Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.1
page 57-67 ,spring 2021

Leaching and Recovery of Selenium from Sar-Cheshmeh Copper Anode Slimes

Farnaz Mahmoodiani[1], Saeed Milani[2*], Faramarz Hormozi[3]

1. Graguate Student, Faculty of Chemical Engineering, Semnan University, P.O. Box: 35131-19111 Semnan-Iran
2. Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran-Iran
3. Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, Semnan University, P.O.Box: 35131-19111 Semnan-Iran

Abstract

Research subject: Leaching and recovery parameters controlling the releasing of selenium from Sar-Cheshmeh copper anode slimes are studied and determined.

Research approach: Copper anode slimes is produced during the production of cathodic copper at the bottom of electrolyte cells, which is composed of insoluble anode components in the electrolyte. The copper anode slimes are made up of those components of the anodes, which are not soluble in the electrolyte. They contain varying quantities of precious metals like gold, silver, selenium and tellurium, and other precious metals in the anodic copper. They are being extracted as a by-product in the copper production process. Today, the main source of selenium is sulfur deposits such as copper and nickel. Copper anodic slimes is currently the only source of selenium in the world. In this study, the extraction of selenium from anodic copper slimes has been feasible. To do this, acid leaching has been used. Copper anodic sludge is the raw material for the production of more than 90% of the world's selenium and is the main source of selenium production.[1-3]

Main result: In this paper, the effect of operational parameters such as acid concentration, temperature, process time and liquid to solid ratio on selenium recovery through copper slimes leaching was investigated. The optimum conditions of batch leaching for maximum selenium extraction from anodic copper slimes are attained at 3 mol L-1 of HNO_3 concentration, 0.01 (W/V) solid to liquid ratio for 60 min contact time at 70 °C. Under the optimized conditions, the selenium leaching efficiency was 99%. The thermodynamic data showed positive values of both ΔH and ΔS which indicates that the leaching process is indeed endothermic and random while the obtained negative values of ΔG show that selenium dissolution process is spontaneous in nature.

key words

Selenium

Leaching

Recovery

Nitric acid

Copper anode slimes

*To whom correspondence should be addressed:

milani.said@gmail.com

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۰ ، صفحه ۶۷-۵۷

فروشویی و بازیابی سلنیم از لجن آندی مس سرچشمه

فرناز محمودیانی[۱]، سعید علمدار میلانی[۲*]، فرامرز هرمزی[۳]

۱. دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۱۹۱۱۱-۳۵۱۳۱، سمنان- ایران.
۲. دانشیار پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۸۳۶- ۱۴۳۹۵، تهران- ایران.
۳. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۱۹۱۱۱-۳۵۱۳۱، سمنان- ایران.

چکیـــده

موضـوع تحقیـق: پارامترهـای فروشـویی و بازیابـی کنتـرل کننـده رهـش سـلنیم از لجـن آنـدی مـس سرچشـمه بررسـی و تعییـن شـد.
روش تحقیـق: لجـن آنـدی مـس در حیـن تولیـد مـس کاتـدی در تـه سـلول‌های الکترولیـت تولیـد می‌شـود کـه از اجـزای نامحلـول آنـد در الکترولیـت تشـکیل شـده اسـت. لجـن مـس، حـاوی مقادیـر مختلفـی از فلـزات بـا ارزش ماننـد طـلا، نقـره، سـلنیم و تلوریـم و سـایر فلـزات گران‌بهـای موجـود در مـس آنـدی اسـت کـه بـه عنـوان محصـول جانبـی فراینـد تولیـد مـس اسـتخراج می‌شـوند.امروزه منبـع اصلـی تهیـه سـلنیم رسـوبات سـولفوری ماننـد مـس و نیـکل اسـت. لجـن آنـدی مـس در حـال حاضـر تنهـا منبـع تهیـه سـلنیم در دنیـا اسـت. لجـن آنـدی مـس مـاده خـام بـرای تولیـد بیـش از ٪۹۰ درصـد سـلنیم جهـان و منبـع اصلـی تولیـد سـلنیم اسـت [۱-۳].
نتایـج اصلـی: در ایـن پژوهـش اسـتخراج سـلنیم از لجـن آنـدی مس امکان‌سـنجی شـده اسـت. بـرای انجـام ایـن مهـم از فروشـویی اسـیدی بهـره جسـته شـده اسـت. در ایـن مقالـه تأثیـر پارامترهـای عملیاتـی نظیـر غلظـت اسـید، دمـا، زمـان انجـام فراینـد و نسـبت مایـع بـه جامـد بـر بازیابـی سـلنیم از طریـق لیچینـگ لجـن مـس مـورد بررسـی قـرار گرفـت. شـرایط بهینـه سـرعت هـم‌زدن ۲۵۰ rpm و نسـبت جامد بـه مایـع (W/V) ۰/۰۱ بـرای زمـان تمـاس ۶۰ دقیقـه در دمـای ۷۰ °C بـه‌دسـت آمـد. در شـرایط بهینـه، بـازده فروشـویی سـلنیم ٪۹۹ بـود. داده‌هـای ترمودینامیکـی، نشـان داد کـه مقادیـر ΔH و ΔS هـر دو مثبـت اسـت کـه نشـان می‌دهـد کـه فراینـد فروشـویی، گرماگیـر و بی‌نظـم اسـت در حالـی کـه مقادیـر منفـی بـه دسـت آمـده بـرای ΔG نشـان می‌دهـد کـه فراینـد انحـلال سـلنیم دارای ماهیـت خودبه‌خـودی است.

