

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

Farnaz Mahmoodiani¹, Saeed Milani^{2*}, Faramarz Hormozi³

1. Graduate 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 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 HNO₃ 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.saeid@gmail.com

پژوهش‌های کاربردی پژوهشی سیمی-پلیمر

فروشویی و بازیابی سلنیم از لجن آندی مس سرچشم

فرناز محمودیانی^۱، سعید علمدار میلانی^{۲*}، فرامرز هرمزی^۳

- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان- ایران.
- دانشیار پژوهشکده چرخه سوت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران- ایران.
- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان- ایران.

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

چکیده

موضوع تحقیق: پارامترهای فروشویی و بازیابی کنترل کننده رهش سلنیم از لجن آندی مس سرچشم بررسی و تعیین شد.
روش تحقیق: لجن آندی مس در حین تولید مس کاتدی در ته سلول های الکترولیت تولید می شود که از اجزای نامحلول آند در الکترولیت تشکیل شده است. لجن مس، حاوی مقادیر مختلفی از فلزات با ارزش مانند طلا، نقره، سلنیم و تاوریم و سایر فلزات گران بهای موجود در مس آندی است که به عنوان محصول جانبی فرایند تولید مس استخراج می شوند. امروزه منبع اصلی تهیه سلنیم رسوبات سولفوری مانند مس و نیکل است. لجن آندی مس در حال حاضر تنها منبع تهیه سلنیم در دنیا است. لجن آندی مس ماده خام برای تولید بیش از ۹۰٪ درصد سلنیم جهان و منبع اصلی تولید سلنیم است [۳-۱].

نتایج اصلی: در این پژوهش استخراج سلنیم از لجن آندی مس امکان سنجی شده است. برای انجام این مهم از فروشویی اسیدی بهره جسته شده است. در این مقاله تأثیر پارامترهای عملیاتی نظیر غلظت اسید، دما، زمان انجام فرایند و نسبت مایع به جامد بر بازیابی سلنیم از طریق لیچینگ لجن مس مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه سرعت همزدن ۲۵۰ rpm و نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۱ برای زمان تماس ۶۰ دقیقه در دمای ۷۰ °C به دست آمد. در شرایط بهینه، بازده فروشویی سلنیم ۹۹٪ بود. داده های ترمودینامیکی، نشان داد که مقادیر ΔH و ΔS هر دو مثبت است که نشان می دهد که فرایند فروشویی، گرمائیگر و بی نظم است در حالی که مقادیر منفی به دست آمده برای ΔG نشان می دهد که فرایند انحلال سلنیم دارای ماهیت خود به خودی است.

کلمات کلیدی

سلنیم
فروشویی
بازیابی
اسید نیتریک
لجن آندی مس

*مسئول مکاتبات:

milani.said@gmail.com

که دانش آن در سراسر جهان در دسترس است. از سوی دیگر، فروشوبی تحت فشار عموماً به میزان استخراج بالا منجر می‌شود و پسماندهای تواند به عنوان جامدات پایدار محصور شوند. فراوری هیدرومالتالورژیکی لجن آندی مس، دارای مزایای زیر است: هزینه‌های سرمایه‌ای نسبتاً کم در مقایسه با هزینه‌های سرمایه‌ای ذوب کاری، فرایند می‌تواند برای عملیات کوچک و بزرگ به کار گرفته شود، آلدگی هوا با دی-اکسید سولفور حذف می‌شود، تجهیزات می‌توانند در مدول‌ها طراحی و نصب شوند.

مؤثرترین روش فراوری هیدرومالتالورژیکی 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]. سایبرمانیان و همکاران [۱۵] برای به حداقل رساندن مشکلات، فرایند کاملاً هیدرومالتالورژی 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 هیدرومالتالورژی جدید برای آمایش لجن آندی در چندین عملیات پیشنهاد کردند. این فرایند شامل حذف مس و نیکل از طریق فروشوبی با اسید سولفوریک رقیق، فروشوبی 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 50SO_4^{2-} تحت شرایط مختلف است. فرایند هیدرومالتالورژی 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 فروشوبی، استخراج مایع-مایع و کاهش است، ابتدا لجن آندی، مس زدایی شده و با اسید نیتریک در دمای بالا فروشسته می‌شود. نقره از محلول فروشوبی 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 تلویریم 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 فروشوبی قلیایی تحت فشار برای پیش‌آمایش لجن آندی مس، فروشوبی متعاقب آن با اسید سولفوریک پیشنهاد شد. تحت شرایط بهینه، با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم 2M ، در دمای 200°C ، فشار جزیی

