

# اثر فعال‌سازی مکانیکی کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه بر راندمان حل‌سازی مس در کلرید فریک

علیرضا کمالی و جلیل وحدتی خاکی

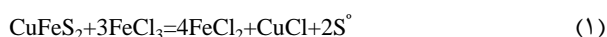
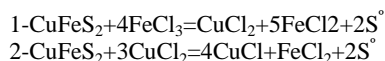
**چکیده:** در این تحقیق تاثیر فعال‌سازی مکانیکی کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه بر راندمان حل‌سازی مس در محلول اسیدی کلرید فریک مورد بررسی قرار گرفت. فعال‌سازی مکانیکی با استفاده از یک آسیای گلوله‌ای ماهواره-ای، موجب افزایش قابل توجهی در راندمان حل‌سازی مس شد. با استفاده از این روش، حل‌سازی کامل مس در یک محلول نسبتاً رقیق از کلرید فریک و در زمان‌های حل‌سازی نسبتاً کوتاه مشاهده شد. در نمونه‌های ۲۴ ساعت کار شده، بازیابی مس در یک محلول نسبتاً رقیق از کلرید فریک بصورت ۱۰۰ درصد انجام شد. مشاهده شد که عواملی از جمله کاهش اندازه ذرات در حین آسیاکاری، در افزایش سرعت حل‌سازی مس مؤثر می‌باشند. با انجام کار مکانیکی به مدت ۲۴ ساعت، انرژی فعال‌سازی از  $60/23 \text{ kJ/mol}$  در کنسانتره کار نشده به مقدار اندک  $5/56 \text{ kJ/mol}$  کاهش یافت. این امر مبین تسریع شدید واکنش شیمیایی بواسطه افزایش واکنش‌پذیری سطح و تسریع انتقال جرم به-واسطه کاهش مسافت‌های نفوذ در ذرات ریز می‌باشد. در این تحقیق همچنین رابطه ضریب تاثیر کار مکانیکی بر راندمان حل‌سازی با زمان آسیاکاری محاسبه شده و مشاهده شد که این ضریب در مراحل اولیه فعال‌سازی مکانیکی بسیار قابل توجه بوده و با افزایش زمان فعال‌سازی بطور نمایی کاهش می‌یابد. در این تحقیق تشکیل لایه‌ای از گوگرد محصول در پیرامون ذرات در خلال حل‌سازی به کمک SEM مورد تایید قرار گرفت. بر این اساس، در مرحله اول فرآیند حل‌سازی کنسانتره کار شده، سرعت حل‌سازی مقدار قابل توجهی دارد اما در مرحله دوم، تشکیل لایه‌ای از گوگرد بر روی سطح ذرات موجب افت شدید سرعت حل‌سازی می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** کنسانتره کالکوپریت، فعال‌سازی مکانیکی، کلرید فریک، حل‌سازی

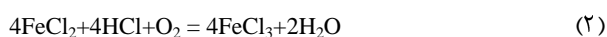
## ۱. مقدمه

بخش اعظم مس تولیدی در جهان توسط اعمال روش‌های پیرومتالورژیکی بر روی کنسانتره‌های سولفیدی مس تهیه می‌شود. با این وجود، قوانین زیست محیطی باعث شده است که فرایندهای هیدرومتالورژیکی که همراه با آلودگی کمتری می‌باشند، روزبه‌روز توسعه بیشتری یابند. کالکوپریت یکی از مهم‌ترین و در عین حال پایدارترین ترکیبات سولفیدی مس، با ساختمان کریستالی تتراگونال با سطوح مرکزدار می‌باشد. تاکنون کوشش‌های بسیاری

جهت حل‌سازی کالکوپریت در اسید سولفوریک [1]، اسید نیتریک [2,3]، آمونیاک [4] و محلول‌های کلریدی [5-14] انجام شده است. درخصوص انحلال کالکوپریت در خلال کلرید فریک و در حضور اسید کلریدریک، مکانیزم‌های مختلفی پیشنهاد شده است. مکانیزمی که در سال ۱۹۹۸ توسط مائوریس [15] ارائه شد، در این خصوص مناسب به نظر می‌آید. این مکانیزم مستلزم انجام دو واکنش زیر است:



و



در این فرایند برای اجتناب از هیدرولیز یون‌های آهن بایستی محیط اسیدی باشد.

فرایندهای استحصال مس از کالکوپریت با استفاده از کلرید فریک کاملاً توسعه یافته و در مقیاس نیمه صنعتی آزمایش شده‌اند.

نسخه اصلی مقاله در تاریخ ۱۳۸۲/۲/۲۲ و پس از بازنگری‌های لازم، در تاریخ ۱۳۸۲/۱۲/۲۴ به تصویب نهایی رسیده است.

سرپرستی داوری‌ها توسط دبیر تخصصی، دکتر گلستانی‌فرد صورت گرفته و مقاله توسط ایشان برای چاپ توصیه شده است.