کلمـات کلیـدی

سلنیم
فروشویی
بازیابی
اسید نیتریک
لجن آندی مس

*مسئول مکاتبات:
milani.said@gmail.com

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]

۱ مقدمه

لجن آندی مس مواد نامحلول باقی‌مانده از تصفیه الکترولیتی مس است. لجن آندی مس حاوی عناصر با ارزشی مانند طلا، نقره، سلنیم و تلوریم است که به‌عنوان محصولات ثانویه فرایند تولید شمش مس از لجن استخراج می‌شوند. لجن آندی از ته سلول‌های الکترولیتی در طول تصفیه مس جمع‌آوری می‌شود. دو نوع لجن متفاوت بسته به منبعی که از آن به دست می‌آید وجود دارد [۴]. اولی، تولید شده در طول فراوری افشرده (concentrate) مس دارای مقادیر نسبتاً بالایی از طلا، نقره، تلوریم و سلنیم است و دومی، تولید شده در طی فراوری ته‌مانده بازگردانده شده، دارای سرب، مس، قلع و نقره‌ی بالاتری است. لجن آندی مس مخلوطی فوق‌العاده پیچیده بوده و ترکیب آن در زمان‌های مختلف متفاوت است. لجن آندی مس سرچشمه دارای مقادیر قابل توجهی سلنیم و عناصر ارزشمند دیگر مانند طلا، نقره و مس است [۵-۷].

روش‌های مختلفی برای بازیابی سلنیم از لجن آندی مس، از طریق فرایندهای پیرومتالورژی و یا هیدرومتالورژی گزارش شده است. فرایندهای معمولی پیرومتالورژی عمدتاً بر اساس تشویه(roasting) سولفاتی دردمای بالا، تشویه اکسیدی، تشویه قلیایی یا تشویه مستقیم در هوا است [۸، ۱۲]. فرایندهای هیدرومتالورژی معمولاً براساس فروشویی اسیدی، فروشویی در اتوکلاو، یا کلردار کردن (کلریناسیون) هستند [۱۳]. این فناوری‌ها معمولاً با هدف بازیابی فلزات گران‌بها، به ویژه طلا و نقره با توجه کم‌تری به بازیابی سلنیم و تلوریم طراحی شده‌اند. این فرایندها اقتصادی و انرژی‌اندوز (Energy saving) و هم‌چنین بدون آلودگی هستند. فرایندهای هیدرومتالورژی بیش‌تر دوست‌دار محیط‌زیست هستند. آن‌ها شامل سه مرحله‌اند: الف) فروشویی- انتقال اجزای مطلوب به محلول با استفاده از اسیدها یا هالیدها به عنوان عوامل فروشویی؛ خالص‌سازی محلول فروشویی برای حذف ناخالصی‌ها از طریق استخراج با حلال، جذب، یا تبادل یون؛ سپس بازیابی فلزات پایه و گران‌بها از محلول توسط فرایند تصفیه الکتریکی (Electrorefining) ، کاهش شیمیایی یا تبلور (کریستالیزاسیون) [۱۴- ۱۶].

از میان روش‌های فراوری لجن آندی مس، دو روش در مقیاس صنعتی، یعنی تشویه و فروشویی تحت فشار، موفق بوده‌اند [۱۷]. تولید محصول فرعی اسید سولفوریک مشکل فرایند تشویه است، زیرا بازاریابی اقتصادی اسید سولفوریک به شدت به محل، بستگی دارد. علاوه بر این، حتی اگر مقررات مربوط به انتشار گازها مورد توجه قرار گیرد، SO_2 مضر ممکن است آزاد شود. مزایای فرایند تشویه عبارتند از: سادگی، هزینه‌های کم در مقایسه با سایر فرایندها و هم‌چنین این واقعیت که دانش آن در سراسر جهان در دسترس است. از سوی دیگر، فروشویی تحت فشار عموماً به میزان استخراج بالا منجر می‌شود و پسماندها می‌توانند به عنوان جامدات پایدار محصور شوند. فراوری هیدرومتالورژیکی لجن آندی مس، دارای مزایای زیر است: هزینه‌های سرمایه‌ای نسبتاً کم در مقایسه با هزینه‌های سرمایه‌ای ذوب‌کاری، فرایند می‌تواند برای عملیات کوچک و بزرگ به کار گرفته شود، آلودگی هوا با دی-اکسید سولفور حذف می‌شود، تجهیزات می‌توانند در مدول‌ها طراحی و نصب شوند.

