

دومین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ايران

۲۷-۲۹ مه‌ماه ۱۳۷۷

دانشگاه صنعتی شریف

تبخیر سلیوم از لجن آندی مس سرچشمه: تأثیر دما و دبی گاز خنثی

سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد^۱

مهندس جواد خسروی^۲ - مهندس سینا کاشانی‌نژاد^۳

۱- استاد دانشکده مهندسی متالورژی - دانشگاه صنعتی شریف ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی متالورژی -

دانشگاه صنعتی شریف ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد - دانشگاه تهران

چکیده

سلیوم یکی از محصولات جنبی تولید مس است که به لحاظ ارزش اقتصادی، ضرورت‌های فنی و صنعتی و لزوم جلوگیری از آلودگی محیط زیست، بهتر است بازیابی شود. یک مثال لجن آندی مس سرچشمه است که در حدود ۹ درصد سلیوم دارد. یکی از روش‌های بدست آوردن این عنصر، تبخیر مستقیم است که در این مقاله مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف این تحقیق، تعیین سرعت تبخیر سلیومی است که همراه با سایر مواد در اطراف آند در سلول الکترولیز مس رسوب می‌کند. در صورتی که تبخیر تحت گاز خنثی و در کمتر از 500°C انجام شود، دما تأثیر کمی بر نرخ تبخیر مواد و از جمله سلیوم خواهد داشت. اما بین 500°C تا 650°C ، نرخ تبخیر سلیوم به میزان قابل توجهی با دما افزایش خواهد یافت. بیشتر از 650°C ، به علت ذوب و زینتر شدن ترکیبات حاوی سلیوم و ترکیب سولفات نقره (Ag_2SO_4)، نرخ تبخیر کاهش می‌یابد. با افزایش فشار جزئی اکسیژن، بیشتر تبخیر از طریق اکسیداسیون اتفاق افتاده و نرخ و وابسته به دما خواهد داشت. در این تحقیق ضمن بررسی مکانیزم خروج سلیوم از لجن آندی مس، محدوده تعادلی تبخیر نیز از طریق ترسیم دیاگرام جرم مخصوص بخار سلیوم بر حسب دبی گاز، در 650°C ، مشخص شده و بدین ترتیب فشار بخار سلیوم لجن نیز مشخص گردیده است.

مقدمه

اکثر واحدهای تولید سلیوم در کنار کارخانه‌های تولید مس قرار گرفته‌اند. این واحدها معمولاً، برای جدا کردن سلیوم، از روش حل سازی در اسید سولفوریک، استفاده می‌کنند. این روش، عموماً خوردگی شدید دستگاهها و تأسیسات و آلودگی محیط زیست را بدنبال داشته و به علت کندی انحلال، از نظر سینتیکی با اشکال مواجه است [۱ و ۲]. مشکل دیگر ایجاد کف فراوان به علت تولید SO_2 است که حجم بزرگی از محفظه واکنش را اشغال می‌کند.

تشویه باکربنات سدیم نیز فرایندی بسیار کند و پیچیده است که خوردگی شدیدی را به همراه داشته و سبب تولید سلیوم ۶ ظرفیتی می‌شود. حسن این روش، در عین حال، امکان اجرا با استفاده از وسایل ساده قابل حصول در داخل کشور است [۳].

روش تبخیر مستقیم برخی از زیانهای روشهای دیگر را به همراه ندارد [۵]؛ مثلاً از نظر خوردگی مشکلات شدیدی ایجاد نمی‌کند و از مکانیزم بسیار ساده‌تر و سرعت بمراتب بیشتری برخوردار است. اما به علت پراکندگی و تنوع ترکیبات بدست آمده، جمع آوری و جداسازی محصولات تبخیر نیاز به سیستم نسبتاً مفصلی دارد.

