

سینتیک سمانتاسیون مس از محلول سولفاتی به وسیله پودر آلومینیوم تحت شرایط گلوله زنی

محمد اسدرخت و علیرضا ذاکری*

آزمایشگاه تحقیقاتی فرآیندهای نوین استخراج فلزات، دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۲/۰۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۳/۳۰)

چکیده - سمانتاسیون مس از محلول سولفاتی به وسیله پودر آلومینیوم با وجود تمایل ترمودینامیکی بالا، به علت وجود لایه غیرفعال اکسیدی در سطح آلومینیوم از سرعت نسبتاً کندی برخوردار است. مطالعات پیشین بر تأثیر مثبت حضور مقادیر اندک یون کلرید در کاهش این مشکل تأکید داشته است. در این مقاله تأثیر شرایط گلوله زنی همزمان بر سینتیک این فرآیند مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌های سمانتاسیون با به کارگیری آسیای سیاره‌ای در یک جام پلی‌آمید حاوی گلوله‌های آلومینایی به انجام رسید. متغیرهای آزمایش عبارت بودند از تعداد گلوله (۰ و ۴)، دما (۲۵-۵۵ درجه سانتی‌گراد) و زمان (۲۴۰-۰ ثانیه). تمام آزمایش‌ها در شرایط ثابت غلظت یون مس ۶ گرم بر لیتر، غلظت یون کلرید ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت گردش آسیا ۱۶۰ دور در دقیقه، میانگین اندازه ذرات آلومینیوم ۲۷۹ میکرومتر و غلظت یون هیدروژن برابر $10^{-2} \times 1/94$ مول بر لیتر انجام شدند. نتایج نشان داد با انجام گلوله زنی، مرحله انگیزش فرآیند سمانتاسیون به کمتر از ۱۲۰ ثانیه کاهش می‌یابد. محاسبه ثابت سرعت ظاهری سمانتاسیون در شرایط گلوله زنی نشان از تأثیر مثبت گلوله زنی همزمان روی سینتیک فرآیند مورد بررسی دارد. همچنین انرژی فعال‌سازی برای دوره انگیزش و دوره اصلی واکنش، به ترتیب ۸۶ و ۲۶ کیلوژول بر مول به دست آمد و این کاهش چشم‌گیر انرژی فعال‌سازی، به تغییر مکانیسم فرآیند از کنترل شیمیایی به انتقال جرم نسبت داده شد.

واژگان کلیدی: سمانتاسیون مس، پودر آلومینیوم، آسیای گلوله‌ای، انرژی فعال‌سازی

Kinetics of Copper Cementation by Aluminum Powder from Sulfate Solution under Ball Milling Conditions

M. Asadrokt and A. R. Zakeri*

Metal Extraction Research Laboratory, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract: *Despite a great thermodynamic driving force, copper cementation by aluminum from sulfate solutions involves a relatively slow kinetics due to the presence of the passive oxide film on the surface of aluminum. The previous studies have confirmed the positive effect of the presence of small amounts of chloride ion on reducing the scale of this problem. In this paper,*

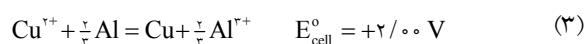
* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی zakeria@iust.ac.ir

the effect of concurrent ball milling on the kinetics of this process has been investigated. The cementation experiments were carried out in a polyamide jar with alumina balls inside by planetary ball milling. The studied parameters were ball number (0, 4), temperature (25-55 °C) and time (0-240 s). All experiments were conducted at constant condition of $[Cu^{2+}] = 6 \text{ g/L}$, $[Cl^-] = 75 \text{ mg/L}$, rotation speed of 160 rpm, average aluminum particle size of 279 μm and $[H^+] = 1.94 \times 10^{-3}$. The results showed that concurrent ball milling reduces the induction period of the cementation process to less than 120 s. The apparent rate constant of cementation showed the positive influence of simultaneous milling on the kinetics of the studied cementation process. Moreover, activation energies of the induction and main periods were calculated to be respectively 86 and 26 kJ.mol^{-1} , indicating the shift of the reaction mechanism from chemical control to mass transfer control.

Keywords: Copper cementation, Aluminum powder, Ball milling, Activation energy

فهرست علائم

R	ثابت جهانی گازها ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	A	ضریب پیش نمایی
%R	درصد بازیابی	BALL	تعداد گلوله
S	سطح (m^2)	D	ضریب نفوذ (m.s^{-1})
T	دما (K)	E°	پتانسیل استاندارد (V)
t	زمان (s)	E_a	انرژی فعال سازی (kJ.mol^{-1})
V	حجم محلول (m^3)	k_{app}	ثابت سرعت ظاهری سماتاسیون (s^{-1})
δ	ضخامت لایه مرزی (m)	k_c	ثابت سرعت واکنش شیمیایی (m.s^{-1})
		k_m	ضریب انتقال جرم (m.s^{-1})



رابطه سرعت واکنش سماتاسیون نسبت به غلظت یون احیاء شونده معمولاً از درجه اول است و مطابق رابطه ۴ تعریف می شود [۱]:

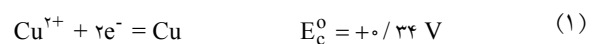
$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = -\frac{S}{V} \frac{k_c k_m}{k_c + k_m} [\text{Cu}^{2+}] = -k_{app} [\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

