بسم الله الرحمن الرحيم

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی معدن

گرایش فرآوری مواد معدنی

بهینه سازی پارامترهای عملیاتی سمنتاسیون مس از محلول‌های لیچینگ در مقیاس پایه

مؤلف:

شاهرخ رستاخیز

استاد راهنما:

دکتر محمد رنجبر

استاد مشاور:

دکتر مهین شفیعی

مشاور صنعتی:

شهرام دانش پژوه

شهریور ۱۳۹۱

فرم ج

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از استادان ارجمندم، جناب آقای دکتر محمد رنجبر و سرکار خانم دکتر شفیعی که با راهنمایی‌های ارزنده خویش بنده را در اجرای این پژوهش یاری داده‌اند خاضعانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقای مهندس دانش پژوه، کارشناس ارشد هیدرومتالورژی امور تحقیق و توسعه مس سرچشمه و همکاران ایشان که در اجرای این پروژه همکاری و همراهی خود را از بنده دریغ ننمودند تشکر می‌کنم.

از داوران و خوانندگان گرامی که موضوعات ارائه شده در این پژوهش را با دقت و حوصله مطالعه فرمودند و با نقد سازنده خویش بر این نوشتار بنده و سایرین را در اجرای هر چه بهتر و موفق‌تر پژوهش‌های آتی راهنمایی می‌فرمایند سپاس گذارم.

این پژوهش با حمایت مالی امور تحقیق و توسعه شرکت ملی مس ایران به اجرا در آمده است؛ لذا در اینجا بر خود لازم می‌دانم از حمایت و پشتیبانی آن‌ها قدردانی نمایم.

چکیده:

استخراج مس از محلول‌های لیچینگ به روش سمنتاسیون توسط آهن، یکی از روش‌های صنعتی استخراج مس از محلول است که از دیر باز مورد استفاده قرار گرفته است. امروزه از این روش در مقیاس‌های کوچک و همچنین برای حذف مس از پساب‌های صنعتی و معدنی استفاده می‌شود. در این پژوهش پارامترهای موثر بر سمنتاسیون مس از محلول‌های لیچینگ کانی‌های سولفیدی و اکسیدی بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده pH بهینه برای عملیات سمنتاسیون ۲/۵ و دما ۲۵°c تعیین شد. پارامترهای همزنی، دبی جریان و غلظت اولیه بر بازیابی مس و مصرف آهن تاثیر گذار بودند. بررسی پودر مس تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که با افزایش دما ابعاد ذرات مس کاهش و حالت دندریتی یافتند. افزایش غلظت نیز موجب فشردگی ذرات مس و تغییر ساختار آن از گل کلمی به ساختار بی شکل می‌گردد. همچنین همزنی موجب فشرده شدن ساختار مس می‌گردد. در انتها سیستم سمنتاسیون پیوسته ای طراحی گردید. غلظت مس در PLS ورودی به این سیستم g/l ۵ و خروجی آن g/l۱ تعیین شد. ظرفیت عملیاتی این راکتور l/h۳۰۰ تخمین زده شد.

فهرست مطالب:

فصل اول: مقدمه

۱-۱ مقدمه.....۲

فصل دوم: مبانی نظری

۲- ۱واکنش‌های الکتروشیمیایی.....۵

۲-۲- تاثیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در عملیات سمنتاسیون.....۸

۲-۳- سینتیک سمنتاسیون.....۹

۲-۴ سمنتاسیون در مقیاس صنعتی.....۱۰

فصل چهارم: مواد و روش تحقیق

۴-۱ مواد.....۲۰

۴-۲ تجهیزات و روش آزمایش‌های سمنتاسیون.....۲۰

۴-۳ بازیابی مس از محلول لیچینگ طرح غبار مجتمع سرچشمه ۲۴

۴-۴ طراحی سیستم پیوسته سمنتاسیون.....۲۵

۴-۴-۱ آزمایش‌های سیستم سمنتاسیون پیوسته.....۲۸

فصل پنجم: ارائه و تحلیل نتایج

۵-۱ بازیابی مس با استفاده از براده آهن.....۳۰

۵-۲ عوامل موثر بر مصرف آهن در سمنتاسیون با ورقه آهن.....۳۳

۵-۲ سمنتاسیون محلول سولفات مس خالص با پودر آهن.....۳۵

فهرست مطالب:

