

سینتیک و ترمودینامیک تبخیر سلنیوم*

سید خطیب الاسلام صدرنژاد (دانشیار)، سیناکاشانی نژاد و جواد خسروی (فارغ التحصیلان دوره کارشناسی)

چکیده

آزمایشهای وزن سنجی حرارتی برای تعیین سرعت تبخیر سلنیوم موجود در لجن مس آندی با استفاده از سیستم دست ساز آزمایشگاهی و با هدف برقراری شرایط تعادل ترمودینامیکی بمورد اجرا گذاشته شده است. نتایج آزمایشها نشاندهنده امکان تبخیر سلنیوم خالص در فشارهای جزئی اکسیژن پائین و اکسید سلنیوم در فشارهای جزئی اکسیژن متوسط و بالاست. شرایط تعادل ترمودینامیکی در دبی گاز بیش از ۳ سانتیمتر در ثانیه (در دما و فشار متعارف) حتی بدون حضور گلوگاه در داخل راکتور تبخیر برقرار شده و در دبی بیش از ۸ سانتیمتر مکعب در ثانیه بعلت کاهش زمان تماس از بین می رود. با استفاده از اطلاعات حاصل از وزن سنجی حرارتی و تجزیه شیمیایی در محدوده دبی های گاز برای حالت تعادل، فشار بخار سلنیوم و از آنجا ضریب اکتیویته سلنیوم و ترکیبات آن در لجن مس آندی را می توان محاسبه و برای تعیین میزان آلودگی حاصل از تبخیر سلنیوم و ترکیبات آن مورد استفاده قرار داد.

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

مقدمه

باتوجه به تجزیه شیمیائی کانی های معدنی داخل کشور و محصولات حاصل از فراوری آنها، وجود مقادیر قابل توجه سلینیوم در بخارات صادر شده از کوره های ذوب و تصفیه و در لجن الکترولیز مس مسجل است. بطوریکه در سرچشمه کرمان، روزانه حدود ۴۰۰ کیلوگرم اکسید سلینیوم از طریق دود و غبار خروجی واحدها وارد فضای منطقه میشود. حال اگر قیمت هر کیلوگرم سلینیوم در بازار جهانی ۱۱ دلار باشد، سالانه حدود ۳ میلیارد ریال سلینیوم از طریق دود و غبار پخش شده در محیط اطراف کارخانه هدر رفته و فتنه را آلوده می سازد.

اکسید سلینیوم بسیار سمی بوده و نه تنها برای انسان بلکه برای حیوانات و گیاهان نیز مضر است. تماس بیش از حد این ماده می تواند باعث التهاب پوست، خرابی دستگاه عصبی و تخریب غیر متعارف شود؛ بطوریکه حداکثر مجاز اکسید سلینیوم در محیط زندگی ۰/۰۰۰۳ میلی گرم در لیتر است.

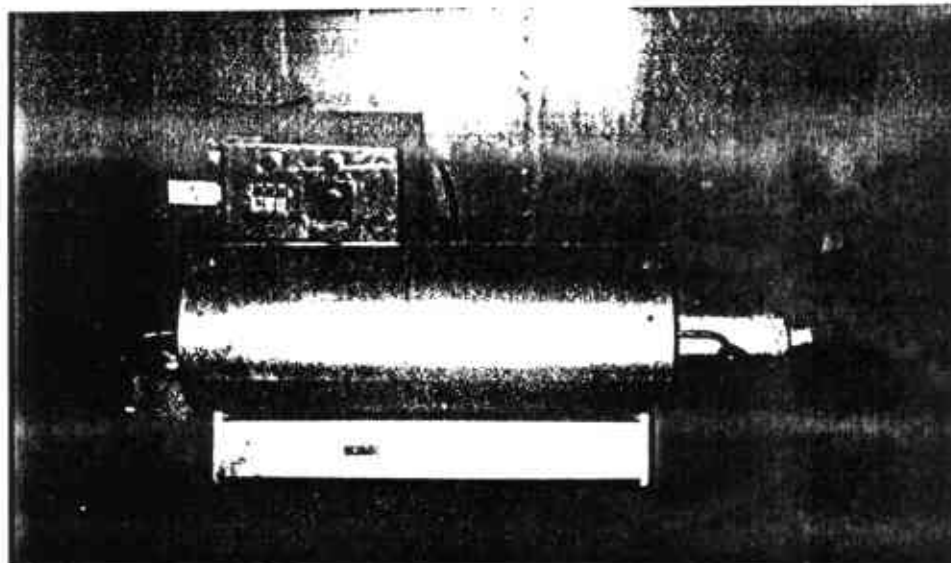
سلینیوم ماده ای ارزشمند بوده و دارای کاربردهای فراوانی در پزشکی، صنعت و کشاورزی است. استفاده از این ماده در سلولهای فتوالکتریک، ماشینهای فتوکپی، فیلمهای عکاسی، رنگ سازی، ساخت کاتالیزورها، مقاوم کردن لاستیک و داروسازی ضرورت بازاریابی و تولید آن را ترجیه می کند.