اگر نفوذ یون‌های مس از لایه مرزی گام کنترل‌کننده باشد مانند بیشتر سیستم‌های سماتاسیون- k_{app} به صورت رابطه ۵ و اگر واکنش شیمیایی در سطح فلز آند فرآیند را کنترل کند، k_{app} به صورت رابطه ۶ ساده می‌شود:

$$k_{app} = \frac{S}{V} k_m = \frac{S D}{V \delta} \quad (5)$$

۱- مقدمه

سماتاسیون یک واکنش ناهمگن الکتروشیمیایی است و از طریق مفهوم پتانسیل الکترودی قابل پیش‌بینی می‌باشد. در سیستم سماتاسیون مس-آلومینیوم یون‌های Cu^{2+} با حرکت به سمت سطح آلومینیوم فلزی از یک لایه مرزی غلظتی عبور کرده و در سطح آلومینیوم با دریافت الکترون احیاء و در مقابل آلومینیوم فلزی با از دست دادن الکترون اکسید شده و به صورت یون‌های Al^{3+} وارد محلول می‌شوند. در واقع سیستم سماتاسیون یک پیل گالوانی است که در آن، کاتد فلز احیاء شونده و آند فلز حل شونده می‌باشد و نیروی محرکه استاندارد پیل از تفاضل پتانسیل‌های استاندارد کاتد و آند به دست می‌آید:



$$k_{app} = \frac{S}{V} k_c \quad (6)$$

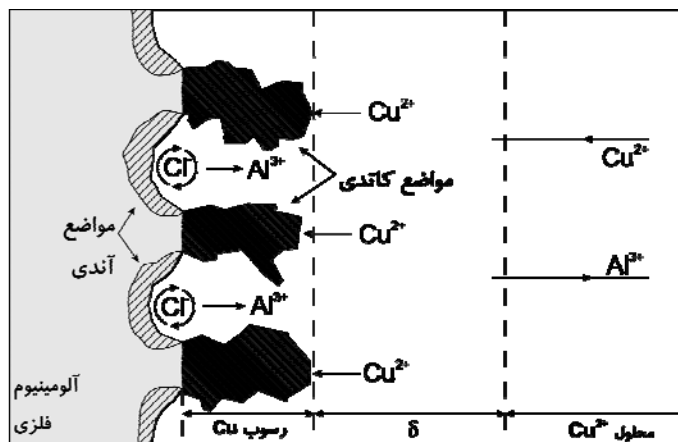
با وجود تمایل ترمودینامیکی بالا برای انجام سماتاسیون مس توسط آلومینیوم، واکنش به‌خاطر وجود فیلم اکسیدی در سطح آلومینیوم با سرعت پایینی پیش می‌رود. کاراوستوا [۲] در پژوهشی سماتاسیون مس را از محلول سولفاتی در شرایط کاملاً یکسان با استفاده از پودر ریزدانه روی، آهن و آلومینیوم انجام داد. او نشان داد که با وجود این که آلومینیوم از پتانسیل منفی‌تری نسبت به آهن و روی برخوردار است، به‌علت وجود لایه اکسید غیرفعال سطحی، از سرعت واکنش بسیار پایین‌تری برخوردار است؛ به‌طوری که در عرض هشت دقیقه، روی ۹۹٪، آهن ۹۸٪ و آلومینیوم تنها چیزی در حدود ۲۵٪ مس موجود در محلول را توانست در شرایط یکسان رسوب دهد. مک‌کینن و اینگرام [۳ و ۴] نیز سینتیک سماتاسیون مس توسط فلز آلومینیوم را مورد بررسی قرار داده و از یون کلرید برای از بین بردن فیلم اکسیدی و سرعت بخشیدن به واکنش استفاده کردند. آنها نشان دادند که تنها با افزودن ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نمک کلریدی، ثابت سرعت واکنش تا پنج برابر افزایش و گام کنترل‌کننده از واکنش شیمیایی به نفوذ از لایه مرزی تغییر می‌یابد. یون کلرید به‌علت کوچکی، تحرک‌پذیری و فعالیت بالا، با نفوذ به درون لایه اکسید سطحی آلومینیوم، به‌راحتی با اکسیژن جایگزین شده و باعث انحلال آن به‌صورت ترکیبات کمپلکس کلریدی می‌شود. این فرآیند که شبیه خوردگی حفره‌ای است، به‌صورت نمادین در شکل ۱ به نمایش درآمده است. در این فرآیند، یون کلرید به‌طور مداوم فیلم اکسیدی سطح آلومینیوم را حل می‌کند و مانع از غیرفعال شدن مجدد آن می‌شود [۵].

آناملای و همکاران [۶-۱۰] در پژوهش‌های متعددی سیستم سماتاسیون مس-آلومینیوم را در هندسه صفحه چرخان بررسی کردند. آنها نیز از یون کلرید به‌منظور انحلال فیلم اکسیدی سطح آلومینیوم استفاده کردند و تأثیر مقدار و منبع یون کلرید را در کنار عوامل دیگر نظیر غلظت مس در محلول، اسیدیته، دما، سرعت چرخش و امواج فراصوت

برروی سرعت و گام کنترل‌کننده واکنش و مورفولوژی مس رسوب کرده آزمودند. مقدار پیشنهادی آنها برای یون کلرید در محلول سولفات مس ۷۵ ppm بوده است.