۵-۲-۱ عوامل موثر بر بازیابی مس.....۳۵

۵-۲-۲ عوامل تاثیر گذار بر مصرف آهن.....۴۰

۵-۳ تاثیر نوع محلول بر سمنتاسیون مس ۴۴

۵-۴ سینتیک واکنش سمنتاسیون مس با استفاده از PLS مجتمع مس سرچشمه.....۴۷

۵-۵ تاثیر کیفیت سطح ورقه آهنی بر عملیات سمنتاسیون PLS.....۴۹

۵-۶ سمنتاسیون مس از محلول لیچینگ غبار.....۵۲

۵-۷ مورفولوژی پودر مس تولید شده در شرایط مختلف.....۵۳

۵-۸ ارزیابی و تحلیل نتایج آزمایش با سیستم پیوسته.....۵۵

۵-۹ زمان ماند در سمنتاسیون با سیستم پیوسته.....۵۶

فصل ششم : جمع بندی

۶ جمع بندی.....۵۹

منابع.....۶۴

فهرست اشکال:

شکل (۲-۱) دیاگرام پوربه پایداری آهن..... ۹
شکل (۲-۲) مخروط معکوس ترسیب..... ۱۱
شکل (۳-۱) نمای شماتیک مخزن چرخنده ۱۳
شکل (۳-۲) تصاویر SEM ۱۵
شکل (۳-۳) نمودار تغییرات بازیابی و عیار با تغییر pH.....۱۶
شکل (۳-۴) تصاویر SEM از مس رسوب کرده.....۱۷
شکل (۴-۱) سلول مورد استفاده برای انجام عملیات سمنتاسیون..... ۲۲
شکل (۴-۲) جزئیات و تصویر سلول مورد استفاده.....۲۲
شکل (۴-۳) نمای شماتیک راکتور.....۲۶
شکل (۴-۴) فلوشیت مدار سمنتاسیون..... ۲۷
شکل (۴-۵) سیستم سمنتاسیون پیوسته ساخته شده در مجتمع مس سرچشمه.....۲۷
شکل (۵-۱) تاثیر سطوح زمان.....۳۰
شکل (۵-۲) تاثیر سطوح همزنی بر بازیابی.....۳۱
شکل (۵-۳) ریزش مس از سطح ورقه.....۳۳
شکل (۵-۴) تاثیر غلظت اولیه بر ضریب جرمی.....۳۴
شکل (۵-۵) تاثیر زمان بر ضریب جرم.....۳۴
شکل (۵-۶) تاثیر همزنی بر ضریب جرم.....۳۵
شکل (۵-۷) شکل ذرات سمنته شده مس با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان.....۳۸
شکل (۵-۸) نمودار تاثیر همزنی در بازیابی مس توسط پودر آهن.....۳۸
شکل (۵-۹) شکل ذرات سمنته شده مس با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان.....۳۹
شکل (۵-۱۰) تاثیر همزنی بر اضافه مصرف آهن.....۴۱
شکل (۵-۱۱) تاثیر pH بر اضافه مصرف آهن.....۴۱
شکل (۵-۱۲) تاثیر pH بر روی بازیابی مس.....۴۲
شکل (۵-۱۳) تاثیر pH بر روی ضریب جرم.....۴۳

فهرست اشکال:

شکل (۵-۱۴)تاثیر غلظت اولیه مس بر اضافه مصرف آهن.....۴۳
شکل (۵-۱۵) تاثیر نوع محلول در بازیابی مس.....۴۶
شکل (۵-۱۶) تاثیر دما در بازیابی مس..... ۴۷
شکل (۵-۱۷) تاثیر دما و نوع محلول در بازیابی مس.....۴۷
شکل (۵-۱۸) سینتیک سمنتاسیون مس و احیای یون فریک.....۴۸
شکل (۵-۱۸) سینتیک سمنتاسیون مس و احیای یون فریک.....۴۹
شکل (۵-۲۰) نمودار تاثیر استفاده مکرر از ورقه های آهنی بر بازیابی مس.....۵۰
شکل (۵-۲۱) نمودار تاثیر استفاده مکرر از ورقه های آهنی بر ضریب انتقال جرم.....۵۱
شکل (۵-۲۲) نمودار پوربه مس، آرسنیک، آهن و گوگرد.....۵۲
شکل (۵-۲۳) تصاویر SEM.....۵۳
شکل (۵-۲۴) تصاویر SEM.....۵۴
شکل (۵-۲۵) تصاویر SEM.....۵۵
شکل (۵-۲۶) تصاویر SEM.....۵۶
شکل (۵-۲۷) تصاویر SEM.....۵۶
شکل (۵-۲۸) تغییرات ضریب جرمی در طی آزمایش با سیستم پیوسته.....۵۹
شکل (۵-۲۹) تغییرات غلظت مس و آهن در آزمایش با سیستم پیوسته.....۵۹
شکل (۵-۳۰) تغییرات بازیابی در سیستم پیوسته..... ۶۰

فهرست جداول:

جدول (۱-۱) پتانسیل الکتروشیمیایی برخی از عناصر.....۶

جدول (۴-۱) آنالیز شیمیایی PLS.....۲۰

جدول (۴-۲) سطوح و پارامترهای موثر در سمنتاسیون مس توسط ورقه های آهنی.....۲۱

جدول ۴-۳)سطوح آزمایش و پارامتر های موثر در سمنتاسیون با پودر آهن.....۲۱

جدول (۴-۴) پارامترها و سطوح موثر در آزمایش بر روی PLS.....۲۳

جدول (۴-۵) الگوی طراحی تمام فاکتوریلی.....۲۳

جدول (۴-۶) شرایط آزمایش تاثیر غلظت و دما بر ساختار مس سمنته شده.....۲۴

جدول (۴-۷) غلظت ترکیبات موجود در محلول حاصل از لیچینگ طرح غبار.....۲۵

جدول (۴-۸) شرایط آزمایش برای تولید پودر مس در بررسی مورفولوژی.....۲۶

جدول (۴-۹) شرایط انجام آزمایش پیوسته.....۲۸

جدول (۵-۱)آنالیز ANOVA برای بازیابی سمنتاسیون با ورقه آهن.....۲۹

جدول (۵-۲) نتایج آزمایش تمام فاکتوریلی.....۳۱

جدول (۵-۳) آنالیز ANOVA مربوط به ضریب جرم.....۳۲

جدول (۵-۴) آنالیز ANOVA نرم افزار Design expert برای سمنتاسیون با پودر آهن.....
۳۴

جدول (۵-۵) نتایج آزمایش تاگوچی L27 .....۳۶

جدول (۵-۶) آنالیز ANOVA نرم افزار Design expert برای سمنتاسیون با پودر آهن.....۳۹

جدول (۵-۷) نتایج بررسی تاثیر pH بر روی بازیابی و ضریب انتقال جرم.....۴۱

جدول (۵-۸) نتایج تحلیل ANOVA توسط نرم افزار Design Expert..... ۴۱

جدول (۵-۹) نتایج تحلیل ANOVA توسط نرم افزار Design Expert.....۴۴

جدول (۵-۱۰) نتایج طراحی آزمایش تمام فاکتوریلی در دو سطح.....۴۴

جدول (۵-۱۱) نتایج بررسی کیفیت سطح بر بازیابی و ضریب انتقال جرم.....۴۹

جدول (۵-۱۲) نتایج آزمایش XRF محصول سمنتاسیون غبار..... ۵۰

جدول (۵-۱۳) تاثیر ابعاد فلز واسطه بر میزان آهن در محصول نهایی.....۵۶

جدول (۵-۱۴) بازیابی مس و ضریب جرم برای دو شرایط آزمایش مختلف.....۵۶
جدول (۵-۱۵) نتایج بازیابی و ضریب جرمی در آزمایش سینتیکی پیوسته.....۵۷