برای افزایش بازدهی عملیات، ضروری است ترکیبات موجود در لجن بصورتی تغییر کنند که سرعت انحلال در روشهای جداسازی تر افزایش یابد [۴]. برای مثال، سلیوم در لجن بصورت‌های Ag_2Se ، Cu_2Se و $CuAgSe$ گزارش شده است [۶]؛ این ترکیبات از طریق اکسیداسیون می‌توانند تغییر ماهیت داده و سپس حل شوند [۶]. بررسیهای فازشناسی نشان داده است که بر خلاف عقیده محققین قبلی [۷]، ترکیب عمده سلیوم در لجن Ag_4SeS است [۸] که چون نمی‌تواند بطور مستقیم مولد سلیوم باشد، لهذا ابتدا لازم است تجزیه حرارتی شده و سپس وارد واکنشهای اکسیداسیون یا تبخیر شود.

هیچ نوع اطلاعات ترموشیمیائی در باره ترکیب Ag_4SeS تاکنون ارائه نشده است؛ اما فرض تحقق تجزیه حرارتی می‌تواند به درک فعل و انفعالات انجام شده تحت شرایط آزمایشی و پیش‌بینی مکانیزم فرایند تبخیر کمک کند. این فرض ضمناً با نتایج بررسیهای متالوگرافی و فازشناسی ارائه شده در مرجع ۸ نیز مطابقت دارد. از آنجاکه دما بر فشار بخار ترکیبات فرار حاوی سلیوم تأثیر می‌گذارد، لذا برای کنترل و بهینه‌سازی فرایند تبخیر، لازم است تأثیر دما بطور دقیق معین شود. همچنین برای شناخت رفتار ترکیبات حاوی سلیوم، بایستی فشار بخار و اکتیویته آنها مورد ارزیابی قرار گیرند. در این تحقیق مکانیزم فرایندهای اکسیداسیون و تبخیر و همچنین فشار بخار تعادلی سلیوم، به روش انتقال توسط گاز خنثی تعیین گردیده است.

روش تحقیق

اثر دما

آزمایشهای مربوط به این تحقیق، در یک کوره برقی افقی انجام گرفتند. لجن آندی هر بار به میزان ۲ گرم در یک قایمک سرامیکی در وسط کوره قرار می‌گرفت. از یک سو گاز خنثی (آرگون) با دبی معین ($4/2 \text{ Cm}^3/\text{S}$) وارد می‌شد و از سوی دیگر یک مبرد سرد شونده توسط جریان آب، گاز را سریعاً سرد و منجمد می‌ساخت. لایه نازکی از فویل آلومینیم روی پیشانی مبرد پیچیده شده بود. بخارهای همراه گاز، بسته به دمای انجماد، به ترتیب بر سطح فویل آلومینومی، رسوب کرده و می‌نشستند.

برای تعیین اثر دما، از 35°C تا 70°C ، هر پنجاه درجه یک آزمایش انجام گرفت. مدت هر آزمایش ۲۰۰ دقیقه بود. هر ۲۰ دقیقه یکبار فویل آلومینومی از روی مبرد، جدا گردیده و با ترازوی دقیق وزن می‌شد. نتایج آزمایشهای این مرحله، در نمودار ۱ نشان داده شده است.

آزمایش ترموگراویمتری

در این آزمایش، از دستگاه ترموگراویمتری با قابلیت کنترل نرخ گرم کردن و ثبت دقیق تغییرات وزنی استفاده شد. وزن نمونه بطور دقیق محاسبه گردیده و طی ۴۰ دقیقه تا دمای 70°C رسانیده شد. آزمایشها در حضور هوای ساکن انجام شدند. نتایج بدست آمده در نمودار ۲ آمده است.

اثر دبی

آزمایش تبخیر و نشانیدن، در دمای ثابت 65°C و دبی‌های مختلف تکرار شد. فشار بخار تعادلی (اشباع) زمانی حاصل می‌شد که وزن سلنیوم تبخیر شده در واحد حجم گاز عبوری با دبی تغییر نمی‌کرد [۹]. نتایج آزمایشهای این مرحله در نمودارهای ۳ و ۴ نشان داده شده است.