کنانگو و همکاران [۱۱] در آبکاری غیرالکتریکی مس روی زیرلایه آلومینیومی که مبنای آن سماتاسیون است، از یون پرکلرات (ClO_4^-) به صورت اسید پرکلریک به منظور تجزیه اکسید سطحی آلومینیوم استفاده کردند. این روش به عنوان جایگزینی برای زینکاته کردن آلومینیوم پیش از آبکاری بررسی شد. همچنین چن و لی [۱۲] در مورد تأثیر عوامل کلیدی لیت‌کننده بر انحلال فیلم اکسیدی آلومینیوم در حضور یون کلرید تحقیق کردند. علاوه بر این دونمز و همکاران [۱۳] و نیز اکمکیپار و همکاران [۱۴] مطالعاتی بر روی سینتیک سماتاسیون مس به‌وسیله آلومینیوم به جهت تعیین انرژی فعال‌سازی و تعیین ضریب نفوذ به‌وسیله معادله لویچ انجام دادند. تمام پژوهش‌ها در رابطه با سماتاسیون مس توسط آلومینیوم در محیط اسیدی انجام شده‌اند و تنها جوکیچ [۱۵] به بررسی این سیستم در محیط قلیایی پرداخته است. با وجود انحلال فیلم اکسیدی سطح آلومینیوم در این محیط، به‌دلیل پایداری کمپلکس‌های مس در محیط قلیایی و شدت احیای هیدروژن، سرعت واکنش سماتاسیون نسبتاً کم است.

علی‌رغم تلاش‌هایی که برای رفع موانع سینتیکی فرآیند سماتاسیون سیستم مس-آلومینیوم به‌عمل آمده است، به‌نظر می‌رسد که هنوز مسیر برای پیشرفت بیشتر باز است. مقاله حاضر در برگیرنده بخشی از پژوهش انجام شده در دانشگاه علم و صنعت ایران توسط اسدراخت [۱۶] است که در آن آسیاکاری (گلوله‌زنی) هم‌زمان روی سماتاسیون مس توسط پودر آلومینیوم با این هدف به انجام رسیده بود که معلوم شود آیا می‌توان به‌وسیله گلوله‌زنی هم‌زمان، سطح آلومینیوم را برای واکنش احیای مس فعال کرد یا خیر. این مقاله به بررسی اثر گلوله‌زنی هم‌زمان بر سرعت و مکانیسم فرآیند سماتاسیون اختصاص دارد.



شکل ۱- مراحل واکنش سمانتاسیون مس توسط آلومینیوم در حضور یون کلرید

جدول ۱- ترکیب پودر آلومینیوم مورد استفاده

عناصر	Al	Si	Cu	Zn	باقی
درصد وزنی	۹۹/۴۸	۰/۲۰	۰/۱۴	۰/۱۰	۰/۰۸

جدول ۲- متغیرهای مورد بررسی آزمایش

متغیرها	نماد	مقادیر انتخاب شده
تعداد گلوله (#)	BALL	۴ و ۰
دما (درجه سانتی‌گراد)	T	۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵
زمان (ثانیه)	t	۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰

محلول و زمان واکنش مطابق جدول ۲ اختیار شد. این کار مستلزم انجام آزمایش‌های جداگانه برای همه ترکیب‌های دما و زمان بود، زیرا واکنش در جام در بسته درون آسیای سیاره‌ای انجام می‌شد و باز و بسته کردن ظرف جهت نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف، علاوه بر زمان بردن باعث افت دمای داخل آن می‌شد. بنابراین ۳۲ آزمایش مجزا از ترکیب مقادیر متغیرها انجام شد. از آنجا که ثابت نگاه داشتن دمای محلول درون آسیا امکان‌پذیر نبود، زمان‌های مورد بررسی کوتاه انتخاب شدند و محلول پس از گرم شدن روی هیتر و رسیدن به دمای مورد نظر، سریعاً داخل جام پیش‌گرم

۲- روش تحقیق

تمامی آزمایش‌ها درون یک جام استوانه‌ای پلی‌آمیدی با حجم تقریبی ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام شد. این جام به همراه یک جام مشابه و هم وزن به منظور برقراری تعادل در یک آسیای گلوله‌ای از نوع سیاره‌ای (مدل PM2 ساخت کارگاه فنی ورژ و پسران) مجهز به کنترل‌گر دیجیتالی قابل برنامه‌ریزی قرار گرفت. برای گلوله‌زنی، از گلوله‌های آلومینایی با خلوص ۹۰٪ و به قطر ۱۵ میلی‌متر استفاده شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول مس سولفات محتوی ۶ گرم بر لیتر مس و ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر یون کلرید به صورت NaCl به منظور انحلال فیلم اکسید سطحی آلومینیوم مورد استفاده قرار گرفت. مقدار پودر آلومینیوم مورد استفاده در هر آزمایش ۱/۵ برابر استوکیومتری واکنش ۳ و ترکیب شیمیایی آن براساس آنالیز کوانتومتری مطابق جدول ۱ بود. سایر شرایط مطابق با شرایط بهینه گزارش شده توسط اسدرخت [۱۶] به این ترتیب تنظیم گردید: سرعت آسیا برابر ۱۶۰ دور بر دقیقه اندازه ذرات میانگین آلومینیوم ۲۷۹ میکرومتر و غلظت یون هیدروژن برابر $10^{-3} \times 1/94$ مول بر لیتر (تنظیم غلظت یون هیدروژن توسط سولفوریک اسید انجام شد).