مؤثرترین روش فراوری هیدرومتالورژیکی لجن آندی مس بر اساس روش کلردار کردن است. با وجود این، با توجه به مشکلات آلودگی و مواد ساختمانی، به توجه ویژه نیاز است [۱۸]. سابرامانیان و همکاران [۱۵] برای به حداقل رساندن مشکلات، فرایند کاملاً هیدرومتالورژی برای بازیابی نقره و دیگر عناصر با ارزش مانند سلنیم، تلوریم، نیکل و فلزات گران‌بها از لجن آندی مس و نیکل پیشنهاد کردند. طراحان، روشی را پیشنهاد دادند که در آن عملیات ذوب به حداقل رسیده و یا این که این مرحله حذف می‌شود. لو و همکاران [۱۹] فرایند هیدرومتالورژی جدید برای آمایش لجن آندی در چندین عملیات پیشنهاد کردند. این فرایند شامل حذف مس و نیکل از طریق فروشویی با اسید سولفوریک رقیق، فروشویی سلنیم، نقره و تلوریم با اسید نیتریک رقیق، بازیابی و بازگردانی HNO_3، استخراج حلالی انتخابی نقره، و در نهایت جداسازی و بازیابی سلنیم و تلوریم از محلول بدون نقره از طریق کاهش با SO_2 تحت شرایط مختلف است. فرایند هیدرومتالورژی دیگری توسط وانگ و همکاران [۱۱] برای بازیابی فلزات گران‌بها مانند طلا، نقره، سلنیم و تلوریم و غیره از لجن آندی مس طراحی و با موفقیت آزموده شد. در این فرایند که شامل سه عملیات واحد عمده فروشویی، استخراج مایع- مایع و کاهش است، ابتدا لجن آندی، مس‌زدایی شده و با اسید نیتریک در دمای بالا فروشسته می‌شود. نقره از محلول فروشویی اسید نیتریک به شکل کلرید نقره بازیابی می‌شود. پس از بازیابی کلرید نقره ، این محلول حاوی سلنیم، تلوریم، مس و سایر ناخالصی‌ها برای جدا کردن تلوریم از سلنیم، مس و سایر ناخالصی‌ها با روش استخراج مایع- مایع فراوری می‌شود. سپس سلنیم و تلوریم با عبور دادن دی اکسید سولفور از محلول‌های حاوی سلنیم و تلوریم به صورت جداگانه بازیابی می‌شوند. استخراج فلزات گران‌بها از لجن آندی مس هم‌چنین توسط لیو و همکاران [۲۰] با استفاده از فروشویی قلیایی تحت فشار برای پیش‌آمایش لجن آندی مس، و فروشویی متعاقب آن با اسید سولفوریک پیشنهاد شد. تحت شرایط بهینه، با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم ۲M، در دمای ۲۰۰ °C ، فشار جزیی

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]

اکسیژن ۰/۷ MPa، زمان ۳ ساعت، نسبت مایع به جامد :۱۵و سرعت هم‌زدن ۷۵۰rpm، بازده فروشویی سلنیم و آرسنیک به ۹۹/۰٪ رسید و مقدار آن برای سرب فقط ۳/۰٪ بود. مس، تلوریم و نقره در محلول قلیایی حل نشد. سپس محلول قلیایی با محلول اسید سولفوریک در شرایط ثابت، فراوری شد. میزان فروشویی مس، تلوریم و نقره به ترتیب ۹۵، ۷۷/۵ و ۱۰٪ بود. عبدالهی و شفایی [۲۱] با بررسی تأثیر ۳ پارامتر غلظت اسید، دما و زمان انحلال بر بازیابی سلنیم، با استفاده از طراحی آزمایش به روش تاگوچی فرایند انحلال را بهینه‌سازی کردند. دلاوریان و همکاران [۲۲] به مطالعه انحلال لجن آندی مس سرچشمه با استفاده از اسید نیتریک و جدایش تلوریم با روش استخراج با حلال تحت شرایط: غلظت اسید ۴M و در مدت زمان ۶۰ دقیقه پرداختند و موفق به استخراج ۹۹٪ از سلنیم از لجن آندی مس شدند .

کار حاضر با هدف بررسی پارامترهای فروشویی و بازیابی سلنیم از لجن آندی مس انجام شد. پارامترهای فروشویی شامل غلظت اسید نیتریک، زمان هم‌زدن، نسبت جامد به مایع، و دمای فروشویی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، پارامترهای ترمودینامیکی فرایند شست و شو نیز تعیین شد. این مقاله بر فراوری لجن آندی به دست آمده از معدن مس سرچشمه با محتوای بالای سلنیم، نقره و مس متمرکز است.

۲ بخش تجربی

۱- ۲ مواد و روش‌ها

در این مطالعه، لجن آندی مس مجتمع مس سرچشمه به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده در این کار در تمام آزمایش‌ها دارای خلوص تجزیه‌ای بودند. برای تهیه و رقیق کردن محلول‌های آبی از آب مقطر دوبار تقطیر شده استفاده شد. ماده شیمیایی اصلی مورد استفاده در این کار، اسید نیتریک ۶۰٪ است که از شرکت مرک تهیه شد.

تجزیه و تحلیل فازی نمونه اولیه با استفاده از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD Philips-PW1800) به انجام رسید. برای تجزیه عنصری نمونه از طیف‌سنجی فلوئورسانی پرتو ایکس XRF (Oxford instruments-Ed2000) و همچنین برای اندازه‌گیری ذرات تشکیل-دهنده‌ی لجن آندی مس از میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM (Scaning Electeron Microscope) بهره گرفته شد. در این میان، یون‌های فلزی در محلول از طریق طیف‌سنجی نشر اتمی- پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP-AES) (Varian Liberty 220) اندازه‌یابی شد[۲۳-۲۴].

۲-۲روش کار فروشویی و بازیابی سلنیم

مطالعات آزمایش‌های فروشویی اسیدی برای دست‌یابی به انحلال بیشینه سلنیم در شرایط مطلوب با انحلال کمینه سایر ترکیبات نامطلوب انجام شد. آزمایش‌های فروشویی در دستگاه هم‌زن مغناطیسی مجهز به حمام آب ترموستاتیک، در غلظت از ۰/۵ تا $5\ mol\ L^{-1}$ اسید نیتریک، نسبت جامد به مایع (۰/۰۱ - ۰/۰۵)، زمان فروشویی (حداکثر ۹۰ دقیقه)، سرعت هم‌زدن (۱۰۰ - ۳۵۰ rpm) و درجه حرارت محلول (۳۰ - ۱۱۰°C) انجام شد. در پایان فروشویی، باقی‌مانده صاف شده و با آب مقطر شسته شد. غلظت یون‌های فلزی در محلول به دست آمده، به صورت کمی تعیین شد.

