



## عنوان مقاله : بررسی احیا و رسوبدهی سولفیت سدیم

امیرصدفی زاده

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

کاوه خنجری

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

اسکندر کشاورز علمداری

دانشیار مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

نیما صادقی

دانشیار مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

### چکیده

سولفیت سدیم عنصری اساسی در ساخت نیمه‌هادی‌ها به شمار رفته و در سال‌های اخیر استفاده از آن افزایش چشم‌گیری داشته است؛ از این‌رو مطالعه‌ی روش‌های تولید و استحصال سولفیت سدیم از اهمیت بالایی برخوردار بوده و شناسایی رفتار شیمیایی این عنصر، نقش بسزایی را در میزان راندمان تولید آن ایفا می‌کند. هدف از انجام این پژوهش، بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان احیا و رسوبدهی سولفیت سدیم به‌منظور تسهیل جدایش آن از عناصری به‌مانند مس، نقره و تلوریم است. در این پژوهش، از محلول حاوی سولفیت سدیم خالص استفاده شده و تأثیر پارامترهای دما، غلظت اسید، غلظت عامل احیاکننده و زمان بر میزان راندمان فرایند احیا و رسوبدهی سولفیت سدیم مورد بررسی قرار گرفته است. از متابیت سولفیت سدیم به‌عنوان عامل احیاکننده و از اسید سولفوریک برای کاهش pH محلول استفاده شد. همچنین آزمایش‌های انجام‌شده با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و به روش سطح پاسخ طراحی و سپس مورد بحث قرار گرفت. بیشترین میزان احیای سولفیت سدیم ۶۰/۷۴ درصد بوده و در شرایط نسبت استوکیومتری ۱/۷ برابر غلظت احیاکننده به سولفیت سدیم، دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک ۳۰۰ گرم بر لیتر و زمان ۴۰ دقیقه حاصل شده است. با مطالعه‌ی ترمودینامیک و تصاویر حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی رسوبات احیاشده‌ی سولفیت سدیم، مکانیزم فرایند بررسی شد.

واژگان کلیدی: سولفیت سدیم؛ احیا و رسوبدهی؛ طراحی آزمایش؛ روش سطح پاسخ؛ متابیت سولفیت سدیم؛

