

ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سلنیوم

خطیب‌الاسلام صدرنژاد (دانشیار)

علی‌اصغر ذاکری، علی باقری کفاش رفسنجانی، محمدتقی سرزعی

دانشکده مهندسی متالورژی

چکیده

مقدار و سرعت تبخیر سلنیوم موجود در لجن آندی حاصل از الکترولیز مس سرچشمه کرمان از طریق انتقال گاز خنثی و جمع‌آوری به‌وسیله مبرد آب گرد اندازه‌گیری شده است. اثر زمان، دما و مقدار لجن بر میزان و سرعت تبخیر و اثر دمای سرد کردن بر نوع ترکیبات راسب بررسی شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که شیب اولیه منحنیهای تبخیر در اثر افزایش دما زیاد می‌شود، در حالی که این روند در زمانهای بیشتر معکوس شده و حتی کل میزان تبخیر را در دماهای بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده است. علت این موضوع می‌تواند تغییر مکانیزم کنترل‌کننده سرعت تبخیر به خاطر افزایش چسبندگی ذرات لجن و زینتر شدن آنها در دماهای بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد.

۱ مقدمه

سلنیوم یکی از عناصر جنبی همراه مس است. این عنصر از لجن الکترولیز مس تولید می‌شود و به‌عنوان عنصر مزاحم در هنگام بازیابی نقره و طلا از لجن الکترولیز مس ظاهر می‌شود. این عنصر در لجن الکترولیز مس سرچشمه کرمان به میزان تا بیش از ۱۰ درصد وجود دارد و هم به‌خاطر ارزش اقتصادی آن و هم به سبب ضرورت جلوگیری از آلوده شدن محیط زیست، لازم است بازیابی و استخراج شود.

میزان سلیوم موجود در پوسته زمین تنها ۸۰ PPM برآورد شده است [۱]. به همین دلیل سلیوم به عنوان عنصری کمیاب شناخته می‌شود. این عنصر با سنگهای سولفیدی فلزات سنگین غیر آهنی همراه بوده و در غبار کوره‌ها و مبدل‌های ذوب و تصفیه و لجن آندی پالایشگاه نیکل و مس دیده می‌شود. سلیوم در این مواد به صورت ساده یا مرکب (عمدتاً سلیوم مس و سلیوم نقره) موجود است. سلیوم به علت دارا بودن ساختارهای متنوع آمورف، شیشه‌ای، منوکلینیک و هگزاگونال و گونه‌های مختلف مولکولی در حالت گاز Se_8 , Se_6 , Se_4 , Se_2 و ظرفیتهای منفی، صفر و مثبت از پیچیدگی بسیاری برخوردار بوده و بررسی فرایندهای تصعید و تبلور در آن به سادگی میسر نیست.

مصارف سلیوم فراوان است. در صنایع الکترونیکی مانند سلولهای فتوالکتتریک، ماشینهای فتوکپی، فیلمهای عکاسی، رکتیفایرها، بی‌رنگ کردن شیشه، صنایع رنگسازی، در متالورژی به عنوان ماده جوانه‌زا و در بیولوژی، کشاورزی و تغذیه از سلیوم به عنوان ماده‌ای اساسی استفاده می‌شود. با این وجود، از ۷۵ کارخانه تولید و تصفیه مس در جهان، فقط ۲۰ واحد آنها سلیوم تولید می‌کنند و این موضوع ضرورت تحقیق بیشتر در مورد نحوه بازیابی سلیوم را با توجه به خصوصیات و ترکیب مواد نیمه خام داخلی آشکار می‌سازد. روشهای اصلی بازیافت سلیوم متکی بر فشار بخار بالای دی اکسید سلیوم، حل شدن سلیوم به صورت اسیدهای سلیک و سلیو و نمکهایشان در آب و احیا توسط دی اکسید گوگرد است. همه این فرایندها از نظر سینتیکی با محدودیت و اشکال مواجه‌اند به طوری که تحقیق در مورد سرعت و مکانیزم تبخیر سلیوم از مسائل پژوهشی روز دنیا به حساب می‌آید.