علیرضا کمالی، دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه دانشگاه علم و صنعت، [alirezakam@yahoo.com](mailto:alirezakam@yahoo.com)

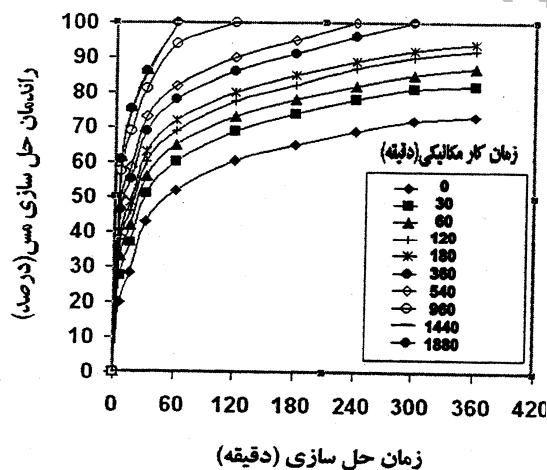
دکتر جلیل وحدتی خاکی، دانشیار دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت

استفاده شده و دمای حل‌سازی با دقت  $\pm 2^\circ\text{C}$  در  $80^\circ\text{C}$  حفظ شد. در تمام آزمایش‌های حل‌سازی، کاهش حجم ناشی از برداشتن حجم مشخصی از محلول، به‌وسیله افزودن همان مقدار از محلول حل‌سازی و کاهش حجم ناشی از تبخیر، به‌وسیله افزودن آب مقطر هم‌دما با محلول جبران شد. برای سنجش میزان یون مس موجود در محلول از یک دستگاه جذب اتمی مدل AAS3 استفاده شد. نمونه‌های کنسانتره، به مدت زمان‌های مختلف از ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه تحت کار مکانیکی قرار گرفتند. نمونه‌های مزبور به مدت ۴۰ ساعت در زیر یک دسیکاتور نگهداری شده و سپس مورد آزمایش حل-سازی قرار گرفته و پس از نمونه‌برداری و رقیق‌سازی، توسط دستگاه جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های کار شده، به‌وسیله سرندهای آزمایشگاهی دانه‌بندی شدند.

جهت بررسی اثر دما، نمونه‌های کنسانتره به مدت ۲۴ ساعت تحت کار مکانیکی قرار گرفته و بلافاصله پس از تخلیه از آسیا، در محلول-های حل‌سازی با دماهای ۶۰، ۸۰، و ۱۰۰ درجه سانتیگراد، مورد حل-سازی قرار گرفتند. نمونه‌های کار نشده نیز در این دماها مورد حل-سازی قرار گرفتند.

### ۳. نتایج و بحث

در نمودارهای شکل ۱، اثر زمان فعال‌سازی مکانیکی بر روند حل-سازی کنسانتره کالکوپریت در محلول اسیدی کلریدفریک نشان داده شده است.



شکل ۱. راندمان حل‌سازی مس بر حسب زمان حل‌سازی در زمان‌های مختلف کار مکانیکی

مشاهده می‌شود که با افزایش مدت زمان اعمال کار مکانیکی از ۰ تا ۱۸۰ دقیقه، راندمان حل‌سازی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. با اعمال کار مکانیکی به مدت ۳۶۰ و ۵۴۰ و ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه می‌توان در زمان‌های حل‌سازی به ترتیب ۳۰، ۲۴۰، ۱۲۰ و ۶۰ دقیقه در یک محلول اسیدی رقیق از کلرید فریک به

انحلال کنسانتره کالکوپریت مس سرچشمه ایران در کلریدفریک نیز به‌خوبی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶]. با این حال در فرایندهای مذکور تنها در غلظت‌های کلرید فریک بیش از ۲ مول بر لیتر، انحلال مس قابل توجه است. از این‌رو مسئله خوردگی همواره یکی از معضلات موجود در مسیر حل‌سازی کالکوپریت در کلریدفریک بوده است. محققان دریافته‌اند که در محیط‌های کلرید فریک استفاده از محلول‌های غلیظ احتمال ایجاد و اشاعه ترک خوردگی تنشی را افزایش می‌دهد. بی‌توجهی به این امر احتمال شکست ناگهانی محفظه و بروز فاجعه را قوت می‌بخشد [۱۷-۱۹]. در این تحقیق سعی شده است که با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی کنسانتره، میزان انحلال مس در یک محلول تقریباً رقیق از کلرید فریک افزایش یابد.

به‌طور کلی فعال‌سازی کالکوپریت را می‌توان به سه مجموعه کلی زیر تقسیم کرد:

۱- تبدیل کالکوپریت به سایر سولفیدها به‌وسیله افزودن یا کم کردن مس، آهن یا گوگرد [۱۰].

۲- اعمال یک واکنش کاتالیزوری با استفاده از مقادیر جزئی نقره، ذرات کربن، پودر آهن یا هماتیت [۲۰].