برای مطالعه اثر گلوله‌زنی هم‌زمان بر سینتیک (سرعت و مکانیسم) فرآیند سمانتاسیون، سه متغیر تعداد گلوله، دمای

شده (همدما با محلول) ریخته شد و پس از اضافه کردن پودر آلومینیوم و بستن درب، داخل آسیای سیاره‌ای جاسازی شد (گلوله‌ها نیز در صورت استفاده پیش گرم شدند). همچنین برای به حداقل رساندن خطای ناشی از افت دمای محلول، در محاسبات میانگین دمای آغازین و پایانی منظور شد.

پس از انجام هر آزمون، محلول باقی‌مانده صاف و رقیق‌سازی شد و توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی GBC-Avanta Σ برای بررسی مقدار مس باقی‌مانده مورد آنالیز قرار گرفت و درصد بازیابی مس طبق رابطه ۷ محاسبه گردید:

$$\%R = \frac{[Cu^{2+}]_0 - [Cu^{2+}]_t}{[Cu^{2+}]_0} \times 100 \quad (7)$$

۳- نتایج و بحث

بررسی روند کلی

نتایج اولیه به دست آمده از آزمایشات جداگانه به صورت نمودار درصد بازیابی مس در شکل ۲- الف و ۲- ب به ترتیب در دو حالت بدون گلوله و ۴ گلوله رسم شده است. در نگاه اول به هر دو شکل، حساسیت زیاد فرآیند به دما استنباط می‌شود. مهمترین دلیل افزایش بازیابی مس با افزایش دما انحلال بهتر فیلم اکسیدی سطح آلومینیوم است. همچنین از مقایسه دو شکل به نظر می‌رسد که در زمان‌ها و دماهای یکسان، حضور گلوله (گلوله‌زنی) افزایش قابل توجهی در بازیابی مس ایجاد می‌کند.

موضوع دیگری که در شکل ۲- الف و ۲- ب مشهود است، سرعت کم واکنش در ابتدا و سپس شتاب گرفتن ناگهانی واکنش است. در پژوهش‌های قبلی به زمان متناظر با مرحله آغازین زمان انگیزش اطلاق شده است [۱۲ و ۶ و ۴]. زمان انگیزش در واقع زمان مورد نیاز برای واکنش یون کلرید با فیلم اکسیدی در سطح آلومینیوم و ایجاد نقاط فعال کافی برای احیاء مس است. در این بازه زمانی واکنش

سمانتاسیون از میان لایه عایق اکسیدی انجام می‌شود. در عوض با پایان یافتن این دوره، سمانتاسیون با نرخ بالاتری مستقیماً روی سطح فعال شده آلومینیوم انجام خواهد شد. این مطلب به‌خصوص در حضور ۴ گلوله بسیار محسوس است. از مقایسه این دو شکل می‌توان استنباط کرد که در غیاب گلوله و دمای اتاق، مرحله انگیزش بیش از ۲۴۰ ثانیه طول می‌کشد ولی با افزودن گلوله‌ها مرحله انگیزش در همین دما به زیر ۱۲۰ ثانیه کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند دلیلی بر تأثیر مثبت گلوله‌زنی بر سرعت سمانتاسیون تلقی گردد.

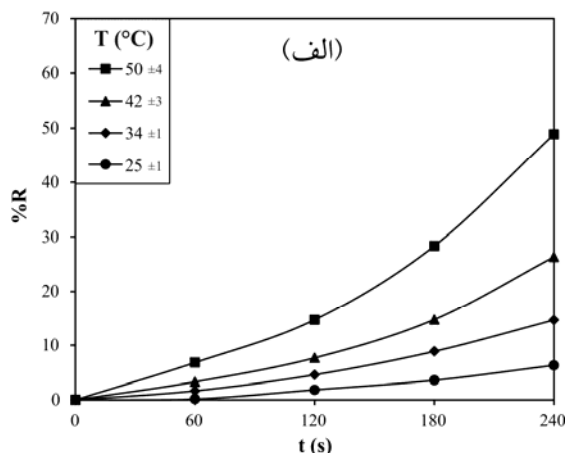
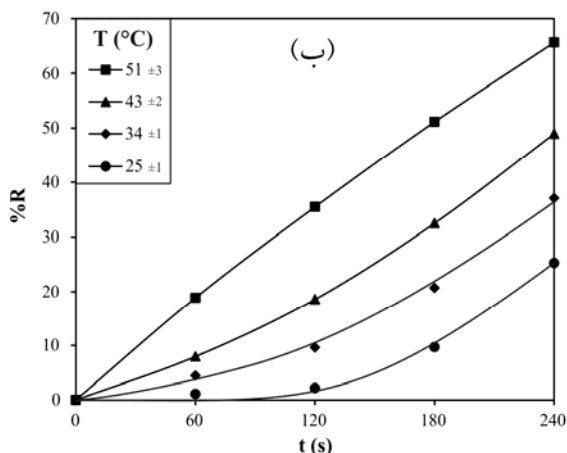
۳-۱- محاسبه ثابت سرعت ظاهری

