

دومین کنگره متالورژی فلزات غیرآهنی ایران

۲۰ تا ۲۲ اردیبهشت ۱۳۷۹

دانشگاه شهید باهنر کرمان

## ترمودینامیک تبخیر ZnS از ماتهای شبه‌سه تایی Cu<sub>2</sub>S-FeS-ZnS

سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۱</sup> - افروز برنوش<sup>۲</sup>

### چکیده

در این مقاله ترمودینامیک تبخیر ZnS با توجه به اهمیت آن در صنایع تولید فلز بررسی شده است. ضریب اکتیویته ZnS در مات شبه سه تایی به روش انتقال و با استفاده از سیستم مناسب این منظور اندازه گیری شد. جرم تبخیر شده در واحد حجم گاز حامل بر حسب دبی گاز نشان داد که سیستم در محدوده دبی ۳ الی ۵ cm<sup>3</sup>/s به تعادل می‌رسد. با استفاده از یک برنامه کامپیوتری، داده های بدست آمده در این محدوده مورد پردازش قرار گرفته و مقدار اکتیویته و ضریب اکتیویته محاسبه گردید.

واژه های کلیدی: ترمودینامیک، تبخیر، اکتیویته، مات، سولفید، روی، انتقال

### مقدمه

استخراج مس با روش پیرومتالورژی را می‌توان در کل به چهار قسمت زیر تقسیم کرد: (۱) پرعیار کردن به روش فلوتاسیون، (۲) تشویه، (۳) ذوب و تهیه مات و (۴) تبدیل مات به مس بلیستر. هر چند فرآیندهای تولید به سمت یک مرحله‌ای شدن پیش می‌روند و پیشرفتهای جدیدی نیز برای ترکیب مراحل ۲ تا ۴ و ایجاد یک فرآیند پیوسته صورت گرفته است، ولی در اینجا بیشتر مرحله ۳ مورد نظر ما است [۱].

در فرآیند ذوب مات، به ازای هر تن مس، حدود ۲/۵ تن مات تولید می‌شود [۱]. این مات مشتمل بر عناصر ناخالصی از قبیل Au, As, Bi, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn, Ag می‌باشد [۲، ۱]. مقادیر این ناخالصی‌ها می‌تواند بالغ بر ۵٪ باشد. بطور کلی مقادیر ناخالصی در مس کاتدی روند رو به رشد دارد و این به دلیل کاهش ذخایر غنی از مس، استفاده از قراضه و قابلیت محدود حذف ناخالصی‌ها در روشهای تصفیه است. علاوه بر این، گرایش به سمت ذوب یک مرحله‌ای

<sup>۱</sup> استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف ۰۲۱-۹۱۸۲۶۲۰ sadrnezh@sina.sharif.ac.ir

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد ۰۲۱-۷۵۳۱۲۱۲ afrooz\_barnush@softhome.net

جدول ۱ - فشار بخار سولفیدهای خالص.  $\log p_{\text{mmHg}} = -\frac{A}{T} + B$  (T دما بر حسب درجه کلوین)

مرجع	روش اندازه گیری	P <sub>1200°C</sub> (atm)	محدوده دما (°C)	B	A	ماده
۴	Knudsen	$9/41882 \times 10^{-4}$	۱۰۰۰-۳۶۰	۹/۴۹۵	-۱۴۲۰۰	ZnS
۵	Transport	$9/3593 \times 10^{-4}$	۸۰۲-۶۷۷	۹/۹۶	-۱۰۴۷۰	SnS
۶	Weight loss	$2/90581 \times 10^{-5}$	۱۰۰۶-۸۰۴	۵/۷۱	-۱۰۸۵۰	FeS

مات مس، امکان حذف عناصر فوق را کاهش می دهد. به سبب فراریت بالای برخی از این عناصر، امکان خروج آنها بصورت سولفیدی، اکسیدی و نیز به فرم فلزی با گازهای خروجی از کوره های ذوب و تبدیل وجود دارد. خروج آنها ضمناً شدیداً مضر است؛ زیرا با سرد شدن، بخارات مزبور متراکم شده و منجر به انسداد سیستم های غبارگیری می گردند. از طرفی ورود این عناصر، که عمدتاً عناصر سنگین و آلاینده هستند، به اتمسفر منجر به آلودگی محیط زیست می گردد [۱].