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 به عنوان محصولات ثانویه فرایند تولید شمش مس از لجن استخراج می‌شوند. لجن آندی از ته سلول‌های الکترولیتی در طول تصفیه مس جمع‌آوری می‌شود. نوع لجن متفاوت بسته به منبعی که از آن به دست می‌آید وجود دارد [۴]. اولی، تولید شده در طول فراوری افسرده (concentrate) مس دارای مقادیر نسبتاً بالایی از طلا، نقره، تلوریم و سلنیم است و دومی، تولید شده در طی فراوری تمانند بازگردانده شده، دارای سرب، مس، قلع و نقره‌ی بالاتری است. لجن آندی مس مخلوطی فوق العاده پیچیده بوده و ترکیب آن در زمان‌های مختلف متفاوت است. لجن آندی مس سرچشم‌دهاری مقادیر قابل توجهی سلنیم و عناصر ارزشمند دیگر مانند طلا، نقره و مس است [۷-۵]. روش‌های مختلفی برای بازیابی سلنیم از لجن آندی مس، از طریق فرایندهای پیرومتالورژی و یا هیدرومالتالورژی گزارش شده است. فرایندهای معمولی هیدرومالتالورژی عمدتاً بر اساس تشویه (roasting) سولفاتی در دمای بالا، تشویه اکسیدی، تشویه قلیایی یا تشویه مستقیم در هوا است [۱۲، ۸]. فرایندهای هیدرومالتالورژی معمولاً بر اساس فروشوبی اسیدی، فروشوبی 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 فرایندهای اقتصادی و انرژی‌اندوخت (Energy saving) هستند. فرایندهای هیدرومالتالورژی بیشتر دوستدار محیط‌زیست هستند. آن‌ها شامل سه مرحله‌اند: (الف) فروشوبی-انتقال اجزای مطلوب به محلول با استفاده از اسیدها یا هالیدها به عنوان عوامل فروشوبی؛ خالص‌سازی محلول فروشوبی 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) [۱۶-۱۴].

از میان روش‌های فراوری لجن آندی مس، دو روش در مقیاس صنعتی، یعنی تشویه و فروشوبی تحت فشار، موفق بوده‌اند [۱۷]. تولید محصول فرعی اسید سولفوریک مشکل فرایند تشویه است، زیرا بازیابی اقتصادی اسید سولفوریک به شدت به محل، بستگی دارد. علاوه بر این، حتی اگر مقررات مربوط به انتشار گازها مورد توجه قرار گیرد، 50SO_4^{2-} مضر ممکن است آزاد شود. مزایای فرایند تشویه عبارتند از: سادگی، هزینه‌های کم در مقایسه با سایر فرایندها و همچنین این واقعیت

۲-۲ روش کار فروشی و بازیابی سلنیم
 مطالعات آزمایش‌های فروشی اسیدی برای دستیابی به انحلال بیشینه سلنیم در شرایط مطلوب با انحلال کمینه سایر ترکیبات نامطلوب انجام شد. آزمایش‌های فروشی در دستگاه همزن مغناطیسی مجهز به حمام آب ترموموستاتیک، در غلظت از 0.5 mol L^{-1} اسید نیتریک، نسبت جامد به مایع ($0.01 / 0.05$)، زمان فروشی (60 دقیقه)، سرعت همزن ($100 - 110^\circ\text{C}$) - (350 rpm) و درجه حرارت محلول ($30 - 100^\circ\text{C}$) انجام شد. در پایان فروشی، باقی‌مانده صاف شده و با آب مقطمر شسته شد. غلظت یون‌های فلزی در محلول به دست آمد، به صورت کمی تعیین شد.
 بازده فروشی و بازیابی سلنیم از رابطه زیر محاسبه شد [۲۵]:

$$\text{Recovery \%} = [(C_1 \times V_1) / (W_1 \times C_r)] \times 100\% \quad (1)$$

