹۶
شکل ۵-۷ میزان درصد بازیابی نقره در اسیدنیتریک در غلظت‌ها و دماهای مختلف ۹۷
شکل ۵-۸ میزان درصد بازیابی نقره در اسید سولفوریک در غلظت‌ها و دماهای مختلف ۹۸
شکل ۵-۹ میزان استخراج نقره در اسید نبتریک در غلظت‌ها و دماهای مختلف ۹۹
شکل ۵-۱۰ میزان استخراج نقره در اسید سولفوریک در غلظت‌ها و دماهای مختلف ۱۰۰
شکل ۵-۱۱ تاثیر دما بر استخراج نقره با اسید نیتریک ۴ مولار ۱۰۰
شکل ۵-۱۲ تاثیر دما بر استخراج نقره با اسید نیتریک ۲ مولار ۱۰۱
شکل ۵-۱۳ تاثیر دما بر استخراج نقره با اسید سولفوریک ۱۶ مولار ۱۰۱
شکل ۵-۱۴ درصد بازیابی مس با زمان در اسید نیتریک ۲ مولار ۱۰۲
شکل ۵-۱۵ طیف جذب نانو ذرات در محدوده‌ی UV-vis درغلظت محلول نقره ۰/۰۰۵M PEG و PVP ۱٪وزنی و بروهیدرات سدیم ۰/۱M ۱۰۸
شکل ۵-۱۶ طیف جذب نانوذرات حاصل از ۱۰ روز زمان‌دهی به محلول شکل ۵-۱۰غلظت محلول نقره ۰/۰۰۵M PEG و PVP ۱٪وزنی و بروهیدرات سدیم ۱M/ ۱۰۹
شکل ۵-۱۷ تصویر TEM نانوذرات تولید شده با غلظت اولیه محلول نقره۰/۰۰۵ M ، احیا ۱۱۰

کننده بروهیدرات سدیم ۰/۱M و پایدار کننده‌های PVP و PEG هر کدام ۱٪ وزنی
شکل۶-۱ فلوشیت ساده شده‌ی روند هیدرومتالورژیکی انجام گرفته ۱۲۵

فهرست جدول‌ها ۶

جدول۲-۱. در صد وزنی عناصر موجود در لجن‌های آندی حاصل از سه کارخانه تصفیه‌ی الکترولیتی مس ۷
جدول۲-۲. فازهای موجود در لجن ۷
جدول۲-۳. درصد ترکیبات موجود در لجن ۸
جدول ۲-۴ محدوده تغییرات عناصر موجود در لجن‌های آندی ۱۱
جدول۲-۵ پتانسیل‌های اکسایش نقره ۱۷
جدول ۲-۶ترکیبات غیر قابل انحلال نقره در آب ۲۰
جدول۲-۷ اثر میزان NaCl بر تشکیل رسوب AgCl ۲۴
جدول۲-۸ اثر میزان کربنات سدیم بر بازیابی نقره از کلرید نقره به روش پیرومتالورژی ۲۵
جدول۲-۹ احیا کننده‌های نقره ۳۰
جدول ۲-۱۰ خواص جذبی جاذب‌های کربنی طی مطالعات بازیابی نقره از کمپلکس سیانیدی نقره و طلا ۳۵
جدول ۲-۱۱ کمپلکس‌های غیر آلی نقره همراه با ثابت کمپلکس ۴۷
جدول۲-۱۲ سطح سازها وکاهنده‌های‌استفاده شده درتولید نانو ذرات نقره به روش کاهش‌شیمیایی ۵۳
جدول۳-۱ مدل هسته‌ی کوچک شونده با ابعاد ثابت (وجود لایه‌ی خاکستر ۵۳
جدول۳-۲مدل ذره کروی کوچک شونده (نبود لایه‌ی خاکستر) ۵۷
جدول ۴-۱ مواد مصرفی استفاده شده در تحقیق ۵۸
جدول۴-۲ ابزار و دستگاه‌های استفاده شده در تحقیق ۵۸
جدول۴-۳ مشخصات اسید نیتریک واسید سولفوریک ۷۷
جدول ۵-۱ نتایج آزمایش XRF از لجن ۷۷
جدول ۵-۲ ترکیب شیمیایی نمونه برحسب درصد جرمی برخی عناصر ۷۷