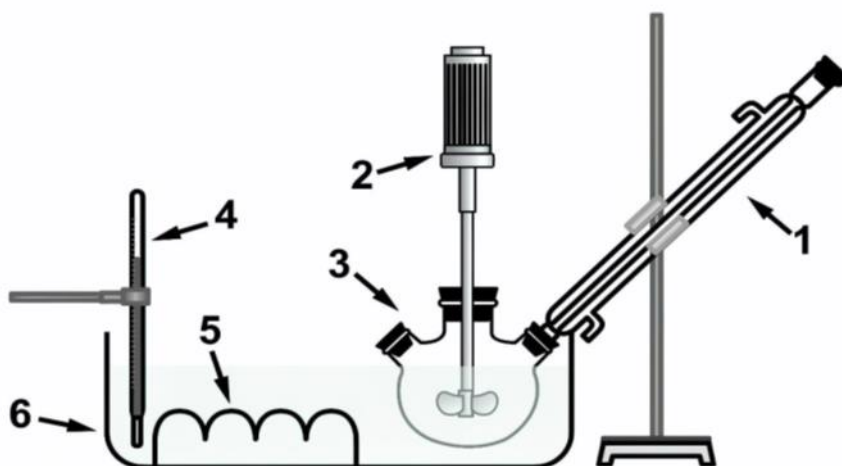


## مقدمه

سلنیم عنصری با ارزش و درعین حال کمیاب است؛ و اغلب از منابع ثانویه همچون لجن آندی مس، سرباره‌های واحدهای تولیدی اسید سولفوریک و غبار رسوب‌دهنده‌های الکتریکی کوره‌های ذوب مس و سرب استحصال می‌شود (Kilic.2013). مهم‌ترین منبع تولید سلنیم، لجن آندی مس است (Hait.2009). روش‌های مختلفی جهت بازیابی سلنیم از لجن آندی مس، از طریق فرایندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی گزارش شده است (Trofast.2011). فرایندهای پیرومتالورژی عمدتاً به صورت تشویه سولفاتی در دمای بالا، تشویه اکسیدی، تشویه قلیایی و یا تشویه مستقیم در مجاورت هوا انجام می‌شوند (Greenwood.2012). فرایندهای هیدرومتالورژی معمولاً بر اساس لیچینگ اسیدی، لیچینگ قلیایی در اتوکلاو و یا کلریناسیون صورت می‌گیرند (Sindeeva1964). با توجه به کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار سلنیم برای تولید رادیو ایزوتوپ‌های پزشکی و صنعتی و همچنین استفاده از آن در صنایع مختلفی همچون تولید سلول‌های خورشیدی، رنگ، شیشه و الکترونیک، تولید سلنیم و به‌کارگیری روش‌هایی که بتوانند در یک فرایند ارزان و مطمئن سلنیم را در مقیاسی مطلوب تولید کنند، حائز اهمیت است (Willing2014). در مرحله اول انحلال کامل سلنیم خالص و در مرحله دوم احیا و رسوب‌دهی سلنیم با استفاده از عامل احیاکننده صورت گرفته است؛ به همین منظور، مطالعه‌ی روش‌های انحلال و احیای سلنیم در حضور حلال‌ها و عوامل احیایی مختلف و همچنین بررسی نتایج و راندمان حاصل از این فرایندها حائز اهمیت بوده و در این پژوهش به آن‌ها پرداخته شده است.

## روش تحقیق

برای انجام آزمایش از یک بالن سه‌دهانه ته‌گرد به حجم ۱۰۰۰ سی‌سی استفاده شد؛ به‌این صورت که از یک دهانه، همزن مکانیکی (برای ایجاد تلاطم در محلول)، از دهانه دیگر کوندانسور (برای جلوگیری از تبخیر محلول) و از دهانه سوم یک شلنگ به‌منظور نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف وارد ظرف شد. ابتدا مقدار ۴۰۰ سی‌سی محلول مرجع سلنیم وارد بالن سه‌دهانه شد. مقدار ۲۰۰ سی‌سی از محلول‌های مرجع متابی‌سولفیت سدیم و اسید سولفوریک به‌طور جداگانه در دو بالن ژوژه ریخته شده و در حمام آب قرار گرفتند پس از آن که محلول‌های مرجع به دمای موردنیاز آزمایش رسیدند، تمام محلول‌ها ادغام‌شده و مرحله نمونه‌گیری آغاز شد. در شکل ۱ شماتیک سیستم استفاده‌شده برای آزمایش احیا و رسوب‌دهی سلنیم نشان داده شده است.



شکل ۱ شماتیک سیستم استفاده‌شده در آزمایش (۱-کوندانسور، ۲-همزن مکانیکی، ۳-بالن سه‌دهانه، ۴-دماسنج، ۵-المنت گرمایی و ۶-حمام آب).

