

سینتیک تبخیر سلنیوم از لجن مس آندی *

صدرنژاد (دانشیار) و ذاکری ، سرزعیم و باقری (فارغ التحصیلان دوره کارشناسی)

چکیده

سینتیک تبخیر سلنیوم از لجن مس آندی بروش انتقال توسط گاز خنثی و نشانیدن بر یک صفحه سرد مورد تحقیق قرار گرفته است . محاسبات انجام شده با استفاده از برنامه کامپیوتری CRS نشان می دهد که مکانیزم تبخیر از نوع نفوذ داخلی در ذرات لجن است که در دماهای بالا به علت افزایش چسبندگی و زینتر شدن ذرات لجن می تواند به کاهش سرعت تبخیر منجر شود . تنوع عناصر و ترکیبات موجود در لجن ضرورت تعیین آنالیز و مورفولوژی مواد راسب را بمنظور تعیین دقیقتر مکانیزم تبخیر آشکار می سازد.

مقدمه

یکی از عناصر مهم همراه مس ، سلنیوم است [۱] . سلنیوم در رسوبات کف سلولهای الکترولیز جمع شده و با فلزاتی همچون مس ، نقره ، تلوریوم ، بیسموت ، آنتیموان ، آرسنیک و سرب آلیاژها و ترکیبات متنوع و آلوده کننده ای بوجود می آورد.

سلنیوم و ترکیبات آن سمی بوده و بر ارگانهای زیستی تأثیرات سوئی می گذارند . حتی مقادیر کم سلنیوم باعث تحریک دستگاه تنفس ، سردرد ، تب ، لرز و تعرق می شود [۲] . جذب سلنیوم باعث بد بو شدن بدن و هالیدهای آن باعث التهاب پوست می شوند . اسید سلینو و نمکهای آن سبب اسهال ، استفراغ ، تشنج و بعضاً فلج دستگاه اعصاب

* در این مقاله بخشی از نتایج بدست آمده در رابطه با طرح تحقیقاتی " ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سلنیوم " ارائه می شود.

می‌شوند. سمی‌ترین ترکیبات سلیوم، سلید هیدروژن، دی‌اکسید سلیوم، هالیدهای سلیوم و ترکیبات عناصر سنگین با سلیوم است. حداکثر مجاز دی‌اکسید سلیوم در هوای تنفسی ۳.../ میلی‌گرم در لیتر است [۲].

سلیوم کاربردهای فراوانی دارد. برای مثال در سلولهای فتوالکتریک، در ماشین‌های فتوکپی، در فیلمهای عکاسی، در رکتیفایرها، در بی‌رنگ کردن شیشه، در صنایع رنگسازی، در متالورژی، در بیولوژی، در کشاورزی و در تغذیه از سلیوم و ترکیبات آن استفاده می‌شود [۱]. با این وجود، سلیوم جزء عناصر کمیاب بوده و میزان آن در منابع معدنی کم و معمولاً به صورت محصول جنبی تولید می‌شود.

در شرایط حاضر جداسازی سلیوم از محصولات جنبی مس نه تنها بخاطر مشکلات پزشکی و بهداشتی ناشی از فشار بخار بالای سلیوم و ترکیبات آن، بلکه به منظور بازیابی و استفاده از این عنصر سودمند مورد توجه است.

از آنجا که ترکیب لجن آندی پالایشگاههای مس دنیا دارای ترکیبات متفاوتی است، لذا برای بازیابی سلیوم از روشهای گوناگونی استفاده می‌شود. یک مثال معمولی روش اکسیداسیون سولفاتی است که در دمای بیش از 450°C باعث تولید اکسید فرار سلیوم می‌شود. در این روش SeO_2 توسط فیلترهای الکترواستاتیک جداسازی و سپس احیاء می‌شود. عمل احیاء می‌تواند از طریق حل کردن در آب برای تشکیل اسید سلینوس و سپس ترکیب با SO_2 و H_2O برای تولید Se انجام شود. از این روش در کانادا و چین استفاده می‌شود.