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

امروزه ۲۵٪ از تولید جهانی مس به روش‌های هیدرومتالورژیکی می‌باشد [۱]، همین امر اهمیت تولید مس به این روش را آشکار می‌سازد. قدمت استخراج مس از محلول‌های لیچ شده از معادن مس به زمان امپراتوری روم باز می‌گردد [۲]. در حال حاضر روش‌های مختلفی برای استخراج مس از محلول‌های لیچینگ وجود دارد اما شاید بتوان گفت که اولین شیوه شناخته شده برای بازیابی مس از محلول روش سمنتاسیون مس توسط فلز آهن باشد. این روش تا سده‌ها به عنوان تنها روش صنعتی برای استحصال مس از محلول به کار می‌رفته است اما ظهور روش‌های دیگر در قرن بیستم استفاده از این روش را در استخراج مس از محلول‌های پر عیار مس تحت تاثیر قرار داد. استخراج توسط حلال آلی و سپس عملیات الکتروویننیگ[1] هم اکنون اصلی‌ترین روش بازیابی هیدرومتالورژیکی مس می‌باشد. اما سمنتاسیون همچنان به عنوان روشی کار آمد در مورد استخراج مس از محلول‌های کم عیار، غنی از آهن، تصفیه پساب‌ها و همچنین استخراج مس در طرح‌هایی با تناژ کم و متوسط مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مقدار زیاد محلول‌های رقیق حاوی مس (g/l ۳ تا ۰/۵) که به طور عمده از لیچینگ برجا، دامپ لیچینگ و محلول‌های کم عیار پساب‌های معدن و عملیات تصفیه الکترولیت حاصل می‌گردند، منبع بالقوه مس در بسیاری از نقاط دنیا هستند. چنین محلول‌هایی برای بازیابی با روش‌هایی مانند استخراج با کمک حلال آلی، الکتروویننیگ مستقیم، احیا توسط گاز هیدروژن و رسوب دادن شیمیایی بسیار رقیق هستند. سمنتاسیون قدیمی‌ترین و مؤثرترین روش برای بازیابی محلول‌های رقیق است از این روش می‌توان در بازیابی بسیاری از کاتیون‌های فلزی از محلول استفاده نمود [۳].

وجود معادن مس اکسیدی کوچک و پر عیار در استان کرمان، توسعه و گرایش صنایع معدنی به احداث هیپ و تولید مس به روش هیدرومتالورژیکی و از طرفی محدودیت‌های موجود در راه اندازی خطوط استخراج حلالی و الکتروویننیگ و اقتصادی نبودن این روش‌ها برای معادن کوچک و همچنین دشواری در انتقال محلول‌های حاصل از لیچینگ، راه اندازی خطوط سمنتاسیون را به عنوان یک روش مقرون به صرفه مد نظر قرار می‌دهد. از طرف دیگر فرایند سمنتاسیون مس توسط آهن علاوه بر بازیابی مس از محلول می‌تواند در حذف مس از پساب‌ها نیز به کار برده شود.