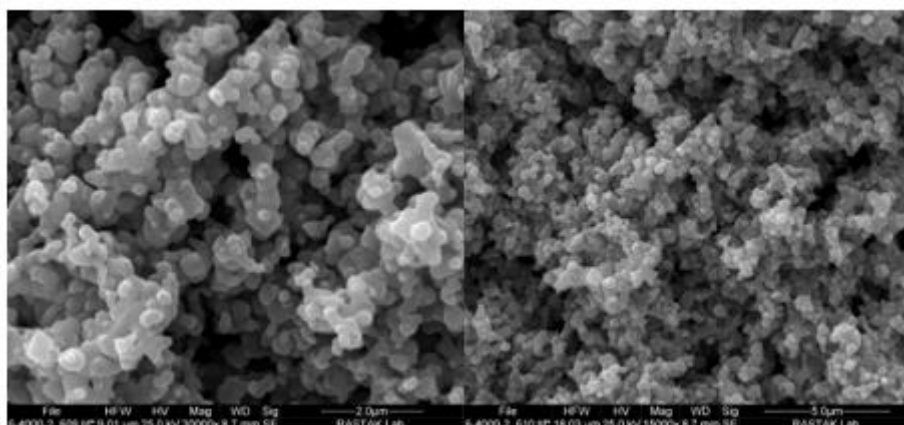


## یافته ها

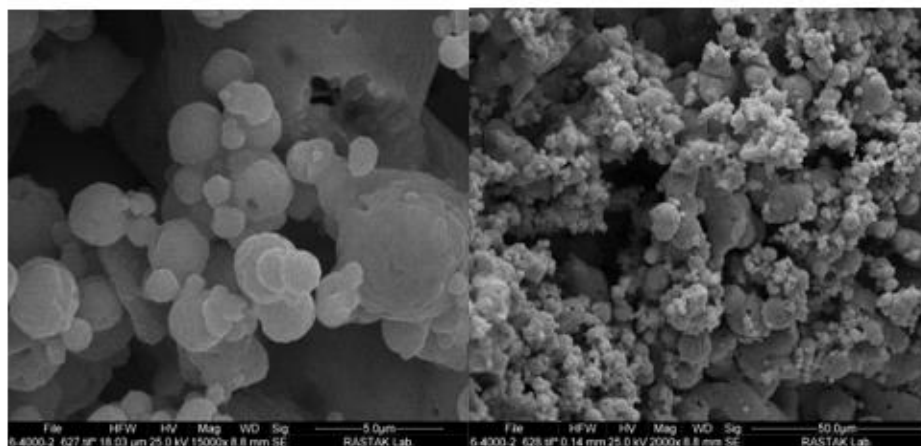
در این پژوهش از روش طراحی آزمایش و از نرم افزار Design Expert 12 استفاده شد. برای به دست آوردن شرایط بهینه و تعیین تأثیر پارامترهای مختلف در فرایند احیا و رسوب دهی، روش سطح پاسخ (RSM) انتخاب گردید. روش سطح پاسخ یک روش بسیار قوی برای سازمان دهی آزمایش ها و پیش بینی سطوح پاسخ در یک سیستم فیزیکی است. در این طراحی آزمایش، غلظت ۰/۱ مولار محلول مرجع سولنیم و سرعت چرخش همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه به عنوان پارامترهای ثابت، همچنین دما، غلظت اسید، غلظت عامل احیا کننده و زمان به عنوان پارامترهای متغیر در نظر گرفته شده اند. همچنین تغییرات غلظت احیا کننده (متابیت سولفیت سدیم) بر مبنای نسبت استوکیومتری آن با غلظت سولنیم در محلول اولیه در طراحی آزمایش لحاظ شده است.

## جداول، شکل ها و نمودارها

تصاویر SEM جهت بررسی مورفولوژی رسوبات حاصل از فرایند احیای سولنیم به دست آمد. با توجه به تصاویر شکل های ۱ و ۲ به نظر می رسد که با گذر زمان، واکنش احیای شیمیایی بین احیا کننده و سولنیم موجود در محلول رخ داده و موجب جوانه زنی و تشکیل ذرات کروی سولنیم شده است.



شکل ۲ تصویر SEM رسوب سولنیم آمورف قرمز در شرایط دمای ۱۵ درجه سانتی گراد، نسبت استوکیومتری غلظت احیا کننده به سولنیم ۱/۵ برابر، غلظت اسید ۲۰۰ گرم بر لیتر و زمان ۵ دقیقه در بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ (سمت راست) و ۳۰۰۰۰ (سمت چپ)



شکل ۳ تصویر SEM رسوب سولنیم خاکستری هگزاگوناقل در شرایط دمای ۹۵ درجه سانتی گراد، نسبت استوکیومتری غلظت احیا کننده به سولنیم ۱/۱ برابر، غلظت اسید ۲۰۰ گرم بر لیتر و زمان ۱۵ دقیقه در بزرگنمایی ۲۰۰۰ (سمت راست) و ۱۵۰۰۰ (سمت چپ) برابر.

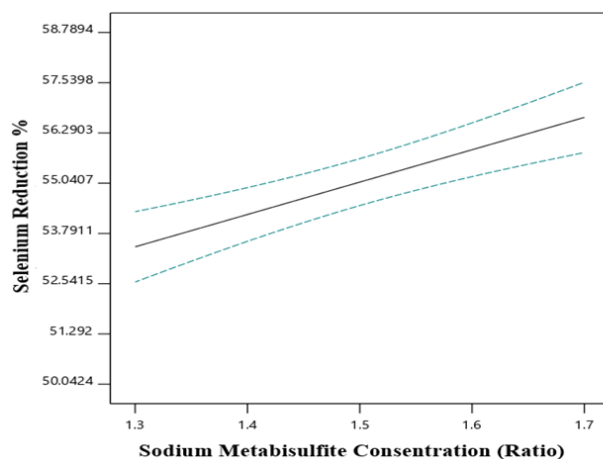


مطابق داده‌های جدول ۱ اختلاف کمتر از ۰/۲ در پارامترهای رگرسیون پیش بینی شده و رگرسیون تعدیل شده که به ترتیب در این مدل مقادیر ۰/۶۱۴۹ و ۰/۸۱۳۱ را دارند، دلیلی بر منطقی بودن مدل است. همچنین رگرسیون ۰/۹۰۳۳ نشان دهنده‌ی پراکندگی مناسب داده‌است.