برای تجزیه و تحلیل سینتیکی فرآیند سمانتاسیون به صورت کمی، از مقادیر ثابت سرعت ظاهری کمک گرفته شد. برای محاسبه ثابت سرعت ظاهری واکنش می‌توان از رابطه ۴ انتگرال گرفت تا رابطه ۸ به دست آید:

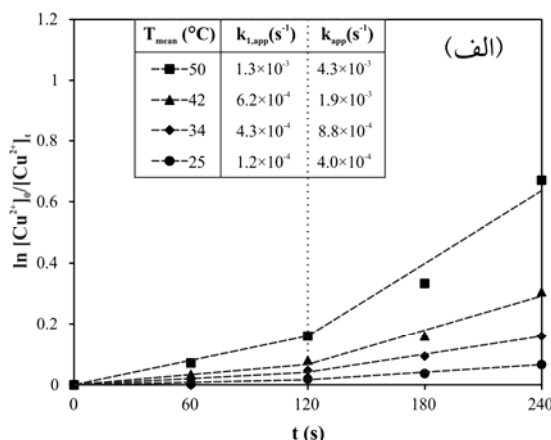
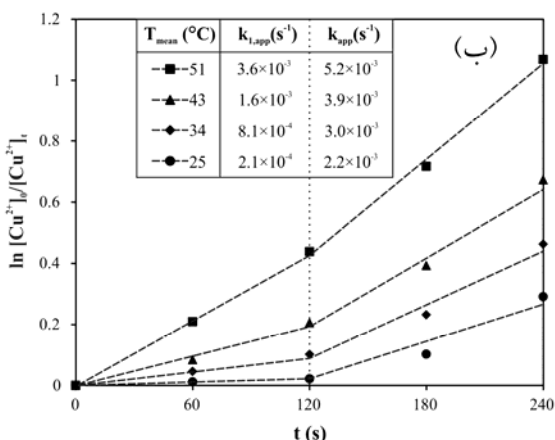
$$\ln \frac{[Cu^{2+}]_0}{[Cu^{2+}]_t} = k_{app} t \quad (8)$$

این رابطه زمانی صادق است که بستگی عبارت لگاریتم غلظت خطی باشد، حال آنکه شرایط مورد بررسی با یک دوره گذرا روبرو است و نمی‌توان رابطه ۸ را به تمام زمان‌های آزمایش نسبت داد. بنابراین بازه زمانی مورد آزمایش را به دو بخش ۰ تا ۱۲۰ ثانیه و ۱۲۰ تا ۲۴۰ ثانیه تقسیم شد تا مطابق شکل ۳، بتوان تغییرات لگاریتم غلظت با زمان را براساس رابطه ۸ با دو رابطه خطی مستقل و ثابت نشان داده و سرعت ظاهری را به صورت $k_{1,app}$ برای بازه زمانی اول و k_{app} برای بازه زمانی دوم محاسبه کرد. در حقیقت این تلاشی است برای نزدیک شدن به ثابت سرعت ظاهری واقعی، زیرا در حالت کلی زمان مورد بررسی باید آنقدر بزرگ باشد که از خطی شدن نمودار لگاریتم غلظت با زمان مطمئن شد.

شکل ۳- الف و ۳- ب نشان می‌دهد که بین دو بازه



شکل ۲- نمودار درصد بازیابی مس: (الف) در حالت بدون گلوله و (ب) در حالت ۴ گلوله



شکل ۳- نمودار لگاریتم غلظت در برابر زمان: (الف) در حالت بدون گلوله و (ب) در حالت ۴ گلوله

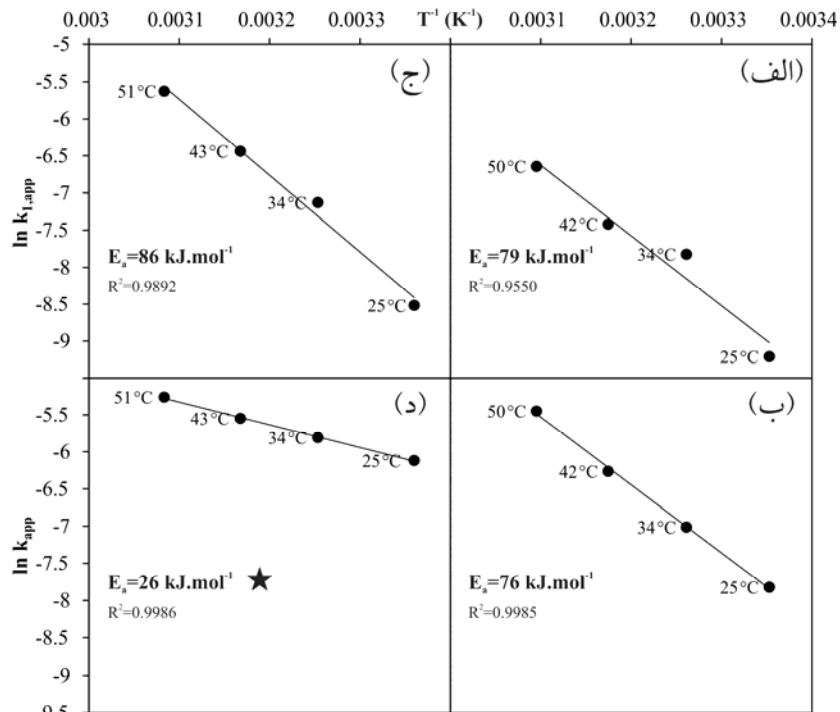
هم زمان با مس روی آلومینیوم احیاء می‌شوند و از سرعت سماتاسیون می‌کاهند، از روی سطح آلومینیوم پراکنده کنند. سرانجام ساده‌ترین اثری که می‌توان برای حضور گلوله‌ها در نظر گرفت، افزایش تلاطم محیط و کاهش ضخامت لایه مرزی به واسطه تغییر الگوی به هم خوردن محلول است [۱۶].