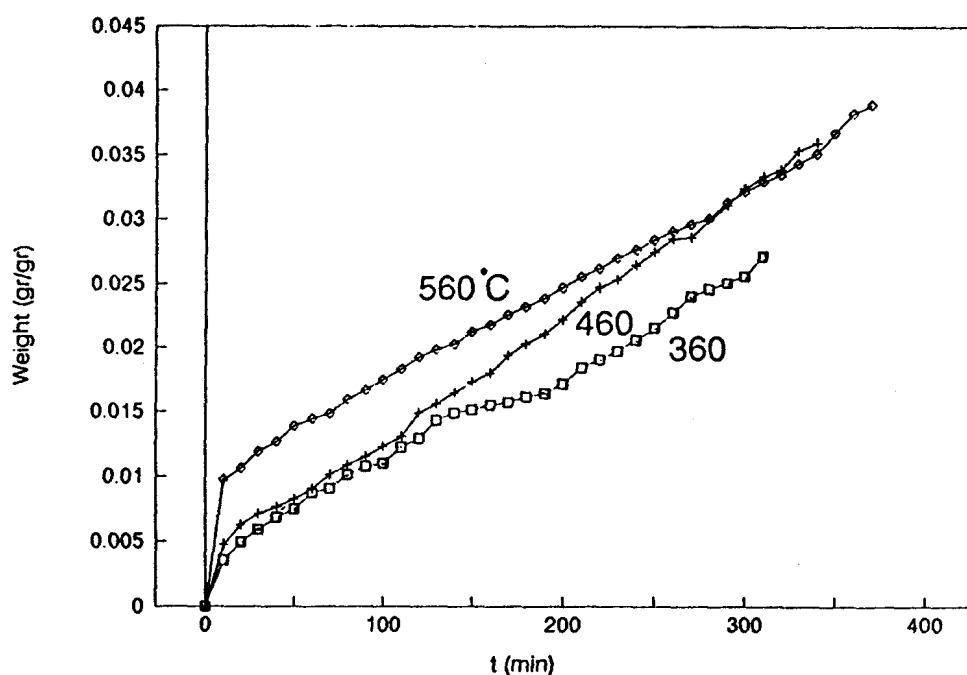
نتیجه تحقیقات انجام شده در دانشگاه صنعتی شریف در مورد سرعت تبخیر سلیوم از لجن الکترولیز مس سرچشمه کرمان و نحوه و میزان تأثیر شرایط عملیات بر جداسازی سلیوم از سایر عناصر و ترکیبات موجود در لجن به منظور دستیابی به دانش فنی مورد نیاز برای تولید سلیوم به عنوان محصول جنبی مس و برای جلوگیری از آلوده شدن محیط زیست در اثر تبخیر ناخواسته در محیطهای کار در این مقاله ارائه می‌شود. با توجه به ضرورت تولید فلزات مورد نیاز از طریق منابع داخلی، کاربرد نتایج تحقیق می‌تواند گامی در جهت خودکفاسازی صنعت کشور و کسب دانش فنی مورد نیاز در مورد خواص و عملکرد مواد تولید شده در داخل کشور به شمار آید.