۳- اعمال کار مکانیکی بر روی کنسانتره کالکوپریت.

به تجربه ثابت شده است که اعمال کار مکانیکی، موثرترین روش برای فعال‌سازی کالکوپریت می‌باشد. معمولاً فعال‌سازی مکانیکی به‌وسیله اعمال کار مکانیکی بر روی ذرات کنسانتره در یک آسیای گلوله‌ای انجام می‌شود [۱۵].

### ۲. روش تحقیق

در این تحقیق از کنسانتره کالکوپریت مس سرچشمه ایران با ترکیب مندرج در جدول ۱ استفاده شد. با فرض حضور تمام مس در فاز کالکوپریت، میزان کالکوپریت در کنسانتره معادل ۸۶/۶۲ درصد محاسبه شد. جهت انجام کار مکانیکی بر روی کنسانتره، از یک آسیای ماهواره‌ای مدل FRITSCH استفاده شد. محفظه و گلوله‌های به‌کار رفته در این آسیا از جنس آگات بودند. برای حل‌سازی کالکوپریت از یک محلول با ترکیب  $[\text{FeCl}_3]=0.283\text{mol/lit}$  و  $[\text{HCl}]=0.4\text{mol/lit}$  استفاده شد. غلظت گونه‌های یونی در محلول فوق به‌صورت زیر است:

$$[\text{Fe}^{+3}]=0.283\text{mol/lit}$$

$$[\text{H}^+]=0.4\text{mol/lit}$$

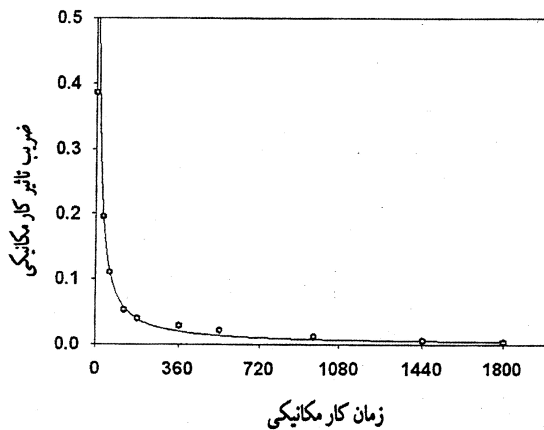
$$[\text{Cl}^-]=1.249\text{mol/lit}$$

برای انجام فرایند حل‌سازی، مقادیر استوکیومتری موجود در رابطه ۱ مورد توجه قرار گرفتند. بدین ترتیب که در هر مورد، ۲ گرم کنسانتره در ۱۰۰ mL محلول حل شد. برای انجام کار مکانیکی از نسبت وزنی گلوله/کنسانتره معادل ۵ استفاده شد. در تمام آزمایش‌های حل‌سازی از یک هم‌زن مکانیکی و سرعت هم‌زدن ۴۰۰ rpm

جدول ۱. ترکیب شیمیایی کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه

ترکیب شیمیایی	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	سایر اجزاء
درصد وزنی	۳۰	۲۵	۳۵/۵	۶/۴	۱/۷	۰/۹	۰/۵

در شکل ۳ مقادیر  $K_m$  در مقابل  $t$  رسم شده است. از مطالعه این شکل آشکار است که با افزایش زمان اعمال کار مکانیکی از ضریب تاثیر کار مکانیکی به صورت نمایی کاسته می شود.



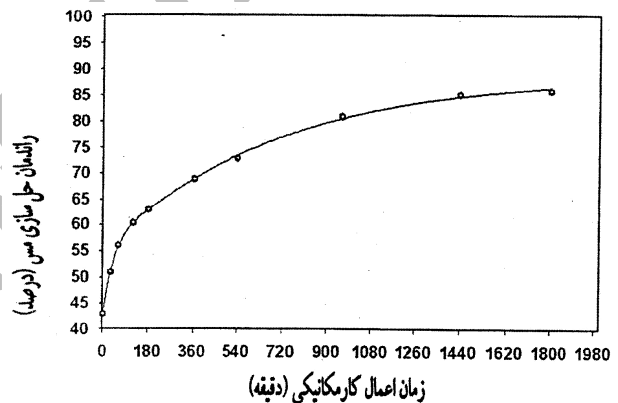
شکل ۳. ضریب تاثیر کار مکانیکی بر حسب مدت زمان اعمال کار مکانیکی

برای یافتن ارتباط بین افزایش حلالیت و ریز شدن دانه های کنسانتره در اثر کار مکانیکی، از عدد ریزی دانه استفاده شد. عدد ریزی تقریباً متناسب با نسبت سطح به واحد وزن ذرات می باشد. بدیهی است که با افزایش نسبت سطح به وزن بر سرعت انحلال افزوده می شود. می توان عدد ریزی دانه (gfn) را پس از اعمال مدت زمان های مختلف کار مکانیکی محاسبه کرد (شکل ۴). عدد ریزی دانه در مقیاس gfn عبارت از حاصل تقسیم مجموع حاصل ضرب های ضریب الک در درصد وزنی ماده باقی مانده بر روی الک بر مجموع درصد های وزنی ماده باقیمانده بر روی الک می باشد.