از گزینه های دیگر در تصفیه محلول‌های مس می‌توان به بالا بردن pH تا مقدار تقریبی هفت و منعقد کردن هیدروکسید مس و در مرحله بعد فیلتر کردن اشاره نمود. روش‌های دیگر بر پایه

[1] . electrowining

تبادل یونی با استفاده از رزین‌ها یا سیستم مایع / مایع با استخراج کننده های نوع اکسیم می‌باشد. استفاده از رزین موجب پسابی مملو از سولفات سدیم (که طی احیای رزین شکل می‌گیرد) می‌گردد در روش استخراج با حلال آلی میزان زیادی مواد آلی در محلول باقی می‌ماند. روش استخراج با حلال آلی به صورت معمول در مقیاس بزرگ به کار گرفته می‌شود، در صنایع معدنی و طرح‌های متالورژی، چندین مرحله استخراج و تکنولوژی پیچیده و دستگاه های خاص مورد نیاز است و هیچ گزینه اقتصادی برای استفاده از آن در مقیاس متوسط و کوچک وجود ندارد. به نظر می‌رسد که ساده‌ترین و قابل قبول‌ترین راه برای بازیابی مس روش سمنتاسیون با استفاده از آهن قراضه و تبدیل مس به صورت رسوب فلزی مناسب برای فرآیند های متالورژیکی باشد [۴] . پارامتر های چون زمان واکنش، تلاطم محلول، pH، دما و ناخالصی‌های موجود در محلول لیچ شده بازیابی و عیار مس تولید شده در این روش را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. از این رو تعیین شرایط بهینه عملیاتی در مقیاس آزمایشگاهی برای طراحی و راه اندازی خطوط سمنتاسیون امری ضروری است که از اهداف اصلی و در چارچوب برنامه این تحقیق می‌باشد.

فصل دوم

مبانی نظری

۲-۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی

مس فلزی را می توان توسط آهن از محلول رسوب داد، این فرآیند به عنوان سمنتاسیون[1] شناخته می‌شود که از واژه ای اسپانیایی گرفته شده است [۲]. این شیوه به خصوص در بازیابی مس از محلول‌های مس دار که از طریق لیچینگ درجا، حل کردن کپه ای، حل کردن حوضچه ای و غیره به دست آمده است به کار می‌رود. این روش هیدرومتالورژیکی در ظرفیت‌های کوچک کاربرد فراوان دارد. روش سمنتاسیون در مواردی که ظرفیت کم بوده و یا سنگ‌های معدنی فقیر و در نتیجه عیار مس محصول بسیار کم باشد و بالاخره در حالتی که محلول حاوی ناخالصی‌های مضر برای الکترولیز باشد به کار برده می‌شود[۱]. با وجود اینکه این فرایند قرن‌ها توسط کیمیاگران استفاده شده است، اما مکانیزم آن تا قرن اخیر ناشناخته مانده بود. واکنش سمنتاسیون در حقیقت یک واکنش الکتروشیمیایی به حساب می‌آید. واکنش‌هایی که در طی آن الکترون منتقل می‌گردد واکنش الکتروشیمیایی نامیده می‌شود که فلز در جریان حل شدن در معرض اکسایش و یا کاهش قرار می‌گیرد[۵].

سمنتاسیون مس توسط آهن مطابق با رابطه (۲-۱) است. اگر غلظت یون‌های مس را در حالت تعادل $۱۰^{-۳}$ مول در نظر بگیریم و با توجه به اینکه مس یک فاز مستقل را تشکیل می‌دهد می‌توانیم اکتیویته آن را برابر واحد فرض کرده و غلظت یون مس را نیز معادل اکتیویته آن در نظر بگیریم آن گاه ثابت تعادل واکنش برابر ۱۰۰۰ خواهد بود، برای آن که واکنش‌های آندی و کاتدی انجام گیرند اختلاف پتانسیل بایستی حداقل ۰/۲ ولت باشد[۱]. زیرا طبق رابط نرست[2](۲-۲) :

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu \qquad (۱-۲)$$

$$E = E_{\circ} + \frac{2.3RT}{ZF} \text{Log} \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Rex}}\right) \qquad (۲-۲)$$

به ازای رد و بدل شدن یک الکترون در واکنش (Z=۱) رابطه (۲-۳) حاصل می‌شود:

$$E = E_{\circ} + \frac{2.3RT}{ZF} Log\ (1000) = E_{\circ} + 0.177 \sim E_{\circ} + 0.2 \qquad (۳-۲)$$