۲ آزمایشها و نتایج

از یک دستگاه کوره تونلی افقی هر یوس (Herius) دارای لوله دیرگداز از جنس کوارتز و وسایل کنترل دما برای حرارت دادن نمونه‌ها استفاده می‌شود. لجن الکترولیز حاوی سلیوم با ترکیب شیمیایی جدول ۱ از صنایع جنبی مس کرمان دریافت و مورد تحقیق قرار می‌گیرند. نمونه‌های لجن در قایقکهای دیرگداز از جنس آلومینا بار شده و به دقت توزین می‌شوند. در تمام قایقکها، عمق لجن ثابت و برابر با ۲/۵ میلی‌متر است. قایقکهای حاوی نمونه در لوله کوارتز قرار داده شده و توسط کوره تونلی تا دمای معین گرم می‌شوند. از گاز آرگون برای انتقال بخار به سطح میز و انتقال سایر گازها به خارج کوره استفاده می‌شود. بخار سلیوم روی سطح میز سرد و منجمد می‌شود. جرم مواد منجمد شده هر دقیقه یکبار توسط ترازوی الکترونیکی حساس تعیین و ثبت می‌گردد. از دی‌سینج، فشارسنج و تصفیه‌کننده گاز برای تنظیم و کنترل دقیق جریان آرگون استفاده می‌شود. آزمایشها از دقت بالایی برخوردار بوده و نتایج پاره‌ای از آنها چند بار تولید مجدد می‌شوند. چون وسیله آزمایش شبیه وسیله مورد استفاده در مرجع [۲] است، از ذکر جزئیات بیشتر آن در اینجا خودداری می‌کنیم. برای تعیین اندازه ذرات لجن از تجزیه غربال استفاده می‌کنیم. تجزیه شیمیایی نمونه‌های

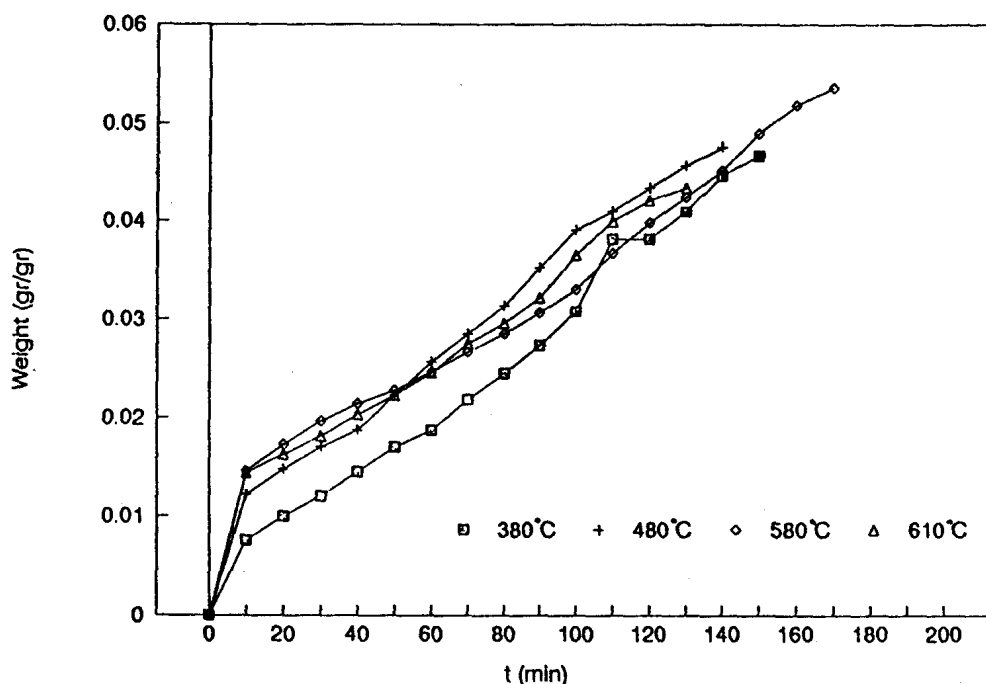
جدول ۱ تجزیه شیمیایی کامل لجن آندی مورد استفاده در این تحقیق.