جدول ۱ جدول برازش داده‌ها برای مدل درصد احیا و رسوب‌دهی سلنیم

Predicted R <sup>2</sup>	Adjusted R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
۰/۶۱۴۹	۰/۸۱۳۱	۰/۹۰۳۳

شکل ۴ تاثیر پارامتر احیاکننده یا غلظت متابی سولفیت سدیم را بر میزان درصد احیای سلنیم نشان میدهد. همانطور که مشخص است با افزایش میزان احیاکننده در احیا نیز افزایش یافته است.



شکل ۴ تاثیر غلظت احیاکننده بر درصد احیا و رسوب‌دهی سلنیم

### فرمول‌ها و روابط ریاضی

در ادامه میزان درصد احیا و رسوب‌دهی سلنیم با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. در رابطه‌ی ذکرشده  $C_0$  غلظت سلنیم در محلول اولیه،  $C$  غلظت سلنیم در نمونه نهایی و  $R$  درصد احیا و رسوب‌دهی سلنیم است.

رابطه ۱

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = R\%$$



## بحث و نتیجه گیری

- ۱ - تحلیل نتایج نشان داد که بیشترین میزان احیای سلنیم ۶۰ درصد بوده و در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد ، غلظت اسیدسولفوریک ۳۰۰ گرم بر لیتر و زمان ۴۰ دقیقه حاصل شده است.
- ۲ - بررسی مدل درصد احیا و رسوبدهی سلنیم توسط نرم افزار Design Expert نشان داد که مدل درجه دوم برای هر دو جواب درصد احیا و غلظت سلنیم قابل توجیه و معنادار است.
- ۳ - بررسی مورفولوژی رسوبات سلنیم در تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی نشان داد که سلنیم به صورت ذرات کروی وجود دارد و با گذشت زمان اندازه این ذرات افزایش یافته است.

## منابع

- 1- Kilic, Y, G. Kartal, and S. Timur, *An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes*. International Journal of Mineral Processing, 2013. **124**: p. 75-82.
- 2- J. Hait, R.J.a.S.S, "Processing of copper electro refining anode slime: a review", Mineral
- 3- Trofast, J, "Berzelius' discovery of selenium." Chemistry International 33.5. 2011.
- 4- Greenwood, N.N, and Alan Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Elsevier. 2012
- 5- Sindeeva, N.D, " Mineralogy and types of deposits of selenium and tellurium
- 6- Willig, F.K., Selenium Recovery in Precious Metal Technology", Thesis in engineering chemistry,Umea University, Sweden. 2014



## Studying the reduction and Precipitation Of Selenium by sodium metabisulfite

**First Author** Amir sadafizadeh

**Second Author**<sup>1</sup>kaveh khanjari

**Eskandar Keshavarz Alamdari**

### 1-1-

#### Abstract - ۲-۱

Selenium is considered a basic element in the manufacture of semiconductors and its use has increased significantly in recent years; Therefore, the study of selenium production and extraction methods is of great importance and identifying the chemical behavior of this element plays a significant role in its production efficiency. The purpose of this research is to investigate the effect of different parameters on the rate of reduction and precipitation of selenium in order to facilitate its separation from elements such as copper, silver and tellurium. In this research, a solution containing pure selenium was used and the effect of parameters of temperature, acid concentration, reducing agent concentration and time on the efficiency of the selenium reduction and precipitation process was investigated. Sodium metabisulfite was used as a reducing agent and sulfuric acid was used to reduce the pH of the solution. Also, the experiments conducted using Design Expert software and design response surface method were discussed. The highest amount of selenium reduction was 60.74% and it was obtained in the conditions of stoichiometric ratio of 1.7 times the concentration of reducing agent to selenium, temperature of 75 degrees Celsius, sulfuric acid concentration of 300 g/L and time of 40 minutes. By studying the thermodynamics and the images obtained from the electron microscope analysis of the reduced selenium deposits, the mechanism of the process was investigated.

**Keywords:** Selenium “reduction and Precipitation” Design expert” respond surface method” sodium - ۱-۳ metabisulfite