قابل مشاهده است که در اثر انجام کار مکانیکی، عدد ریزی دانه افزایش می یابد. از سوی دیگر با افزایش زمان کار مکانیکی، از شیب منحنی کاسته می شود. این روند با روند مشاهده شده در شکل ۳ تطابق دارد. به این معنی که در زمان های اولیه آسیاکاری نرخ کاهش اندازه ذرات کنسانتره قابل ملاحظه بوده و با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری نرخ ریز شدن کاهش می یابد.

لذا با افزایش زمان آسیاکاری، در ابتدا راندمان حل سازی مس با نرخ چشم گیری افزایش می یابد و در زمان های بیشتر از شدت تاثیر آسیاکاری بر راندمان حل سازی کاسته می شود. این موضوع با کاهش ضریب تاثیر کار مکانیکی در اثر افزایش زمان اعمال کار مکانیکی

حل سازی کامل مس دست یافت. این در حالی است که در مورد کنسانتره کار نشده، پس از ۶ ساعت حل سازی، تنها مقدار ۷۳ درصد از مس موجود حل شد. اعمال فقط ۳۰ دقیقه کار مکانیکی افزایش قابل ملاحظه ای را در سرعت حل سازی مس ایجاد کرده است. با این وجود، با افزایش مدت زمان اعمال کار مکانیکی، راندمان حل سازی مس، با آهنگ ثابتی افزایش نمی یابد. در شکل ۲، راندمان حل سازی مس پس از گذشت ۳۰ دقیقه از حل سازی بر حسب مدت زمان کار مکانیکی رسم شده است.



شکل ۲. راندمان حل سازی مس پس از گذشت ۳۰ دقیقه از زمان حل سازی بر حسب مدت زمان اعمال کار مکانیکی

بهترین معادله برای انطباق بر مقادیر موجود در شکل ۲ بصورت زیر تعیین شد:

$$\alpha = A + a(1 - e^{-bt}) + c(1 - e^{-dt}) \quad (3)$$

در رابطه فوق  $\alpha$  و  $t$  به ترتیب عبارت از راندمان حل سازی مس و مدت زمان اعمال کار مکانیکی و  $A, a, b, c, d$  ثوابت معادله می باشند. برای ارزیابی اثر مدت زمان کار مکانیکی بر راندمان حل سازی مس می توان از ضریب تاثیر کار مکانیکی ( $K_m$ ) با تعریف زیر استفاده کرد:

$$(K_m)_{t_0} = d\alpha/dt \quad (4)$$

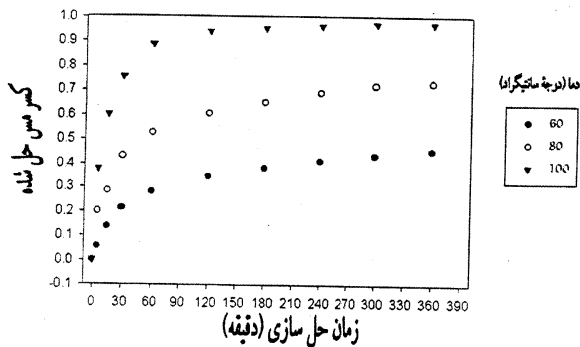
$(K_m)_{t_0}$  معرف تاثیر اعمال کار مکانیکی به مدت زمان  $t_0$  می باشد. با توجه به نتایج تجربی خواهیم داشت:

$$\alpha = 42.93 + 12.48(1 - e^{-0.027t}) + 33.59(1 - e^{-0.001t}) \quad (5)$$

$$K_m = d\alpha/dt = 0.34 e^{-0.027t} + 0.05 e^{-0.001t}$$

امر است که فرآیند انحلال در آغاز بوسیله واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. می‌توان ثوابت سرعت در هر لحظه را بوسیله جایگذاری زمان مربوطه در معادله زیر بدست آورد:

$$K_t = abe^{-bt} + cde^{-dt} \quad (10)$$

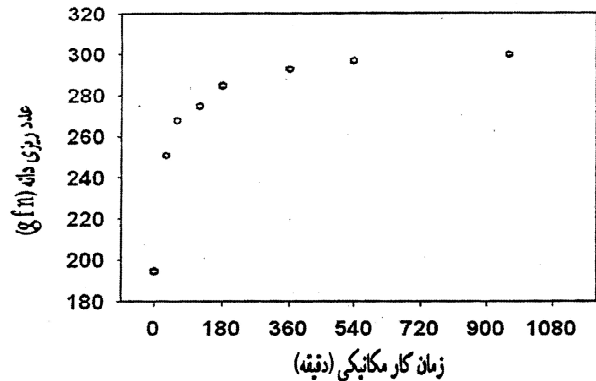


شکل ۵. کسر مس حل شده بر حسب زمان حل سازی برای کنسانتره کار نشده

ملاحظه می‌شود که ثوابت سرعت در تمام دماها، با افزایش زمان حل سازی، کاهش می‌یابد. این روند ممکن است به ایجاد قشری از گوگرد محصول بر روی ذره مربوط باشد. تشکیل این قشر، به وسیله بسیاری از محققان گزارش شده است. اعتقاد بر این است که گوگرد عنصری در جریان حل سازی کالکوپریت، به صورت یک لایه بر روی ذره تشکیل می‌شود. در این تحقیق نیز این مطلب مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM از پسماند حل سازی کنسانتره ۲ ساعت کار شده که به مدت ۳۶۰ دقیقه تحت حل سازی قرار گرفته است و آنالیز EDX مربوط به کل سطح نشان داده شده در تصویر SEM در شکل ۷ نمایش داده شده است. قابل مشاهده است که جزء اصلی پسماند مزبور از گوگرد تشکیل شده و اثری از وجود مس مشاهده نمی‌گردد. ممکن است در اثر توسعه تدریجی این قشر و احاطه شدن ذرات توسط آن، مرحله کنترل کننده سرعت واکنش، از واکنش شیمیایی به انتقال جرم در لایه پسماند تبدیل شود. کاهش شدید سرعت انحلال با گذشت زمان انحلال نیز این مطلب را تایید می‌کند.

نکته دیگری که از جدول ۲ آشکار می‌گردد، این است که در محدوده زمانی حل سازی ۰ تا ۶۰ دقیقه، با افزایش دما از ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، ثابت سرعت لحظه‌ای انحلال نیز افزایش می‌یابد. در زمان‌های حل سازی بیش از ۶۰ دقیقه، با افزایش دما از ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد، بر ثابت سرعت انحلال افزوده شده ولی با افزایش بیشتر دما تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد از میزان آن به شدت کاسته می‌شود. همان‌گونه که اشاره شد، در اثر احاطه شدن کامل ذرات با قشری از گوگرد، مرحله کنترل کننده سرعت، از واکنش شیمیایی به انتقال جرم در این قشر تبدیل می‌گردد. سهولت نفوذ در این قشر تا حدود زیادی به ماهیت آن بستگی دارد.

تطابق دارد. افزایش راندمان حل سازی با ریزتر شدن ذرات، عمدتاً مربوط به افزایش سطح واکنش کننده در اثر ریز شدن می‌باشد.



شکل ۴. عدد ریزی دانه حسب مدت زمان کار مکانیکی

در این تحقیق، انرژی فعال سازی انحلال کالکوپریت در محلولی حاوی ۰/۲۸۳ مول بر لیتر  $FeCl_3$  و ۰/۴ مول بر لیتر  $HCl$  برای دو نمونه کار نشده ۲۴ ساعت کار شده محاسبه شد. استفاده از ثابت سرعت آغازین در این خصوص مفید می‌باشد. بایستی توجه داشت که هیچ کدام از مدل‌های موجود، تحت همه شرایط صادق نیستند. ثابت سرعت آغازین یک ثابت جهانی بوده و در هر آزمایشی به سادگی قابل محاسبه و کاربرد است [15]. به این منظور، در هر دما، بهترین معادله که گویای تغییرات راندمان حل سازی مس با زمان باشد، بر نتایج تجربی تطبیق داده شد. با بررسی معادله‌های مختلف، بهترین معادله به صورت زیر در نظر گرفته شد:

$$\alpha = a(1 - e^{-bt}) + c(1 - e^{-dt}) \quad (7)$$

ثابت سرعت آغازین ( $K_0$ ) عبارت است از:

$$K_0 = (d\alpha/dt)_{t=0} = ab + cd \quad (8)$$

سپس می‌توان با تطبیق دادن ثوابت سرعت به دست آمده بر معادله زیر انرژی فعال سازی را محاسبه کرد:

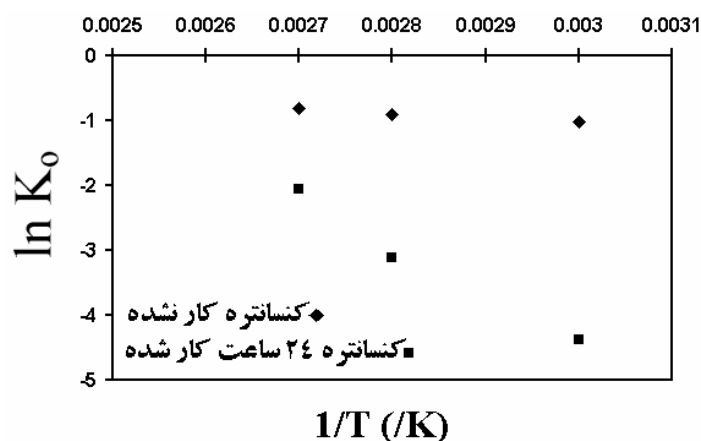
$$\ln K_0 = M - Q/RT \quad (9)$$

در رابطه فوق،  $Q$ ، انرژی فعال سازی،  $R$ ، ثابت گازها،  $T$ ، دمای کلوبین و  $M$ ، ثابت معادله می‌باشد. در شکل ۵، کسر مس حل شده بر حسب زمان حل سازی در خصوص کنسانتره کار نشده در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رسم شده است.