روشهای متداول استحصال سلینیوم از مشکلات و کمبودهای شناخته شده ای رنج می برد. مثلاً اکسیداسیون سولفاتی به علت خوردنده بودن محلولهای مورد استفاده، مسائل عدیده ای را سبب می شود. تشریح باکربنات سدیم فرایند بسیار پیچیده و کندی بوده و روش تبخیر و تقطیر نیاز به کنترل دقیق دما و فشار دارد.

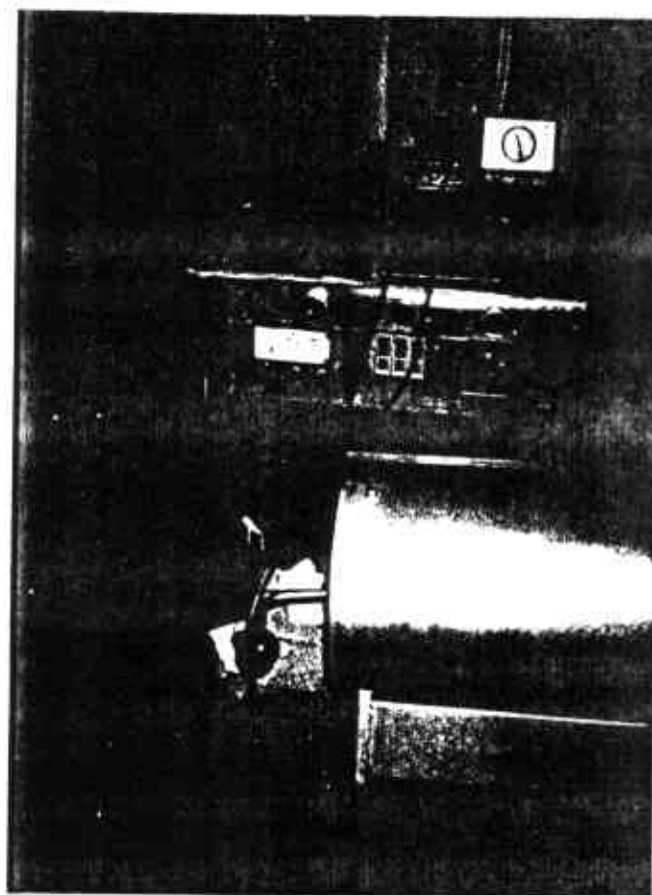
در این تحقیق، باادامه استفاده از یک روش جدید و ابتکاری، ابتدا سلینیوم موجود در لجن تبخیر و سپس بر سطح بیرونی یک سیستم آبگرد نشاندن شده و توزین می شود. مطالعات فازشناسی و تجزیه شیمیایی برای تعیین میزان سرعت تبخیر انجام شده و در نهایت اطلاعات سینتیکی و ترمودینامیکی مربوط به فرآیند تصعید و نشاندن مورد ارزیابی و تحلیل قرار می گیرد. بررسی های انجام شده مکمل تحقیقات قبلی در مورد تبخیر سلینیوم از لجن مس آندی [۲۱] است.

