

«یادداشت فنی»

بهینه‌سازی روش پیرو- هیدرومتالورژیکی برای استحصال سلنیم از لجن آندی مس

میثاق خانلریان^۱، فرشته رشچی^{۲*}، فضل‌اله غزلی جهرمی^۳، مجتبی صبا^۴^۱ کارشناس ارشد، مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران، ایران، m_khanlarian@ut.ac.ir^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران، تهران، ایران، rashchi@ut.ac.ir^۳ دانشجوی دکتری، مهندسی معدن، دانشکده معدن، دانشگاه کوئینز، کینگستون، کانادا، fazel.jahromi@queensu.ca^۴ دانشجوی دکتری، مهندسی معدن، دانشکده معدن، دانشگاه کرتن، پرت، استرالیا، mojtaba.saba@gmail.com

چکیده

لجن آندی مس، محصول جانبی کارخانه‌های تصفیه الکتریکی مس است که حاوی عناصری از جمله طلا، نقره، عناصر گروه پلاتین، مس، سلنیم، سرب، آرسنیک و آنتیموان است که به عنوان منبع اصلی تولید سلنیم در دنیا و یکی از منابع مهم فلزات گرانبها به شمار می‌رود. تاکنون برای بازیابی سلنیم از لجن آندی مس از روش‌های متعددی استفاده شده است که از این میان تشویه سولفاتی از جمله رایج‌ترین روش‌های صنعتی است. در این پژوهش، به بهینه‌سازی روش تشویه سولفاتی لجن و استحصال سلنیم پرداخته شده است که کاهش میزان مصرف انرژی و کاهش مشکلات زیست‌محیطی از جمله مزایای آن به شمار می‌رود. برای طراحی آزمایش‌های مرحله تشویه، از روش طراحی آزمایش پاسخ دی‌اِی‌تی‌مال استفاده شده است که در آن دو پارامتر نسبت مایع به جامد و دما مورد بررسی قرار گرفته است. بهینه‌فرآیند در نسبت مایع به جامد ۱/۹ و دمای ۲۴۷/۳ درجه سانتی‌گراد است که در آن بیشترین میزان بازیابی سلنیم (۹۹/۹۹ درصد) به دست می‌آید. آنالیزهای پراش پرتوی ایکس، فلورسانس پرتوی ایکس و طیف‌سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی برای تایید نتایج، در لجن آندی، قبل و بعد از فرآیند، مورد بررسی قرار گرفته است. خلوص سلنیم بازیابی شده با آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی ۹۷/۰۸ درصد به دست آمد.

کلمات کلیدی:

لجن آندی مس، تشویه سولفاتی، سلنیم، بهینه‌سازی

۱- مقدمه

لجن آندی مس محصول جانبی فرآیند تصفیه الکتریکی مس است که از ناخالصی‌های موجود در مس آندی که در داخل محلول الکترولیت غیرقابل حل‌اند، تشکیل می‌شود. این لجن علاوه بر داشتن فلزات گران‌بهایی مانند طلا، نقره، سلنیم، تلوریم و فلزات گروه پلاتین دارای مقادیر قابل توجهی مس است [۱]. سه روش کلی برای بازیافت این لجن شامل پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و فرآیندهای تلفیقی است. استفاده از هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی دارد که با توجه به ترکیب شیمیایی لجن انتخاب می‌شود [۲]. روش‌های پیرومتالورژی استحصال عناصر از لجن آندی مس به بخش‌هایی مانند تشویه سولفاتی در دمای بالا [۳]، تشویه اکسیدی [۴ و ۵] و تشویه قلیایی با کربنات سدیم [۶ و ۷] تقسیم می‌شوند. روش‌های هیدرومتالورژی استحصال سلنیم از لجن آندی مس شامل انحلال با اسید سولفوریک [۸]، انحلال در اتوکلاو [۹ و ۱۰] و کلریناسیون [۱۱-۱۳] است. در روش‌های تلفیقی، فرآیندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی برای استحصال عناصر، از لجن آندی مس با یکدیگر ترکیب می‌شوند تا بتوان از مزایا و ویژگی‌های هر دو فرآیند استفاده کرد. [۱۴].

لجن آندی مس سرچشمه دارای مقادیر قابل توجهی سلنیم و عناصر ارزشمند دیگر مانند طلا، نقره و مس است [۱۵]. پژوهش‌های مختلفی برای بازیابی این عناصر ارزشمند از لجن آندی مس انجام شده است که از آن جمله می‌توان به پژوهش رنجبر و همکاران [۱۶] اشاره کرد. این پژوهشگران، بازیابی طلا از لجن آندی مس سرچشمه به وسیله انحلال با تیو اوره در حضور پراکسید هیدروژن را بررسی کردند و با افزودن آمونیاک رسوب طلا گرفتند. در پژوهشی دیگر که توسط دهقان‌پور و همکاران [۱۷] انجام شد، ابتدا مس به وسیله اسید سولفوریک غلیظ حل، سپس نقره و سلنیم با استفاده از نیتریک اسید از لجن حذف شده و در مرحله آخر طلا با تیازاب حل شد. هدف اصلی در این پژوهش بررسی بازیابی مس و طلا از لجن آندی مس سرچشمه بوده است. این محققان بازیابی مس حدود ۹۴ و

طلا حدود ۸۰ درصد را گزارش کردند اما به سلنیم و نقره نپرداختند. همچنین خالقی و همکاران [۱۸] با استفاده از انحلال با اسید نیتریک و اسید سولفوریک به مطالعه بازیابی نقره از لجن آندی مس سرچشمه پرداختند و با رسوب‌دهی نقره به صورت کلرید نقره و سپس با استفاده از محلول آمونیاک، سنتز نانو ذرات نقره را بررسی کردند.