بحث و نتیجه گیری

تحت گاز خنثای جاری، ترکیب $\text{Ag}_4\text{SSe}_{(s)}$ می‌تواند از طریق تجزیه حرارتی به دو ترکیب $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ و $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ تبدیل شود:



از آنجاکه به علت جامد بودن عوامل فعل و انفعال، هیچ نوع تغییر وزنی در خلال این فرایند ملاحظه نمی‌شود، لذا تنها راه تشخیص پیشرفت واکنش بررسیهای متالوگرافی با استفاده از ادوات پیشرفته است [۸].

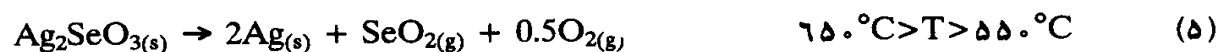
ترکیب $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ که از تجزیه $\text{Ag}_4\text{SeS}_{(s)}$ طبق واکنش ۱ بوجود می‌آید، می‌تواند مطابق واکنش ۲ به

$Ag(s)$ و $Se(g)$ تجزیه شود. اما قبل از انجام این فرایند و در مراحل اولیه حرارت دهی، سلیوم فلزی ممکن است بصورت بخار یا اکسیدگازی، از محفظه حرارتی خارج شود:



انجام واکنشهای فوق تحت فشارهای کوچک اکسیژن (عبور گاز خنثی) می تواند کاهش وزن نمونه مطابق منحنیهای نمودار ۱ را سبب شود. نتایج آزمایشهای بعمل آمده در ارتباط با تأثیر دما نشان می دهد که در مراحل ابتدایی فرآیند تبخیر، به علت حضور اندکی سلیوم فلزی و یا اکسیدی، دما در محدوده $35.0^\circ C$ الی $50.0^\circ C$ بر فرآیند تبخیر اثر کوچکی دارد؛ زیرا مقدار عوامل وارد شونده در واکنشهای فوق چندان فراوان نمی باشد.

افزایش دما، بین $55.0^\circ C$ تا $65.0^\circ C$ ، نرخ تبخیر را بطور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد؛ زیرا نه تنها شرایط انجام واکنشهای ۱ تا ۴، در این دماها مساعدتر است، بلکه در صورت وجود ترکیباتی همچون سلنیت نقره نیز، امکان تجزیه حرارتی آنها فراهم خواهد بود:



در دماهای بیشتر از $65.0^\circ C$ ، بعلت پدیده زیتتر شدن، کاهش نرخ تبخیر دیده می شود.

نتایج بدست آمده از آزمایش ترموگراویمتری (نمودار ۲) نشان می دهد که:

۱ - شیب مختصر مرحله اول ($20.0^\circ C$ تا $108.0^\circ C$)، بیانگر تبخیر رطوبت نمونه است.

۲ - در فاصله $15.0^\circ C$ تا $48.0^\circ C$ ، تبخیر سلیوم آزاد - مطابق واکنشهای ۳ و ۴ - و تجزیه سلناید نقره

- مطابق واکنشهای ۲ و ۶ - سبب کاهش وزن قابل ملاحظه نمونه لجن می شود:



۳ - افزایش وزن بصورت یک شیب در فاصله $479^\circ C$ تا $537^\circ C$ تشکیل سلنیت نقره از سلناید نقره را نشان می دهد:



۴ - در مرحله آخر، سلناید نقره و همچنین سلنیت نقره تشکیل شده طبق واکنشهای ۲، ۵ و ۸ تجزیه می شوند که کاهش شدیدی در وزن نمونه را ایجاد می کند:



با توجه به آزمایش ترموگراویمتری و اثر دما، افزایش نرخ تبخیر در محدوده درجه حرارت‌های 500°C تا 650°C ، وجود سلیوم بصورت ترکیب Ag_2Se را تأیید می‌نماید (واکنشهای ۲ و ۶)؛ که با توجه به نتایج حاصل از مطالعات فازشناسی [۸] لزوم تجزیه حرارتی ترکیب Ag_2SeS در محدوده دماهای مورد بحث (واکنش ۱) را آشکار می‌سازد.