روش دیگر تشویه توسط کربنات سدیم در حضور هوا و در 450 تا 650 درجه سانتیگراد است که باعث تولید سلیت سدیم قابل حل در آب می‌شود که طی یک فرایند شیمیایی پیچیده و طولانی قابل تبدیل به سلیوم است. اما روش نسبتاً ساده تقطیر، برای خالص سازی سلیوم صنعتی کاربرد دارد. در این روش سلیوم را با استفاده از فشار بخار بالای آن از فلزاتی همچون مس، نقره، آهن، سرب و بیسموت می‌توان جدا ساخت. در حالیکه ناخالصیهایی نظیر تریلیوم، آرسنیک و گوگرد به لحاظ فشارهای بخار مشابه به سادگی قابل جداسازی نیستند و باعث پیچیده شدن فرایند تقطیر و لزوم تکرار مراحل آن می‌شوند. معهداً خصوصیات لجن آندی مس سرچشمه خوشبختانه بگونه ای است که جداسازی سلیوم از طریق تبخیر و تقطیر اکسیدی یا سولفیدی امکان پذیر بوده و می‌تواند به نتایج مطلوبی منجر شود. در این مقاله نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه سرعت تبخیر سلیوم بروش انتقال ارائه می‌شود.

نتایج تجربی

استفاده از روش تصفیه سولفاتی در کارخانه مس سرچشمه کرمان با موفقیت همراه نبوده است. زیرا این روش دارای معایبی همچون آلوده سازی محیط، ایجاد خوردگی شدید و ناسازگاری با ترکیب شیمیایی لجن آندی است [۳].

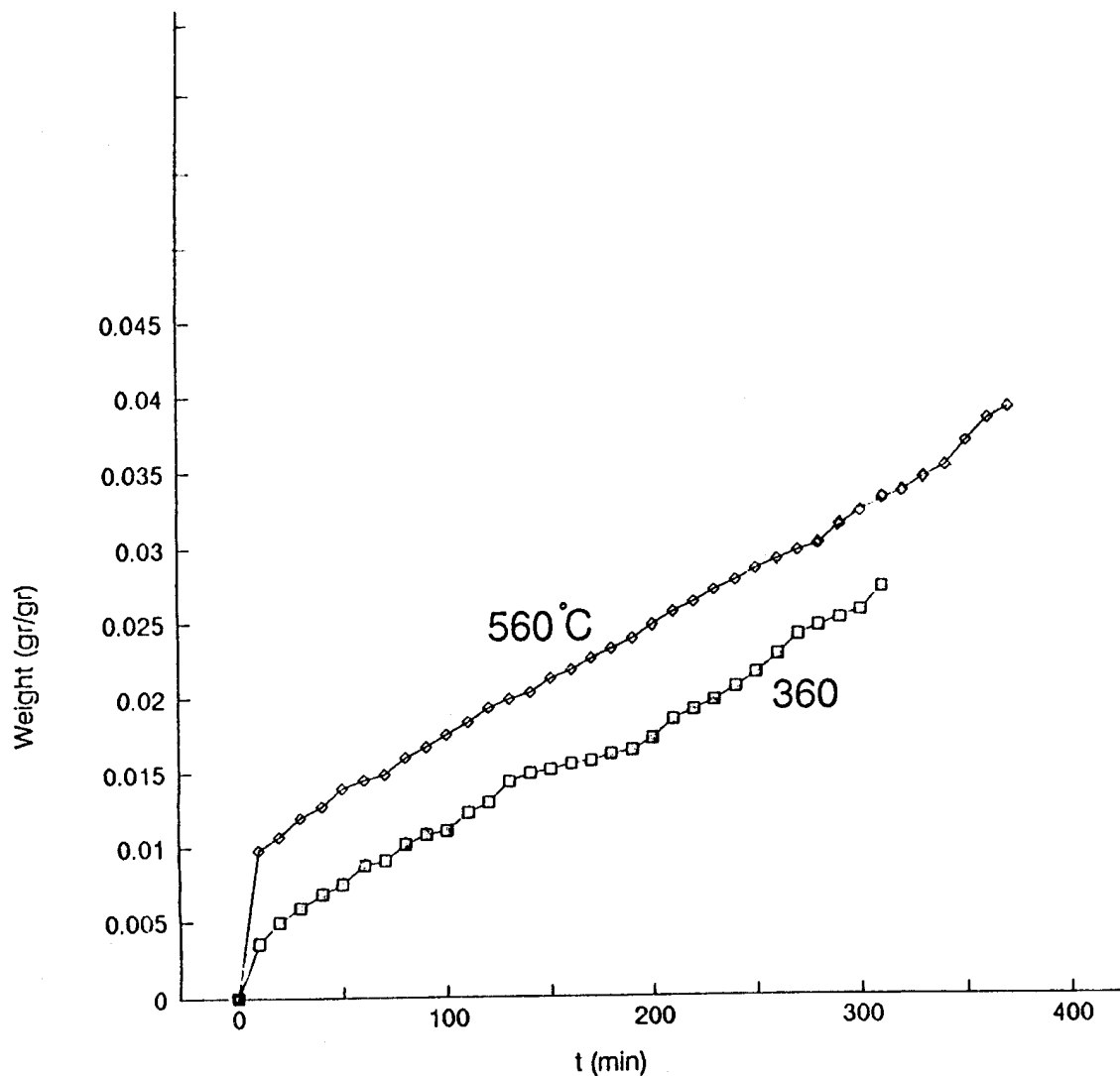
خصوصیات و ترکیب شیمیایی لجن آندی مس سرچشمه (جدول ۱) نشان می دهد که بازیابی سلیوم از طریق تشویه بدون استفاده از اسید سولفوریک غلیظ نیز امکان پذیر است. تحقیقات انجام شده در این زمینه نشان داده است که مخلوط کردن لجن با حدود ۱۵٪ گوگرد اثری مطلوب بر فرایند دارد [۳].