بازیابی سلنیم از لجن آندی مس سرچشمه به روش هیدرومتالورژی و با استفاده از انحلال با اسید نیتریک توسط عبداللهی و شفائی [۱۵] بررسی شده است. در این پژوهش، تاثیر ۳ پارامتر غلظت اسید، دما و زمان انحلال بر بازیابی سلنیم با استفاده از طراحی آزمایش به روش تاگوچی بررسی و در نهایت فرآیند انحلال بهینه‌سازی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که در غلظت اسید نیتریک ۴ M، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت، ۹۹ درصد سلنیم موجود در لجن در اسید حل می‌شود اما این پژوهشگران راهکاری برای جدایش سلنیم و رسیدن به این فلز ارایه نکردند.

دلاوریان و همکاران در سال ۱۳۸۱ به مطالعه انحلال لجن آندی سرچشمه با استفاده از اسید نیتریک و جدایش تلوریم با روش استخراج حلالی پرداختند [۱۹].

روش تشویه سولفاتی لجن آندی مس، به طور کلی روشی پیرو- هیدرومتالورژیکی است که بر پایه تفاوت در فراریت اکسید ۴ ظرفیتی سلنیم در دمای تشویه ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و تبخیر انتخابی آن از لجن استوار است. در این روش، از اسید سولفوریک غلیظ به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود تا سلنیم را به سلنیدها و تلوریم را به تلوریدهای ۴ ظرفیتی تبدیل کند [۳]. از مزایای روش فوق، این است که به دلیل همراه نشدن تلوریم با دی‌اکسید سلنیم در طول فرآیند تشویه می‌توان سلنیمی تولید کرد که خلوص آن به حد تجاری (۹۹٫۵ تا ۹۹٫۷ درصد) برسد [۲۰ و ۲۱] از سوی دیگر ماده مصرفی اصلی این فرآیند اسید سولفوریک است که ارزان و در دسترس است و این فرآیند در مقایسه با دیگر روش‌ها پیچیدگی کمتری دارد. همچنین، پس از جدایش سلنیم، می‌توان فلزات با ارزش موجود در پسماند جامد سولفاتی مانند

مس و نقره را به روش هیدرومتالورژیکی بازیابی کرد. چندین شرکت، از جمله فلپس دوج^۱ آمریکا و سی سی آر^۲ کانادا، از فرآیندی که توسط شرکت اتوکومپوی^۳ فنلاند در سال ۱۹۷۰ ابداع شد، استفاده می‌کنند [۴]. در فرآیند مورد استفاده توسط اتوکومپو لجن ابتدا در اتوکلاو به وسیله اسید سولفوریک حل می‌شود و سپس سلنیم به وسیله گاز دی‌اکسید گوگرد رسوب داده می‌شود از آنجا که در فرآیند رسوب‌گیری، نقره نیز به همراه سلنیم رسوب می‌کند برای تولید سلنیم، رسوبات را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تشویه می‌کنند، بنابراین فرآیند مورد استفاده توسط اتوکومپو برای تولید سلنیم شامل ۳ مرحله حل‌سازی با اسید سولفوریک، رسوب‌گیری با دی‌اکسید گوگرد و تشویه است و به دلیل استفاده از دی‌اکسید گوگرد برای رسوب‌گیری و همچنین تشویه در دمای بالا (۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) از لحاظ زیست‌محیطی نیز چندان مناسب نیست. شرکت سومیتوموی ژاپن یکی دیگر از شرکت‌های استفاده‌کننده از روش تشویه سولفاتی لجن آندی مس در مقیاس صنعتی است. در روش مورد استفاده توسط این شرکت ابتدا لجن به وسیله اسید سولفوریک تشویه می‌شود تا ترکیبات مس به صورت سولفاتی درآیند و در مرحله بعد، مس موجود در لجن تشویه شده در آب حل می‌شود. در مرحله سوم، برای بازیابی سلنیم، تشویه لجن در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود، بنابراین این روش نیز مانند روش اتوکومپو دارای ۳ مرحله جداگانه است و به دلیل انجام فرآیند در دمای بالا، مانند روش قبل، با مشکلات زیست‌محیطی همراه است [۲۱].

در این پژوهش، فرآیند تشویه سولفاتی به گونه‌ای بهینه‌سازی شد که در درجه حرارت‌های بسیار پایین‌تری انجام شود. در این فرآیند واکنش اسید سولفوریک با لجن آندی مس برای تبدیل ترکیبات سلنیدی موجود در لجن به ترکیبات سولفاتی و تولید سلنیم در دمای حدود ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. درجه حرارت مورد استفاده در این فرآیند از

درجه حرارت‌های رایج در فرآیندهای تشویه سولفاتی (۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) به مراتب پایین‌تر است و این دمای پایین‌تر احتمال نشر گاز دی‌اکسید گوگرد را نسبت به روش‌های تشویه سولفاتی موجود کاهش می‌دهد. همچنین، عدم نیاز به مرحله مجزای احیا با گاز دی‌اکسید گوگرد، این روش را نسبت به سایر روش‌های موجود متمایز می‌کند. علاوه بر این، روش حاضر در یک مرحله انجام می‌شود که نسبت به روش‌های قبل (۳ مرحله) کوتاه‌تر شده است که منجر به کاهش زمان و هزینه تولید می‌شود.