۳-۲- محاسبه انرژی فعال‌سازی

مطابق شکل ۴ برای بررسی گام کنترل‌کننده سرعت واکنش، نمودار آرنیوس براساس رابطه ۹ رسم شد و انرژی فعال‌سازی (E_a) برای هر چهار حالت محاسبه گردید:

$$\ln k_{\text{app}} = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (9)$$

زمانی اختلاف سرعت بزرگی وجود دارد. همچنین از مقایسه دو شکل به نظر می‌رسد که حضور گلوله‌ها تا حد زیادی سرعت مرحله آغازین واکنش را افزایش داده است. افزایش سرعت واکنش با حضور گلوله‌ها را می‌توان به چند عامل نسبت داد. اولین عاملی که شاید به ذهن برسد ریزتر شدن ذرات آلومینیوم است، ولی آلومینیوم خالص چقرمه‌تر از آن است که در زمانی چنین کوتاه با برخورد گلوله‌ها خرد شود. گلوله‌ها می‌توانند با ذرات آلومینیوم برخورد کرده و روی فیلم اکسیدی نقاط پراثری و یا حتی ترک ایجاد کنند تا سطح فعال آلومینیوم در معرض واکنش قرار بگیرد. برخورد گلوله‌ها همچنین می‌توانند حباب‌های گاز هیدروژن را که

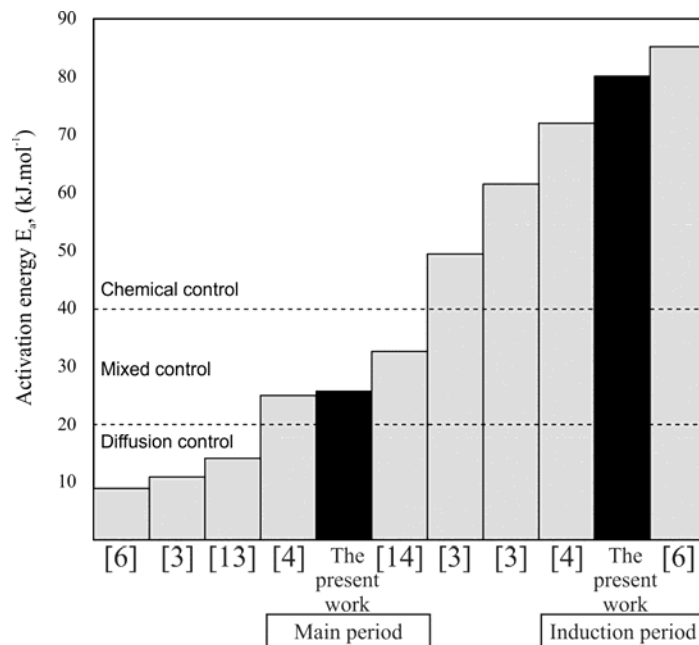


شکل ۴- نمودار آرنیوس برای شرایط: الف) بدون گلوله و ۱۲۰-۰ ثانیه، ب) بدون گلوله و ۲۴۰-۱۲۰ ثانیه، ج) ۴ گلوله و ۱۲۰-۰ ثانیه و د) ۴ گلوله و ۲۴۰-۱۲۰ ثانیه

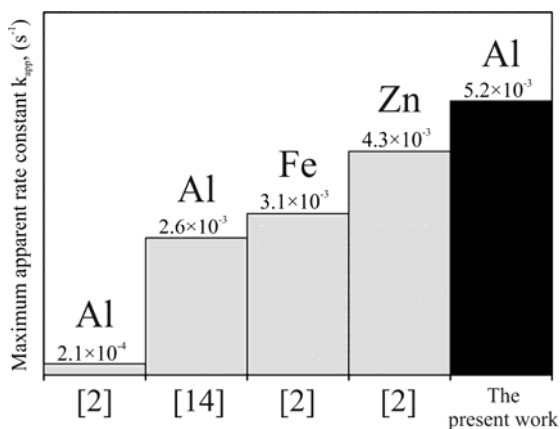
نه تنها دوره انگیزش را کوتاه می‌کند، بلکه بعد از سپری شدن دوره انگیزش سد انرژی واکنش را نیز با تغییر مکانیسم کنترل کننده کاهش می‌دهد. به عبارت دیگر، گلوله‌زنی سرعت ورود به واکنش اصلی را که بیشتر تحت کنترل نفوذ است افزایش می‌دهد. به کمک این شواهد می‌توان واکنش سمانتاسیون مس با پودر آلومینیوم در حضور یون کلرید را تحت شرایط گلوله‌زنی به دو مرحله، یعنی دوره انگیزش با میانگین انرژی فعال‌سازی ۸۰ کیلوژول بر مول و دوره اصلی با انرژی فعال‌سازی ۲۶ کیلوژول بر مول تقسیم کرد.

