

دومین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ايران

۲۷ - ۲۹ مه‌رم‌اه ۱۳۷۷

دانشگاه صنعتی شریف

## بررسی کمی و کیفی محصولات فرآیند بازیابی سلیوم از لجن آندی به روش مستقیم

سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد<sup>۱</sup>

سیناکاشانی نژاد<sup>۲</sup> - جواد خسروی<sup>۳</sup>

۱ - استاد دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی شریف - ۲ - کارشناس ارشد مهندسی مواد - دانشکده فنی دانشگاه تهران -

۳ - کارشناس ارشد مهندسی مواد - دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی شریف

### چکیده

در این تحقیق فازها و ترکیبات شیمیایی نمونه‌های معرف لجن آندی مس سرچشمه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و سنجشگر کیفی EDX و امکانات Back Scattered Electron شناسایی و از طریق Microprobe Analysis مورد مطالعه قرار گرفتند. از مقایسه نتایج حاصل با پیکهای XRD معلوم شد که لجن آندی از حدود ۲۵ الی ۳۰ ترکیب شیمیایی مختلف که بصورت مخلوط در کنار هم قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است. از بین این ترکیبات، فاز Ag<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Aguilarite) بیشترین مقدار سلیوم را در بر داشته مابقی سلیوم بصورت Ag<sub>2</sub>Se و مقدار بسیار جزئی فلز آزاد Se، Cu<sub>2</sub>Se و CuAgSe می‌باشد. مطالعه توسط میکروسکوپ رویشی SEM و ادوات فازشناسی تکمیلی نظیر Dot Mapping و میکروسکوپ پلاریزان نشان داد که محصولات تبخیر مستقیم تحت گاز خنثی، سلیوم آمورف ( $\alpha$ )، سلیوم منوکلینیک ( $\beta$ )، سلیوم هگزاگونال ( $\psi$ )، کریستالهای سوزنی اکسید سلیوم و ذرات کروی غنی از سرب است که با افزایش فشار اکسیژن محیط بر محتوای اکسید سلیوم در آن افزوده می‌شود. منبع اصلی تبخیر سلیوم، فاز Aguilarite است که در اثر تجزیه حرارتی، بسته به فشار اکسیژن، عمدتاً سلیوم یا اکسید سلیوم تولید می‌کند. مجموعه نتایج بدست آمده، مؤید امکان استفاده از روش تبخیر مستقیم برای استحصال سلیوم و عناصر فرار مشابه است.

## مقدمه

مهمترین منبع استحصال صنعتی سلیوم، لجن آندی حاصل از پالایش الکترولیز مس می باشد [۱]. هزینه‌های بالای راهبری و تعمیر، ناشی از استفاده و تشکیل برخی از عوامل بسیار خورنده، در فرایندهای فرآوری سلیوم، راهبران این فرآیندها را بر آن داشته است که روشهای حرارتی فرآوری سلیوم را مورد ارزیابی قرار دهند [۲]. در این پژوهش، علاوه بر بررسی کمی و کیفی محصول فرآیند بازیابی سلیوم به روش تبخیر مستقیم، ترکیبات موجود در ماده اولیه نیز با استفاده از ادوات تحلیلیگر پیشرفته مورد مطالعه قرار گرفته است.

استخراج صنعتی سلیوم از لجن آندی عموماً با استفاده از روشهای هیدرومتالورژیکی صورت می پذیرد. در این روشها، یک عامل اسیدی یا بازی، واسطه‌ای قابل انحلال در آب تشکیل داده و امکان پر عیار سازی ترکیبی و استخراج نهایی سلیوم را فراهم می سازد. عوامل مورد استفاده در این فرایندها معمولاً بسیار خورنده بوده؛ بعلاوه ترکیباتی خورنده نیز بوجود می آورند. هزینه‌های راهبری و تعمیراتی واحدهای استحصال سلیوم در نتیجه شدت افزایش می یابد.