هدف از انجام این پژوهش، بهینه‌سازی فرآیند تشویه سولفاتی و رسیدن به روشی با دما و آلودگی زیست‌محیطی پایین‌تر نسبت به روش‌های مشابه است. در این پژوهش، تاثیر دو عامل نسبت مایع به جامد و دما بر روی بازیابی سلنیم به روش تشویه سولفاتی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، فرآیند تشویه به کمک روش رویه پاسخ^۴ دی‌اِپتیمال^۵ بهینه‌سازی شد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و آنالیزهای انجام شده

لجن آندی مس تولیدی شرکت مس سرچشمه در انجام این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. لجن قبل از انجام آزمایش‌ها، ابتدا خشک و سپس با آسیای گلوله‌ای تا رسیدن به اندازه ذرات ۳۸ تا ۷۵ میکرومتر خرد شد.

برای شناسایی نمونه اولیه و محاسبه میزان بازیابی سلنیم بعد از مرحله تشویه تجهیزات زیر برای آنالیز نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت:

- طیف‌سنجی فلورسانس پرتوی ایکس^۶ (Philips, 2000)

- پراش پرتوی ایکس^۷ (Philips, XPERT-PRO)

- طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی^۸ (Varian, VISTA-PRO).

4- Response surface methodology

5- D-Optimal

6- X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)

7- X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

8- Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP)

1- Phelps Dodge

2- CCR

3- Outokumpu

۲-۱-۱- آنالیز پراش پرتوی ایکس

جدول ۱- نتایج آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتوی ایکس ماده اولیه

مقدار (درصد)	ترکیب شیمیایی
۲۴٫۴۶	BaO
۲۲٫۲۵	SeO ₂
۱۶٫۹۸	SO ₃
۹٫۶۳	Ag ₂ O
۹٫۱۸	CuO
۵٫۷۴	PbO
۴٫۳۵	Sb ₂ O ₃
۲٫۲۱	SiO ₂
۱٫۳۴	As ₂ O ₃
۱٫۱۲	TeO ₂
۰٫۸۷	SrO
۰٫۸۲	CaO
۰٫۶۷	Cl
۰٫۴۰	Al ₂ O ₃

۲-۱-۳- آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی

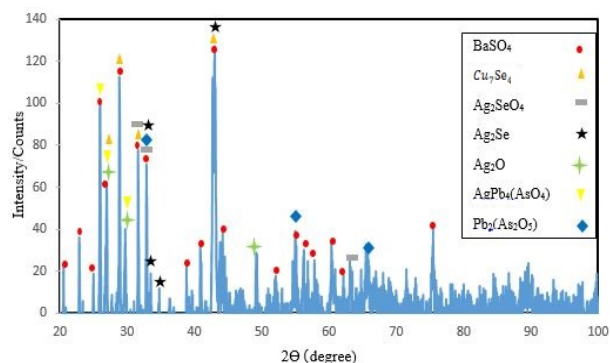
برای تعیین دقیق درصد عناصر در لجن، از آنالیز عنصری طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی، استفاده شد. نتایج این آنالیز در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- نتایج آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده

القایی ماده اولیه

مقدار (درصد)	عنصر
۱۳٫۶۶	Se
۷٫۰۷	Ag
۷٫۰۰	Cu
۴٫۴۲	Pb
۰٫۹۸	Sb
۰٫۴۲	As
۰٫۰۸	Au
۰٫۰۸	Bi
۰٫۰۶	Zn
۰٫۰۳	Ni

برای بررسی فازهای موجود در لجن آندی مس از آنالیز پراش پرتوی ایکس استفاده شد که الگوی پراش حاصل در شکل ۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس لجن آندی مس

همان‌طور که در شکل مشخص است، فاز غالب موجود در این لجن، سولفات باریم (باریت) است. بقیه فازهای موجود، $Pb_2(As_2O_5)$ ، Ag_2O ، Ag_2Se ، Ag_2SeO_4 ، Cu_7Se_4 و $AgPb_4(AsO_4)$ است. در نتیجه مس موجود در لجن به صورت ترکیب با سلنیم است که در الگوی پراش به شکل فاز (Cu_7Se_4) نمایان شده است.

۲-۱-۲- آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتوی ایکس

برای تعیین این که چه عناصری در لجن آندی مس موجود است، نمونه اولیه با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتوی ایکس بررسی شد. نتیجه آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتوی ایکس در جدول ۱ مشاهده می‌شود. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد، حدود ۲۴٫۴۶ درصد اکسید باریم (معادل ۲۱٫۹ درصد باریم) در ترکیب لجن وجود دارد که با توجه به آنالیز پراش پرتوی ایکس، این باریم به صورت سولفاتی است. بعد از اکسید باریم، میزان ۲۲٫۲۵ درصد دی‌اکسید سلنیم (معادل ۱۵٫۸۳ درصد سلنیم)، ۹٫۶۳ درصد اکسید نقره (معادل ۸٫۹۶ درصد نقره) و ۹٫۱۸ درصد اکسید مس (معادل ۷٫۳۳ درصد مس) در لجن وجود دارد.