که در آن (g L^{-1}) C_1 غلظت سلنیم در محلول فروشی، (L) V_1 حجم محلول فروشی، (g) W_1 وزن نمونه لجن و (%) C_r 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، سولفات‌باریم (باریت) است. لجن آندی مس همچنین شامل فازهای: Ca_3SiO_4 , CuSeO_4 , H_2O , CuAgSe و Ag_2SiO_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 طیفسنجی فلوروسانی 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 سرچشم شامل حدود $32/64\%$ اسید باریم است که با توجه به داده‌های تجزیه طیفسنجی پراش پرتو ایکس، به شکل سولفات است. هم‌چنین، $16/18\%$ دی‌اسید سلنیم، $9/20\%$ اسید مس و $6/36\%$ اسید نقره در لجن آندی مس سرچشم 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 فلوروسانی پرتو ایکس (جدول ۱) همسوی دارد. بنابراین، بر

اکسیژن $7/00 \text{ MPa}$ ، زمان 3 ساعت، نسبت مایع به جامد 15 : 0 و سرعت همزن 750 rpm ، بازده فروشی سلنیم و آرسنیک به $99/0\%$ رسید و مقدار آن برای سرب فقط $3/0\%$ بود. مس، تلوریم و نقره در محلول قلیایی حل نشد. سپس محلول قلیایی با محلول اسید سولفوریک در شرایط ثابت، فراوری شد. میزان فروشی مس، تلوریم و نقره به ترتیب $95/77/5$ ، $10/0\%$ بود. عبدالهی و شفایی [۲۱] با بررسی تأثیر 3 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 سرچشم با استفاده از اسید نیتریک و جدایش تلوریم با روش استخراج با حلal تحت شرایط: غلظت اسید 4 M و در مدت زمان 60 دقیقه پرداختند و موفق به استخراج 99% از سلنیم از لجن آندی مس شدند.

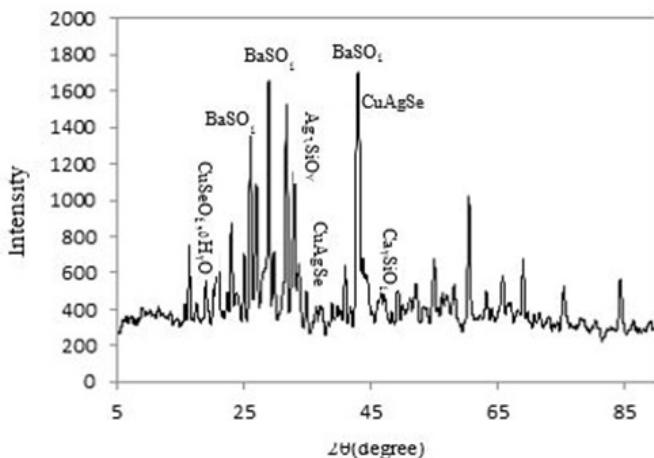
کار حاضر با هدف بررسی پارامترهای فروشی و بازیابی سلنیم از لجن آندی مس انجام شد. پارامترهای فروشی شامل غلظت اسید نیتریک، زمان همزن، نسبت جامد به مایع، و دمای فروشی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، پارامترهای ترمودینامیکی فرایند شست و شو نیز تعیین شد. این مقاله بر فراوری لجن آندی به دست آمده از معدن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

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد و روش‌ها

در این مطالعه، لجن آندی مس مجتمع مس سرچشم 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 مقطمر دوبار تقطیر شده استفاده شد. ماده شیمیایی اصلی مورد استفاده در این کار، اسید نیتریک 60% است که از شرکت مرك تهیه شد.

تجزیه و تحلیل فازی نمونه اولیه با استفاده از طیفسنجی پراش پرتو ایکس (XRD Philips-PW1800) به انجام رسید. برای تجزیه عنصری نمونه از طیفسنجی XRF (Oxford instruments-Ed2000) و همچنین برای اندازه‌گیری ذرات تشکیل-دهنده‌ی لجن آندی مس از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) (Scanning Electron 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].



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه معرف لجن آندی مس سرچشم
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 فلورسانی 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 ₂ O ₃	SiO ₂	As ₂ O ₃	Te ₂ O	SrO	CaO	Cl	Al ₂ O 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 تجزیه شیمیابی نمونه 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

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 فروشوبی ۴۵ دقیقه در دمای C ۷۰، از ۱ تا $^{-1}$ L $^{۰/۴}$ mol متغیر بود. نتایج داده‌های فروشوبی به دست آمده به صورت گرافیکی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ افزایش بازده فروشوبی سلنیم از ۲۴ تا $^{۰/۳}$ mol L $^{-۱}$ را با افزایش غلظت اسید از ۱ تا $^{۰/۰۳}$ mol نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اسید در بعد از $^{۰/۰۳}$ mol L $^{-۱}$ ، تغییری در بازیابی سلنیم مشاهده نمی‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی، غلظت $^{۰/۰۳}$ mol L $^{-۱}$ اسید نیتریک به عنوان غلظت بهینه برای ادامه عملیات در نظر گرفته شد.