هر اقدامی به منظور حذف، بازیابی و احیاء ناخالصی ها در ذوب و یا تبدیل مات برای کاهش مضرات زیست محیطی، بهبود کارکرد کوره های ذوب و تصفیه، کوره های تبدیل و ابداع روشهایی برای استخراج این فلزات بصورت تولیدات جانبی در صنایع مس نیاز به اطلاعات دقیق ترمودینامیکی و سینتیکی دارد. بویژه اینکه اطلاعات در مورد ماتهای مذاب، نیز کمتر از موارد مشابه، نظیر سر باره ها است. به همین دلیل نیاز به مطالعه بیشتر این ماتها از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی شدیداً حس میشود. در عین حال، تا کنون در ارتباط با تبخیر سولفیدهای خالص در مقایسه با دیگر ترکیبات، تحقیقات زیادی صورت نگرفته و نتایج محدودی نیز که محققین مختلف ارائه کرده اند تطابق چندانی با یکدیگر ندارند. در جدول ۱ بطور خلاصه، اطلاعات ترمودینامیکی که در ارتباط با فشار بخار سولفیدهای قلع، روی و آهن موجود بوده اند ارائه شده است. با استناد به نتایج تحقیقات قبلی [۵] می توانیم ZnS به عنوان سولفید فرار و FeS و Cu<sub>2</sub>S را به عنوان دو سولفید غیر فرار طبقه بندی نماییم. با در نظر گرفتن این موضوع ما روش انتقال را برای اندازه گیری فشار بخار، فعالیت و ضریب فعالیت ZnS در محلول شبه سه تایی ZnS-Cu<sub>2</sub>S-FeS در نظر گرفتیم. تنها داده ترمودینامیکی که از رفتار ZnS در مات بدست آمده، توسط Goto و همکاران [۴] ارائه شده است. که در واقع ضریب فعالیت را ثولت در رقت بسیار بالا برای ZnS در ماتهای صنعتی اشباع از مس را بوسیله رابطه زیر مشخص نموده اند:

$$\gamma_{\text{ZnS}}^0 = 6.8 - 0.02(T - 1523) - 0.01[\text{Cu}]_{\text{Matte}} \quad (1)$$

در رابطه فوق  $\gamma_{\text{ZnS}}^0$ ، ضریب اکتیویته در حد رقت، T دمای مطلق و  $[\text{Cu}]_{\text{Matte}}$  غلظت مس در فاز مات را نشان می دهد. باید توجه داشت که به علت نامشخص بودن ترکیب شیمیایی ماتهای صنعتی این ضریب چندان قابل استفاده نمی باشد. در حالیکه برای بدست آوردن ضریب اکتیویته دقیق، لازم است از یک مات ساختگی<sup>۱</sup> با ترکیب کنترل شده استفاده نمود. در این مقاله، نتایج آخرین تحقیقات انجام شده برای تعیین ضریب اکتیویته ZnS در ماتهای مذاب شبه سه تایی ساختگی با

ترکیب معین ارائه شده است. برای انجام این کار از تلفیق نتایج آزمایشهای تجربی با روابط شناخته شده ترمودینامیکی و الگو سازی سیستمهای چند جزئی استفاده شده است.

## روش تحقیق

برای بدست آوردن اکتیویته اجزای محلولهای فلزی، سریاره‌ای و ماتها، روشهای متفاوتی متداول است که از آن جمله می‌توان روشهای زیر را برشمرد: (۱) اندازه‌گیری اکتیویته از طریق ایجاد تعادل بین مایع و گاز، (۲) اندازه‌گیری اکتیویته از طریق اندازه‌گیری فشار بخار، (۳) اندازه‌گیری اکتیویته از طریق حلالیت عنصر در فاز مذاب، (۴) اندازه‌گیری اکتیویته از طریق توزیع عنصر بین دو فاز و (۵) اندازه‌گیری اکتیویته از طریق روش الکتروشیمیایی. که هر یک از روشهای فوق مزایا و معایبی دارند لذا روش مناسب با توجه به سیستم مورد مطالعه بایستی انتخاب گردد. روشهای متفاوتی برای اندازه‌گیری فشار بخار اجزای سازنده و یا فشار بخار مواد خالص مرسوم است که عمدتاً با توجه به خصوصیات ماده مورد نظر روش مناسب انتخاب می‌گردد. از این میان می‌توان روشهای زیر را نام برد [۶-۹]: (۱) اندازه‌گیری مستقیم فشار، (۲) اندازه‌گیری نقطه شبنم، (۳) روش نودسن، (۴) اندازه‌گیری کاهش وزن در تبخیر در خلاء و (۵) روش انتقال<sup>۱</sup> در تحقیق حاضر بمنظور اندازه‌گیری اکتیویته ZnS در ماتهای شبه سه تایی Cu<sub>2</sub>S-FeS-ZnS و متعاقباً محاسبه ضریب اکتیویته ترکیب فوق، بدلیل فراریت نسبی ترکیب مذکور و سادگی نسبی اندازه‌گیری فشار بخار، از روش تعیین اکتیویته به کمک فشار بخار استفاده نمودیم. روش انتقال بعنوان یکی از طرق معمول در اندازه‌گیری فشار بخار اجزای محلولها مورد استفاده قرار گرفت زیرا ZnS به مقدار کافی فرار بود. در این روش جریان آرامی از یک گاز خنثی در شرایط دمای ثابت از روی ماده مورد مطالعه عبور کرده و بخار را با سرعتی متناسب با فشار بخار با خود حمل می‌کرد. بخار در انتهای دستگاه سرد شده و متراکم می‌شد. سرعت خروج گاز در دبی‌های متفاوت گاز اندازه‌گیری شده وقتی که تعادل ترمودینامیکی در سیستم برقرار بود، مقدار ماده حمل شده در زمان مشخص، متناسب با فشار بخار بود. لذا به منظور دستیابی به تعادل ترمودینامیکی تمهیداتی اندیشیده شد برای این کار، با توجه به سیستم و شرایط کاری، روشی مناسب به منظور ایجاد تعادل ترمودینامیکی اتخاذ می‌گردید. به منظور اطمینان از دستیابی به تعادل ترمودینامیکی در سیستم، نمودار جرم ماده تبخیر شده در واحد حجم گاز را بر اساس دبی گاز رسم نموده و با توجه به اینکه در شرایط تعادلی فشار بخار و متعاقباً میزان ماده تبخیر شده در واحد حجم گاز عبور کرده مستقل از دبی گاز هستند، یک ناحیه خطی با مقدار ماده تبخیر شده ثابت در واحد حجم گاز عبور کرده، بدست می‌آید. این منطقه نمایانگر گستره دبی گازی بود که تعادل ترمودینامیکی را در سیستم برقرار می‌ساخت. مقدار ماده تبخیر شده در واحد حجم گاز عبور کرده در این منطقه نمایانگر فشار بخار تعادلی جزء مورد بررسی بود. شکل