آزمایش برای ۲ پارامتر با روش دی‌اِپتیمال طراحی شد. سطوح پارامترهای دما و نسبت مایع به جامد با توجه به آزمایش‌های اولیه انجام شده، انتخاب شدند (جدول ۳).

جدول ۳- دامنه تغییرات پارامترهای مورد استفاده در فرآیند تشویه

پارامترها	حد پایین	حد بالا
دما (درجه سانتی‌گراد)	۱۷۰	۲۵۰
نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر بر گرم)	۱	۲

علت استفاده از بازه‌ی دمایی ۱۷۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد این است که در دماهای کمتر از ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، عنصر سلنیم تبخیر مورد نظر را نشان نمی‌داد و قابلیت بازیابی این عنصر از محلول به روش تبخیر کردن وجود نداشت. از طرفی انجام آزمایش در دماهای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با توجه به بازیابی بیشتر از ۹۹/۵ درصد در دماهای ۲۵۰ سانتی‌گراد و کمتر از آن توجیه‌پذیر نبود.

۲-۳- تشویه لجن آندی مس

برای انجام مرحله تشویه بر اساس طراحی آزمایش انجام شده و آزمایش‌های موجود در جدول ۴، اسید سولفوریک با خلوص آزمایشگاهی (۹۸ درصد، رقیق نشده) و ۵۰ گرم لجن با نسبت-های تعیین شده با یکدیگر مخلوط و پس از رسیدن به دمای تعیین شده برای هر آزمایش به مدت ۱ ساعت فرآیند تشویه انجام گرفت.

پس از انجام هر آزمایش تشویه، آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی برای تعیین خلوص سلنیم تولید شده انجام شد. میزان بازیابی سلنیم بر اساس رابطه ۲ محاسبه شد.

$$S \text{ recovery } (\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن:

m_1 جرم سلنیم بازیابی شده

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، بر اساس نتایج این آنالیز عناصر سلنیم، نقره و مس به ترتیب بیشترین غلظت را در لجن آندی مس داشتند که با نتایج حاصل از آنالیز طیف -سنجی فلورسانس پرتوی ایکس (جدول ۱) مطابقت داشت.

بنابراین بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای پراش پرتوی ایکس، فلورسانس پرتوی ایکس و طیف‌سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی، سلنیم بعد از باریم بیشترین غلظت را در لجن آندی مس سرچشمه دارد و به صورت فازهای Cu_7Se_4 ، Ag_2SeO_4 و Ag_2Se به همراه مس و نقره دیده می‌شود.

۲-۲- طراحی آزمایش‌های تشویه

برای به دست آوردن شرایط بهینه و تعیین میزان تاثیر پارامترهای مختلف در فرآیند تشویه، یک مدل تجربی بر اساس طراحی آزمایش‌ها به روش رویه پاسخ و طراحی دی‌اِپتیمال انجام شد. روش رویه پاسخ یک روش بسیار قوی برای سازمان‌دهی آزمایش‌ها و برای پیدا کردن روابط پیش‌بینی سطوح پاسخ در یک سیستم فیزیکی است. به طور کلی یک تابع جبری درجه دو به عنوان تابع سطوح پاسخ شناخته شده و استفاده می‌شود که در رابطه ۱ بیان شده است.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

که در آن:

β_0 ضریب ثابت

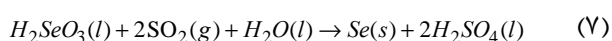
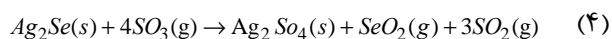
β_i ضریب خطی

β_{ii} ضریب درجه دو

β_{ij} ضریب متقاطع

x_i و x_j متغیرهای مستقل

نتایج آزمایش با استفاده از طراحی آزمایش جمع‌آوری و با استفاده از روش‌های رگرسیون بر مدل برازش داده می‌شود تا یک مدل تجربی را ایجاد کند. برای کاهش تاثیر خطاهای تصادفی ۵ آزمایش تکرار شده و برای کاهش اثر خطاهای با قاعده آزمایش‌ها به ترتیب تصادفی انجام شدند. تعداد ۱۶



m₀ جرم سلنیم موجود در لجن اولیه

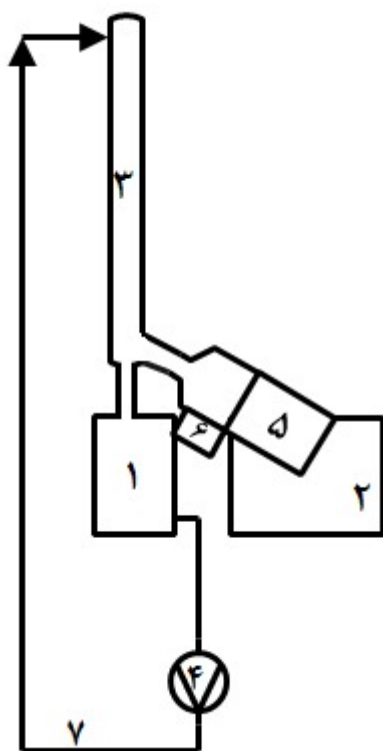
رابطه‌های ۳، ۴ و ۵ واکنش‌های شیمیایی میان اسید