لذا برای انجام واکنش حداقل باید اختلاف پتانسیل کاتد و آند ۰/۲ ولت باشد زیرا اولاً نسبت $\frac{a_{Ox}}{a_{Rex}}$ در جریان انجام واکنش ثابت نبوده و از طرف دیگر امکان اکسایش مجدد مواد احیا شده وجود دارد

[1] . cementation
[2] .Nernst

که باعث افت پتانسیل می‌گردد. جدول نرست (جدول ۲-۱) تمایل فلزات را به اکسایش و کاهش مشخص می‌نماید.

جدول (۲-۱) : پتانسیل الکتروشیمیایی برخی از عناصر[۲]

Element	Volt	Element	Volt
Li/Li^{+}	+۳/۰۴۵	In/In^{3+}	+۰/۳۳۵
Cs/Cs^{+}	+۲/۹۲۳	Ti/Ti^{+}	+۰/۳۳۵
Rb/Rb^{+}	+۲/۹۲۵	Co/Co^{2+}	+۰/۳
K/K^{+}	+۲/۹۲۵	Ni/Ni^{2+}	+۰/۲۵
Ra/Ra^{+}	+۲/۹۲	Mo/Mo^{3+}	+۰/۲
Ba/Ba^{+}	+۲/۹	In/In^{+}	+۰/۱۴
Sr/Sr^{+}	+۲/۸۹	Sn/Sn^{2+}	+۰/۱۴
Ca/Ca^{2+}	+۲/۸۷	Pb/Pb^{2+}	+۰/۱۲۶
Na/Na^{+}	+۲/۷۱۳	Fe/Fe^{3+}	+۰/۰۳۶
$La/La3^{+}$	+۲/۵۲	$H2/2H^{+}$	۰/۰۰۰
$Ce/Ce3^{+}$	+۲/۴۸	Sb/Sb^{3+}	-۰/۱
Mg/Mg^{2+}	+۲/۳۷	Bi/Bi^{3+}	-۰/۲
$Y/Y3^{+}$	+۲/۳۷	As/As^{3+}	-۰/۳
Sc/Sc^{3+}	+۲/۰۸	Cu/Cu^{2+}	-۰/۳۳۷
Th/Th^{4+}	+۱/۹	Co/Co^{3+}	-۰/۴
Be/Be^{2+}	+۱/۸۵	Ru/Ru^{2+}	-۰/۴۵
U/U^{3+}	+۱/۸	Cu/Cu^{+}	-۰/۵۲
Hf/Hf^{4+}	+۱/۷	Te/Te^{4+}	-۰/۵۶
Al/Al^{3+}	+۱/۶۶	$Ti/Ti3^{+}$	-۰/۷۱
Ti/Ti^{2+}	+۱/۶۳	$2Hg/Hg^{2+}$	-۰/۷۹۲
Zr/Zr^{4+}	+۱/۵۳	Ag/Ag^{+}	-۰/۸
U/U^{+}	+۱/۴	Rh/Rh^{3+}	-۰/۸
Mn/Mn^{2+}	+۱/۱۹	Pb/Pb^{4+}	-۰/۸
V/V^{2+}	+۱/۱۸	Os/Os^{2+}	-۰/۸۵
Nb/Nb^{3+}	+۱/۱	Hg/Hg^{2+}	-۰/۸۵۴
Cr/Cr^{2+}	+۰/۸۶	Pd/Pd^{2+}	-۰/۹۸۷
Zn/Zn^{2+}	+۰/۷۶۳	Ir/Ir^{3+}	-۱/۱۵
Cr/Cr^{3+}	+۰/۷۴	Pt/Pt^{2+}	-۱/۲
Ga/Ga^{3+}	+۰/۵۳	Ag/Ag^{2+}	-۱/۳۶۹
Ga/Ga^{2+}	+۰/۴۵	Au/Au^{3+}	-۱/۵
Fe/Fe^{2+}	+۰/۴۴	Ce/Ce^{4+}	-۱/۶۸
Cd/Cd^{2+}	+۰/۴۰۲	Au/Au^{+}	-۱/۶۸