با توجه به این شکل، معادلات و ثوابت سرعت آغازین برای انحلال کنسانتره کار نشده در دماهای مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به ارتباط تقریباً خطی موجود بین  $\ln K_0$  و  $1/T$  (شکل ۶)، انرژی فعال سازی در خصوص انحلال کنسانتره کار نشده، معادل  $60/23 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد. این مقدار در توافق مناسبی با مقادیر بدست آمده توسط سایر محققان، از جمله ماتوریس [15] و دو تریزا [10] می‌باشد. این محققان با استفاده از روشی مشابه، انرژی فعال سازی رابه ترتیب معادل  $68$  و  $64 \text{ kJ/mol}$  محاسبه کردند. بزرگی مقدار به دست آمده در خصوص انرژی فعال سازی، مبین این

جدول ۲. معادلات و ثوابت سرعت آغازین در خصوص انحلال کنسانتره کار نشده

دما (درجه سانتیگراد)	معادله فیت شده	K0(1/min)
۶۰	$e^{-0.04891t} + 0.2912(1 - e^{-0.004048t}) - 1$ ، $۰.۲۳۱۳ = ل$	$۱/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$
۸۰	$e^{-0.127t} + 0.4205(1 - e^{-0.009914t}) - 1$ ، $۰.۳۱۴۸ = ل$	$۴/۴۱ \times ۱۰^{-۲}$
۱۰۰	$e^{-0.284t} + 0.5839(1 - e^{-0.03407t}) - 1$ ، $۰.۳۷۷۴ = ل$	$۱/۲۷ \times ۱۰^{-۱}$

شکل ۶.  $\ln K_0$  بر حسب  $T^{-1}$  برای کنسانتره کار نشده و ۲۴ ساعت کار شده

جدول ۳. ثابت های سرعت لحظه ای در خصوص انحلال کنسانتره کار نشده در دماهای مختلف

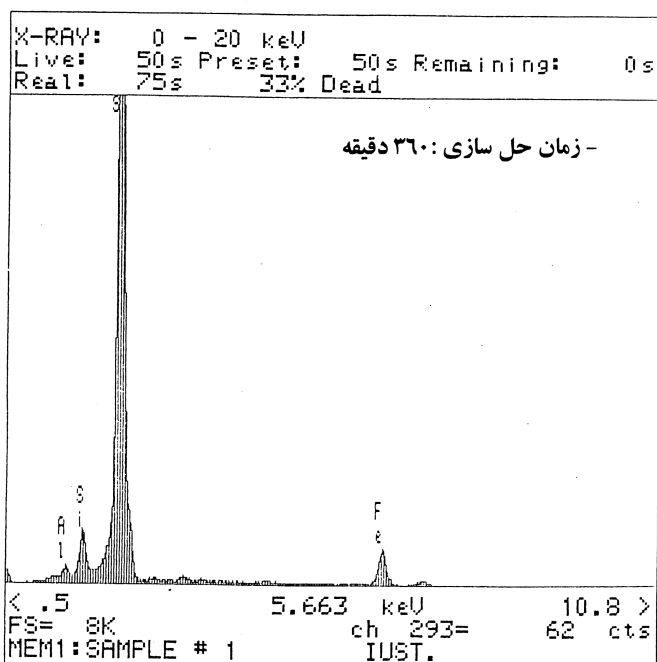
$K_0$	$۱/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۴/۴۱ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۲۷ \times ۱۰^{-۱}$
$K_5$	$۱ \times ۱۰^{-۲}$	$۲/۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۴/۲۷ \times ۱۰^{-۲}$
$K_{15}$	$۶/۵۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۹/۵۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۳۴ \times ۱۰^{-۲}$
$K_{30}$	$۳/۶۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۹۸ \times ۱۰^{-۳}$	$۷/۱۶ \times ۱۰^{-۳}$
$K_{60}$	$۱/۵۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۳۲ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۵۸ \times ۱۰^{-۳}$
$K_{120}$	$۷/۵۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۲۷ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۳ \times ۱۰^{-۴}$
$K_{180}$	$۵/۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۴/۳ \times ۱۰^{-۵}$
$K_{240}$	$۴/۴۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۳/۸۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۵/۶ \times ۱۰^{-۶}$
$K_{300}$	$۳/۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۱۳ \times ۱۰^{-۴}$	$۷/۲ \times ۱۰^{-۷}$
$K_{360}$	$۲/۷۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۷۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۹/۴ \times ۱۰^{-۸}$

بالاتر، چگال تر بوده و به صورت پوششی شبیه به شیشه، ذرات را احاطه می کند.