بازده فروشویی و بازیابی سلنیم از رابطه زیر محاسبه شد [۲۵]:

$$Recovery\ \% = [(C_1 \times V_1)/(W_1 \times C_2)] \times 100\% \qquad (1)$$

که در آن C_1 $(g\ L^{-1})$ غلظت سلنیم در محلول فروشویی، V_1(L) حجم محلول فروشویی، W_1 (g) وزن نمونه لجن و C_2(٪) درصد مقدار سلنیم در لجن است.

۳ نتایج و بحث

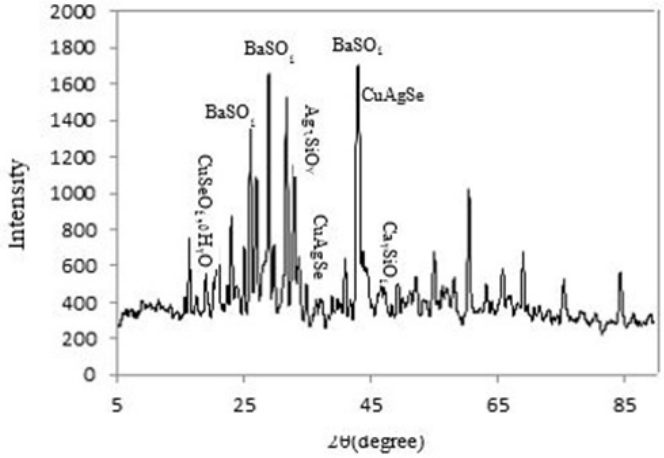
۳-۱ مشخصه‌یابی نمونه معرف

بررسی فازهای موجود در لجن آندی مس، با بهره‌گیری از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس به انجام رسید. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه معرف لجن در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فاز غالب موجود در لجن آندی مس، سولفات باریم (باریت) است. لجن آندی مس هم‌چنین شامل فازهای: $CuAgSe$، H_2O_5. $CuSeO_4$، Ag_6SiO_7 و Ca_2ClO_4 است. درنتیجه مس موجود در لجن به صورت ترکیب با سلنیم و نقره است.

نمونه معرف با استفاده از روش‌های پیش از این ذکر شده، مورد تجزیه‌ی عنصری و شیمیایی کامل قرار گرفت. نتایج به دست آمده با استفاده از روش طیف‌سنجی فلوئورسانی پرتو ایکس و با استفاده از آنالیز ICP به ترتیب در جدول ۱ و ۲ درج شده است. بر اساس داده‌های جدول ۱، لجن آندی مس سرچشمه شامل حدود ۳۲/۶۴٪ اکسید باریم است که با توجه به داده‌های تجزیه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، به شکل سولفات است. هم-چنین، ۱۶/۱۸٪ دی‌اکسید سلنیم، ۹/۲۰٪ اکسید مس و ۶/۳۶٪ اکسید نقره در لجن آندی مس سرچشمه وجود دارد.

از جدول ۲ مشاهده می‌شود که فلزات سلنیم، مس و نقره به ترتیب، بیش‌ترین مقدار را در لجن آندی مس دارند. این واقعیت با یافته‌های طیف‌سنجی فلوئورسانی پرتو ایکس (جدول ۱) هم‌سویی دارد. بنابراین، بر

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه معرف لجن آندی مس سرچشمه
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the sarcheshmeh copper anode slimes

جدول ۱ تجزیه عنصری نمونه معرف لجن آندی مس با استفاده از روش طیف‌سنجی فلوئورسانی پرتو ایکس (w/w٪)
Table 1 Elemental analysis of copper anode slimes reagent sample using X-ray fluorescence method

BaO	SO_3	SeO_2	CuO	AgO_2	PbO	Sb_2O_3	SiO_2	As_2O_3	Te_2O	SrO	CaO	Cl	Al_2O_3
32.64	18.28	16.18	9.20	6.36	5.64	4.32	2.18	1.24	1.02	0.78	0.64	0.60	0.35

جدول ۲ نتایج تجزیه‌ی شیمیایی نمونه‌ی معرف لجن آندی مس با استفاده از آنالیز XRF (w/w٪)
Table 2 Results of chemical analysis of copper anode slimes reagent sample using XRF method

Se	Cu	Ag	Pb	Sb	Te	As	Al	Au	Bi	Zn	Ni
11.52	7.44	5.92	4.23	1.76	0.62	0.44	0.08	0.07	0.08	0.05	0.03

اساس نتایج طیف‌سنجی پراش و فلوئورسانی پرتو ایکس، و نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی، بعد از باریم، سلنیم بیش-ترین مقدار را در لجن آندی مس به خود اختصاص داده و به شکل فازهای CuAgSe و $CuSeO_4.5H_2O$، همراه با فلزات مس و نقره دیده می‌شود. وزن مخصوص لجن آندی مس برابر با $4/7\ g\ cm^{-3}$ تعیین شد. کمی بیش از ۶۰٪ درصد لجن زیر ۱۰μm بود. عکسبرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نشان داد که سولفات باریم عمده ترکیب کسر ۱۰μm+ بود، در حالی که بیش از ۹۰٪ از فلزات گران‌بها مانند سلنیم، نقره، مس و طلا در کسر فوق‌ریز (۱۰ μm-) متمرکز بودند. بنابراین کسر ۱۰μm- برای فروشویی جدا شد.