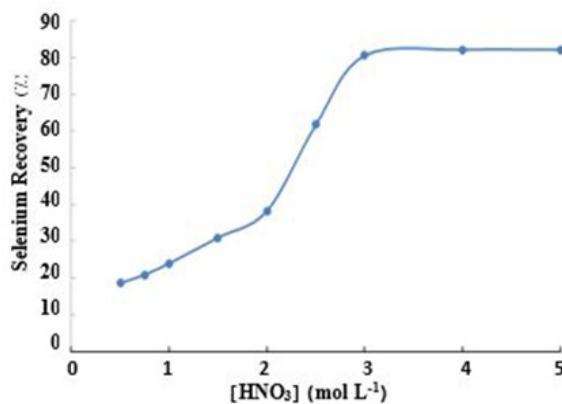
اساس نتایج طیفسنجی پراش و فلورسانی پرتو ایکس، و نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی، بعد از باریم، سلنیم بیش‌ترین مقدار را در لجن آندی مس به خود اختصاص داده و به شکل فازهای CuAgSe و CuSeO_4 ، همراه با فلزات مس و نقره دیده می‌شود. وزن مخصوص لجن آندی مس برابر با 4.7 g cm^{-3} تعیین شد. کمی بیش از ۶۰٪ درصد لجن زیر $10 \mu\text{m}$ بود. عکسبرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نشان داد که سولفات‌باریم عمده ترکیب کسر $10 \mu\text{m}$ بود، در حالی که بیش از ۹۰٪ از فلزات گران‌بها مانند سلنیم، نقره، مس و طلا در کسر فوق‌ریز ($10 \mu\text{m}$) منمرکز بودند. بنابراین کسر $10 \mu\text{m}$ - برای فروشوبی جدا شد.

۲-۲-۳ تأثیر دمای فروشوبی

تأثیر دمای فروشوبی در گستره دمایی ۳۰ تا ۱۱۰ °C در شرایط ثابت غلظت $^{۰/۰۳}$ mol L $^{-۱}$ اسید نیتریک، نسبت

۳-۲-۳ بهینه‌سازی پارامترهای فروشوبی

۱-۲-۳ اثر غلظت اسید نیتریک
یک مجموعه آزمایش برای تعیین غلظت بهینه اسید



شکل ۲ تأثیر غلظت اسید نیتریک بر بازده فروشی و بازیابی سلنیم
[دما ۷۰°C، نسبت جامد به مایع ۰/۰۲ (W/V)، سرعت هم زدن ۲۰۰ rpm، زمان فروشی ۴۵ 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]

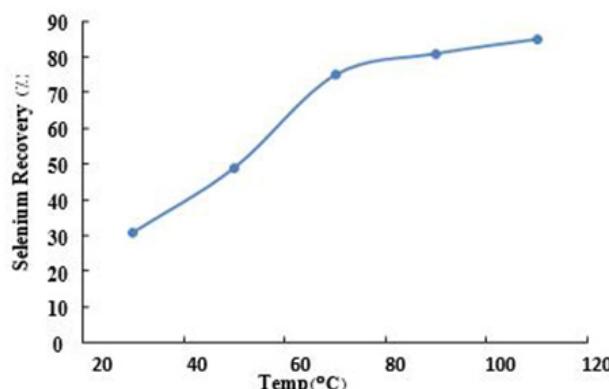
نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، انحلال سلنیم از لجن آندی مس، در دقایق ابتدایی فرایند فروشی از سینتیک نسبتاً سریعی برخوردار است که با گذشت زمان کاهش می‌یابد، به طوری که در خلال ۶۰ دقیقه اول حدود ۸۷٪ سلنیم بازیابی می‌شود و ۷۵ دقیقه بعد از شروع فروشی، بازیابی به ۸۹٪ بالغ می‌شود ولی بعد از آن با آهنگ کمتری افزایش یافته و در مدت ۹۰ دقیقه به حدود ۹۱٪ می‌رسد. در ادامه با توجه به شکل ۴، زمان بهینه برای انحلال لجن آندی مس سرچشم، ۶۰ دقیقه درنظر گرفته شد.