سولفوریک و ترکیبات سلنیم‌دار لجن را که منجر به تولید دی-

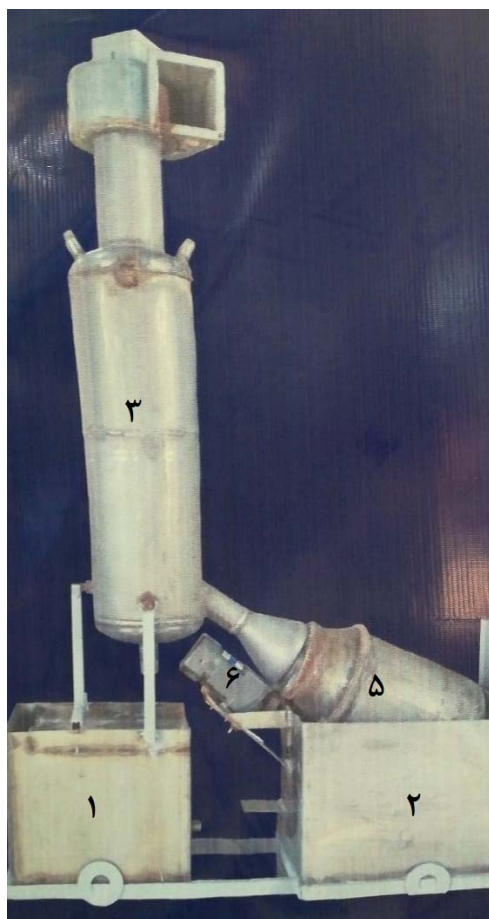
اکسید سلنیم می‌شود، نشان می‌دهند. روابط ۶ و ۷، واکنش

دی‌اکسید سلنیم با آب و دی‌اکسید گوگرد و تولید سلنیم را

نشان می‌دهد [۸ و ۲۱].



(ب)



(الف)

شکل ۲- الف) عکس و ب) شماتیک چیدمان آزمایشگاهی به کار رفته برای تشبیه لجن آندی مس. ۱- مخزن آب، ۲- حمام شن، ۳- استوانه خنک‌کننده، ۴- پمپ آب و اسید، ۵- محفظه لجن و اسید، ۶- موتور چرخان و ۷- مجرای آب

سلنیم تولید شده به داخل استوانه خنک‌کننده وارد شده و در آنجا در تماس با آب و دی‌اکسید گوگرد قرار گرفت و سلنیم تولید شد (روابط ۶ و ۷). انتقال آب از مخزن به استوانه خنک‌کننده با پمپ آب و اسید انجام شد. برای ایجاد تماس بیشتر

حجم محفظه لجن و اسید ۵۰۰ میلی‌لیتر بوده است. ابتدا لجن و اسید در این محفظه به وسیله پره چرخان موجود که با موتور چرخاننده حرکت می‌کند، مخلوط شده و پس از رسیدن به دمای مورد نظر به مدت یک ساعت هم زده شد. گاز دی‌اکسید

خوردگی از فولاد ضد زنگ ۳۱۶ لیتر ساخته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج مرحله تشویه

پارامترها و سطوح طراحی شده و میزان بازیابی سلنیم برای هر آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است.

بین آب و دی‌اکسید سلنیم، درون استوانه خنک‌کننده به وسیله پکینگ پر شده بود. پکینگ از جنس چهار پلیمر پلی وینیل کلراید، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، اکریلونیتریل بوتادین استایرن با سطح مبادله $145 \text{ m}^2/\text{m}^3$ و شیار ۲۱ میلی‌متر بود. از حمام شن، برای به دما رساندن محفظه لجن و اسید استفاده شد. جنس بدنه دستگاه (شامل محفظه آب، محفظه لجن و اسید و استوانه خنک‌کننده) برای مقاومت در برابر

جدول ۴- جدول طراحی آزمایش‌ها

ترتیب استاندارد	ترتیب انجام	نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر / گرم)	دما (درجه سانتی‌گراد)	بازیابی سلنیم (درصد)
۱	۷	۱,۷۴	۲۵۰	۹۵,۸۴
۲	۱۶	۱	۲۵۰	۸۱,۱
۳	۱۰	۲	۱۷۰	۵۴,۴
۴	۱۴	۱	۱۷۰	۱۳,۶
۵	۱۳	۲	۲۲۳	۷۵,۷۷
۶	۶	۱,۴۴	۲۰۴	۴۶,۹۳
۷	۲	۱,۳۷	۲۴۹	۹۲,۵۷
۸	۸	۱,۸۶	۱۹۵	۶۸,۳۴
۹	۹	۱,۵۲	۱۷۰	۳۶,۸
۱۰	۳	۱	۲۱۰	۴۶,۲۴
۱۱	۴	۱,۲۵	۱۸۷	۲۷,۴۹
۱۲	۱۱	۱	۱۷۰	۱۱,۳۷
۱۳	۵	۲	۱۷۰	۲۴,۲۶
۱۴	۱۵	۱	۲۵۰	۷۶,۹
۱۵	۱۲	۲	۲۲۳	۸۴,۲۱
۱۶	۱	۱,۷۴	۲۵۰	۹۶,۶۱

همان‌طور که در مدل مشخص است با توجه به ضرایب، نسبت مایع به جامد تاثیر مثبت کمتر و دما تاثیر مثبت بیشتری در میزان استحصال سلنیم دارد. به این مفهوم که بالا رفتن نسبت مایع به جامد و همچنین دما باعث افزایش بازیابی سلنیم در فرآیند تشویه می‌شود که این تاثیر در پارامتر دما بیشتر قابل مشاهده است. تاثیر مثبت دما در میزان بازیابی نشان‌دهنده سینتیک سریع‌تر استحصال سلنیم در دمای بالاست.