نتایج تجربی

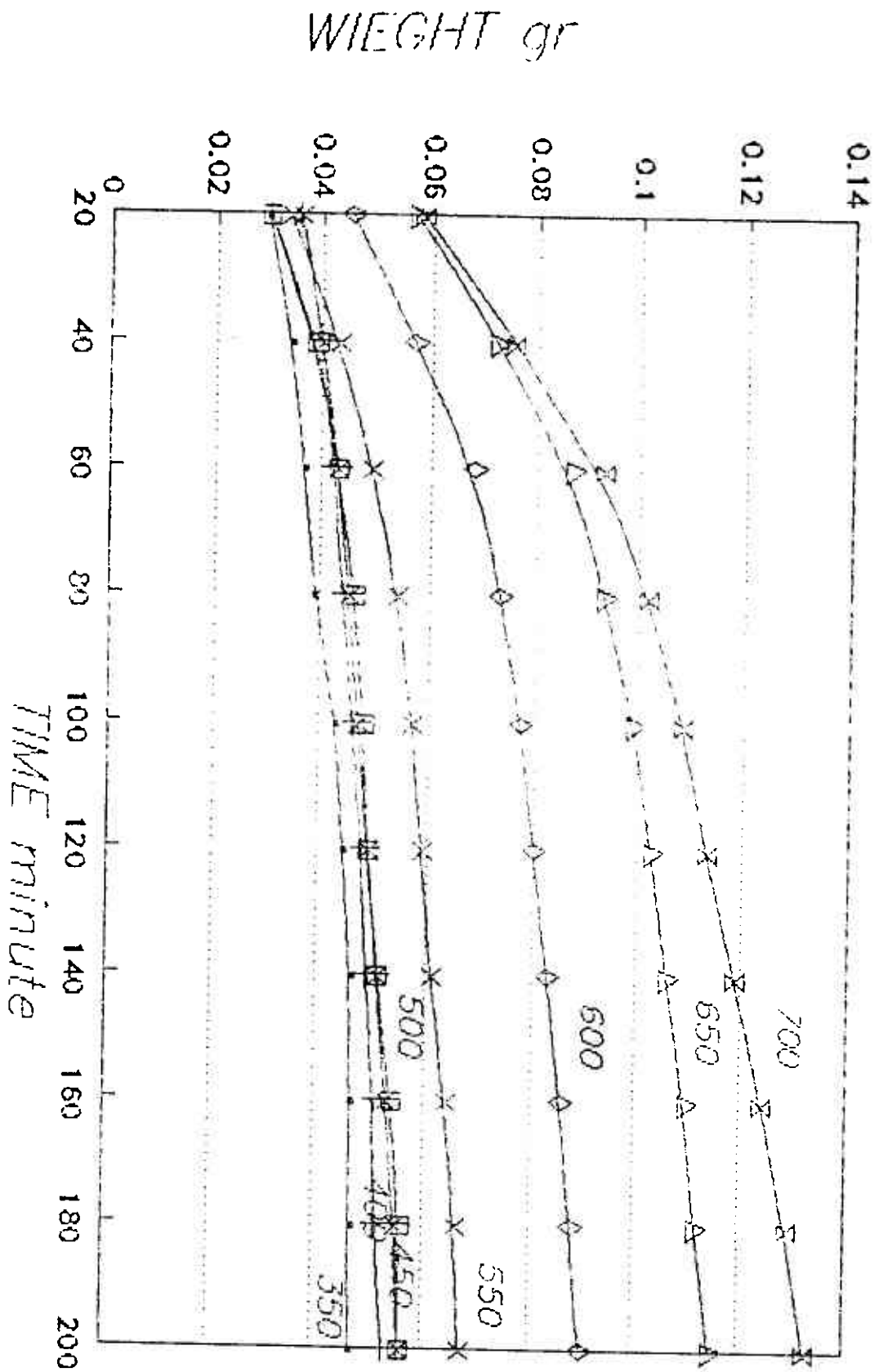
تصویر دستگاه مورد استفاده برای تبخیر سلینیوم در شکل ۱ و وسیله اندازه گیری دما در شکل ۲ نشان داده شده است. تاثیر زمان و دما بر جرم سلینیوم نشسته بر سطح مبرد در شکل ۳ نمایش داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود،



شکل ۱ - کوره تونلی و سیستم کنترل دما.



شکل ۲ - ترموکوپل و نمایشگر دیجیتال ولتاژ.



شکل ۳ - تاثیر زمان و دما بر وزن سلنیوم نشسته بر سطح میرد آبگردد.