با توجه به نقطه تبخیر پایین، ترکیبات سلیوم در محدوده  $65^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}$  تجزیه و تبخیر شده و سلیوم و دی اکسید سلیوم از طریق تبرید و نشانیدن بازیابی می شوند. فعل و انفعالات کلی انجام پذیرفته حین تبخیر، در جدول ۱ ارائه شده اند.

ضمناً فشار بخار سلیوم فلزی و دی اکسید سلیوم بعنوان محصولات اصلی فرآیند تبخیر، بصورت معادلات زیر قابل ارائه می باشند [۳].

$$\log P_{\text{Se}}(\text{mm.Hg}) = 13.578 - \frac{7644}{T} \quad (1)$$

$$\log P_{\text{SeO}_2}(\text{mm.Hg}) = 7.68 - \frac{5675}{T} \quad (2)$$

فرآیند تبخیر مستقیم عموماً تحت جریان آزاد هوا و بصورت بستر ساکن انجام پذیرفته و محصولات فرآیند از طریق سیستمهای تبرید مستقیم و یا برجهای جذب بازیابی می شوند. تحت این شرایط، فشار جزئی اجزاء گاز حامل تأثیر فراوانی بر نوع و میزان ترکیبات برخاسته از ماده جامد دارد.

طراحی بهینه سیستمهای استحصال، بدون آگاهی از رفتار سلیوم موجود در لجن و کمیات ترمودینامیکی مربوط به آن میسر نیست. برای محاسبه فشار بخار و اکتیویته سلیوم لازم است نوع و میزان ترکیبات موجود در لجن و نحوه و ترتیب تبخیر آنها بطور دقیق شناسایی شود. لکن به سبب ناپایدار شدن برخی از فازهای موجود (همچون  $\text{Ag}_4\text{SSe}$ ) در محیط اندازه گیری که منجر به تجزیه و تبدیل آنها به فازهای پایدارتر (همچون  $\text{Ag}_2\text{S}$  و  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) می شود، تشخیص آنها عموماً با دشواری و خطا مواجه بوده و لذا در مطالعات قبلی مورد ارزیابی دقیق قرار نگرفته است.

از آنجا که تحقیقات قبلی در این خصوص بسیار مختصر و نتایج حاصل نیز، به دلیل ناپایداری ترکیبات، با

خطا همراه بوده است [۴-۷] لذا آزمایشهای متعددی با استفاده از وسایل پیشرفته آنالیز کمی و کیفی به منظور شناسایی دقیق ترکیبات موجود در لجن و ساختار مولکولی آنها پس از تبخیر انجام گرفته و نتایج حاصل برای محاسبه ضریب اکتیویته سلنیوم لجن آندی مس سرچشمه مورد استفاده قرار گرفته است [۸].

### روش تحقیق

با استفاده از یک سیستم تبخیر شامل کوره، ادوات تغذیه و کنترل کننده گاز حامل و چگالنده مسی آبگرد مشابه آنچه در مرجع ۸ شرح داده شده، فرآیند تبخیر مورد مطالعه قرار گرفت. تعدادی از آزمایشها تحت جریان گاز تصفیه شده آرگون توسط مس داغ با فشار جزئی اکسیژن  $10^{-14}$  اتمسفر و تعدادی در حضور کنترل شده اکسیژن با فشارهای جزئی بالاتر (۰ تا  $5 \times 10^{-2}$  اتمسفر) بعنوان گاز حامل انجام شد. محصولات جذب و چگالیده شده آزمایشها مورد بررسی کمی و کیفی قرار گرفت و نتایج حاصل با نتایج ارائه شده توسط محققین قبلی مقایسه شد.

### بررسی کیفی محصولات فرآیند تبخیر

محصولات فرآیند تبخیر با استفاده از روشهای شناسایی کیفی EDX-Energy Dispersive X-ray و XRD-X-Ray Diffractometer، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این دسته از آزمایشها در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه گردیده‌اند.

