

## ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سولفیدهای روی و قلع از مات مذاب\*

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد (استاد)

افروز برنوش (دانشجوی کارشناسی ارشد) و کامران روئین فر (کارشناس)

### چکیده:

نرخ تبخیر سولفیدهای فرار از ماتهای مذاب محتوی  $\text{Cu}_2\text{S}$  و  $\text{FeS}$ ،  $\text{SnS}$ ،  $\text{ZnS}$  در محدوده دبی گاز خنثی بین  $1/83$  تا  $6$  سانتیمتر مکعب سرد بر ثانیه در فاصله  $1200^\circ\text{C}$  تا  $1300^\circ\text{C}$  از طریق ترموگرویمتری دستی اندازه‌گیری شده است. بررسی‌های ترموشیمیایی نشان می‌دهد که برخلاف مشاهدات قبلی،  $\text{ZnS}$  نسبت به حالت ایده‌ال انحراف مثبت دارد. در حالیکه  $\text{SnS}$  نسبت به حالت ایده‌ال انحراف منفی دارد. ضرایب اکتیویته بدست آمده در حالتی که شرایط تعادل ترمودینامیکی برقرار است با شرایط سینتیکی مربوط به حالات کنترل خارجی و داخلی مقایسه شده و در باره علت اختلاف بحث گردیده است.

---

\* - در این مقاله بخشی از نتایج بدست آمده در رابطه با طرح تحقیقاتی " سینتیک تبخیر سولفیدهای روی و قلع از مات مذاب " ارائه می‌شود.

### مقدمه:

آگاهی از فشار بخار سولفیدهای فرار، اهمیت بسزایی در فرایندهای ذوب و پالایش فلزات مس، روی، نیکل و سرب دارد. مطالعات قبلی در مورد دیاگرامهای پایداری این عناصر، نشاندهنده وجود مولکولهای متنوعی همچون SnS، Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>، S<sub>2</sub>، ZnS، Zn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>، Zn و ZnO می باشد [۱ و ۲ و ۳]. مذابهای Cu<sub>2</sub>S - FeS به ماتهای تجارتمس شباهت داشته و محلول شبه سه جزئی SnS - FeS - Cu<sub>2</sub>S در ۱۲۰۰°C در کلبه غلظتها یکنواخت است.

اکتیویته SnS در مات شبه سه جزئی Cu<sub>2</sub>S - SnS در دمای ۱۰۵۰°C، ۱۱۵۰°C و ۱۲۰۰°C نسبت به حالت ایده‌ال انحراف منفی نشان می‌دهد [۴]. در حالیکه ماتهای مذاب Cu<sub>2</sub>S - FeS به دلیل کمبود اطلاع، معمولاً ایده‌ال فرض می‌شوند. تاکنون هیچگونه اطلاعاتی در مورد اکتیویته ZnS در ماتهای مذاب سه جزئی و چهار جزئی منتشر نشده است. در عوض اطلاعات مختصری در باره فشار بخار SnS در مذابهای FeS - SnS در دماهای کمتر از ۱۰۵۰°C ارائه شده که اکتیویته SnS در فاصله ۱۰۰۰°C تا ۱۰۵۰°C را با اندکی انحراف مثبت نسبت به حالت ایده‌ال نشان می‌دهد [۴].

### روش آزمایش:

مواد اولیه مورد استفاده و ماتهای مصنوعی ساخته شده در این تحقیق دارای همان مشخصاتی هستند که در مقاله قبل [۵] بدانها اشاره رفت (جدولهای ۱ و ۲). ذوب کردن مات نیز به شیوه ذکر شده در مقاله قبل انجام گردید، با این تفاوت که با اضافه کردن یک مانع سوراخدار به راکتور تبخیر (شکل ۱)، سعی شد آزمایشها به سمت برقرای شرایط تعادل سوق داده شده و نتایج حاصل با اطلاعات بدست آمده به روش سینتیکی مقایسه شوند. ضمناً به دلیل وجود مانع سوراخدار، بجای بوتله گود از قایقک تخت استفاده شد. تعداد نسبتاً زیاد نمونه‌ها و توزیع رنگ آمیزی شده رسوبات سبک وزن بر سطح فویل نگهدارنده، بدست آوردن تجزیه شیمیایی بخار نشسته با استفاده از شیوه‌های متداول آزمایشگاهی را تقریباً ناممکن می‌سازد. علیهذا بکارگیری روش دیفراکتومتری کمی با بکارگیری مستقیم پوشش تثبیت شده، مورد آزمایش قرار گرفت. دستیابی به اطلاعات دقیق، نیازمند انجام آزمایشهای متعدد بر نواحی مختلف هر فویل و رسم منحنی‌های توزیع و تحلیل نتایج مربوط به انباشتگی بر فویل هاست. این بخش تحقیق نیاز به وسایل دقیق داشته و دستیابی به نتیجه قطعی نیاز به کار بیشتر دارد.