رابطه ۹، رابطه حقیقی میزان بازیابی سلنیم بر حسب دو

مدل کدی^۱ پیشنهادی خطی برای بازیابی عنصر سلنیم در رابطه ۸ نشان داده شده است. از ویژگی‌های بارز این مدل سادگی آن است که آن را بسیار کاربردی می‌سازد.

$$Se \text{ Recovery} = +59.37 + 13.47 A + 32.01 B \quad (8)$$

ضرایب A و B در این مدل به ترتیب کدی برای پارامترهای نسبت مایع به جامد (میزان اسید به نمونه) و دما است.

پارامتر نسبت مایع به جامد و دما است.

$$Se\ Recovery = -149.02 + 26.94A + 0.80B \quad (9)$$

در این رابطه با جایگذاری مقادیر حقیقی دو پارامتر نسبت مایع به جامد و دما می‌توان میزان بازیابی سلنیم را به دست آورد.

با توجه به روابط ۳، ۴ و ۵ با افزایش نسبت جامد به مایع میزان تولید گازهای SO_2 و SeO_2 افزایش یافته است که منجر به افزایش بازیابی سلنیم می‌شود. افزایش دما نیز با بالا بردن فشار بخار دی‌اکسید گوگرد تولیدی منجر به افزایش بازیابی سلنیم می‌شود [۲۲ و ۲۳].

با توجه به جدول ۵، مقدار درصد مشارکت کمتر از ۰/۰۵ برای پارامترها با سطح اطمینان ۹۵ درصد دلالت بر معنی‌دار بودن آن‌ها دارد. برازش مدل با تعیین R^2 انجام شد. هرچه مقدار R^2 به عدد یک نزدیک‌تر باشد، برازش مدل با داده‌های حقیقی بهتر خواهد بود. در مورد استحصال سلنیم، ضریب

همبستگی برابر ۰/۹۳۴۳ تاییدکننده این مطلب است که احتمال ۶/۵۷ درصد مبنی بر عدم پیروی از مدل وجود دارد. نزدیک بودن مقادیر R^2 (۰/۹۳۴۳) و R^2 پیش‌بینی شده (۰/۸۹۷۶) نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل پیشنهادی است.

مقدار آماره فیشر بزرگتر از واحد، قابل قبول بودن این تغییرات را تایید می‌کند، در حالت کلی، مقدار آماره فیشر محاسبه شده باید بزرگتر از مقدار آن در جدول استاندارد آماره فیشر باشد. مقدار آماره فیشر محاسبه شده برای سلنیم برابر ۹۲/۳۷ است که از مقدار آن در جدول استاندارد مربوط به آماره فیشر برای سطح اطمینان ۹۵ درصد که مقدار ۳/۸۰۶ است، خیلی بزرگتر است. با توجه به مقدار درصد مشارکت (۰/۰۰۰۱)، تنها ۰/۰۱ درصد امکان آن وجود دارد که مدل بر اساس پارامتر موثر دیگری تغییر یابد.

جدول ۵- آنالیز واریانس برای مدل خطی انتخاب شده به منظور بازیابی سلنیم

منبع متغیره	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار آماره فیشر	آماره P
مدل	۱۲۱۹۶/۸۶	۲	۶۰۹۸/۴۳	۹۲/۳۷	<۰/۰۰۰۱
L/S-A	۱۸۶۰/۱۲	۱	۱۸۶۰/۱۲	۲۸/۱۷	<۰/۰۰۰۱
دما -B	۱۰۸۵۱/۲۲	۱	۱۰۸۵۱/۲۲	۱۶/۳۶	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۸۵۸/۲۸	۱۳	۶۶/۰۲		
مجموع	۱۳۰۵۵/۱۴	۱۵			

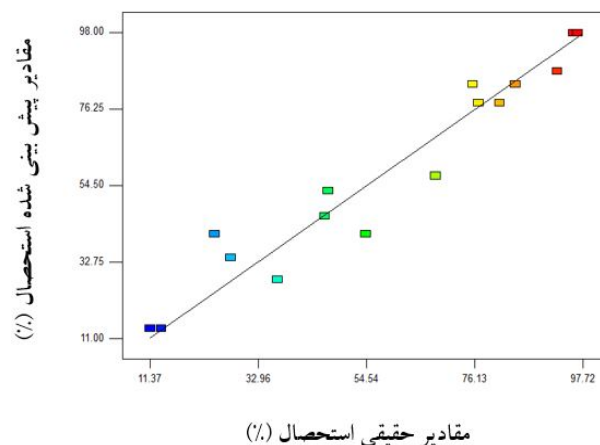
شکل ۳- مقایسه مقادیر حقیقی و پیش‌بینی شده برای میزان

استحصال سلنیم

مقایسه میزان بازیابی حقیقی و میزان بازیابی پیش‌بینی شده با مدل برای عنصر سلنیم در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، نتایج به دست آمده از داده‌های حقیقی مطابقت خوبی با نتایج پیش‌بینی شده دارند.