ماده	درصد وزنی	ماده	درصد وزنی	ماده	درصد وزنی
Na	۰٫۲۲	Fe	۰٫۱۱	Te	۰٫۵۱
Mg	۰٫۰۱۵	Ni	۰٫۰۲۹	I	۰٫۰۶۶
Al	۰٫۱۵	Cu	۶٫۱	Ba	۲۱٫۷
Si	۱٫۳	Ge	۰٫۰۰۴۱	Ce	۰٫۰۰۳۹
PO _۴ ^{-۲}	۰٫۴۳	As	۰٫۴۹	Hf	۰٫۰۱۴
SO _۴ ^{-۲}	۱۷٫۳	Se	۱۱٫۴	W	۰٫۰۲۲
Cl	۰٫۰۳۷	Sr	۱٫۴	Ir	۰٫۱۳
K	۰٫۰۵۳	Zr	۰٫۰۳۷	Au	۲٫۴
Ca	۰٫۸۸	Rh	۰٫۰۲	Pb	۱٫۴
Ti	۰٫۰۲۷	Ag	۸٫۶	V	۰٫۰۷۴



شکل ۱ تأثیر زمان و دما بر وزن سلنیوم تبخیر شده از لجن آندی مس سرچشمه کرمان.

لجن و بخار راسب در آزمایشگاه تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف و آزمایشگاه تجزیه مجتمع مس سرچشمه انجام شده است. این نتایج نشان می‌دهد که میانگین سلنیوم موجود در نمونه‌های راسب روی میترد ۴۷ درصد است. از این عدد برای محاسبه وزن سلنیوم تبخیر شده در آزمایشهای مختلف استفاده می‌شود. نتایج به صورت تغییر وزن رسوب بر حسب زمان و دما در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.



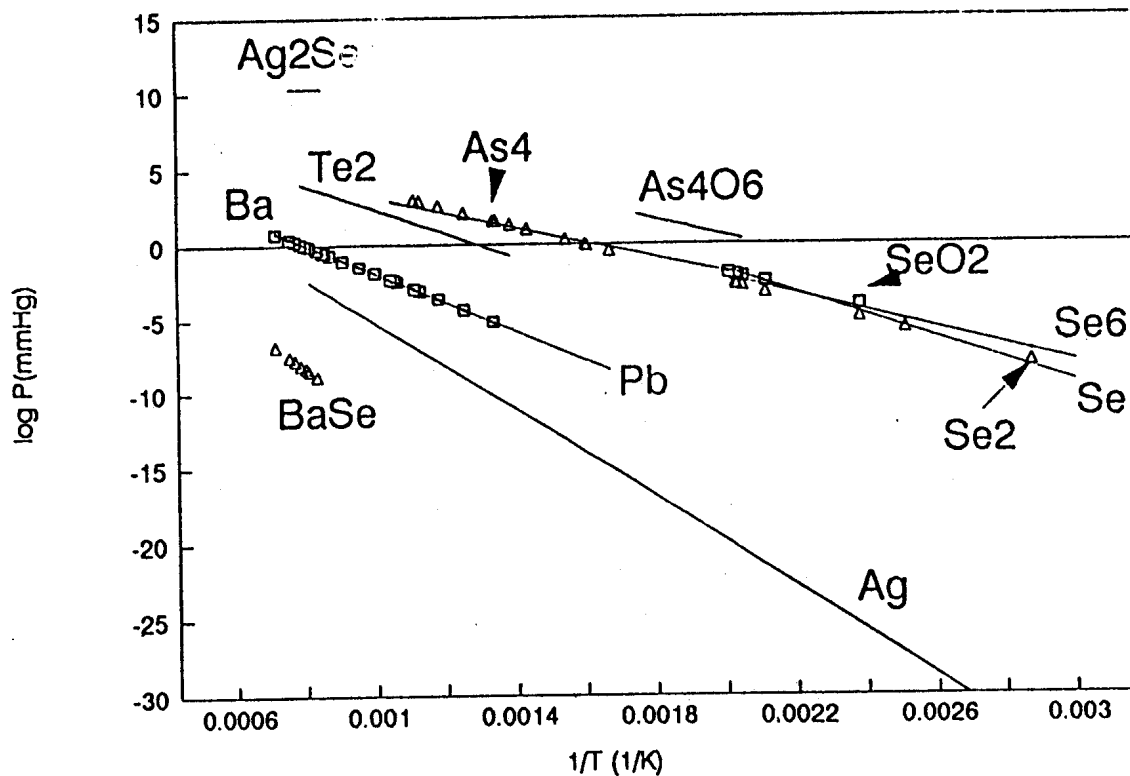
شکل ۲. تأثیر زمان و دما بر وزن سلنیوم تبخیر شده از لجن آندی مس سرچشمه کرمان.