انرژی‌های فعال‌سازی گزارش شده توسط پژوهشگران قبلی [۱۴، ۱۳، ۶، ۴، ۳]، بسته به شرایط کاری متفاوت بوده و حتی در یک کار با تغییر شرایط مقادیر مختلفی برای انرژی فعال‌سازی گزارش شده است. برای درک علت این اختلاف‌ها، مقایسه‌ای بین مقادیر انرژی فعال‌سازی گزارش شده توسط سایر پژوهشگران با مقادیر محاسبه شده در تحقیق حاضر انجام شد. مطابق آنچه

انرژی‌های فعال‌سازی بزرگ به دست آمده در شکل ۴- الف و ج بر این دلالت دارند که گام کنترل کننده سرعت در مرحله آغازین (ثانیه ۱۲۰-۰) واکنش شیمیایی در سطح آلومینیوم است و گلوله‌زنی تغییر چندانی در این امر به وجود نمی‌آورد (مقایسه انرژی‌های فعال‌سازی ۷۹ و ۸۶ کیلوژول بر مول). با ورود به مرحله دوم (ثانیه ۲۴۰-۱۲۰) در شرایط بدون گلوله، با وجود افزایش سرعت هنوز هم واکنش شیمیایی با انرژی فعال‌سازی ۷۶ کیلوژول بر مول کنترل کننده فرآیند است (شکل ۴- ب)، اما در شرایط گلوله‌زنی، انرژی فعال‌سازی به طور چشم‌گیری به مقدار ۲۶ کیلوژول بر مول کاهش می‌یابد (شکل ۴- د). هرچند که این مقدار هنوز اندکی بزرگتر از حد ۲۰ کیلوژول بر مول برای کنترل نفوذی است، ولی نشان می‌دهد که واکنش شیمیایی به اندازه قبل در کنترل سرعت واکنش مؤثر نیست و حالا این نفوذ است که سرعت کلی واکنش را کنترل می‌کند. این بدان معنی است که گلوله‌زنی



شکل ۵- مقایسه بین مقادیر انرژی فعال سازی گزارش شده توسط سایر پژوهشگران و کار حاضر برای سمانتاسیون مس توسط آلومینیوم



شکل ۶- مقایسه بین بیشترین ثابت سرعت ظاهری سمانتاسیون مس به وسیله فلزات مختلف در گزارش های پیشین و کار حاضر

آمده به کار حاضر مربوط می باشد. این موضوع در کنار نقش مثبت یون کلرید، موفقیت آمیز بودن تأثیر گلوله زنی در رفع موانع سینتیکی فرآیند سمانتاسیون مس توسط آلومینیوم را به اثبات می رساند، تا حدی که سرعت واکنش سمانتاسیون مس توسط آلومینیوم توانسته از سرعت سمانتاسیون مس به وسیله آهن و روی هم فزونی بگیرد.

در شکل ۵ ملاحظه می شود، مقادیر گزارش شده هر سه مکانیسم کنترل شیمیایی، نفوذ و مختلط را در برمی گیرد. اما بررسی بیشتر نشان می دهد که انرژی های فعال سازی بالا مربوط به آزمایش های بدون استفاده از یون کلرید بوده است. در واقع، واکنش در چنین شرایطی در دوره انگیزش باقی می ماند و مکانیسم آن کنترل شیمیایی است. در مقابل، در آزمایش هایی که از یون کلرید برای انحلال فیلم اکسیدی سطح آلومینیوم بهره برداری شده است، انرژی های فعال سازی کوچکتری گزارش شده که نشانه کنترل انتقال جرم در دوره اصلی واکنش است.

مقایسه ای هم بین بزرگترین مقادیر ثابت سرعت ظاهری گزارش شده محققان قبلی [۲ و ۱۴] برای سمانتاسیون مس توسط فلزات مختلف با مقدار به دست آمده در پژوهش حاضر به هدف مشخص شدن تأثیر گلوله زنی بر نرخ سمانتاسیون به صورت کمی صورت گرفت (شکل ۶). با اینکه این مقایسه، مقایسه کاملاً جامعی نیست، ولی شرایط دمایی و اندازه ذرات فلز احیاء کننده در این کارها به هم نزدیک است. همان طور که در شکل دیده می شود، بیشترین ثابت سرعت ظاهری به دست

۴- نتیجه گیری

بررسی سینتیکی حاضر مؤید این مطلب است که سماتاسیون مس روی سطح آلومینیوم در حضور یون کلرید از دو مرحله تشکیل می شود. مرحله آغازین یا انگیزش به مدت زمانی مربوط می شود که یون کلرید با لایه غیرفعال روی سطح آلومینیوم واکنش می دهد تا نقاط فعال کافی به وجود آورد. در این مرحله واکنش سماتاسیون به کندی انجام می شود و انرژی فعال سازی به طور میانگین ۸۶ کیلوژول بر مول به دست آمد که مؤید کنترل شیمیایی است. در مرحله بعد یا مرحله اصلی، واکنش سماتاسیون روی سطح فعال آلومینیوم با سرعت پیش می رود. انرژی فعال سازی برای این مرحله، در شرایط گلوله زنی به ۲۶ کیلوژول بر مول کاهش پیدا کرد که نشان می دهد در مرحله اصلی واکنش، نفوذ یون ها از میان لایه مرزی کنترل کننده سرعت است.