۳-۲ بهینه‌سازی پارامترهای فروشویی

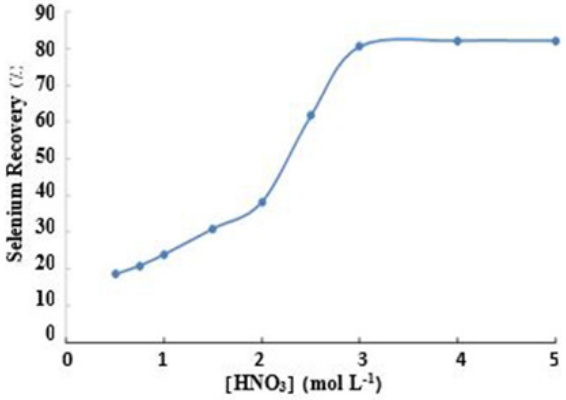
۳-۲-۱ اثر غلظت اسید نیتریک

یک مجموعه آزمایش برای تعیین غلظت بهینه اسید نیتریک برای انحلال سلنیم از نمونه مورد بررسی طراحی و اجرا شد. غلظت اسید، تحت شرایط نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm برای زمان فروشویی ۴۵ دقیقه در دمای ۷۰ °C، از ۱ تا $5/4 mol\ L^{-1}$ متغیر بود. نتایج داده‌های فروشویی به دست آمده به صورت گرافیکی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ افزایش بازده فروشویی سلنیم از ۲۴ تا ۸۰٪ را با افزایش غلظت اسید از ۱ تا $0/3\ mol\ L^{-1}$، نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اسید در بعد از $3/0 mol^{-1} L$، تغییری در بازیابی سلنیم مشاهده نمی‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی، غلظت $3 mol\ L^{-1}$ اسید نیتریک به عنوان غلظت بهینه برای ادامه عملیات در نظر گرفته شد.

۳-۲-۲ تأثیر دمای فروشویی

تأثیر دمای فروشویی در گستره دمایی ۳۰ تا ۱۱۰ °C در شرایط ثابت غلظت $3 mol\ L^{-1}$ اسید نیتریک، نسبت

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]



شکل ۲ تأثیر غلظت اسید نیتریک بر بازده فروشویی و بازیابی سلنیم
[دما ۷۰°C، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، سرعت هم زدن ۲۰۰rpm، زمان فروشویی۴۵ دقیقه]
Fig. 2 The effect of Nitric Acid concentration on leaching and recovery of selenium
[Temperature 70°C, S/L 0.02 (w/v), stirring speed 200 rpm, leaching time 45min]

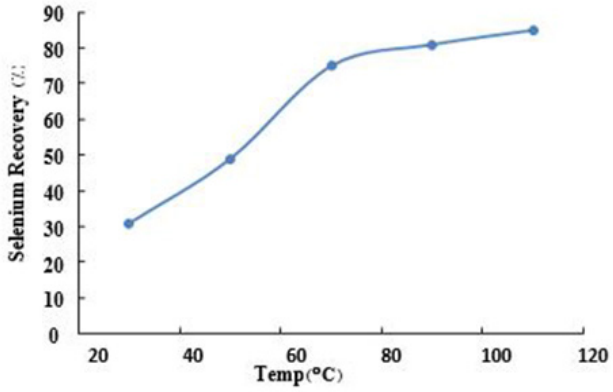
جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، سرعت همزنی ۲۰۰ rpm برای زمان ماند ۴۵ دقیقه بررسی شد. از نتایج به دست آمده (شکل ۳)، مشخص شد که با افزایش دمای فروشویی تا ۷۰ °C بازیابی سلنیم افزایش می‌یابد (۸۰٪ بازیابی) و از آن به بعد آهنگ تغییرات بسیار کوچک است به طوری که با افزایش دمای محیط تا ۱۱۰ °C بازده به ۸۵٪ می‌رسد (تنها ۵٪ افزایش). از این‌رو برای صرفه جویی در مصرف انرژی و هزینه‌ی عملیاتی، دمای ۷۰ °C با میزان استخراج ۸۰٪ به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد.

۳-۲-۳ سینتیک فروشویی

پروفیل بازیابی-زمان تحت شرایط در نظر گرفته شده (غلظت $3 mol L^{-1}$ اسید نیتریک، دمای ۷۰ °C ، سرعت همزدن ۲۰۰ rpm، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ پروفیل بازیابی سلنیم در محلول فروشویی به عنوان تابعی از زمان نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، انحلال سلنیم از لجن آندی مس، در دقایق ابتدایی فرایند فروشویی از سینتیک نسبتاً سریعی برخوردار است که با گذشت زمان کاهش می‌یابد، به طوری که در خلال ۶۰ دقیقه اول حدود ۸۷٪ سلنیم بازیابی می‌شود و ۷۵ دقیقه بعد از شروع فروشویی، بازیابی به ۸۹٪ بالغ می‌شود ولی بعد از آن با آهنگ کم‌تری افزایش یافته و در مدت۹۰ دقیقه به حدود ۹۱٪ می‌رسد. در ادامه با توجه به شکل ۴، زمان بهینه برای انحلال لجن آندی مس سرچشمه، ۶۰ دقیقه درنظر گرفته شد.