با توجه به نتایج بررسی تأثیر دبی گاز خنثی، مشاهده می‌گردد که در فرآیند تبخیر لجن، ناحیه تعادلی در محدوده $3/03$ الی 86 سانتیمتر مکعب بر ثانیه اتفاق می‌افتد (نمودار ۳). در این محدوده، نرخ تغییرات کاهش وزن در حجم گاز خنثی ثابت است و فشار بخار سلیوم به حالت تعادلی خود می‌رسد. تغییرات کاهش وزن نسبت به زمان خطی بوده و محدوده تعادلی مذکور را تأیید می‌نماید. بر این اساس، فشار بخار سلیوم در 650°C در حدود $3/86$ میلیمتر جیوه بسادگی قابل محاسبه است.

جمع بندی

تبخیر مستقیم سلیوم آزاد فلزی موجود در لجن، در 350°C ، طبق واکنش ۳ اتفاق می‌افتد و ترکیب شدن این عنصر با اکسیژن، طبق واکنش ۴ میسر است. عمده سلیوم باقی مانده که بصورت ترکیب Ag_4SSe_6 است از طریق تجزیه حرارتی به سلناید نقره تبدیل می‌شود. سلناید نقره می‌تواند طبق واکنشهای ۲ و ۶ تجزیه شود و یا طبق واکنش ۷ به سلنیت نقره تبدیل شده و سپس طبق واکنش ۵ تجزیه شود. در صورتیکه دما بیش از 680°C باشد، سلنیت نقره می‌تواند در حضور انیدرید سولفوریک مطابق واکنش ۸ به اکسید سلیوم و سولفات نقره تبدیل شود.

در دمای 680°C ، به علت زینتر شدن سولفات نقره (Ag_2SO_4)، نرخ تبخیر بطور محسوسی کاهش می‌یابد. در شرایط عبور گاز خنثی و دمای کافی (۵۵۰ تا 650°C درجه سانتیگراد)، سلنیت نقره می‌تواند مستقیماً به نقره و اکسید سلیوم تجزیه شود.

شرایط تعادل ترمودینامیکی برای تبخیر سلیوم تحت گاز خنثی در دبیهای بین $3/03$ تا $7/86$ سانتیمتر مکعب بر ثانیه گاز آرگون اتفاق می‌افتد. بر این اساس، فشار بخار سلیوم در 650°C در حدود $3/86$ میلیمتر جیوه تعیین و محاسبه گردیده است.