با توجه به شکل ۸، معادلات و ثوابت سرعت آغازین به دست آمده در خصوص انحلال کنسانتره ۲۴ ساعت کار شده در دماهای ۶۰ و ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد در جدول ۴ ارائه شده است.

با توجه به ارتباط تقریباً خطی موجود بین  $\ln K_0$  و  $1/T$  (شکل ۶) انرژی فعال سازی در خصوص انحلال کنسانتره ۲۴ ساعت کار شده، معادل  $۵/۵۶ \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد.

می توان اثر نامتعارف دما را در زمان های حل سازی بیش از ۶۰ دقیقه با توجه به طبیعت این قشر در دماهای مختلف توجیه کرد. بایستی توجه داشت که ساختار گوگرد در دمای ۹۵ درجه سانتی-گراد به صورت رورسیبل از اورتورمبیک به مونوکلینیک، تغییر می کند. گوگرد در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در فشار استاندارد به صورت مونوکلینیک ذوب می شود. میور و هیسکی [21] در ضمن انحلال کالکوپریت پی بردند که لایه گوگرد تشکیل شده در دماهای



شکل ۷. تصویر SEM از پس ماند حل سازی مس در کلریدفریک و آنالیز EDX از کل سطح نشان داده شده در تصویر SEM

جدول ۴. معادلات و ثابت‌های سرعت آغازین در خصوص انحلال کنسانتره ۲۴ ساعت کار شده

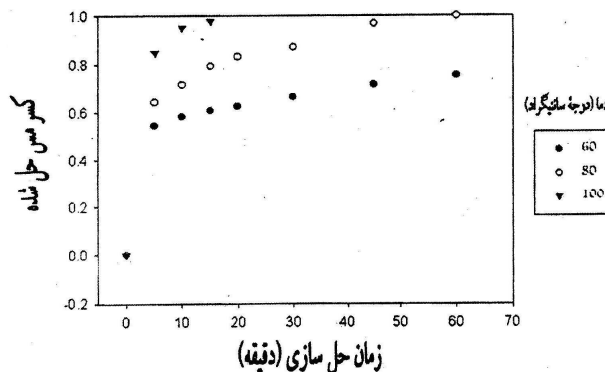
دما (درجه سانتیگراد)	معادله فیت شده	$K_0(\text{min}^{-1})$
۶۰	$\alpha=0.5343(1-e^{-0.665t})+0.4228(1-e^{-0.012t})$	$۳/۶ \times ۱۰^{-۱}$
۸۰	$\alpha=0.5878(1-e^{-0.664t})+0.4769(1-e^{-0.0335t})$	$۴/۰۶ \times ۱۰^{-۱}$
۱۰۰	$\alpha=0.8482(1-e^{-0.508t})+0.173(1-e^{-0.096t})$	$۴/۴۷ \times ۱۰^{-۱}$

با گذشت زمان از آهنگ آن کاسته می‌شود. این روند، با روند مشاهده شده در خصوص تغییر ضریب تاثیر کار مکانیکی با زمان آسیاکاری هم‌خوانی دارد.

۴- انرژی فعال‌سازی در خصوص انحلال کنسانتره کالکوپریت کار نشده و ۲۴ ساعت کار شده، به ترتیب معادل ۶۰/۲۳ و ۵/۵۶ kJ/mol محاسبه شد.

### مراجع

- [1] Prater J.D., Queneau P.B. and Hudson T.S., "The sulfation of copper-iron sulphids with concentrated sulphuric acid", J. Metals, 1970, 22, 23-27.
- [2] Roman R.J. and Benner B.R., "The Dissolution of copper Concentrates". Mineral Science and Engineering, V5, 1973, p 3-24.
- [3] Bjorling G., Faldth I., Linderger E. and Toromonov I., "A nitric acid routh in combination with solvent Extraction for hydro metallurgical treatment chalco pyrite". In Extractive metallurgy of copper, Yanno poulos J.C. and Agarwal J. C. ed, New York, AIME, VOL. II, 1976, 725-37.
- [4] Kuhn M.C., Arbitor n. and Kling H., "Anaconda's Arbiter process for copper", CIM Bull., 67, 1974, 62-73.
- [5] Dutrizac J. E. and Macdonald R. J. C., "Ferric ion as a leaching medium", Mineral Sci. Eng., 6(2): 59-100, 1974.
- [6] Haver F.P., Baker R.D., Improvements in ferric chloride leaching of chalcopryrite concentrate, Bureau of Mines, Report of Investigations 8007, 1975.
- [7] Paynter J. C., "A review of copper hydrometallurgy", J. S. Afr. Inst. Min. Metall., 74(4), 1974, p 158-170.
- [8] Milner E. F. G., Peters E., Swinkels G. M. and Vizsolyi A. I., Copper hydrometallurgy, U.S. pat.3, 789, 026, 1974.
- [9] kruesi P. R. and Goens D. N., Recovery of copper from its sulphide ores, U.S. pat.3, 901, 776, 1975.
- [10] Dutrizac J. E., "The leaching of sulphide minerals in chloride media", Hydrometallurgy, 1992, pp. 1-45.
- [11] Atwood G. E., Hydrometallurgical process for the production of copper, U.S. pat.3, 785, 944, 1974.
- [12] Atwood G. E., Hydrometallurgical process for the production of copper, U.S. pat.3, 879, 272, 1975.
- [13] Schweitzer F. W. and Livingston R., "Duval's CLEAR Hydrometallurgical Process", Chloride Electrometallurgy, AIME, 1982, New York, pp. 221-227.
- [14] Craigen W. J. S., Krysa B. D. Brown H. H. and Barlin B., Evaluation of the great Central Mines (GCM) hydrometallurgical copper concentrates, In Projects 88, Metall. Soc. Can. Inst. Min. Metall., Montral, 1988, Pap.7.