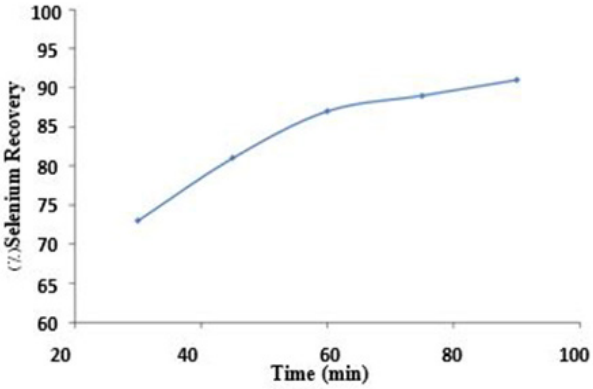
۳-۲-۴ تأثیر سرعت همزدن

تأثیر سرعت همزن در بازده فروشویی و بازیابی سلنیم، از۱۰۰ تا ۳۵۰rpm تحت شرایط توصیه شده قبلی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که قابلیت فروشویی سلنیم، با افزایش سرعت همزدن از ۱۰۰ به ۲۵۰rpm، از ۷۳/۰۴ تا ۹۲/۲٪ افزایش

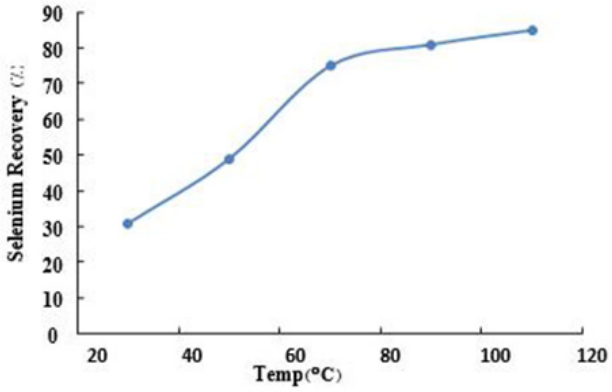


شکل ۳ تأثیر دما بر بازده فروشویی و بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک $3 mol L^{-1}$، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، سرعت همزدن ۲۰۰ rpm و مدت زمان فروشویی ۴۵ دقیقه]
Fig. 3 Effect of temperature on leaching and recovery of selenium
[Nitric acid concentration 3 mol L^{-1} , , S/L 0.02 (w/v), stirring speed 200rpm, leaching time 60min]

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]



شکل ۴ سینتیک فروشویی و بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک $mol\ L^{-1}$ ۳، دما ۷۰°C، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm]
Fig. 4 Kinetics of leching and recovery of selenium
[Nitric acid concentration 3 mol L^{-1},Temp 70°C , S/L 0.02 (w/v), stirring speed 200rpm]



شکل ۵ تأثیر سرعت هم‌زن بر بازده فروشویی و بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک $mol\ L^{-1}$ ۳، دما ۷۰°C، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، مدت زمان فروشویی ۶۰ دقیقه]
Fig. 5 Effect of stirring speed on leaching and recovery of selenium
[Nitric acid concentration 3 mol L^{-1} ,Temp 70°C, S/L 0.02 (w/v), leaching time 60min]

می‌یابد اما بالاتر از ۲۵۰ دور در دقیقه ثابت است (شکل ۵). بنابراین، سرعت هم‌زدن انتخابی برای آزمایش‌های بعدی ۲۵۰rpm است.

۳-۲-۵ تأثیر نسبت جامد به مایع (چگالی پالپ)

نسبت بهینه جامد به مایع (یا چگالی پالپ) در عملیات فروشویی معمولاً بیشینه مقدار ممکن است، تا جایی که اجازه‌ی شارگی جامد در پالپ برای اجتناب از تماس ضعیف بین اسید و ماده جامد، داده شود. اثر نسبت جامد به مایع (S / L) از ۰/۰۱ تا (W/V) ۰/۰۵ تحت شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است که حاکی از آن است که بیش‌ترین بازیابی سلنیم (۹۹٪) در نسبت جامد به مایع (W/V)۰/۰۱ حاصل می‌شود. با افزایش نسبت جامد به مایع کاهش قابل توجهی در بازیابی سلنیم مشاهده می-شود. این امر به دلیل افزایش چگالی پالپ است که موجب تماس ضعیف لجن با عامل انحلال، و در نتیجه واکنش ناقص می‌شود [۲۶].

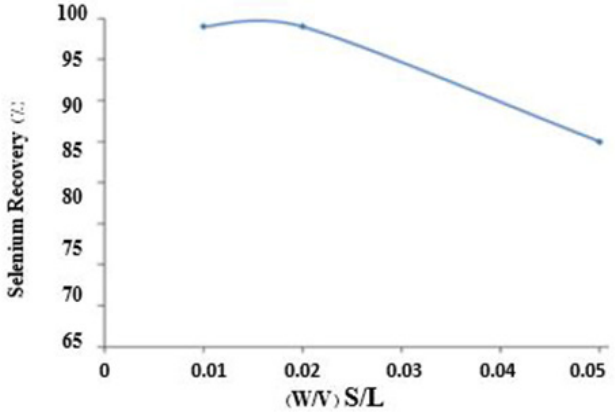
۳-۳ تحلیل ترمودینامیکی فرایند فروشویی

فروشویی اسیدی سلنیم از نمونه لجن آندی مس برای بررسی قابلیت انجام و خودبه‌خودی بودن فرایند فروشویی از نظر ترمودینامیکی از طریق تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی از تغییر ضریب توزیع ترمودینامیکی K_d با دما طبق معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$K_d = \frac{C_L}{C_S} \qquad (۲)$$