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

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	۴۱/۷
Si	۱/۳	Ge	۰/۰۰۴۱	Ce	۵/۵
PO ₄ ⁻²	۰/۴۳	As	۰/۴۹	W	۰/۰۱۴
SO ₄ ⁻²	۱۷/۳	Se	۱۱/۴	Au	۰/۱۳
Cl	۰/۰۳۷	Sr	۱/۴	Ir	۰/۰۲۲
K	۰/۰۵۳	Zr	۰/۰۳۷	Pb	۲/۴
Cu	۰/۸۸	Pd	۰/۱۶	Sb	۱/۴
Ti	۰/۰۲۷	Ag	۶/۸	V	۰/۰۷۴

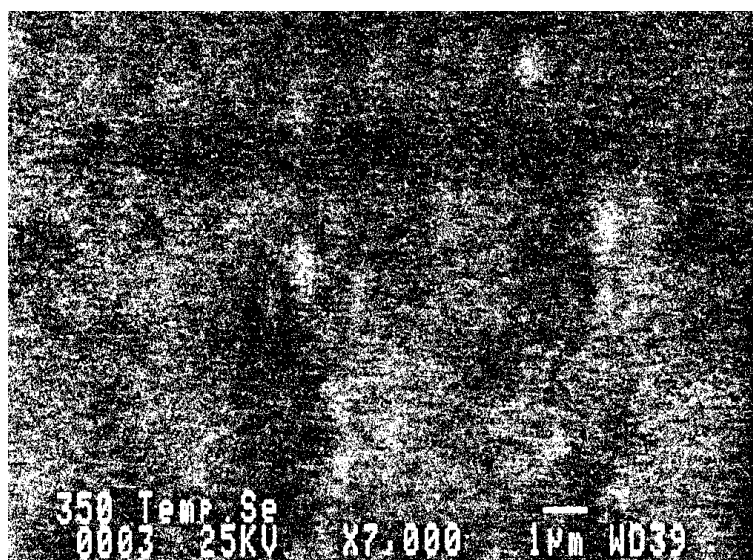
از طرف دیگر افزایش دما می تواند باعث افزونی سرعت تبخیر و بیشتر شدن بازیابی شود. اما تحقیقات آزمایشگاهی نشان داده است که به علت زینتر شدن پودر لجن، افزایش دمای تبخیر بیش از 680°C (نقطه ذوب AG_2SO_4) باعث بهم چسبیدن ذرات، کاهش قابلیت عبور گاز و نقصان میزان سلیوم زدایی می شود.