نتایج این آزمایشها نشانگر حضور مؤثر سلنیوم به عنوان سازنده اصلی و فلزات سرب، آرسنیک و نقره، به عنوان عناصر کمینه، در محصولات فرآیند تبخیر می‌باشد. همچنین بررسیهای تکمیلی کیفی ترکیبات محصول فرآیند تبخیر با استفاده از اشعه X با روش XRD نیز نشانگر آنند که محصولات فرآیند تبخیر در حالت استفاده از گاز حامل خنثی، شامل سلنیوم فلزی بعنوان ترکیب شیمیایی اصلی در آلوتروپیهای مختلف می‌باشد که پس از مواجهه با جبهه سرد چگالنده بصورت آمورف، منوکلینیک و یا هگزاگونال متبلور می‌شوند (شکل‌های ۳ تا ۸).

این نتایج همچنین نشان می‌دهد که افزایش فشار جزئی اکسیژن گاز حامل سبب تبدیل محصولات تبخیر به اکسید سلنیوم (Selenolite)  $SeO_2$  بعنوان ترکیب سازنده اصلی می‌شود (شکل‌های ۹ و ۱۰). در هر دو حالت ترکیبات سازنده کمینه همراه، ترکیباتی نظیر  $Ag_2S$  (Acanthite) و  $SeO_3$  (Molybdomenite) نیز شناسایی گردیده‌اند (طیفهای a و b در شکل ۲).

### بررسی کمی محصولات تبخیر

به منظور بررسی کمی محصولات تبخیر از روشهای XRF و Atomic Absorbance استفاده شد. نتایج

حاصل نشانگر آند که در صورت استفاده از اتمسفر خنثی، میزان سلیوم در محصولات تبخیر % ۶۵ - ۷۰ و در صورت استفاده از اتمسفر اکسیدان % ۵۰ - ۵۵ می باشد.

#### بررسی کیفی ترکیبات منشاء تبخیر در لجن آندی

با استفاده از روش Back Scattered Electron و استفاده از امکانات Microprobe Analysis، فازهای مختلف موجود در لجن آندی مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ آمده است.

بررسیهای محققین قبلی نشان داده است که قسمت عمده سلیوم در لجن آندی بصورت ترکیب  $Ag_2Se$  است [۵]. در حالیکه نتایج بررسیهای ما نشان داد که فاز سلیوم دار غالب،  $Ag_4SSe$  (Aguilarite) می باشد. برای روشن شدن موضوع، ابتدا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، چندین نقطه از نمونه‌های معرف لجن آندی انتخاب و سپس با استفاده از سنجشگر کیفی EDX و امکانات Back Scattered Electron، فازهای مختلف و ترکیبات شیمیایی گوناگون موجود در لجن شناسایی و سپس با استفاده از امکانات Microprobe Analysis مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج این مطالعات به همراه نتایج مطالعات بررسی کیفی لجن آندی با روش XRD (طیف c در شکل ۲) نشانگر آن بودند که لجن آندی مخلوطی از ۲۵ الی ۳۰ ترکیب شیمیایی مختلف (از جمله  $Ag_4SSe$ ،  $Ag_2Se$ ، فلزی،  $Cu_2Se$  و  $CuAgSe$ ) است که علاوه بر فازها و ترکیبات شیمیایی ذکر شده قبلی، بخش قابل ملاحظه‌ای از سلیوم لجن آندی بصورت فاز  $Ag_4SSe$  می باشد که در صورت مساعد بودن شرایط ترمودینامیکی ممکن است، طبق واکنش ۳، به دو فاز  $Ag_2S$  و  $Ag_2Se$  تجزیه شود.

از آنجا که هیچ نوع اطلاعات ترمودینامیکی در خصوص شرایط پایداری، دمای تجزیه و انرژی آزاد استاندارد تشکیل  $Ag_4SSe$  در دسترس قرار ندارد، لذا دماهای ذکر شده در واکنش ۳ تنها بطور تخمینی و براساس اطلاعات فاز شناسی تقریب زده شده است. اندازه گیری کمیات ترموشیمیایی، دستیابی به اطلاعات دقیقتر را میسر می سازد.