برجسته ترین تأثیر آسیاکاری در سینتیک فرآیند مورد بررسی را می توان کوتاه کردن مرحله انگیزش دانست. نتایج نشان داد که دوره انگیزش در شرایط بدون گلوله و دمای اتاق طولانی تر از زمان آزمایش (۲۴۰ ثانیه) بوده، حال آنکه در شرایط

گلوله زنی در همین دما به کمتر از ۱۲۰ ثانیه محدود شده است. حضور گلوله ها همچنین نقشی تعیین کننده در افزایش سرعت مرحله انگیزش داشته است. ساده ترین عملکرد گلوله ها را می توان افزایش تلاطم در نتیجه تغییر الگوی به هم خوردن محلول در نظر گرفت. گلوله ها همچنین در برخورد با سطح ذرات آلومینیوم، می توانند روی فیلم اکسیدی نقاط پراثرژی و یا حتی ترک ایجاد کنند تا آلومینیوم فعال بیشتری در دسترس باشد. همچنین حباب های گاز هیدروژن که هم زمان با مس روی آلومینیوم احیاء و موجب کاهش سرعت سماتاسیون می شوند، از طریق برخورد گلوله ها پراکنده شده و به این ترتیب، سطح آلومینیوم باز هم آزاد می شود. در این تحقیق، ثابت سرعت ظاهری سماتاسیون در شرایط گلوله زنی و دمای متوسط ۵۱ درجه سانتی گراد برابر $5/2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ به دست آمد که در مقایسه با ثوابت سرعت ظاهری گزارش شده توسط محققان قبلی بیشترین بوده است. به این ترتیب، نتایج تحقیق حاضر اثربخشی گلوله زنی در کاهش موانع سینتیکی سماتاسیون مس توسط آلومینیوم را به اثبات رسانده است.

مراجع

1. Habashi, F., *A Textbook of Hydrometallurgy*, 2nd ed. Quebec, Canada: Métallurgie Extractive Québec, 1999.
2. Karavasteva, M., "Kinetics and Deposit Morphology of Copper Cementation onto Zinc, Iron and Aluminium", *Hydrometallurgy*, Vol. 76, pp. 149-152, 2005.
3. Mackinnon, D. J., and Ingraham, T. R., "Kinetics of Cu(II) Cementation on Pure Aluminum Disc in Acidic Sulphate Solutions", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 9, pp. 443-448, 1970.
4. Mackinnon, D. J., and Ingraham, T. R., "Copper Cementation on Aluminum Canning Sheet", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 10, pp. 197-201, 1971.
5. Foley, R. T., "Localized Corrosion of Aluminum Alloys: A Review", *Corrosion*, Vol. 42, pp. 277-288, 1986.
6. Annamalai, V., and Hiskey, J. B., "A Kinetic Study of Copper Cementation on Pure Aluminum", *Society of Mining Engineering*, Vol. 30, pp. 650-659, 1978.
7. Annamalai, V., Hiskey, J. B., and Murr, L. E., "The Effects of Kinetic Variables on the Structure of Copper Deposits Cemented on Pure Aluminum Discs: A Scanning Electron Microscopic Study", *Hydrometallurgy*, Vol. 3, pp. 163-180, 1978.
8. Annamalai, V., Hiskey, J. B., and Murr, L. E., "Copper Cementation onto Beverage Can Aluminum Alloys", *Society of Mining Engineers of AIME Transactions*, Vol. 266, pp. 1963-1967, 1978.
9. Annamalai, V., and Murr, L. E., "Effects of the Source of Chloride Ion and Surface Corrosion Patterns on the Kinetics of the Copper-Aluminum Cementation System", *Hydrometallurgy*, Vol. 3, pp. 249-263, 1978.
10. Murr, L. E., and Annamalai, V., "An Electron Microscopic Study of Nucleation and Growth in Electrochemical Displacement Reactions: A Comparison of the Cu/Fe and Cu/Al Cementation Systems", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 9, pp.

- 515-525, 1978.
11. Kanungo, M., Chakravarty, V., Mishra, K. G., and Das, S. C., "Influence of Perchloric Acid on the Kinetics of Immersion Plating of Copper onto Aluminium", *Hydrometallurgy*, Vol. 61, pp. 1-11, 2001.
 12. Chen, H. J., and Lee, C., "Effects of the Type of Chelating Agent and Deposit Morphology on the Kinetics of the Copper-Aluminum Cementation System", *Langmuir*, Vol. 10, pp. 3880-3886, 1994.
 13. Dönmez, B., Sevim, F., and Sarac, H., "Kinetic Study of the Cementation of Copper from Sulphate Solutions onto a Rotating Aluminum Disc", *Hydrometallurgy*, Vol. 53, pp. 145-154, 1999.
 14. Ekmekyapar, A., Tanaydin, M., and Demirkiran, N., "Investigation of Copper Cementation Kinetics by Rotating Aluminum Disc from the Leach Solutions Containing Copper Ions", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 48, pp. 355-367, 2012.
 15. Djokić, S. S., "Cementation of Copper on Aluminum in Alkaline Solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, pp. 1300-1305, 1996.
۱۶. اسدرخت، م.، "بررسی سینتیکی سماتاسیون مس به وسیله آلومینیوم"، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۹۳.