در مورد لجن مس سرچشمه مشخص شده است که چسبندگی از درجه حرارت 450°C به بعد قابل مشاهده بوده و تا دماهای بالا ادامه می یابد. این موضوع نشان دهنده امکان تأثیر عناصر و ترکیبات مختلف موجود در لجن است. اطلاعات جدول ۱ برای مثال وجود بیش از ۲۰ عنصر و ترکیب فرار را در لجن آندی مورد استفاده در این تحقیق نشان می دهد. با استفاده از اطلاعات حاصل از توزین (شکل ۱) و تجزیه شیمیایی مواد راسب روی مبرد [۴]، اطلاعات سینتیکی مربوط به مکانیزم واکنش تبخیر با استفاده از نرم افزار CRS [۵] قابل تعیین است.

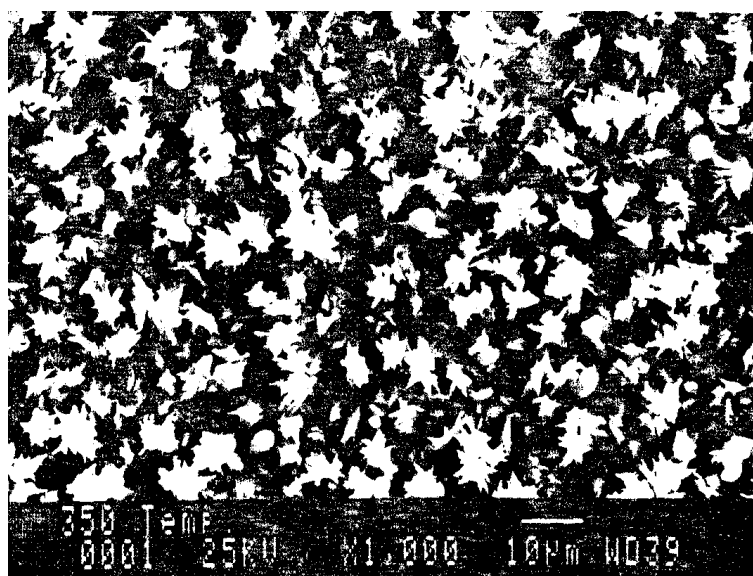


شکل ۱ - وزن سلیوم نشسته بر سطح مبرد آبگرد پس از تبخیر در دمای ذکر شده در دیاگرام.

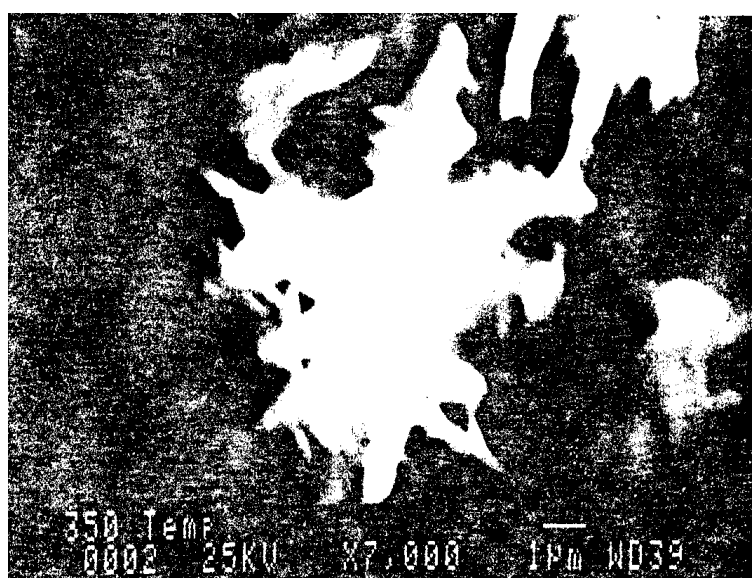
شکل ۲ توزیع سلیوم راسب شده بر سطح مبرد را پس از تبخیر در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. اطلاعات شکل نشانگر توزیع نسبتاً یکنواخت و غلظت قابل توجه سلیوم آزاد نسبت به سلیوم مرکب و همچنین نسبت به سایر عناصر و ترکیبات است. تصاویر میکروسکوپی سطح مبرد (شکل‌های ۳ و ۴) دانه‌های برفی شکل جامد که از بخار برخاسته در ۳۵۰ درجه سانتیگراد منجمد شده‌اند را در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰X و ۷۰۰۰X نشان می دهد.