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 فروشی 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 فروشی

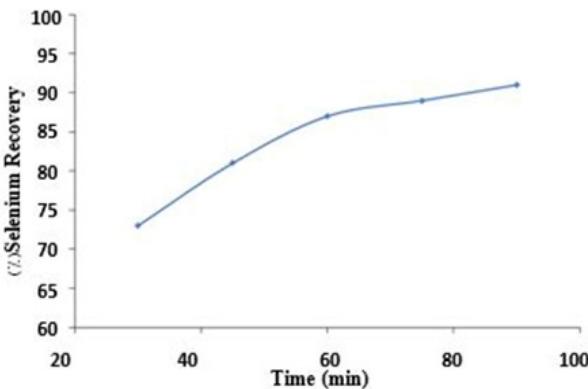
تأثیر سرعت همزن در بازده فروشی و بازیابی سلنیم، از ۱۰۰ تا ۳۵۰ rpm تحت شرایط توصیه شده قبلی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که قابلیت فروشی سلنیم، با افزایش سرعت همزن از ۱۰۰ به ۷۳٪، از ۲۵۰ به ۹۲٪ تا ۳۵۰ rpm افزایش

پروفیل بازیابی-زمان تحت شرایط در نظر گرفته شده (غلظت ۳ mol L⁻¹ اسید نیتریک، دمای ۷۰°C، سرعت همزن ۲۰۰ rpm، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲ مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ پروفیل بازیابی سلنیم در محلول فروشی به عنوان تابعی از زمان

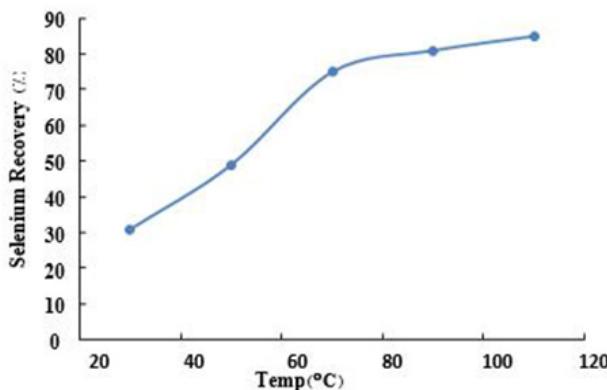


شکل ۳ تأثیر دما بر بازده فروشی و بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک ۳ mol L⁻¹، نسبت جامد به مایع (W/V) ۰/۰۲، سرعت همزن ۲۰۰ rpm و مدت زمان فروشی ۴۵ دقیقه]
Fig. 3 Effect of temperature on leaching and recovery of selenium

[Nitric acid concentration 3 mol L⁻¹, S/L 0.02 (w/v), stirring speed 200 rpm, leaching time 60min]



شکل ۴ سینتیک فروشوبی و بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک 3 mol L^{-1} , دما 70°C , نسبت جامد به مایع (W/V) 0.02 , سرعت همزن 200 rpm]
Fig. 4 Kinetics of leaching 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 فروشوبی و بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک 3 mol L^{-1} , دما 70°C , نسبت جامد به مایع (W/V) 0.02 , مدت زمان فروشوبی 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]

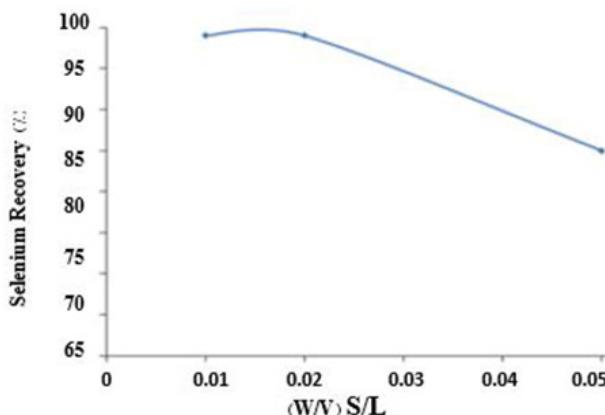
می‌باید اما بالاتر از 250 دور در دقیقه ثابت است (شکل ۵). بنابراین، سرعت همزن انتخابی برای آزمایش‌های بعدی 250 rpm است.