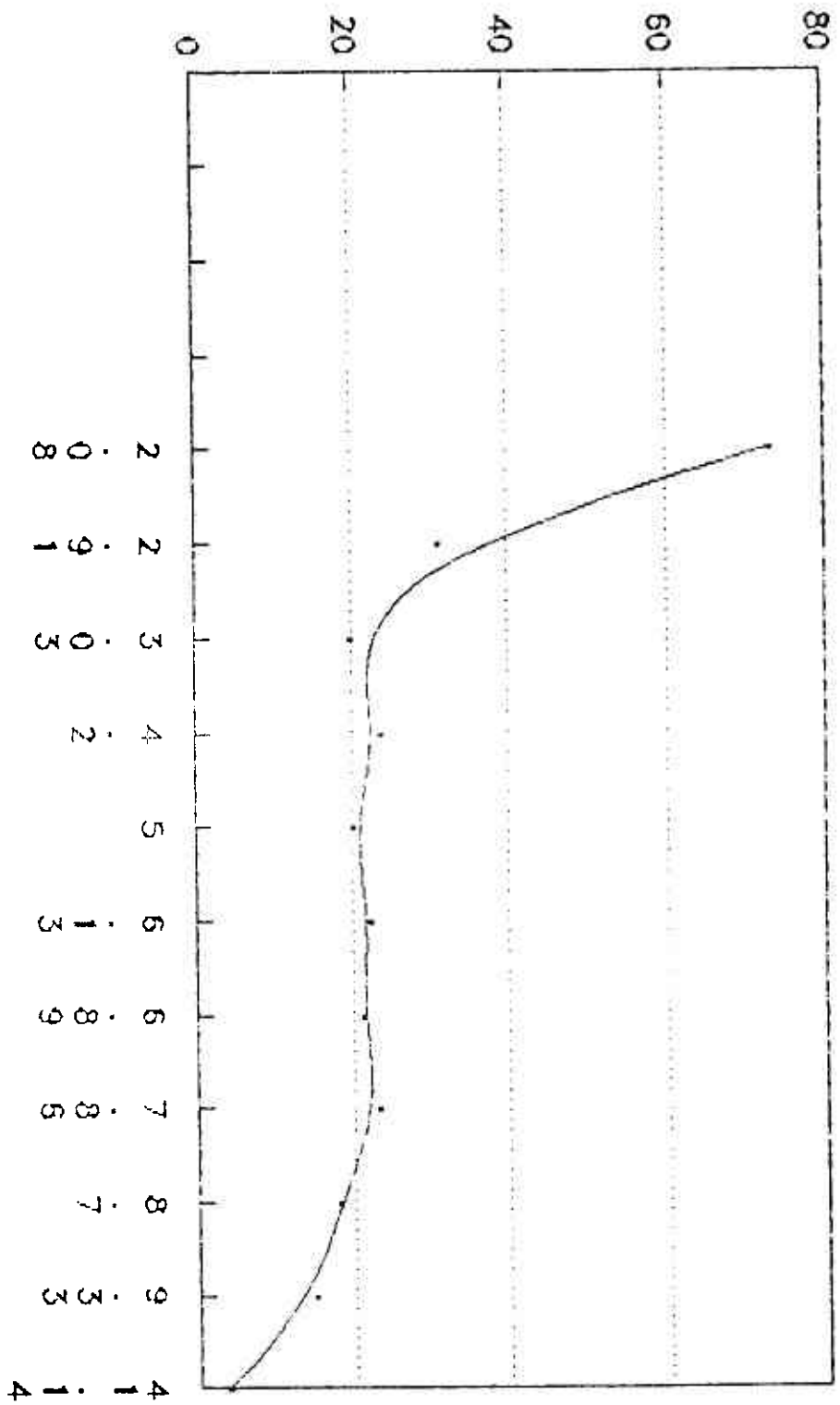
تاثیر دما در دماهای بین ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد جزئی است ولی در دماهای بیش از ۴۵۰ درجه سانتیگراد این تاثیر قابل توجه می باشد. تجزیه شیمیایی لجن مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱ - تجزیه شیمیایی کامل لجن 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