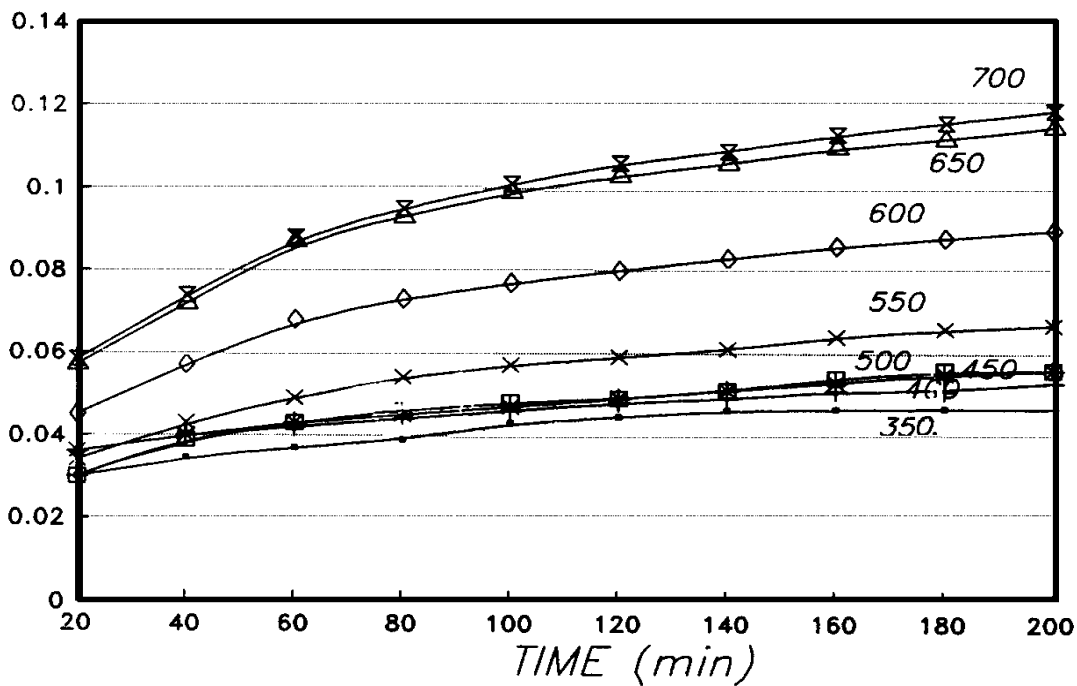
قدردانی

از دانشگاه صنعتی شریف به خاطر تأمین اعتبار مورد نیاز برای این تحقیق سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