۳-۳ تحلیل ترمودینامیکی فرایند فروشوبی
فروشوبی اسیدی سلنیم از نمونه لجن آندی مس برای بررسی قابلیت انجام و خودبه‌خودی بودن فرایند فروشوبی 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.

$$K_d = \frac{C_L}{C_S} \quad (2)$$

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

۳-۴ تأثیر نسبت جامد به مایع (چگالی پالپ)
نسبت بهینه جامد به مایع (یا چگالی پالپ) در عملیات فروشوبی عموماً بیشینه مقدار ممکن است، تا جایی که اجازه شارگی جامد در پالپ برای اجتناب از تماس ضعیف بین اسید و ماده جامد، داده شود. اثر نسبت جامد به مایع (L / S) از 0.01 تا 0.05 (W/V) 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 (99%) در نسبت جامد به مایع (W/V) 0.01 حاصل می‌شود. با افزایش نسبت جامد به مایع کاهش قابل توجهی در بازیابی سلنیم مشاهده می‌شود. این امر به دلیل افزایش



شکل ۶ اثر نسبت جامد به مایع بر بازیابی سلنیم
[غلظت اسید نیتریک 3 mol L^{-1} ، دما 70°C ، سرعت هم زدن 250 rpm و مدت زمان فروشی 60 دقیقه]
Fig. 6 Effect of solid to liquid ratio on selenium recovery

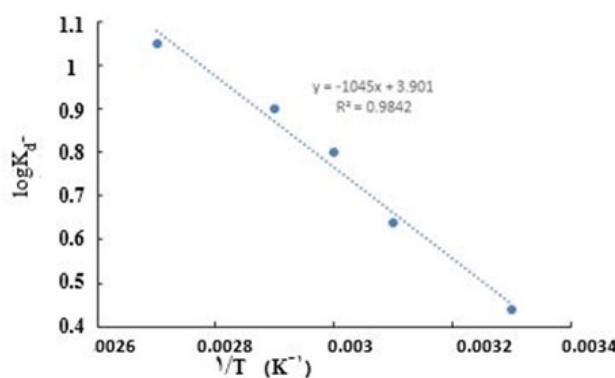
[Nitric acid concentration 3 mol L^{-1} , Temp 70°C , stirring speed 250rpm , leaching time 60min]

نمودار $\ln K_d$ در مقابل $1/T$ محسوبه می شود (شکل ۷). از داده های به دست آمده، مقدار ضریب تعیین (R^*) مدل ترمودینامیکی نزدیک به ۱ است، که نشان گر خطی بودن خوب است. مقادیر به دست آمده برای ΔH ، ΔS و ΔG در جدول ۳ گزارش شده است. در این رابطه لازم به ذکر است که مقدار $20.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ برای تغییر آنتالپی (ΔH)، طبیعت گرماگیر فرایند فروشی اسیدی سلنیم از نمونه کار را تأثیر می کند در حالی که مقدار مثبت $74.69 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ برای تغییر آنتروپی (ΔS)، افزایش در بی نظمی (کاتورگی) را به دلیل فروشست یون های فلزی از نمونه

$$\log K_d = \frac{\Delta S}{230.3R} - \frac{\Delta H}{230.3RT} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

در اینجا، R ثابت گاز جهانی گازها ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) است. بنا بر این، مقادیر آنتالپی و آنتروپی از شیب ($\Delta H / R$) و عرض از مبدأ



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

جدول ۳ پارامترهای ترمودینامیکی برای فروشی سلنیم از نمونه مورد مطالعه با استفاده از عامل فروشی 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

به دست آمد. نتایج ترمودینامیکی مقدار منفی ΔG قابلیت انجام و ماهیت خودبه خودی فرایند فروشوبی مورد مطالعه سلنیم را تأیید می کند در حالی که مقدار مثبت ΔH نشان دهنده ماهیت گرمائیری انحلال است. در مقابل، مقدار مثبت ΔS افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد/مایع (S / L) را در حین انحلال نشان می دهد.

۴ نتیجه گیری

در این کار فروشوبی و بازیابی سلنیم از لجن آندی مس در مقیاس آزمایشگاهی از طریق فرایند فروشوبی با اسید نیتریک با بازده خوبی انجام شد. نشان داده شد که فروشوبی اسیدی لجن آندی مس سرچشم به با اسید نیتریک، روش کارامد برای بازیابی فلزات گران بهای چون سلنیم است. حداقل بازیابی سلنیم (99%) در غلظت 3 mol L^{-1} اسید نیتریک، دمای 70°C ، برای زمان ۶۰ دقیقه و نسبت جامد به مایع (W/V) ۱/۰۰۱

قدرتانی

با سپاس و قدردانی 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 آورده‌اند.

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 Sarcheshmeh 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.»

- 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.