#### نتایج

- ۱- فرآیند بازیابی مستقیم سلیوم از لجن آندی با روش تبخیر مستقیم بعنوان روشی ابتکاری و نو برای استحصال سلیوم و جلوگیری از آلودگی محیط زیست مطرح است.
- ۲- محصولات فرآیند تبخیر را سلیوم آزاد و ترکیبات آن تشکیل می دهند که بسته به شرایط انجام فرآیند تولید می گردند. همچنین با توجه به شرایط برخورد فاز بخار به جبهه چگالش، سلیوم فلزی یا اکسید آن بصورت آلوتروپهای مختلف می تواند بر سطح مبرد تراکم شود.

- ۳- با توجه به میزان سلیوم در محصولات تبخیر، در صورت بهینه سازی فرآیند، امکان دستیابی به بازدهی مناسب فرآیند امکان پذیر بنظر می‌رسد.
- ۴- از آنجاکه یکی از ترکیبات مهم حاوی سلیوم در لجن آندی ترکیب  $Ag_4SSe$  (Aguilarite) است، لذا لزوم بررسی تفصیلی رفتار ترموشیمیایی این ماده ضروری بنظر می‌رسد.

### مراجع

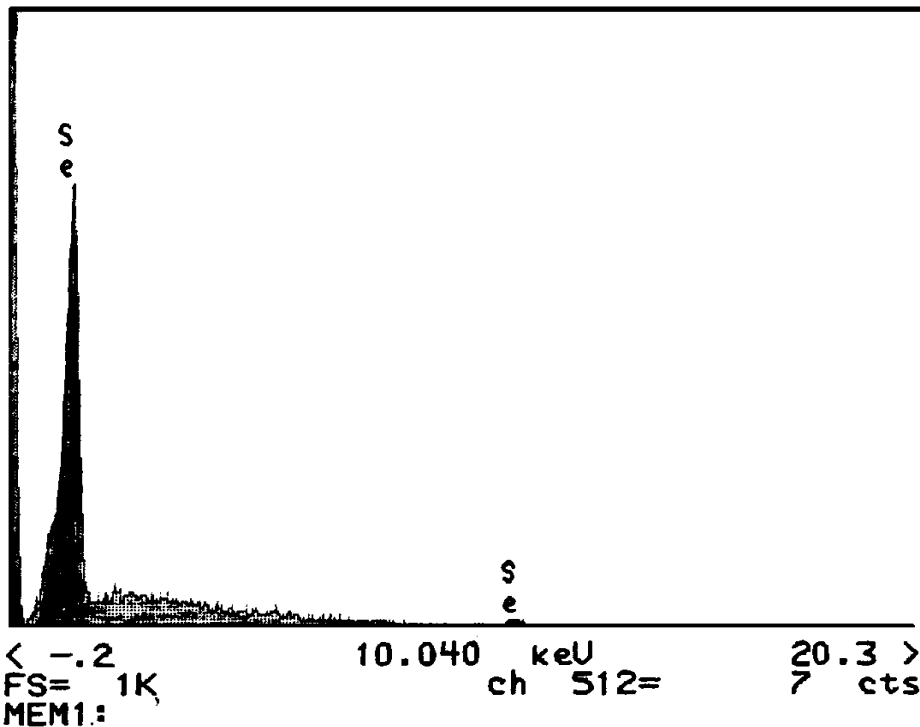
۱. صدرنژاد، ذاکری، باقری کفاش و سرزعیم، "ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سلیوم": مجموعه مقالات پژوهشی شریف، صص ۷۰ - ۷۵، (۱۳۷۲).
۲. صدرنژاد، ذاکری، سرزعیم و باقری، "سینتیک تبخیر سلیوم از لجن مس آندی": کارنامه پژوهشی شریف، صص ۱۷۳ - ۱۸۱، (۱۳۷۳).
۳. صدرنژاد، کاشانی نژاد و خسروی، "سینتیک و ترمودینامیک تبخیر سلیوم": کارنامه پژوهشی شریف، صص ۹۸ - ۱۰۷، (۱۳۷۴).
۴. حکمت رضوی زاده، رامرز وقار، "متالورژی مس"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، اردیبهشت ۱۳۷۲.
5. H. Razavizadeh, R. Gee, "Characterization of Copper Anodes Slimes from Sar-Cheshmeh Containing Barium Sulphate": *Erzmetall*, 42 , 12, pp. 560-565, (1989).
6. D.M. Chizhikov, V.P. Shchastivy, "Selenium and Selenides", Collet Poblsher, London, 1968.
7. W. A. Datton, A. J. Van Den Steen and N. J. Themlis, "Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes": *Metalurgical Transactions B*, Vol 2, pp. 3091-3097, (Nov. 1971).
۸. صدرنژاد، خسروی و کاشانی نژاد، "تبخیر سلیوم از لجن آند مس سرچشمه: تأثیر دما و دبی گاز خنثی": دومین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ايران، (۱۳۷۷).