شکل ۱ نشان می‌دهد که در مدت هر آزمایش که بیش از ۵ ساعت به طول انجامید، فرایند تبخیر متوقف نشده و همچنان ادامه یافته است. اگر چه با افزایش دما از ۳۶۰ به ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد میزان تبخیر افزایش یافته، اما معلوم نیست که افزایش دما بتواند باعث کاهش زمان تکمیل تبخیر شود. به ویژه که افزایش باز هم بیشتر دما سبب کاهش سرعت تبخیر از نمونه‌های لجن شده است و این موضوع در آزمایشهای مربوط به شکل ۲ نیز تکرار شده است.

پیچیدگی رفتار و عملکرد لجنهای آندی در فرایند تبخیر ناشی از وجود عناصر و ترکیبات متنوع در این مخلوطهاست. برای مثال در لجن آندی مجتمع مس سرچشمه حداقل ۲۰ عنصر و ترکیب فلز یافت می‌شود که در دماهای مورد استفاده در این تحقیق می‌توانند تبخیر شوند. بنابراین برای جلوگیری از تولید ترکیبات فلز جدید، در تمام آزمایشها سعی شده است شرایط عملیاتی یکسان و اتمسفر کاملاً کنترل شده باشد.

۳ بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس اطلاعات جدول ۱، فراوانترین عناصر فلز موجود در لجن باریوم، سلنیوم و نقره است. عناصر فلز دیگری همچون آرسنیک، تلوریوم و سرب نیز در لجن وجود دارند. این عناصر به لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی رفتارهای بسیار پیچیده‌ای از خود نشان داده و بعضاً ترکیبات یک عنصری، دو عنصری و حتی چند عنصری با فشارهای بخار متفاوت و معمولاً بالا تشکیل می‌دهند. به همین دلیل تشخیص نوع و میزان ترکیبات حاضر در بخار متصاعد شده از لجن کار آسانی نبوده و نیاز به تحقیقات فراوانی دارد.



شکل ۳ مقایسه فشار بخار سلنیوم با عناصر و ترکیبات همراه در دماهای پایداری مواد [۳ تا ۵].

در شکل ۳، فشار بخار پاره‌ای از عناصر و ترکیبات متصاعد شده از لجن الکترولیز مس را به‌طور مقایسه‌ای و در محدوده دماهای پایداری مواد رسم کرده‌ایم. همان‌طور که از اطلاعات شکل ۳ پیداست، فشار بخار باریوم و ترکیب باریوم-سلنیوم خیلی کوچکتر از فشار بخار سلنیوم و ترکیبات سلنیوم با عناصر دیگر است. عنصر دیگر نقره است که با سلنیوم ترکیب Ag_2Se را به‌وجود می‌آورد که در فاصله دماهای ۹۰۵ تا ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد فشار بخار بالایی دارد. اما این فاصله دمایی خارج از محدوده دماهای این تحقیق است.

با توجه به کنترل دقیق فشار جزیی اکسیژن در محفظه آزمایش، تبخیر اکسیدهای SeO_2 و As_2O_3 که هر دو دارای فشارهای بخار بالایی در دماهای نسبتاً پایین (به ترتیب ۱۷۳ تا ۲۲۷ درجه سانتی‌گراد و ۲۱۵ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) هستند، محتمل به‌نظر نمی‌رسد. بیشتر میزان تبخیر می‌تواند مربوط به سلنیوم و پس از آن گوگرد، آرسنیک، سرب و تلوریوم باشد.