### نتایج و بحث:

نتایج آزمایش با سیستم دارای مانع سوراخدار و استفاده از فایتنک حاوی مات مذاب -  $\text{Cu}_2\text{S}$ -  $\text{FeS}$  -  $\text{SnS}$ ، در شکل ۲ نمایش داده شده است. نتایج آزمایشهای مربوط به مات  $\text{Cu}_2\text{S}$ -  $\text{FeS}$  -  $\text{ZnS}$  در شکل ۳ نمایش داده شده است. همانطور که شکلها نشان می دهند، به علت وجود مانع، دبی گاز خشی تأثیر قابل توجهی بر میزان تبخیر دارد. این موضوع نشاندهنده امکان برقرای شرایط تعادل در سیستم است که به بررسی آن پرداخته می شود.

با وجود تغییر شرایط آزمایش، شکلهای ۲ و ۳ نشان می دهند که پس از گذشت زمانی مشخص از شروع هر آزمایش، شیب منحنی های تبخیر به طور ناگهانی کاهش می یابند. از آنجا که این پدیده در آزمایشهای قبلی، که بدون وجود مانع سوراخدار انجام شدند، نیز رؤیت شد [۵]، بنابراین می تواند نشانگر تغییر مشخصات مات در اثر گذشت زمان و ادامه تبخیر باشد. به عنوان مثال، در صورتی که خالی شدن لایه های فوقانی مات از ترکیبات بسیار فرار مانند گوگرد بتواند آنالیز مبنا را تغییر دهد، تفاوت های شدید در رفتار ترموشیمیایی مات می تواند بمنصه ظهور برسد. علیهذا در بررسی فرایند تبخیر لازم است دو قسمت هر دیاگرام همچنان به طور جداگانه مورد تفحص قرار گیرند. در شکل ۴ تأثیر دبی گاز خشی بر میزان تبخیر در زمانهای اولیه آزمایش به طور مقایسه ای ارائه شده اند. همانطور که از شکل واضح است، افزایش دبی گاز خشی، سبب انباشتگی بیشتر مواد راسب می شود؛ به طوریکه احتمال وجود شرایط برای کنترل داخلی در فاز گاز تحت این شرایط تقریباً مردود به نظر می رسد.

حال برای آزمایش امکان برقراری شرایط کنترل خارجی، لازم است تأثیر دبی گاز بر فشار جزئی بخار، مورد بررسی قرار گیرد. برای اینکار چند نمونه دیاگرامهای چگالی نسبی بخار، برای زمانهای مختلف، بر حسب دبی گاز در شکلهای ۵، ۶ و ۷ رسم گردیده اند. همانطور که از شکل منحنی ها بر می آید، اگر چه شرایط ترمودینامیکی برای تبخیر تعادلی سولفیدها در تمام دبی ها صادق نیست، لکن در دبی های بین ۳/۵ تا ۵ سانتیمتر مکعب سرد بر ثانیه، این شرایط عموماً احراز می شوند. لذا استفاده از اطلاعات تجربی بدست آمده در دبی های بین ۳/۵ تا ۵ سانتیمتر مکعب سرد بر ثانیه برای تعیین کمیاتی همچون فشار بخار، اکتیویته و ضریب اکتیویته بلامانع به نظر می رسد.