شکل ۸. کسر مس حل شده بر حسب زمان حل‌سازی برای کنسانتره ۲۴ ساعت کار شده

با توجه به کوچکی انرژی فعال‌سازی به دست آمده می‌توان عنوان کرد که در خصوص حل‌سازی کالکوپریت ۲۴ ساعت کار شده، مرحله کنترل‌کننده سرعت، انتقال جرم می‌باشد. در اثر انجام کار مکانیکی به مدت ۲۴ ساعت، اندازه ذرات کاهش یافته و این امر موجب افزایش واکنش‌پذیری سطح کالکوپریت می‌گردد. بنابراین واکنش شیمیایی بین کالکوپریت و حلال تا حدود زیادی تسهیل شده و با سرعت زیادی انجام می‌شود، به گونه‌ای که در آغاز حل‌سازی، دیگر مرحله کنترل‌کننده سرعت، واکنش شیمیایی نخواهد بود. تحت این شرایط سرعت واکنش با سرعت انتقال جرم کنترل خواهد شد. در این شرایط انتقال جرم در محلول حل‌سازی و لایه پسماند به دلیل اندک بودن مسافت‌های نفوذ به انرژی فعال‌سازی زیادی نیاز ندارد. بنابراین انرژی فعال‌سازی اندکی معادل ۵/۵۶ kJ/mol دور از انتظار نیست.

### ۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فعال‌سازی مکانیکی کنسانتره کالکوپریت مس سرچشمه به وسیله یک آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای و اثر آن بر راندمان حل‌سازی مس در یک محلول اسیدی نسبتاً رقیق از کلرید فریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج زیر ماحصل این کوشش می‌باشد:

- ۱- با افزایش مدت زمان آسیاکاری از ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه، راندمان حل‌سازی مس پس از ۳۰ دقیقه حل‌سازی از ۴۳ تا ۸۶ درصد افزایش یافت. با اعمال کار مکانیکی به مدت ۳۶۰ و ۵۴۰ و ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه می‌توان در زمان‌های حل‌سازی به ترتیب ۳۰۰ و ۲۴۰ و ۱۲۰ و ۶۰ دقیقه در یک محلول اسیدی رقیق از کلرید فریک به حل‌سازی کامل مس دست یافت.
- ۲- ضریب تاثیر کار مکانیکی با افزایش زمان آسیاکاری، بر طبق رابطه زیر کاهش می‌یابد:

$$K_m = 0.34 e^{-0.027t} + 0.05 e^{-0.001t}$$

- ۳- با افزایش زمان کار مکانیکی از ۰ تا ۹۶۰ دقیقه، عدد ریزی دانه (gfn) از ۱۹۵ تا ۳۰۰ افزایش می‌یابد. این افزایش در ابتدا زیاد بوده و

[18] Antione Nobili, R&D Manager, DMC, "*continuing Innovation in zirconium Explosion clad Manufacturing*", DMC Nobelclad DIV. Rivesaltes, France, 2001.

[19] Banker J. G. and Reineke E. G, *Explosion Welding*, ASM Handbook, Vol.6, Welding, Brazing and Soldering, American Society for Materials Park, OH, 1993.

[20] Subramanian k. N. and Jennings P. H., "*Review of the hydrometallurgy of chalcopryrite concentrates*", CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY, 1972, Volume 11, Number 2, pp 387-400.

[21] Murr L. E., Hiskey J. B., "*Kinetic effects of particle size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopryrite*", Met. Trans. B128, 1981, pp 255-267.

[15] Maurice D., Hawk J. A., "*ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopryrite*", Hydrometallurgy 49, 1998, 103-123.

[۱۶] محمد صلاحی، محمد شیخ شاب بافقی، حل کردن کنسانتره کالکوپریت مس سرچشمه توسط کلریدفریک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مواد و متالورژی، ۱۳۷۸.

[17] David Frey, Astro cosmos Metallurgical Co., "*Zirconium clad pressure Vessels offer cost savings in highly corrosive HCl service*", 2001.

Archive of SID