جدول ۱. فهرست واکنشهای انجام شده حین تبخیر.

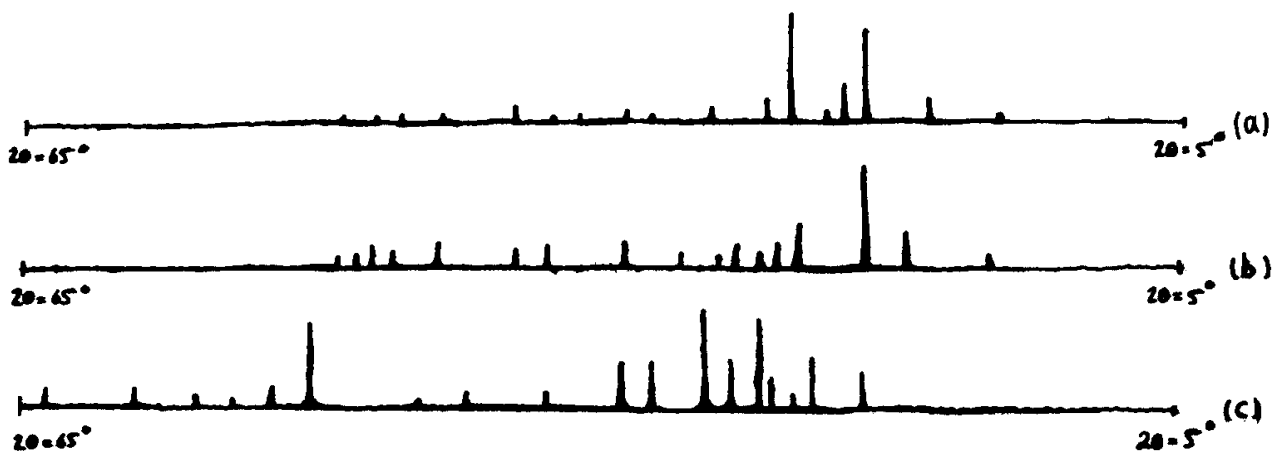
واکنش	گستره دما (°C)	ردیف
$\text{Se}_{(s)} \rightarrow \text{Se}_{(g)}$	۲۵۰-۴۵۰	۱
$\text{Se}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SeO}_{2(g)}$	۲۵۰-۴۵۰	۲
$\text{Ag}_4\text{SSe}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + \text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$	*۳۰۰-۶۵۰	۳
$\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{SeO}_{2(g)}$	۴۵۰-۶۰۰	۴
$\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SeO}_{3(s)}$	۳۰۰-۶۰۰	۵
$\text{Ag}_2\text{SeO}_{3(s)} \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{SeO}_{2(g)} + 0.5\text{O}_{2(g)}$	۵۵۰-۶۵۰	۶

\* به علت عدم وجود اطلاعات ترموشیمیائی، گستره دما در این مورد نامشخص است.