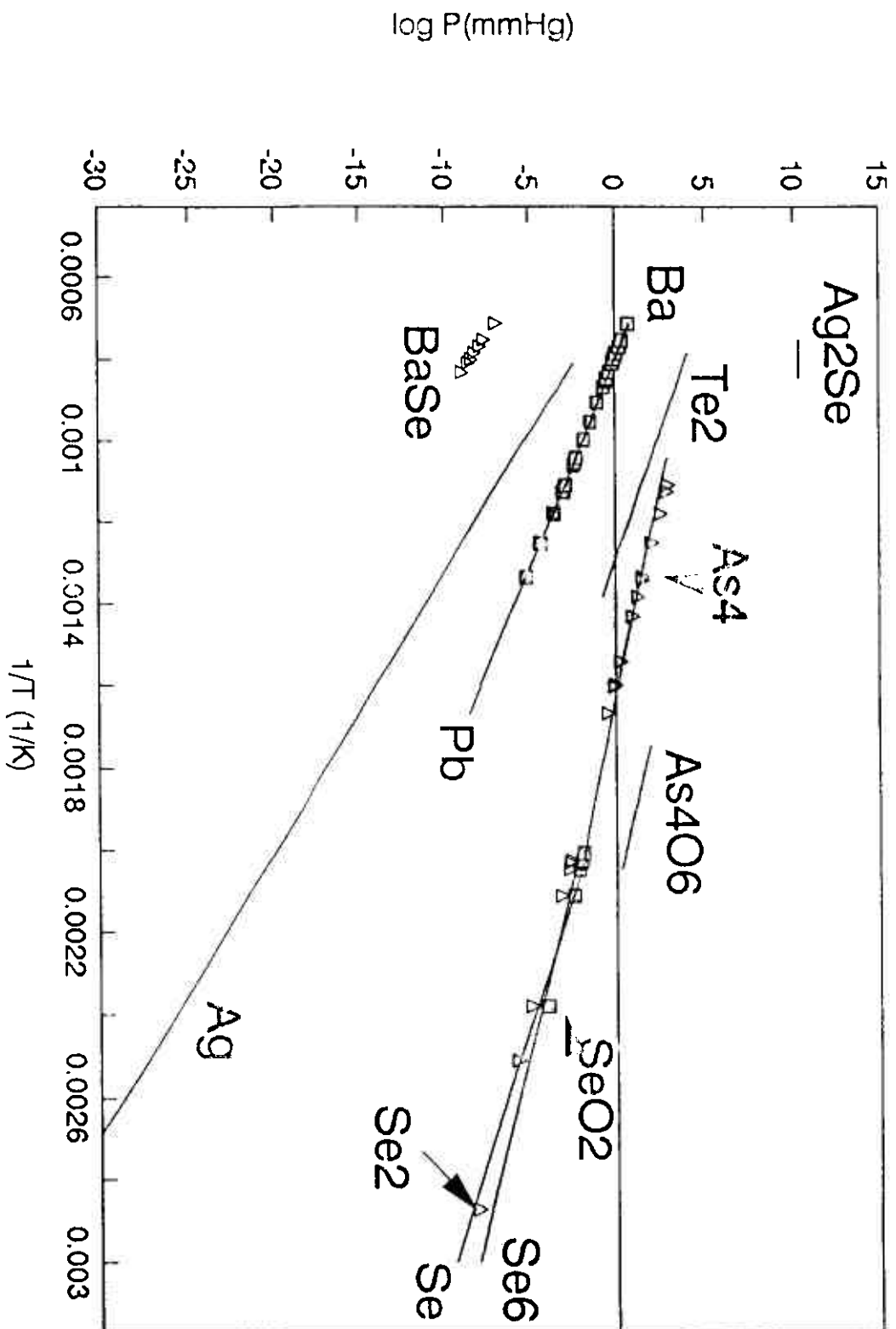
در شکل ۴ تاثیر دبی گاز خنثی بر جرم سلنیوم تبخیر شده در واحد حجم گاز نشان شده است. قسمت افقی منحنی نشان دهنده شرایط برقراری تعادل ترمودینامیکی در سیستم است [۳]. براساس اطلاعات شکل، برای اطمینان از حصول شرایط تعادل ترمودینامیکی، لازم است دبی گاز در محدوده ۳ تا ۸ سانتیمتر مکعب در ثانیه باشد. در دبی های کمتر از ۳ و بیشتر از ۸ سانتیمتر مکعب در ثانیه، سرعت تبخیر تابع شرایط نفوذ حرارتی و نفوذ جرم در فاز گاز شده و امکان برقراری حالت تعادل از بین می رود.

SELENIUM VAPOR PRESSURE



CM*3/SEC

شکل ۴ - تاثیر دبی بر فشار جزئی سلنیوم.



شکل ۵ - مقایسه فشار بخار سلنیوم با عناصر و ترکیبات همراه در دماهای پایدار مواد [۱]

نتیجه گیری و بحث

نتایج آزمایشهای تبخیر و نشانندن را می توان بصورت زیر خلاصه کرد:

- ۱ - دما در محدوده حرارتی ۳۵۰ الی ۵۰۰ درجه سانتیگراد، اثر چندانی روی فرآیند تبخیر ندارد.
- ۲ - افزایش دما بین ۵۵۰ الی ۶۵۰ درجه سانتیگراد، باعث افزایش میزان تبخیر می شود.
- ۳ - بالاتر از ۶۵۰ درجه سانتیگراد، دما تاثیر محسوس روی فرآیند تبخیر ندارد.