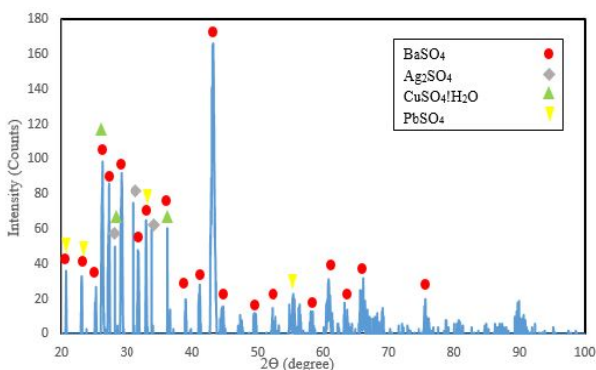
۳-۲- بررسی تاثیر پارامترها بر بازیابی سلنیم

بررسی دو پارامتر نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر/گرم) و دما (درجه سانتی‌گراد) بر روی میزان بازیابی سلنیم در شکل ۴



انجام آزمون تایید در شرایط پیشنهادی طی ۳ تکرار به ترتیب، میزان استحصال ۹۹/۹۳، ۹۹/۹۷ و ۹۹/۹۵ درصد را در پی داشت که شرایط پیش‌بینی شده با نرم افزار را تایید کرد.

پس از اتمام عملیات تشویه، جامد باقی‌مانده تحت آنالیز پراش پرتوی ایکس قرار گرفت (شکل ۵) و ترکیبات سولفاتی باریم، مس، نقره و سرب شناسایی شد و این پسماند عاری از ترکیبات سلنیم بود. با مقایسه الگوی پراش جامد باقیمانده (شکل ۵) با الگوی پراش لجن آندی مس اولیه (شکل ۱) مشاهده می‌شود که نقره که در لجن اولیه به صورت فازهای همراه با سلنیم (Ag_2Se و Ag_2SeO_4) وجود داشت، در نهایت بعد از انجام فرآیند و استحصال سلنیم، به فاز Ag_2SO_4 تبدیل شد. همچنین، طی فرآیند تشویه سولفاتی، مس که در لجن آندی اولیه، در فاز Cu_7Se_4 وجود داشت، در پسماند به صورت فاز $CuSO_4$ ظاهر شده است. در نتیجه، بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس پسماند جامد نشان‌دهنده این است که فازهای حاوی سلنیم حذف شده است، بنابراین با الگوی پراش پرتوی ایکس می‌توان دریافت که طی مراحل انجام شده، بازیابی سلنیم به طور کامل انجام شده است و سایر نتایج بازیابی سلنیم را تایید می‌کند.

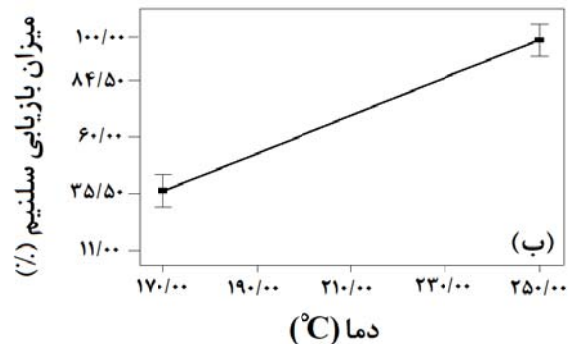
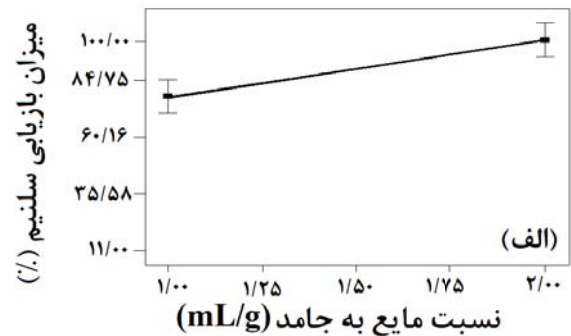


شکل ۵- تصویر آنالیز پراش پرتوی ایکس باقی‌مانده در شرایط بهینه

۴- نتیجه‌گیری

فرآیند تشویه سولفاتی یکی از فرآیندهای ارزان و از لحاظ تکنولوژیکی دارای پیچیدگی پایین است که در کشورهای مختلف دنیا برای استحصال سلنیم و سایر عناصر موجود در

نشان داده شده است. در قسمت الف این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مایع به جامد میزان بازیابی سلنیم از حدود ۷۶ به حدود ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد و همچنین در شکل ب مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۱۷۰ به ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، میزان بازیابی سلنیم از حدود ۳۸ به حدود ۱۰۰ درصد افزایش یافته است. طبق روند مشاهده شده و شیب خطوط، می‌توان دریافت که تاثیر پارامتر دما بر روند بازیابی سلنیم بیشتر است.



شکل ۴- تاثیر پارامترهای الف) نسبت جامد به مایع (mL/g) و ب) دما (°C) در میزان بازیابی سلنیم

۳-۳- بهینه‌سازی تشویه

هدف از انجام آزمایش‌های تشویه، بررسی شرایط مناسب برای رسیدن به بیشترین میزان استحصال سلنیم است. با توجه به تاثیر پارامترها و مدل ارایه شده، فرآیند با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. طبق پیش‌بینی مدل، در دمای ۲۴۷/۳ درجه سانتی‌گراد و نسبت مایع به جامد ۱/۹ میزان استحصال سلنیم به میزان ۹۹/۹۹ درصد می‌رسد.