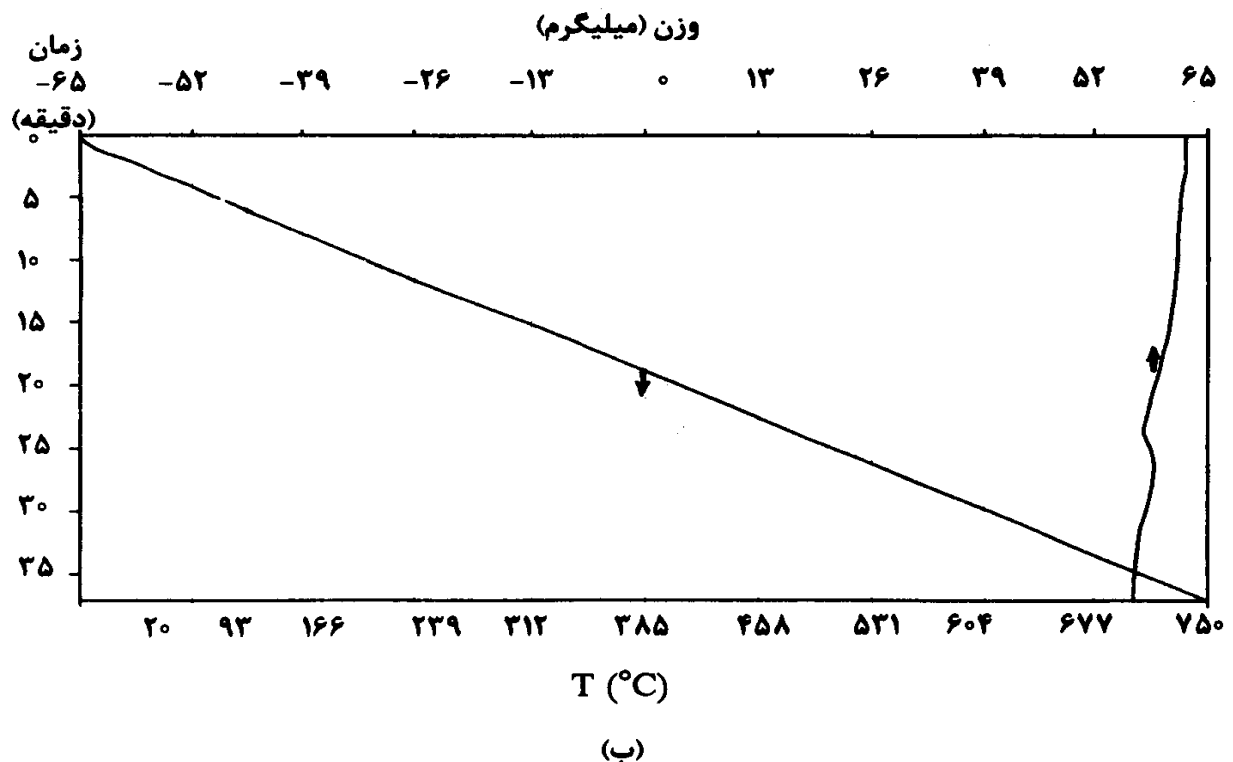
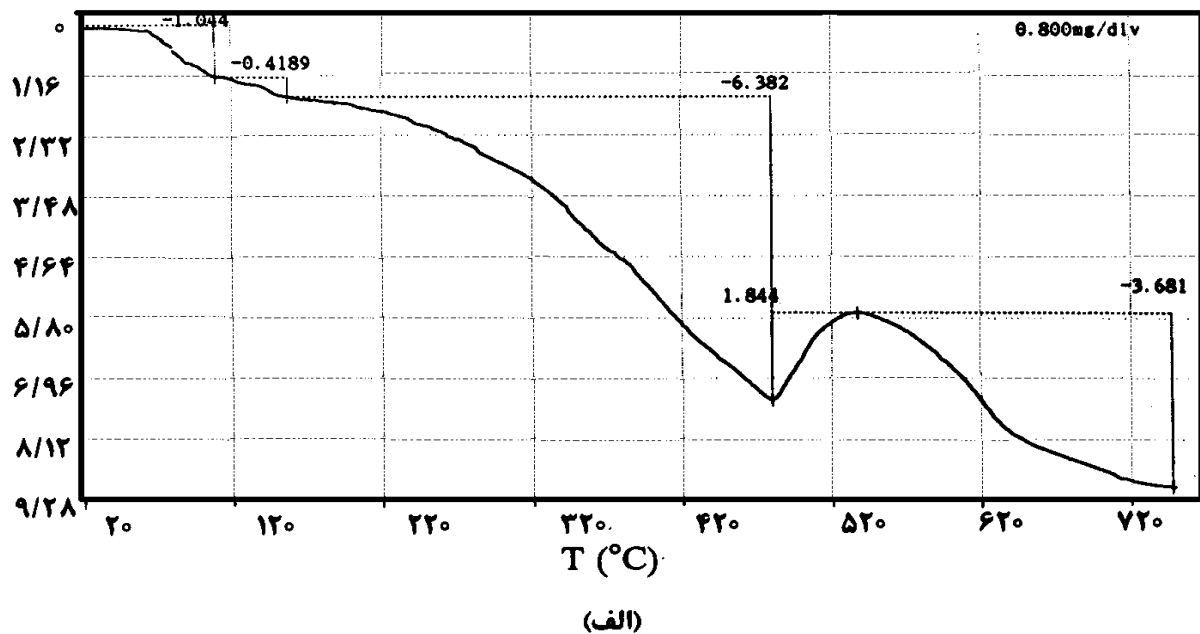
۱. صدرنژاد، ذاکری، باقری کفاش و سرزعی، "ترمودینامیک و سینتیک تبخیر سلیوم": مجموعه مقالات پژوهشی شریف، ص ص ۷۰ - ۷۵، (۱۳۷۲).
۲. صدرنژاد، ذاکری، سرزعی و باقری "سینتیک تبخیر سلیوم از لجن مس آندی": کارنامه پژوهشی شریف، ص ص ۱۷۳ - ۱۸۱، (۱۳۷۳).
۳. باقری کفاش، "بازیابی سلیوم از لجن آندی مجتمع مس سرچشمه": پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد، (۱۳۷۵).
4. O. Hyvarinen, L. Lindroos and E. Yllo, "Recovering Selenium from Copper Refinery Slimes": *JOM*, (JULY 1989), pp. 42-43.
۵. صدرنژاد، کاشانی نژاد و خسروی، "سینتیک و ترمودینامیک تبخیر سلیوم": کارنامه پژوهشی شریف، ص ص ۹۸ - ۱۰۷، (۱۳۷۴).
6. W. A. Datton, A. J. Van Den Steen and N. J. Themlis, "Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes": *Metalurgical Transactions B*, Vol 2B, pp. 3091-3097, (Nov. 1971).
7. H. Razavizadeh, R. Gee, "Characterization of Copper Anodes Slimes from Sar-Cheshmeh Containing Barium Sulphate": *Erzmetall*, 42 , 12, pp. 560-565, (1989).
۸. صدرنژاد، کاشانی نژاد و خسروی، "بررسی کمی و کیفی عوامل و محصولات فرایند بازیابی سلیوم از لجن آندی به روش تبخیر مستقیم": دومین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ايران، (۱۳۷۷).
9. C. B. Alcock and G. W. Hooper, "Measurement of Vapor Pressures at High Temperature by the Transportation Method", *Phy. Chem. of Process Metallurgy*, Part 1, pp. 325-340, (1959).