نتایج بررسیهای آزمایشگاهی حاکی از حضور سلینیوم بصورت ترکیب Ag_2Se و Ag_4Se در لجن بوده و به علت کوچک بودن میزان Se و SeO_2 ، تبخیر در دماهای پائین به سختی و بمیزان اندک انجام میشود. اما در محدوده ۵۰۰ الی ۶۵۰ درجه سانتیگراد، امکان شکستن ترکیبات شیمیایی سلینیوم دار لجن و افزایش نرخ تبخیر سلینیوم گسترش می یابد. لذا در این دماها فعال شدن مواد قابل تبخیر و تجزیه حرارتی ترکیبات سلینیوم دار لجن و آزاد شدن سلینیوم به صورت عنصری یا به فرم ترکیبات فرار را می توان علت افزایش نرخ تبخیر قلمداد کرد.

در دماهای بالاتر از ۶۵۰ درجه سانتیگراد، ذوب سولفات نقره با فرمول Ag_2SO_4 باعث زینتر شدن لجن و در نتیجه کاهش نفوذپذیری گاز و کاهش محسوس نرخ تبخیر می شود. علت این موضوع احتمالاً زینتر شدن لجن به سبب ذوب شدن ترکیباتی مانند Pb ، Te_2 و AsS است. البته پدیده زینتر شدن در ۵۵۰ الی ۶۵۰ درجه سانتیگراد هم قابل مشاهده است. ولی به علت کم بودن مقدار باعث کاهش عمده سرعت انجام فرآیند تبخیر در این فاصله دمایی نمی شود.

فشار بخار تعادلی عناصر و ترکیبات موجود در لجن آندی مس در شکل ۵ با یکدیگر مقایسه شده اند. اگر چه این فشارها همگی با بالا رفتن دما افزایش می یابند، اما فاصله پایداری ترکیبات و عناصر مختلف موجود در لجن را نیز نباید از نظر دور داشت. بویژه که حالات و ترکیبات متفاوتی از این عناصر ممکن است در شرایط مختلف در کنارهم قرار داشته باشند.

به منظور تعیین نوع و میزان ترکیبات سلینیوم دار لجن، مطالعات ساختارشناسی با کمک میکروسکوپ الکترونی SEM، تفرق اشعه ایکس XRD و اشعه ایکس پخش کننده انرژی EDX انجام شد. این مطالعات نشان می دهند که در فشارهای جزئی اکسیژن زیر حدود 10^{-1} اتمسفر عنصر اصلی موجود در مواد نشسته بر سطح مبرد، سلینیوم خالص به فرم فلزی و یا به فرم آمورف است (شکل ۶). درحالی که در فشارهای بالاتر اکسیژن، اکسید سلینیوم سوزنی شکل و به صورت نوار روی سطح مبرد رشد کرده و برنگ سفید ظاهر میشود (شکل ۷).

بررسی های فاز شناسی نشان داد که برخلاف عقیده محققین قبلی [۴] ترکیب اصلی محتوی سلینیوم در لجن Ag_2Se نیست؛ بلکه Ag_4SeS است. لهذا از آنجا که این ماده بخودی خود نمی تواند مولد سلینیوم فلزی شود، نتیجه گرفته شد که برای تبخیر و نشستن سلینیوم بر سطح مبرد، لازم است ابتدا تجزیه حرارتی و سپس انجماد بخار

بر سطح مبرد صورت گرفته باشد.



شکل ۶- ریز ساختار سلیسیم گل رزی.



شکل ۷- ریز ساختار دی اکسید سلیسیم.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر تخصیص اعتبار طرح تحت شماره ۲۱۹ قدردانی می شود.

مراجع

- [۱] صدرنژاد، "ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سلیوم": کارنامه پژوهشی شریف ۱۳۷۲ (زیر چاپ).
- [۲] صدرنژاد، سرزعیم و باقری، "سینتیک تبخیر سلیوم از لجن مس آندی": مجموعه مقالات پژوهشی ۱۳۷۳، دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۷۳ - ۱۸۱.
- [3] 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.
- [4] H. Razavizadeh, R. Gee, "Characterization of Copper Anode Slimes from Sar-cheshmeh Containing Barium Sulphate": *Erzmetall*, 42 (1989) 12, 560 - 565.