### نتیجه گیری:

اطلاعات بدست آمده در مورد فشار بخار اجزاء تبخیر شونده براحتی می تواند برای محاسبه فشار بخار و سپس ضرایب اکتیویته مواد فرار بکارگرفته شود. در این رابطه نوع و میزان فازهای راسب لازم است به دقت تعیین و مورد استفاده قرار گیرند. امکانات آزمایشگاهی موجود دانشگاه، در شرایط حاضر متأسفانه از ضعف شدیدی برخوردار بوده و به علت فرسودگی بیش از حد و عدم انجام تدارکات لازم چه در زمینه مواد اختصاصی مصرفی و چه در مورد تجهیزات جنبی ضروری، از کارایی کافی برای انجام تحقیقات علمی فاز شناسی در این مرحله برخوردار نیستند. در عین حال، تلاش برای تجزیه موضعی بخارات راسب، بمنظور دستیابی به نتایج دقیق تر در خصوص ترتیب و مکانیزم خارج شدن اجزاء فرار و میزان آنها همچنان ادامه دارد. جدول ۳ چند نمونه از ارقام بدست آمده در مورد فشار بخار سولفیدهای روی و قلع را بر حسب زمان و دبی گاز خنثی بازگو می کند. ارقام ذکر شده در مورد فشار بخار استاندارد سولفیدهای قلع و روی بسیار تقریبی بوده و به ترتیب از طریق اکستراپولاسیون اطلاعات مربوط به سایر دماها [۳] و تخمین مقایسه ای با ارقام مربوط به سایر مواد معین شده اند. لذا اکتیویته و ضریب اکتیویته های محاسبه شده می توانند تفاوتی قابل توجهی با مقادیر واقعی داشته باشند.

ضرایب اکتیویته محاسبه شده از طریق نتایج آزمایش با دبی ۱/۶ سانتیمتر مکعب (گاز سرد) بر ثانیه برای سولفید قلع، با نتایج بدست آمده از طریق مطالعات سبتیکی [۵]، توافق کامل دارند. در عین حال با توجه به دیاگرامهای شکلهای ۵، ۶ و ۷، از آنجا که در دبی های کوچکتر از ۳/۵ سانتیمتر مکعب بر ثانیه، شرایط تعادل ترمودینامیکی نمی تواند برقرار شده باشد [۶]، علیهذا امکان صحت این نتایج بشدت زیر سؤال می رود. از طرف دیگر ضرایب بدست آمده در دبی های تعادلی، ارقام به مراتب کوچکتری را نشان می دهند که با توجه به در دسترس نبودن اطلاعات دقیق در خصوص فشار بخار استاندارد سولفید قلع و سولفید روی در دمای آزمایش (۱۲۰ °C) و دشواری انجام آزمایشهای دقیق با ماتههای کمپلکس مذاب، لزوم انجام مطالعات بیشتر در باره این نوع سیستمها را آشکار می سازد.

بر خلاف SnS، نتایج بدست آمده در مورد تبخیر سولفید روی با نتایج مطالعات سبتیکی [۵] قبل تفاوتی اصولی نشان می دهد. علت این امر را می توان در تفاوتی اساسی مکانیزم تبخیر، عدم دسترسی به هر نوع اطلاعات تجربی قابل استناد در مورد فشار بخار استاندارد ZnS در دمای آزمایش، فشار اکسیژن تعادلی بسیار کوچک ZnS، تجزیه ZnS و ترکیب آن با اکسیژن بلافاصله پس از تبخیر و فرض اثبات نشده در مورد تقدم تبخیر بر تجزیه ZnS جستجو کرد. معینا ارقام ارائه شده در این تحقیق، به عنوان تنها اطلاع

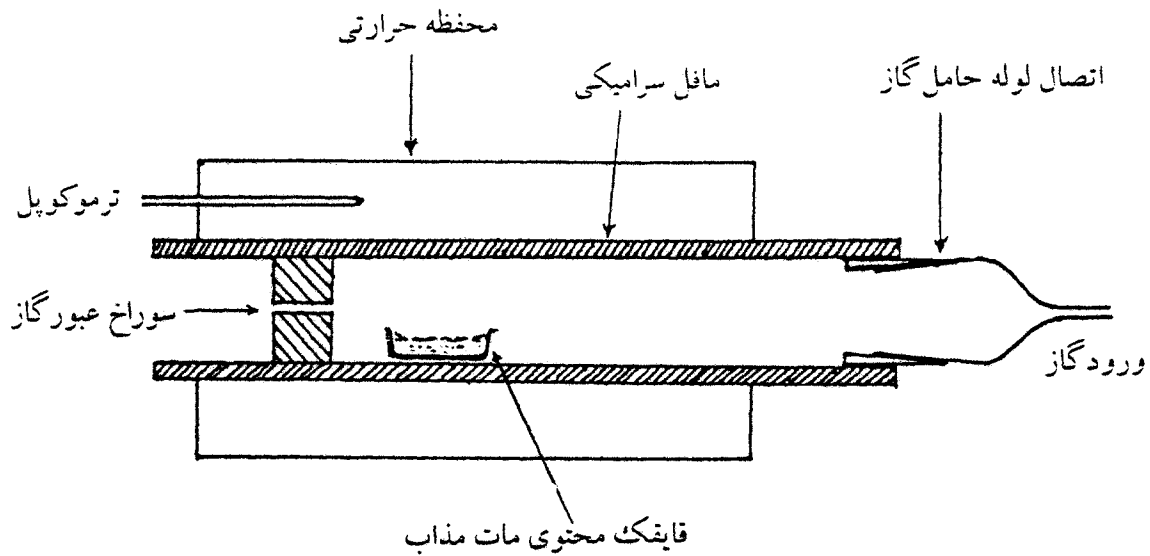
تجربی ارائه شده در زمینه تبخیر از ماتهای کمپلکس مذاب، حاوی ترکیبات فرار دارای روی، می تواند تلقی شده و مبنای مفیدی برای ادامه تحقیقات سینتیکی قرار گیرد.