جدول۵-۳ نمونه‌ی دانه بندی نمونه‌ی لجن آندی آسیاب شده ۷۸
جدول ۵-۴ شرایط عملیاتی لیچینگ ۷۸
جدول۵-۵ نتایج لیچینگ لجن آندی با اسید نیتریک(ساعت اول هر ۱۰ دقیقه دو ساعت بعد هر ۳۰ دقیقه) ۷۸
جدول۵-۶ نتایج لیچینگ لجن آندی با اسید سولفوریک (ساعت اول هر ۱۰ دقیقه دو ساعت بعد هر ۳۰دقیقه) ۸۶
جدول ۵-۷ نتایج کلی لیچینگ اسید نیتریک لجن مس آندی ۹۱
جدول ۵-۸ نتایج کلی لیچینگ اسید سولفوریک لجن مس آندی ۹۱
جدول ۵-۹ محاسبه‌ی تغییرات حجم ۹۲
جدول۵-۱۰ نتایج آنالیزعناصرموجود در محلول اسید نیتریک حاصل از لیچینگ در بهترین شرایط قبل ارسوب ۱۰۳
جدول ۵-۱۱ نتایج آنالیز محلول حاصل از لیچینگ آمونیاکی رسوب کلرید نقره پس از شستشو ۱۰۳
جدول۵-۱۲ مجموع نتایج و مشاهدات حاصل از انجام آزمایش‌های سنتز نانو ذرات ۱۰۴
جدول۵-۱۳ نتایج حاصل از انطباق داده‌های سینتیکی انحلال نقره درلیچینگ اسیدسولفوریکی
(۶ مولار) لجن مس آندی ۱۱۱
جدول۵-۱۴ نتایج حاصل از انطباق داده‌های سینتیکی انحلال نقره درلیچینگ اسیدسولفوریکی
(۱۶ مولار) لجن مس آندی ۱۱۲
جدول ۵-۱۵ نتایج K ثابت واکنش برای اسید سولفوریک ۶ مولار ۱۱۵
جدول ۵-۱۶ نتایج K ثابت واکنش برای اسید سولفوریک ۱۶ مولار ۱۱۵

فصل اول:

مقدمه

۱-۱-مقدمه

نیاز صنایع به مواد اولیه باعث گشته تا بشر به دنبال کشف واستخراج هرچه بیشتر فلزات مورد نیاز خود باشد. در این میان فلز مس بدلیل موارد استفاده فراوان بعنوان یک فلز استراتژیک و مهم مطرح است.خوشبختانه کشور ما از این موهبت الهی برخوردار بوده و بر روی کمربند ذخائر جهانی مس قرار دارد به طوریکه قریب به ۵ درصد ذخائر مس دنیا را دراختیار دارد .یکی از بزرگترین کانسارهای مس دنیا کانسار مس سرچشمه است [۱] که در استان کرمان واقع شده ودر حال بهره برداری است .کانسار مس سرچشمه علاوه بر مس حاوی عناصری چون طلا، نقره، سلنیم، تلوریم و مولیبدن می‌باشد. این عناصر در لجن حاصل از الکترولیز مس آندی تمرکز یافته بطوریکه می‌توان آنها را بطوراقتصادی استخراج نمود. درواقع در تصفیه الکترلیتیکی مس، مقداری مواد نامحلول در ته سلول الکترولیز ته نشین می‌شوند و لجن آندی را تشکیل می‌دهند که مقدار این لجن به بیش از ۸۰۰ تن در سال می رسد که اجزای سازنده لجن عبارتند از تکه‌های کوچک آند تولید شده بوسیله خوردگی بین لایه‌ای، ترکیبات تولید شده بوسیله واکنش بین محصولات خوردگی آند با اجزای سازنده الکترولیت و فلزاتی که فرایند تصفیه بر روی آنها بی اثر هستند. این لجن شامل مقادیر مهمی از طلا و نقره وهمچنین مقادیر متفاوتی از Bi, Fe, As, Sb, Se, Co, Te , Pb, و $BaSO_4$ می‌باشد. در حال حاضر استخراج عناصر با ارزش از لجن مس آندی بصورت پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی صورت می‌گیرد که در ایران روش اول در گذشته انجام شده و روش دوم تاکنون بصورت صنعتی تجربه نشده است. درصورتیکه در کشورهای صنعتی واروپایی، روش هیدرومتالورژی بعنوان یک روش نو واقتصادی برای بازیابی عناصر با ارزش از لجن مس آندی در حال انجام است. در روش پیرومتالورژی لجن تحت شرایط دما بالا قرار می‌گیرد و به آن مواد گدازآور افزوده شده و درنهایت طلا و نقره آن استخراج می‌شود. در ایران این عمل فعلا بصورت سنتی انجام می‌شود. به دلیل اینکه در این روش ازدماهای بسیار بالا استفاده می‌شود ،سلنیم موجود در لجن بصورت اکسید سلنیم متصاعد و در محیط منتشر شده و باعث آلودگی محیط زیست و همچنین هدر رفتن آن می‌شود. از معایب دیگر این روش استفاده زیاد از انرژی است و چون بصورت سنتی انجام می‌شود، میزان بازیابی هم مطلوب نیست. از طرف دیگر احداث کارخانه‌ای با تجهیزات لازم که در دماهای بالا کار کند مستلزم صرف هزینه‌های بالاست.