که در آن C_L و C_S مقادیر یون‌های فلزی به ترتیب در محلول فروشویی (mg) و نمونه جامد (mg) در تعادل (میلی‌گرم فلز بر کیلوگرم نمونه‌ی جامد) است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس ΔG

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]



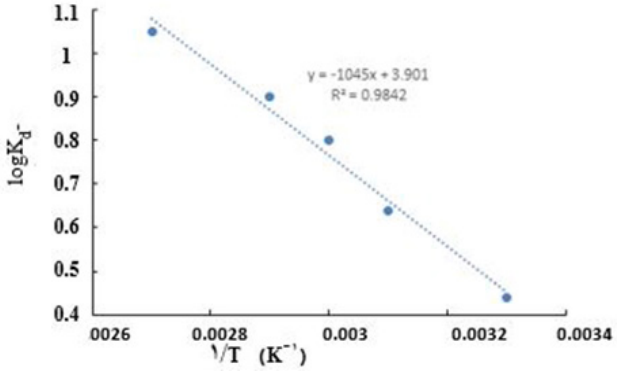
شکل ۶ اثر نسبت جامد به مایع بر بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک ۳ mol L⁻¹، دما ۷۰°C ، سرعت هم‌زدن ۲۵۰rpm و مدت زمان فروشویی ۶۰ دقیقه]
Fig. 6 Effect of solid to liquid ratio on selenium recovery
[Nitric acid concentration 3 mol L^{-1} ,Temp 70°C, stirring speed 250rpm, leaching time 60min]

($kJ\ mol^{-1}$)، آنتالپی ΔH ($kJ\ mol^{-1}$) و آنتروپی ΔS ($J^{-1}\ K^{-1}$ mol) برای سامانه با استفاده از معادلات وانتهوف محاسبه می‌شود [۲۷].

$$\log K_d = \frac{\Delta S}{۲٫۳۰۳R} - \frac{\Delta H}{۲٫۳۰۳RT} \quad (۳)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \quad (۴)$$

در این‌جا، R ثابت گاز جهانی گازها ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) ۸/۳۱۴ و T دما (K) است. بنا براین، مقادیر آنتالپی ΔH و آنتروپی ΔS از شیب ($-\Delta H / R$) و عرض از مبدأ ($\Delta S / R$) نمودار $Ln\ K_d$ در مقابل ۱/T محاسبه می‌شود (شکل ۷). از داده‌های به دست آمده، مقدار ضریب تعیین (R^2) مدل ترمودینامیکی نزدیک به ۱ است، که نشان‌گر خطی بودن خوب است. مقادیر به دست آمده برای ΔS، ΔH و ΔG فرایند فروشویی در جدول ۳ گزارش شده است. در این رابطه لازم به ذکر است که مقدار ۲۰/۰۱ $kJ\ mol^{-1}$ برای تغییر آنتالپی (ΔH)، طبیعت گرماگیر فرایند فروشویی اسیدی سلنیم از نمونه کار را تأیید می‌کند در حالی که مقدار مثبت $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ۷۴/۶۹ برای تغییر آنتروپی (ΔS) ، افزایش در بی‌نظمی (کاتورگی) را به دلیل فروشست یون‌های فلزی از نمونه



شکل ۷ نمودار $\log K_d$ در مقابل (K^{-1}) ۱/T برای فروشویی و بازیابی سلنیم
Fig. 7 Diagram of log Kd against 1/T (K^{-1}) for leching and recovery of selenium

جدول ۳ پارامترهای ترمودینامیکی برای فروشویی سلنیم از نمونه‌ی مورد مطالعه با استفاده از عامل فروشویی اسید نیتریک
Table 3 Thermodynamic parameters for selenium leaching from the studied sample using Nitric acid leaching agent

ΔH ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS ($J^{-1}K^{-1}$ mol)	ΔG				
		303 K	323 K	343 K	363 K	383 K
20.01	74.69	-2.62	-4.11	-5.61	-7.09	-8.61

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]

مورد مطالعه پیشنهاد می‌کند. از سوی دیگر، مقدار منفی ΔG فروشویی سلنیم، برای یک محصول مطلوب و واکنش خودبه-خودی مورد انتظار است، که این نشان‌دهنده تمایل بالای یون‌های فلزی به محلول فروشویی اسیدی و خودبه-خودی بودن فرایند فروشویی است.

۴ نتیجه گیری

در این کار فروشویی و بازیابی سلنیم از لجن آندی مس در مقیاس آزمایشگاهی از طریق فرایند فروشویی با اسید نیتریک با بازده خوبی انجام شد. نشان داده شد که فروشویی اسیدی لجن آندی مس سرچشمه با اسید نیتریک، روش کارامد برای بازیابی فلزات گران‌بها چون سلنیم است. حداکثر بازیابی سلنیم (۹۹٪) در غلظت ۳ mol L^{-1} اسید نیتریک، دمای ۷۰°C، برای زمان فروشویی ۶۰ دقیقه و نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۱ به دست آمد. نتایج ترمودینامیکی مقدار منفی ΔG، قابلیت انجام و ماهیت خودبه‌خودی فرایند فروشویی مورد مطالعه سلنیم را تأیید می‌کند در حالی که مقدار مثبت ΔH نشان‌دهنده ماهیت گرماگیری انحلال است. در مقابل، مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد/مایع (S / L) را در حین انحلال نشان می‌دهد.