### قدردانی

از مسئولین حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه بخاطر تأمین اعتبار لازم برای انجام این تحقیق قدردانی می نمایم.

### مراجع:

- 1) H. H. Kellogg, "Vaporization Chemistry in Extractive Metallurgy", **Trans. TMS - AIME**, (1966), Vol. 253, pp. 602 - 615.
- 2) R. H. Eric, "Activities in  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS} - \text{SnS}$  Melts at  $1200^\circ\text{C}$ ", **Metall. Trans. B**, Vol. 24B, (1993), pp. 301-308.
- 3) R. Colin and J. Drowart, "Thermodynamic Study of Tin Sulfide Using a Mass Spectrometer", **The Journal of Chemical Physics**, Vol. 37, No. 5, (September 1, 1962), pp. 1120-1125.
- 4) K. Koike, "Thermodynamic Studies of the Molten  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS} - \text{FeS} - \text{SnS}$  Systems", **Metallurgical Review of MMIJ**, Vol. 11, No. 2, (1994), pp. 69-83.
- 5) س. خ. صدرنژاد و ع. اکبری، "ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سولفیدهای روی و قلع از مات مذاب"، کارنامه پژوهشی شریف، دانشکده مهندسی متالورژی، (۱۳۷۵)، ص ص.
- 6) C. B. Alcock and G. W. Hooper, "Measurement of Vapor Pressures at High Temperatures by the Transportation Method", **Phys. Chem. of Process Metallurgy, Part 1** (1959) 325-340.



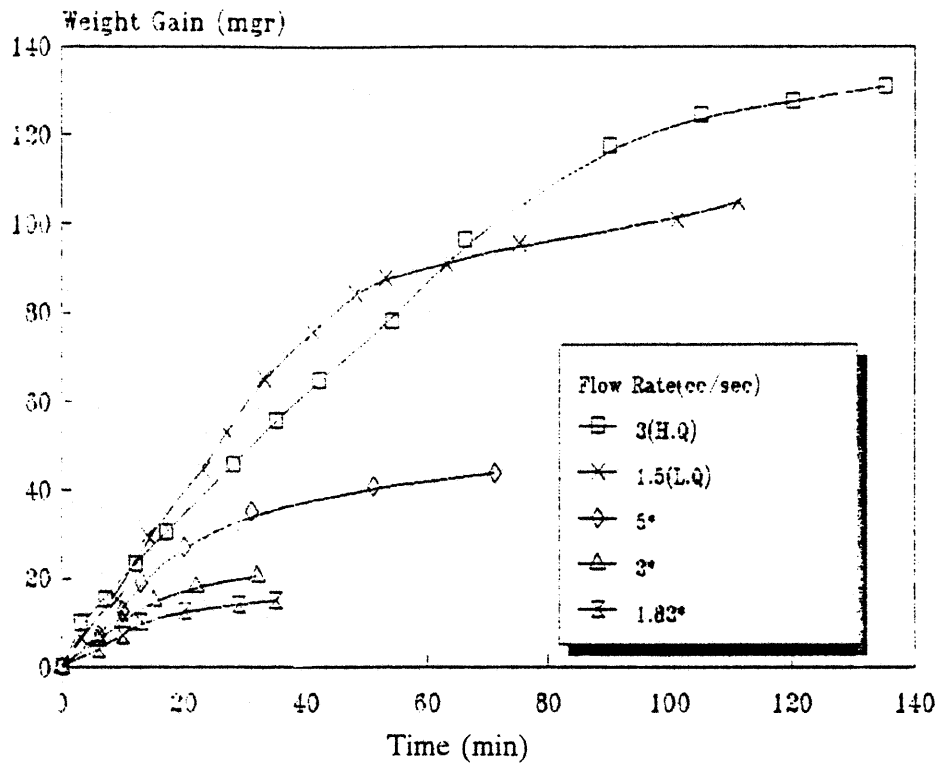
شکل ۱- نمایش تصویری راکتور تبخیر و نشانیدن.