شکل ۲ - نقشه نقطه‌ای از توزیع سلیوم در مواد نشسته روی سطح مبرد پس از تبخیر در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپی سطح مبرد پس از تبخیر در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد در بزرگنمایی ۱۰۰۰.



شکل ۴ - تصویر میکروسکوپی دانه های نشسته بر سطح میرد پس از تبخیر در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد در بزرگنمایی ۷۰۰۰.

تعیین مکانیزم تبخیر

جدول ۲ کسر سلنیوم تبخیر شده تحت گاز آرگون را برحسب زمان نشان می دهد. کاربرد این اطلاعات در نرم افزار CRS مکانیزم تبخیر سلنیوم را از نوع نفوذ داخلی با بیشترین " زمان تبدیل کامل " و کمترین انحراف استاندارد بیان می دارد. این موضوع بیانگر کافی بودن سرعت گاز خنثی برای حذف کنترل از نوع نفوذ خارجی است در حالی که وجود مقدار قابل ملاحظه ای ناخالصی در ذرات پودر و همچنین فشرده بودن بستر پودر با توجه به جزئی بودن میزان تخلخل باعث کاهش ضریب نفوذ داخلی و سرعت خروج سلنیوم از ذرات جامد لجن می شود بطوریکه زمانهای تبخیر کامل بسیار طولانی در حد چندین روز را اقتضاء می نماید.

جدول ۲ - کسر سلنیوم تبخیر شده بر حسب زمان و دمای آزمایش .

زمان/دما	۶۳۳	۷۳۳	۸۳۳	۸۸۳
دقیقه	°C	°C	°C	°C
۱۰	0.0304	0.0410	0.0847	0.1240
۲۰	0.0422	0.0545	0.0923	0.1395
۳۰	0.0503	0.0162	0.1034	0.1555
۴۰	0.0585	0.0664	0.1101	0.1742
۵۰	0.0638	0.0714	0.1207	0.1911
۶۰	0.0750	0.0785	0.1255	0.2106
۷۰	0.0776	0.0881	0.1291	0.2364
۸۰	0.0871	0.0944	0.1391	0.2542
۹۰	0.0923	0.1000	0.1447	0.2769
۱۰۰	0.0943	0.1065	0.1521	0.3137

علیهذا برای افزایش سرعت تبخیر و کاهش زمان سلنیوم زدایی لازم است از فرایندهای تسریع کننده نفوذ مانند روش بسترسیال کمک گرفت . افزایش دما نیز بنحو محسوسی بر سرعت فرایند تأثیر دارد . اما لازم است افزایش آن در محدوده ای باشد که چسبیدن ذرات پودر به یکدیگر اتفاق نیافتد . زمان تکمیل تبخیر سلنیوم در جدول ۳ خلاصه شده است .

جدول ۳ - زمان تکمیل تبخیر سلنیوم در شرایطی که نفوذ داخلی کنترل کننده تبخیر است .

زمان تکمیل تبخیر (ساعت)	دما (کلوین)
۱۶۶	۶۳۳
۱۴۲	۷۳۳
۵۷	۸۳۳
۱۹/۴	۸۸۳

سیاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر تخصیص اعتبار طرح تحت شماره ۲۱۹ و از آقایان کاشانی نژاد و خسروی برای تهیه عکسهای متالوگرافی قدردانی می شود.

مراجع

- [۱] صدرنژاد، " ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سلنیوم ": کارنامه پژوهشی شریف ۱۳۷۲ (زیر چاپ) .
- [۲] D. M. Chizhikov, " Selenium and Selenides " (1986).
- [۳] کرمی نژاد، " اولین سمپوزیوم متالورژی "، جلد دوم (۱۳۷۰) مقاله ۲۷ .
- [۴] ذاکری، سرزعیم و باقری، " پروژه کارشناسی "، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۷۳) .

[۵] K. Sadrnezhaad, A. Gharavi and O. Morvarid, " Simulation of Kinetics of Chemical Reactions " : *Abstract Bulletin, 4th Biennial Conference and Workshop on Computer Software for Chemical and Extractive Metallurgy Calculations*, Univ. of Missouri-Rolla (1992) 26.

[۶] صدرنژاد، رضایی و امیری، " شبیه سازی سینتیک واکنشها "، کارنامه پژوهشی شریف ۱۳۷۲ (زیر چاپ).