قدردانی

با سپاس و قدر دانی از جناب دکتر کشتکار رییس وقت پژوهشکده چرخه سوخت انرژی اتمی ایران که همکاری لازم برای اختصاص هزینه و مواد لازم در جهت انجام این پژوهش را به عمل آوردند.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]

مراجع

[1] Millman, A. The Chemistry and Technology of Selenium and Tellurium. 1975 ,27-426.
[2] Kumar, Ashok SK. To Study Selective Transport of Ag (I) Ion Using Polymer Inclusion Membranes Containing Thiuram Sulphide as a Carrier. Diss. 2009.
[3] Singh, Suman Kumar, et al. «Carrier-mediated Transport of Uranium from Phosphoric Acid Medium Across TOPO/n-dodecane-Supported Liquid Membrane.» Hydrometallurgy ,196-190 2007.
[4] Amer, A. M. «Processing of Copper Anode-Slimes for Extraction of Metal Values.» Physicochemical Problems of Mineral Processing 2002 ,134-123 :36.
[6] Dehghanpoor, M. H., M. Zivdar, and M. Torabi. «Extraction of Copper and Gold from Anode Slime of Sarcheshmeh Copper Complex.» Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy ,1157-1153 :116.12 2016.
[7] Dehghanpoor, M. H., M. Zivdar, and M. Torabi. «Extraction of Copper and Gold from Anode Slime of Sarcheshmeh Copper Complex.» Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy ,1157-1153 :116.12 2016.
[8] Kilic, Yasin, Guldem Kartal, and Servet Timur. «An Investigation of Copper and Selenium Recovery from Copper Anode Slimes.» International Journal of Mineral Processing 2013 ,82-75 :124.
[10] Syed, Sabir. «Recovery of Gold from Secondary Sources—A Review.» Hydrometallurgy 2012 ,51-30 :115.
[11] Lu, Dian-kun, et al. «Sequential Removal of Selenium and Tellurium from Copper Anode Slime with High Nickel Content.» Transactions of Nonferrous Metals Society of China :25.4 2015 ,1314-1307.
[12] Hyvärinen, O., et al. «Selenium and Precious Metals Recovery from Copper Anode Slimes at Outokumpu Refinery.» 548,1984-537.
[13] Wang, Wei Ko, et al. «Hydrometallurgical Process for Recovering Precious Metals from Anode Slime.» U.S. Patent No. 6 .4,293,332 Oct. 1981.
[14] Xing, Wei Dong, and Man Seung Lee. «Development of a Hydrometallurgical Process for the Recovery of Gold and Silver Powders from Anode Slime Containing Copper, Nickel, Tin, and Zinc.» Gold Bulletin -69 :(2019) 52.2 77.
[15] Subramanian, Kohur N., et al. «Process for the Recovery of Metal Values from Anode Slimes.» U.S. Patent No. 21 .4,229,270 Oct. 1980.
[16] Kamberovic, Z., M. Korac, and M. Ranitovic. «Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic Waste, Part II: Development of the Processes for the Recovery of Copper from Printed Circuit Boards (PCB).» Metalurgija-MJoM 2011 ,149-139 :17.3.
[17] Gaylarde, C. C., and H. A. Videla. «Bioextraction and Biodeterioration of Metals.» International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts. Vol. 3. No. 1996 ,55-51 .33.
[18] Hait, Jhumki, et al. «Some Studies on Sulfuric Acid Leaching of Anode Slime with Additives.» Industrial & Engineering Chemistry Research 2002 ,6599-6593 :41.25.
[19] Luo, R., et al. «A Study of the Oxidative Dissolution of Synthetic Copper-Silver Selenide Minerals Using the Intermittent Galvanostatic Polarisation (IGP) Technique.» Hydrometallurgy 1997 ,238-221 :2-45.1.
[20] Liu, Weifeng, et al. «Pretreatment of Copper Anode Slime with Alkaline Pressure Oxidative Leaching.» International Journal of Mineral Processing 2014 ,54-48 : 128.
[21] Abdollahy, Mahmoud, and Seid Ziadin Shafaei. «Optimized Leaching Conditions for Selenium from Sar-Cheshmeh Copper Anode Slimes.» Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE) ,108-101 :23.2 2004.
[22] Abdollahy, Mahmoud , Tellurium Recovery from Sarcheshme Copper Anode Slimes, PhD Thesis, Tarbiyat Modarres University 2002.
[23] Niedzielski, P., and M. Siepak. «Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony And Selenium in Environmental Samples.» Polish Journal of Environmental Studies 12.6 2003,.
[24] Agrawal Y K, Menon S K, Yauvan Pancholi, Liquid-liquid Extraction, Preconcentration and Trace Determination of Selenium with Rotanane, Indian Journal of Chemistry, 42A: 3005,2003-3000.
[25] Chenglong, Zhang, and Zhao Youcai. «Mechanochemical Leaching of Sphalerite in an Alkaline Solution Containing Lead Carbonate.»

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]

Hydrometallurgy 2009 ,59-56 : 2-100.1.
[26] Habashi, Fathi. «Handbook of Extractive Hydrometallurgy.» Vol. III, New York : -1650 1997 ,1665.
[27] Atkins, Peter, and Julio de Paula, Physical Chemistry. Eighth Edition, Great Britain , Oxford University Press,1053p, 2006.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-17]