جدول ۱- میزان خلوص و اندازه پودرهای سولفید و خلوص گاز آرگون مورد استفاده در تحقیق.

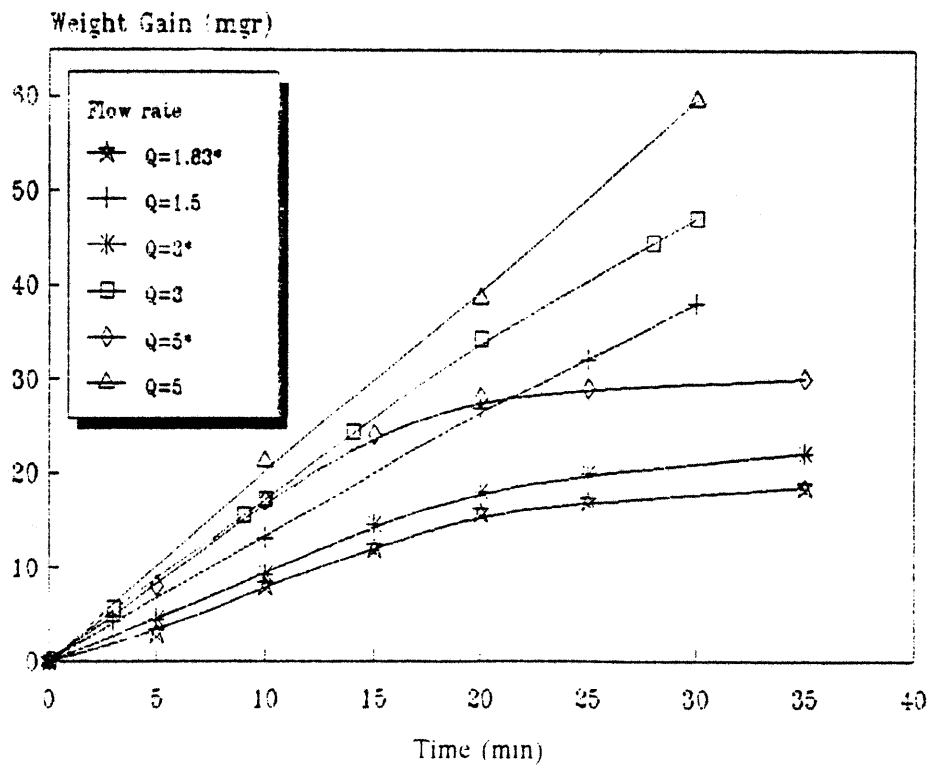
ماده	شرکت سازنده	اندازه	خلوص %
Cu <sub>2</sub> S	Cerak	زیر ۲۰۰ مش	۹۹/۵
FeS	Cerak	زیر ۱۰۰ مش	۹۹/۹
SnS	Cerak	زیر ۸ مش	۹۹/۵
ZnS	Fluka	گرد	بالای ۹۸
Ar	شرکت بوشهر	گاز	۹۹/۸

جدول ۲- ترکیب شیمیایی ماتهای مورد آزمایش بر حسب درصد وزنی.