در مورد واکنش اکسیداسیون احیا که با تشکیل یون هیدروژن همراه است، پتانسیل واکنش بستگی به pH دارد. به ازای یک واحد افزایشpH مقدار پتانسیل ۰/۰۵۹۱ واحد کاهش می‌یابد[۲]. در واکنش (۲-۴) برای آنکه مس به صورت محلول درآید، باید حداقل یک عامل اکسید کننده با حداقل پتانسیل احیایی معادل ۰/۵۴ ولت وجود داشته باشد (رابطه‌ی (۲-۵)).

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad E_{\circ} = ۰/۳۴ \text{ ولت} \qquad (۴-۲)$$

$$۰/۳۴v + ۰/۲v = ۰/۵۴v \qquad (۵-۲)$$

برای این منظور می‌توان از یون فریک و یا از اکسیژن استفاده کرد. بدین ترتیب واکنش‌های حل شدن مس به صورت رابطه (۲-۶) خواهد بود.

$$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \qquad (۶-۲)$$

پتانسیل این واکنش برابر ۰/۴۳ ولت است. مقدار پتانسیل واکنش نشان دهنده امکان پذیری واکنش می‌باشد و مقدار $\Delta G_{\circ}$ عبارت مطابق رابطه (۲-۷) محاسبه می‌شود[۲].

$$\Delta G_{\circ} = -ZFE_{\circ} = \text{-۸۳ } kJ/mol \qquad (۷-۲)$$

عمل رسوب دادن مس را می‌توان با تمامی فلزاتی که دارای پتانسیل الکتریکی کمتر از مس می‌باشند انجام داد. عملاً در صنعت از فلز آهن که ارزان‌ترین فلز است برای این منظور استفاده می‌شود. واکنش اصلی سمنتاسیون مطابق رابطه‌ی (۲-۸) است.

علاوه بر این واکنش، واکنش‌های جنبی دیگری نیز صورت می‌گیرد (۲-۹) تا (۲-۱۳).

$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu \qquad (۸-۲)$$

$$Fe + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeSO_4 + H_2O \qquad (۹-۲)$$

$$Cu + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O \qquad (۱۰-۲)$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad (۱۱-۲)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4 \quad (۱۲-۲)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + Cu \rightarrow 2FeSO_4 + CuSO_4 \quad (۱۳-۲)$$

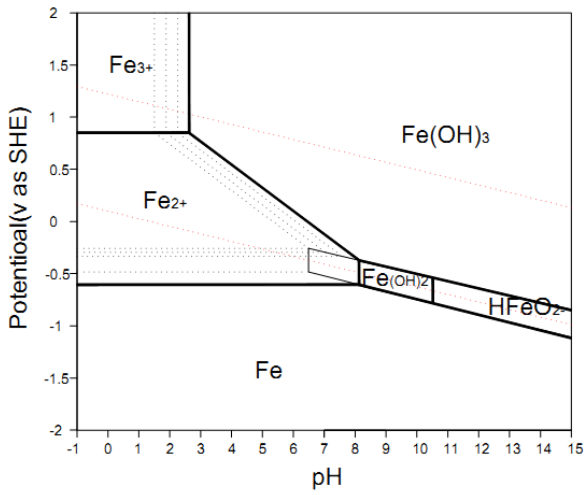
عملاً واکنش (۲- ۸) مهم‌ترین واکنش در جریان سمنتاسیون می‌باشد. سرعت این واکنش بستگی به غلظت یون مس در محلول دارد و با افزایش آن زیاد می‌شود. سرعت واکنش همچنین بستگی به سطح تماس و شدت هم زدن محلول دارد. به طور تئوری و با توجه به رابطه‌ی (۲-۸) به ازای انحلال ۵۵/۹ g آهن ۶۳/۴ g مس رسوب داده می‌شود که ضریب انتقال جرم (وزن آهن مصرف شده به مس رسوب داده شده) برابر ۰/۸۸ خواهد بود. اما به علت واکنش‌های جنبی دیگر (روابط ۲-۹ تا ۲-۱۳) و شرایط عملیاتی این ضریب از ۱ تا ۲/۵ متغیر است[۱].