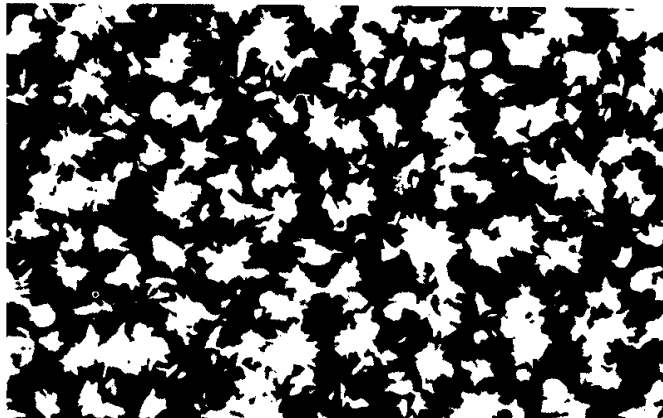
X-RAY: 0 - 20 keU  
 Live: 30s Preset: 30s Remaining: 0s  
 Real: 37s 19% Dead



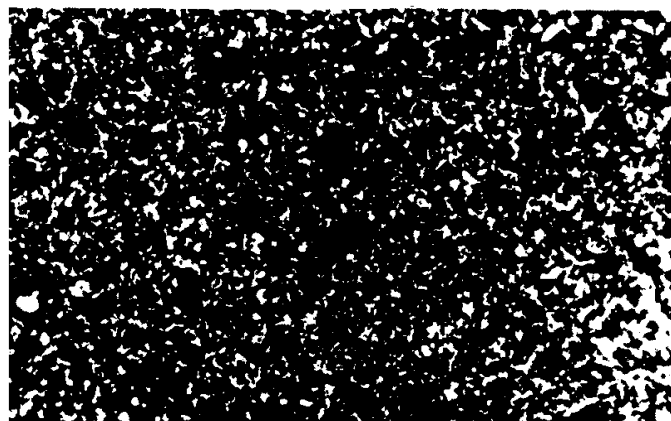
شکل ۱- طیف مشخصه محصولات فرآیند تبخیر تحت گاز خنثی.



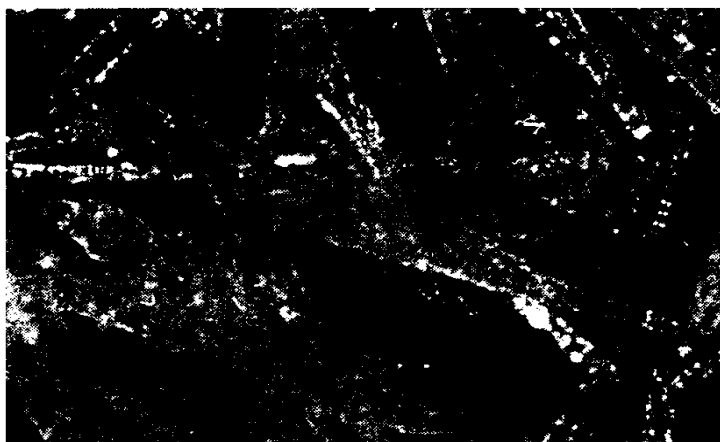
شکل ۲ - طیف مشخصه اشعه X تهیه شده بر روش XRD، (a) طیف محصولات تبخیر در صورت استفاده از گاز حامل خنثی، (b) طیف محصولات تبخیر در صورت استفاده از گاز حامل اکسیژن، (c) طیف مشخصه لجن آندی.



شکل ۳ - ساختار سلنیوم بی شکل (آمورف) عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان (250X).



شکل ۴ - ساختار سلنیوم بی شکل (آمورف) عکسبرداری شده با میکروسکوپ الکترونی (1000X).



شکل ۵ - ساختار سلیوم منوکلیتیک عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان (250X).



شکل ۶ - ساختار سلیوم منوکلیتیک عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (1000X).