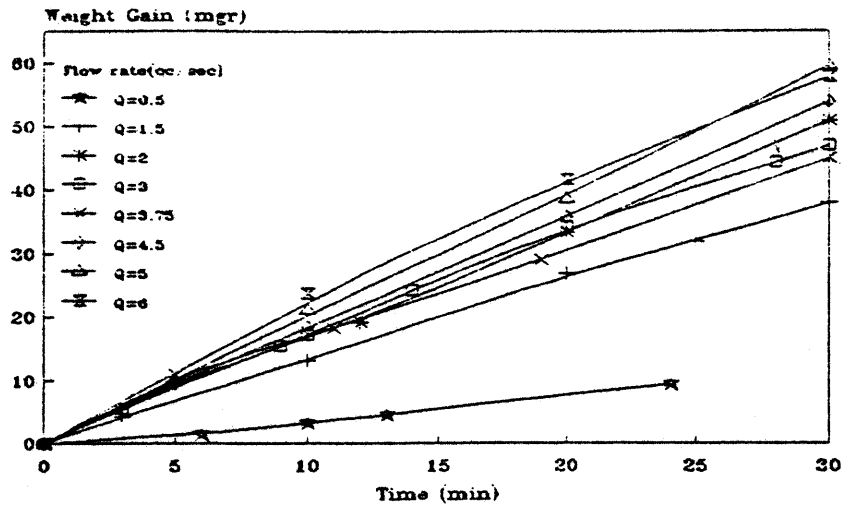
ترکیب / سیستم	Cu <sub>2</sub> S	FeS	SnS	ZnS	Cu	Fe	Sn	S	Zn
Cu <sub>2</sub> S - FeS - SnS	۲۶۴	۱۹۶	۵۶	۲	۴۴/۹۳	۲۲۶/۱۷	۲	۲۶/۹	۰
Cu <sub>2</sub> S - FeS - ZnS	۵۶/۰۲	۴۱	۰	۲/۹۸۱	۴۴/۵۲	۲۶/۳۹	۰	۲۷/۱	۲



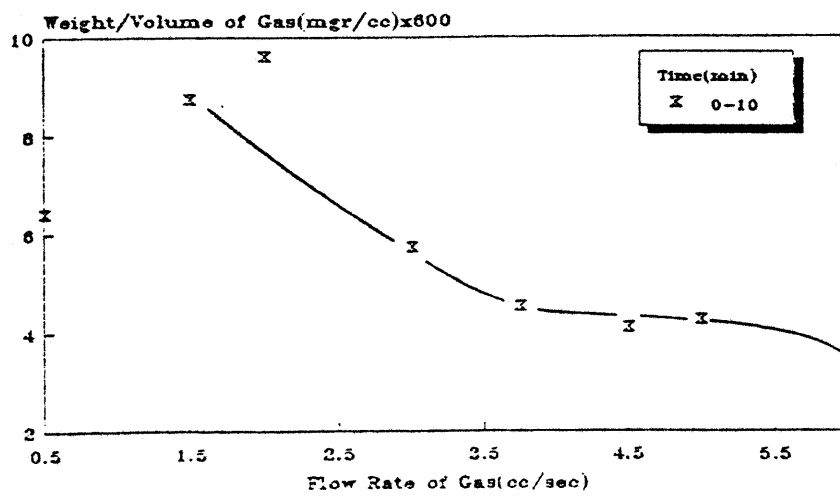
شکل ۲- جرم مواد برخواسته از مات مصنوعی  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{SnS}$  در  $1200^\circ\text{C}$ .



شکل ۳- جرم مواد برخواسته از مات مصنوعی  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{ZnS}$  در  $1200^\circ\text{C}$ .

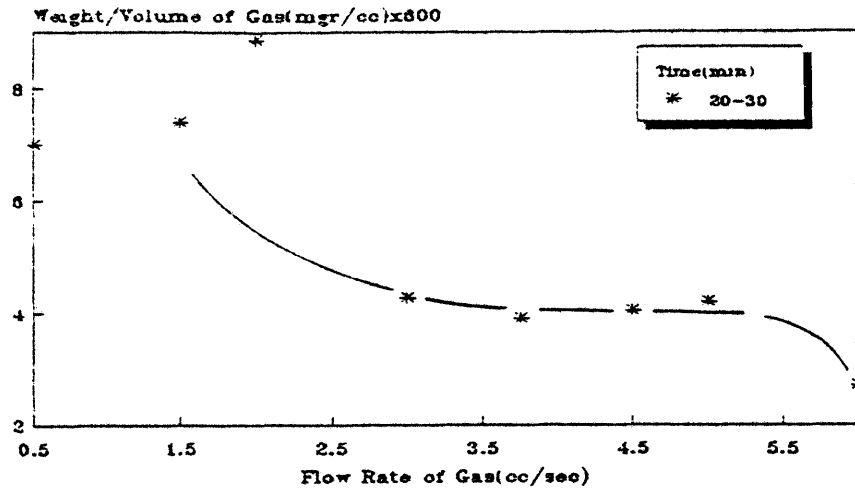


شکل ۴- تأثیر دبی گاز خنثی بر میزان تبخیر در زمانهای اولیه آزمایش.