- [8] Cooper, W. C.; 1990; "The treatment of copper refinery anode slimes", JOM., Vol. 42, pp. 45-49.
- [9] Lamontagne, M., Pickles, C. A., and Toguri, J. M.; 1999; "Effect of oxygen on the Cu-Cu₂Se-Ag system", Miner. Eng., Vol. 12, pp. 1441-1457.
- [10] Swinbourne, D. R., Barbante, G. G. and Rankin, W. J.; 1997; "Oxidation of silver-copper selenide matte in copper-anode slimes smelting", Trans. Inst. Min. Metall. C-Mineral Process., Vol. 106, p. C1.
- [11] Bertha, J., Wallner, J., and Worz, H.; 1988; "Hydrometallurgical process for the separation and enrichment of gold, platinum, and palladium, together with recovery of selenium from the anode sludge of copper electrolysis", U.S. Patent 4770700.
- [12] Badesha, S. S.; 1983; "Process for reclamation of high purity selenium, tellurium, and arsenic from scrap alloys." U.S. Patent 4411698.
- [13] Badesha, S. S.; 1985; "Process for reclamation of high purity selenium from scrap alloys", U.S. Patent 4530718.
- [14] Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Wang, M., Xiao, B., and Zhang, F.; 2011; "Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining", Hydrometallurgy, Vol. 105, pp. 355-358.
- [15] Abdollahy, M. and Shafaei, S. Z.; 2004; "Optimized leaching conditions for selenium from Sar-Cheshmeh copper anode slimes", IJCCE, Vol. 23, pp. 101-108.
- [16] Ranjbar, R., Naderi, M. and Ghazitabar, A.; 2017; "Hydrochemically separation of gold from Copper Anode Slime by means of Thiourea solution", J. Adv. Mater. Process., Vol. 5, pp. 22-31.
- لجن آندی مس به کار گرفته شده است. از این رو در این پژوهش با بهینه‌سازی فرآیند تشویه سولفاتی برای لجن تولیدی مس سرچشمه، روشی طراحی شد که میزان مصرف انرژی و مشکلات زیست‌محیطی روش‌های تشویه سولفاتی مرسوم را کاهش دهد. نتایج طراحی آزمایش و بهینه‌سازی فرآیند استحصال سلنیم با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 نسبت مایع به جامد ۱/۹، دمای ۲۴۷/۳ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان یک ساعت، میزان استحصال سلنیم ۹۹/۹۹ درصد را نشان داد.
- ۵- منابع**
- [1] Li, D., Guo, X., Xu, Z., Tian, Q., and Feng, Q.; 2015; "Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process", Hydrometallurgy, Vol. 157, pp. 9-12.
- [2] Chen, A., Peng, Z., Hwang, J.-Y., Ma, Y., Liu, X., and Chen, X.; 2015; "Recovery of silver and gold from copper anode slimes", JOM, Vol. 67, pp. 493-502.
- [3] Narinder, S. and Mathur, S. B.; 1976; "Studies on the extraction of selenium and tellurium from copper electrolytic slimes by sublimation in vacuum", Phosphorus Sulfur Relat. Elem., Vol. 1, pp. 169-175.
- [4] Morrison, B. H.; 1977; "Slimes treatment process", U.S. Patent 4047939.
- [5] Hoffmann, J. E., Parker, P. D., and Sabo, A. C.; 1976; "Extraction and purification of silver from sulfates", U.S. Patent 3996046.
- [6] Subramanian, K. N., Bell, M. C. E., Thomas, J. A., and Nissen, N. C.; 1980; "Process for the recovery of metal values from anode slimes", U.S. Patent 4229270.
- [7] Iio, T. and Ohkubo, T.; 1983; "Method of concentrating silver from anode slime", U.S. Patent 4374098.

- [17] Dehghanpoor, M. H., Zivdar, M. and Torabi, M.; 2016; "Extraction of copper and gold from anode slime of Sarcheshmeh Copper Complex", J. South. Afr. Inst. Min. Metall., Vol. 116, pp.1153-1157.
- [18] Khaleghi, A., Ghader, S. and Afzali, D.; 2014; "Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles", Int. J. Min. Sci. Technol., Vol. 24, pp.251-257.
- [19] Delavarian, M., Abdollahi, M., Koleini, S. M. J. ; 2002; "Tellurium recovery from Sarcheshme copper anode slimes, " PhD thesis, Tarbiyat Modarres University.
- [20] Elkin, E. M. and Schloen, J. H.; 1950; "Treatment of electrolytic copper refinery slimes," AIME Trans., Vol. 188, pp. 764–777.
- [21] Hait, J., Jana, R. K., and Sanyal, S. K; 2009; "Processing of copper electrorefining anode slime: a review", Miner. Process. Extr. Metall., Vol. 118, pp. 240–252.
- [22] Behrens, R. G., Lemons, R. S., and Rosenblatt, G. M.; 1974; "Vapor pressure and thermodynamics of selenium dioxide. The enthalpy of atomization of SeO_2 (g)", J. Chem. Thermodyn., Vol. 6, pp. 457–466.
- [23] Brebrick, R. F.; 2000; "Vapor pressure of SeO_2 (s) and optical density of SeO_2 (g)", J. phase equilibria, Vol. 21, p. 235.