WIEGHT (gr)

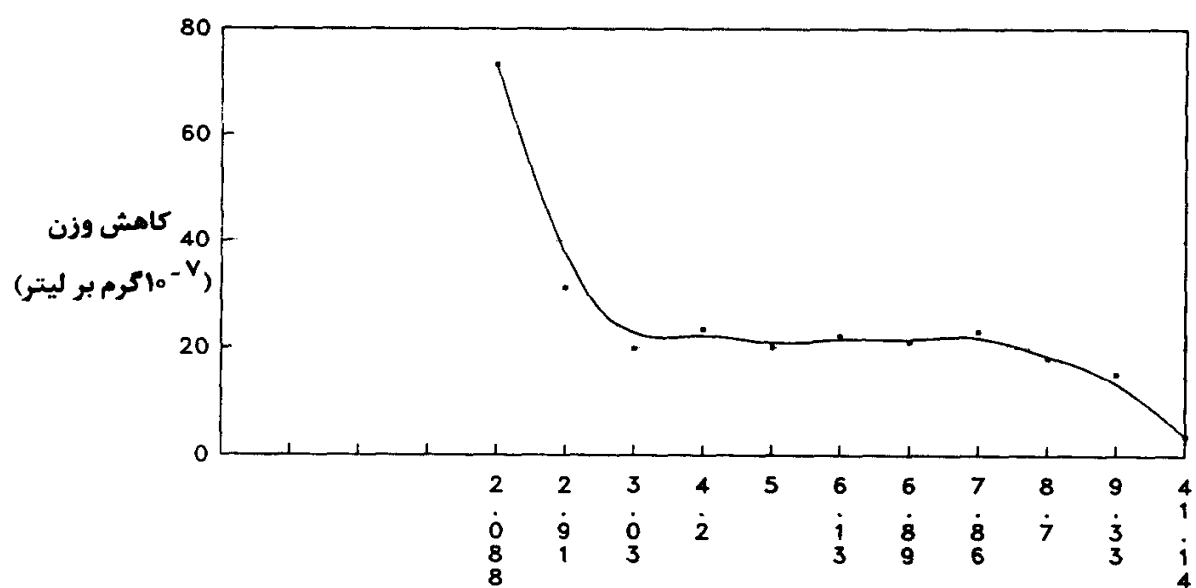


نمودار ۱. تأثیر زمان و دما بر وزن رسوب نشسته روی فویل آلومینیوم در آزمایش تبخیر تحت گاز خنثی. دماهای آزمایش بر حسب درجه سانتیگراد در کنار منحنیها قید شده است.