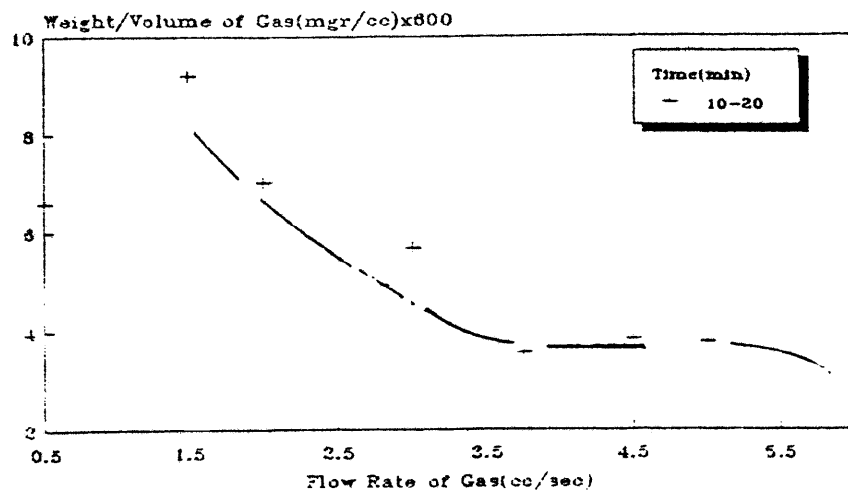


شکل ۵- تأثیر دبی بر چگالی نسبی ماده نشسته در ۱۰ دقیقه اول آزمایش.





شکل ۶- تأثیر دبی بر چگالی نسبی ماده نشسته در ۱۰ دقیقه دوم آزمایش.



شکل ۷- تأثیر دبی بر چگالی نسبی ماده نشسته در ۱۰ دقیقه سوم آزمایش.

جدول ۳- محاسبه ضریب اکتیویته ZnS و SnS حل شده در مات مذاب.

$\gamma_i$	$a_i$	$P_i(\text{atm})$	$P_i^0(\text{atm})$	دبی $(\frac{\text{CC}}{\text{S}})$	زمان (دقیقه)	جزء
۰/۱۲۸	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۱۵	۰/۵۶۵۶	۱/۶	۱۰-۰	SnS
۰/۱۵۵	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۱۸	۰/۵۶۵۶	۱/۶	۲۰-۱۰	SnS
۰/۱۴۱	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۱۶	۰/۵۶۵۶	۱/۶	۳۰-۲۰	SnS
۰/۰۷۱	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۰۸	۰/۵۶۵۶	۳/۵	۱۰-۰	SnS
۰/۰۹۳	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۱۰	۰/۵۶۵۶	۳/۵	۲۰-۱۰	SnS
۰/۰۶۴	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۰۰۶	۰/۵۶۵۶	۳/۵	۳۰-۲۰	SnS
۰/۰۳۳	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۰۴	۰/۵۶۵۶	۴/۵	۱۰-۰	SnS
۰/۰۱۷	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۰۲	۰/۵۶۵۶	۴/۵	۲۰-۱۰	SnS
۰/۰۲۱	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۰۲	۰/۵۶۵۶	۴/۵	۳۰-۲۰	SnS
۳/۲۲	۰/۱۱۶	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۹۵	۳/۵	۱۰-۰	ZnS
۳/۵۱	۰/۱۱۶	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۹۵	۳/۵	۲۰-۱۰	ZnS
۲/۹۲	۰/۰۸۴	۰/۰۰۰۰۸	۰/۰۰۹۵	۳/۵	۳۰-۲۰	ZnS
۱/۴۶	۰/۰۵۳	۰/۰۰۰۰۵	۰/۰۰۹۵	۵	۱۰-۰	ZnS
۱/۶۲	۰/۰۵۳	۰/۰۰۰۰۵	۰/۰۰۹۵	۵	۲۰-۱۰	ZnS
۰/۵۷	۰/۰۱۶	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۹۵	۵	۳۰-۲۰	ZnS