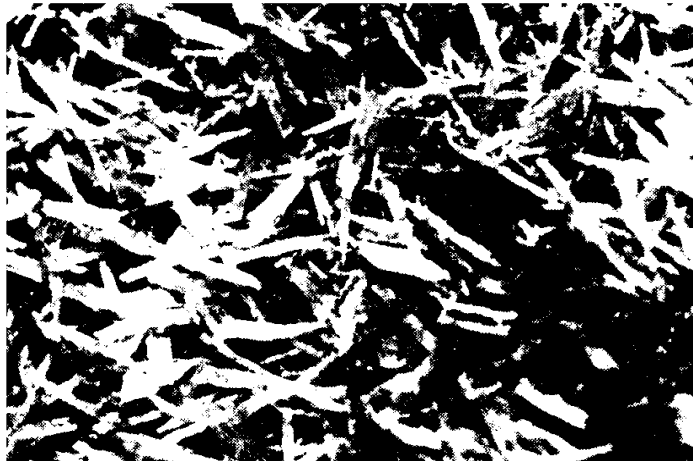


شکل ۷ - ساختار سلیوم هگزاگونال عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان (250X).





شکل ۸ - ساختار سنیوم هگزاگونال عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (1000X).



شکل ۹ - ساختار دی اکسید سنیوم عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ پلایران (250X).



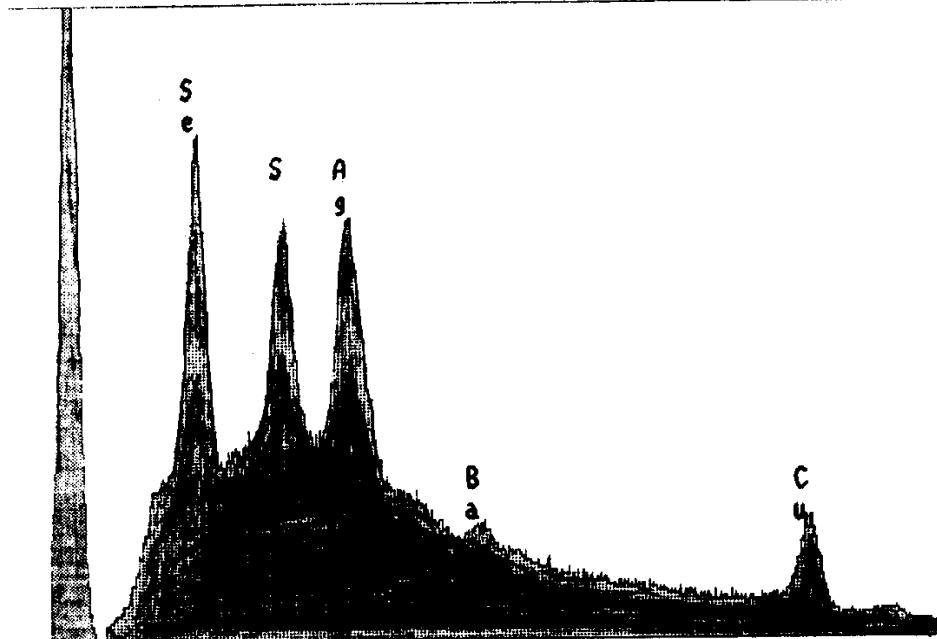
شکل ۱۰ - ساختار دی اکسید سنیوم عکسبرداری شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (1000X).



شکل ۱۱ - تصویر مجازی شکل گرفته بر اساس تصویر حقیقی از نمونه لجن آندی با استفاده از روش

Back Scattered Electron

X-RAY: 0 - 20 keV  
 Live: 100s Preset: 100s Remaining: 0s  
 Real: 153s 35% Dead



FS= 4K  
 MEM1 :  
 4.440 keV ch 232=  
 9.6 > 749 cts

شکل ۱۲ - طیف مشخصه ترکیب شیمیایی (Aguilarite) Ag<sub>4</sub>SSe