۱-۲-ماهیت لجن مس آندی

به هنگام تصفیه الکترولیتی، مس آندی حل شده و سپس روی کاتد رسوب می کند، بعضی ناخالصی‌های مس که نا محلول‌هستند درته سلول الکترولیز ته نشین می‌شوند که به این رسوبها لجن مس آندی گفته می‌شود. این لجن شامل طلا، نقره وسایر فلزات گرانبهای دیگر موجود در مس آندی می‌باشد. همراه این فلزات گاهی اوقات مقداری تلوریم وسلنیم نیز وجود دارد . بقیه لجن را فلزاتی نظیر مس، سرب، نیکل وغیره تشکیل می‌دهند . وزن لجن در حدود ۰/۱ تا ۲ درصد وزن آند بکار رفته در حوضچه می‌باشد دانسیته آن ۴/۵ تا ۵/۵ گرم بر سانتی متر مکعب و مقدار مس موجود در آن معمولا در حدود ۵ تا ۶۰ درصد است[۳].

اجزای موجود در لجن به سه گروه تقسیم می گردند :

اجزایی که در طی عملیات متالورژیکی تشکیل شده ودر طی انحلال آندی بی تغییر می‌مانند اجزایی که در طی عملیات و بعد از عملیات حل آندی بوسیله واکنشهای بین ناخالصی‌ها و الکترولیت تشکیل می‌گردند و حلالیت آنها در الکترولیت پایین می‌باشد اجزایی که در اثر ضربه از آند کنده و وارد لجن شده و ترکیباتی شبیه آند دارند معمولا این لجن‌ها تا حدی در آب قابل حل هستند و بطوری که روی لجن‌های مختلف آزمایش شده است، حدود ۶ تا ۲۴ درصد از وزن لجن پس از الکترولیز در آب حل می‌شود[۴]. علت آن بهتر حل شدن برخی از ترکیبات آن در آب نسبت به محلول الکترولیت الکترولیز مس می‌باشد.ترکیباتی از لجن که در آب حل می شوند عبارتند از :

$As_2O_3 - Cu_2Cl_2 - NiSO_4 - CuSO_4$

۱-۳-ساماندهی وساختار پایان نامه

این پایان نامه درشش فصل به شرح زیر تهیه شده است :

فصل اول:

مقدمه‌ای بر لجن مس آندی ذکر شده است.

فصل دوم:

تحت عنوان پیشینه تحقیق مروری اجمالی بر فرایندهای هیدرومتالورژی استفاده شده برای بازیابی عناصر با ارزش از لجن مس آندی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و در ادامه به رسوب نمک نقره از این محلول، لیچینگ نمک نقره و بازیابی نقره از محلول لیچینگ نمک نقره اشاره شده است.

فصل سوم:

به مکانیزم‌های مختلف سینتیک لیچینگ اشاره شده است.

فصل چهارم:

شرح روش‌ها و مراحل مختلف آزمایش‌ها ارائه شده است.

فصل پنجم:

ارائه نتایج و بحث، نتایج مطالعات آزمایش‌های فرایند اعم از مطالعات شناسایی میزان نقره در محلول لیچینگ نیتریکی در بازه‌های زمانی مختلف، تولید نانو ذرات نقره و بررسی سینتیک لیچینگ نقره از لجن مس آندی مورد بررسی واقع شده است.

فصل ششم :

نتایج اصلی در پژوهش حاضر و پیشنهادهایی برای تحقیقات آینده در فصل ششم ارائه شده‌اند

.

فصل دوم

پیشینه تحقیق