۲-۲- تاثیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در عملیات سمنتاسیون

pH: در طول عملیات سمنتاسیون، محلول اسید سولفوریکی حاوی یون دو ظرفیتی مس در مجاورت آهن فلزی قرار می‌گیرد. با توجه با رابطه (۲-۹) و (۲-۱۳) با کاهش pH محیط، حل شدن آهن در محیط افزایش می‌یابد و همچنین مس احیا شده نیز در معرض انحلال مجدد قرار می‌گیرد. با افزایش میزان pH چنان که گفته شد پتانسیل سلول کاهش می‌یابد و امکان رخ دادن واکنش‌های جانبی کمتر می‌گردد. از طرفی افزایش pH تا ۳/۵ بنا بر دیاگرام پوربه آهن (شکل ۲-۱) موجب رسوب آهن به صورت هیدروکسید می‌گردد. با توجه به دیاگرام فوق افزایش pH باعث ایجاد رسوب می‌شود که این رسوب در زمان جداسازی مس از محلول مشکلاتی را ایجاد می‌نماید.

ناخالصی‌ها: ناخالصی‌های موجود در محلول‌های لیچینگ می‌توانند شامل دیگر کاتیون‌های فلزی و مواد آلی بوده و با اشغال نمودن سطح آهن سطح واکنش را کاهش دهند. حلال‌های آلی نیز می‌توانند با کاهش ثابت دی الکتریک محلول سرعت واکنش را کاهش دهند *[۷]*.

دما: دما سرعت واکنش سمنتاسیون را افزایش می‌دهد و در واقع موجب افزایش ثابت سرعت می‌شود. گرم کردن محلول مس دار تا $95^{\circ}C$ باعث افزایش عیار مس محصول می‌گردد[۱].



شکل) ۲-۱) : دیاگرام پوربه پایداری آهن[۶]

سرعت همزن: تجربه نشان می‌دهد که با افزایش سرعت همزنی سرعت واکنش افزایش می‌یابد و پس از حد معینی واکنش مستقل از همزنی خواهد شد. حد بهینه همزنی RPM ۳۰۰ بوده و مقادیر بزرگ‌تر تأثیری در شدت واکنش نخواهند داشت[۱].

اکسیژن: با توجه به رابطه (۲-۸) وجود اکسیژن موجب اکسایش آهن می‌گردد. از این رو حذف اکسیژن از محلول باعث کاهش مصرف آهن می‌گردد. در راستای این هدف سعی می‌گردد تماس محلول با هوا حداقل بوده و یا از گاز نیتروژن به عنوان اتمسفر عملیاتی استفاده شود[۱].

۲-۳- سینتیک سمنتاسیون

سرعت فرآیند سمنتاسیون را می‌توان توسط مکانیزم‌های فرآیند با کنترل شیمیایی و فرآیند با کنترل نفوذی[1] توضیح داد. ویژگی‌های فرآیند با کنترل شیمیایی مستقل بودن سرعت واکنش از همزنی و وابستگی شدید آن به دما می‌باشد، زیرا با افزایش دما سرعت به صورت نمایی افزایش می‌یابد. در مقابل فرآیندها با کنترل نفوذی وابستگی زیادی به سرعت همزنی دارند که علت آن کاهش ضخامت لایه مرزی است و در عوض تغییرات دما تأثیرات کمی در سرعت فرآیند دارند با تو جه به این مکانیزم کنترل می‌توان سینتیک واکنش سمنتاسیون را می‌توان به چند بخش تقسیم

[1] . Diffusion