تجزیه شیمیایی مواد راسب روی میزده نشان می‌دهد که میانگین سلنیوم در بخار حاصل از تبخیر لجن آندی در دماهای کمتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۴۶ درصد و در دماهای بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۴۹ درصد است. سرد کردن سریع بخار می‌تواند سبب نشستن آلوتروپهای گوناگون سلنیوم بر سطح میزده شود. از طریق مقایسه نحوه توزیع و تداخل رنگها، اطلاعات جالبی در مورد ترکیب شیمیایی، نوع آلوتروپی و خواص حرارتی سلنیوم و مواد فزاد همراه آن می‌توان به‌دست آورد. جدول ۲ تغییرات

جدول ۲ نحوه تغییر رنگ مواد راسب در جبهه سیستم میرد برحسب زمان و دمای تبخیر.

۳۰۰ ۲۵۰ ۶۰۰ (°C)	۶۰۰	سیاه سوخته (سلنیوم هگزاگونال)	قرمز تیره (سلنیوم منو کلینیک)	قرمز نارنجی (سلنیوم شیشه‌ای یا کلوئیدی)	
	۴۵۰	سرب-آرسنیک)	کلینیک)	یا کلوئیدی)	
	۳۰۰	قرمز سیر (سلنیوم متوکلینیک)	قرمز جگری (سلنیوم منو کلینیک)	نارنجی روشن (سلنیوم شیشه‌ای یا کلوئیدی)	زرد-بی‌رنگ (سلنیوم کلوئیدی- گوگرد)
		۲۰	۴۰	۶۰	۸۰
	زمان (دقیقه)				

رنگ مواد راسب را در جبهه سیستم میرد برحسب زمان و دمای تبخیر نشان می‌دهد. رنگ مواد راسب در قسمت استوانه‌ای پس از جبهه معمولاً زرد است. این رنگ می‌تواند در اثر رسوب گوگرد یا سلنیوم دو اتمی به وجود آید. نوع محتمل شبکه کریستالی سلنیوم منجمد شده که بر اساس رنگ مواد راسب پیش‌بینی و در جدول ۲ درج شده است، با اطلاعات نمودار تعادلی تا حد مطلوبی تطبیق دارد. منحنیهای شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند که با افزایش دما، میزان و سرعت تبخیر افزایش می‌یابد اما با گذشت زمان این روند تغییر کرده و از سرعت تبخیر کاسته می‌شود. علت این موضوع را می‌توان تغییر مکانیزم تبخیر به علت افزایش چسبندگی و زینتر شدن ذرات لجن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر دانست. این موضوع با نتیجه تحقیقات قبلی [۶] نیز وفق دارد. دلیل دیگر تغییر سرعت تبخیر، تغییر نوع مولکولهای بخار سلنیوم از شش اتمی به دو اتمی در اثر افزایش دماست که به سبب کاهش چگالی از ۴/۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب به ۴/۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، امکان کاهش وزن مواد راسب به وجود می‌آید. از طرف دیگر به علت افزایش فشار بخار As_2 ، As_2Se_2 و Ag_2Se در دماهای بالا، امکان تصعید بیشتر ناخالصیهای همراه سلنیوم در دماها و زمانهای بیشتر وجود داشته و این می‌تواند یکی از دلایل تغییر شیب در منحنیها باشد.

مراجع

- [1] D. M. Chizhikov, "Selenium and Selenides", (1986), 138 P.
- [2] Sadrnezhaad and Elliott, "Thermodynamics and Kinetics of the Vaporization of PbS from Complex Cu- Fe Mattes": Submitted for publication.
- [3] Kubascheswski and Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" (1976).
- [4] Mills, "Thermodynamic data Selenium and Sulfur", (1974).

[۵] گرمی نژاد، اولین سمپوزیوم متالورژی ایران، جلد دوم، (۱۳۷۰)، مقاله ۲۷.