کاهش وزن (در صد)

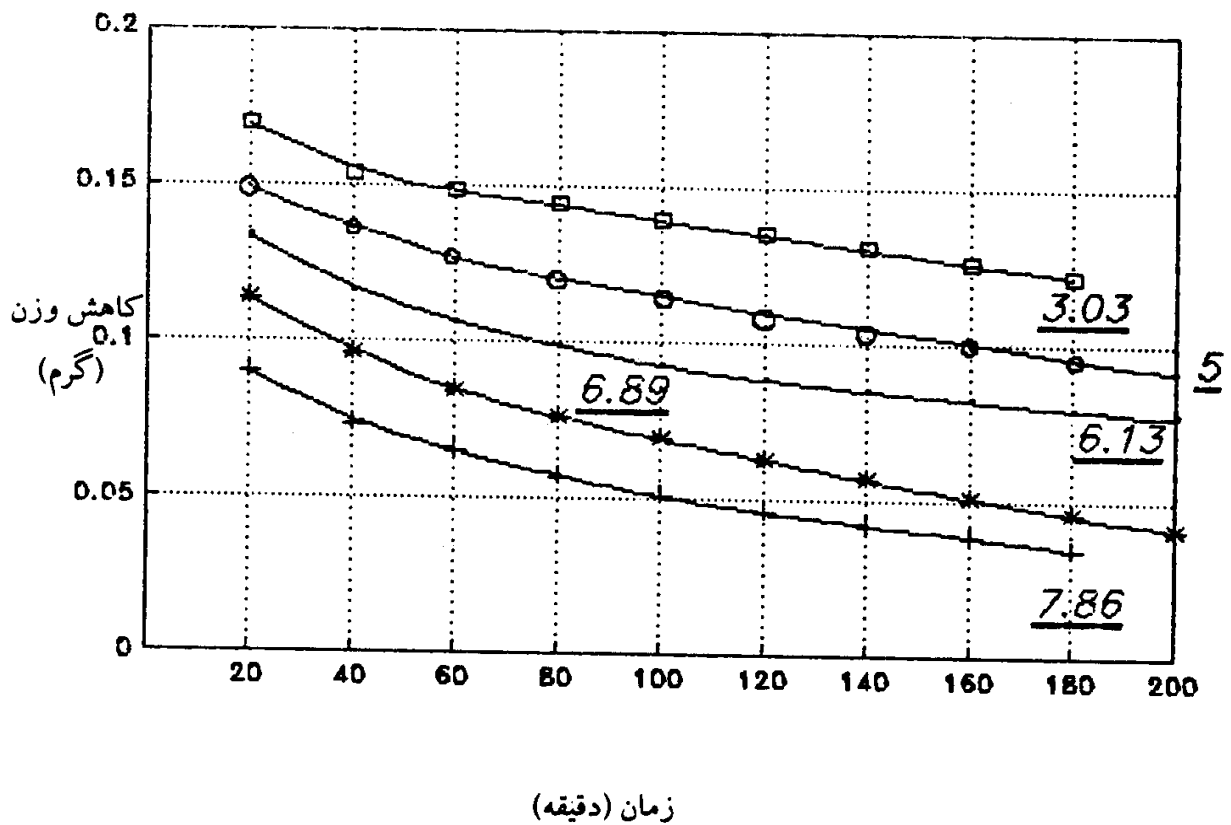


نمودار ۲. نتیجه آزمایش ترموگراویمتری. (الف) کاهش وزن بر حسب دما و (ب) زمان بر حسب وزن و دما. مدت آزمایش ۲۵ دقیقه، وزن اولیه نمونه ۶۲/۵۸ میلیگرم و فاصله نمونه گیری یک ثانیه بوده است. ارقام ذکر شده روی نمودار، تفاوت‌های وزنی حاصل از تبخیر و اکسید شدن طی آزمایش را نشان می‌دهد.



دبی گاز (سانتیمتر مکعب بر ثانیه)

نمودار ۳. تأثیر دبی گاز خنثی بر کاهش وزن لجن در واحد حجم گاز عبوری.



نمودار ۴. تأثیر دبی گاز خنثی بر کاهش وزن لجن در ۶۵۰ درجه سانتیگراد.
دبی گاز خنثی بر حسب سانتیمتر مکعب بر ثانیه کنار منحنیها نوشته شده است.