(الف-۱) نمونه ای از منحنی بدست آمده توسط محققین قبلی [۱۰] در ارتباط با اندازه گیری فشار بخار Pt در اتمسفر اکسیدی را نشان می دهد. با حل مسئله انتقال جرم در سیستم که بطور شماتیک در شکل (ب-۱) نمایش داده شده، می توان شرایط مناسب برای دستیابی به تعادل را محاسبه کرد. میزان جریان بخار از سوراخ موئینه را می توان ناشی از دو ترم جریان توده ای و جریان ناشی از نفوذ دانست، که به صورت زیر می توان نمایش داد:

$$m = A(Vc - D \frac{dc}{dx}) \quad (2)$$

$m$ : میزان رسوب در واحد زمان،  $A$ : مساحت مقطع سوراخ موئینه،  $V$ : سرعت خطی گاز از میان سوراخ موئینه،  $x$ : مسافت در طول سوراخ موئینه (بطوری که در محل خروج گاز  $x=0$  است)،  $c$ : چگالی بخار جزء فرار در گاز خروجی و  $D$ : ضریب نفوذ در هم گاز حامل و بخار است. با حل معادله دیفرانسیل ۲ میتوان به معادله زیر رسید:

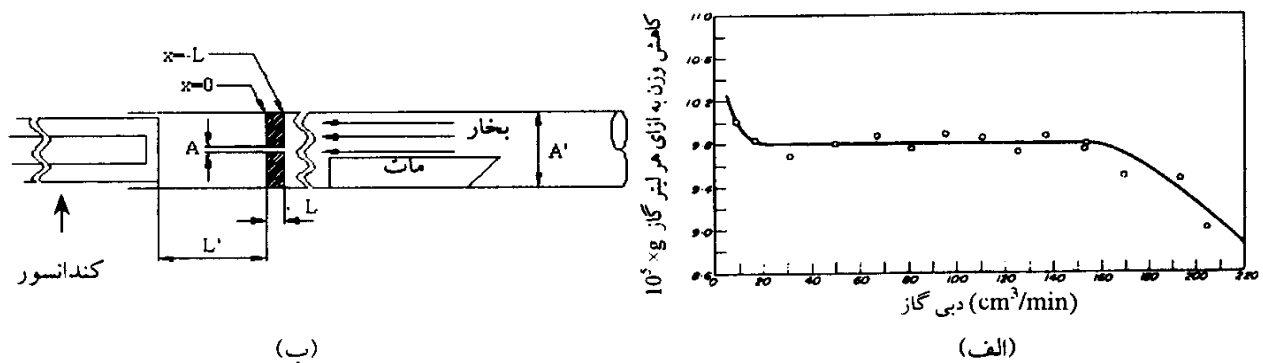
$$c = \frac{m}{VA} + B \exp\left(\frac{V}{D} x\right) \quad (3)$$

در رابطه فوق  $B$  ثابت انتگرال بوده و فرض شده که در طول سوراخ موئینه هیچگونه شیب دما و یا افت فشار وجود ندارد و ضریب نفوذ نیز مستقل از غلظت است. اگر طول سوراخ موئینه  $L$  باشد و همچنین با فرض اینکه بخار به محض خروج از سوراخ موئینه رسوب می نماید یعنی ( $c=0$  at  $x=L$ ) خواهیم داشت:

$$B = \frac{-m}{VA} \quad (4)$$

$$c = \frac{m}{VA} \left(1 - \exp\left(\frac{V}{D} x\right)\right) \quad (5)$$

برای  $x = -L$  یعنی در محل ورودی سوراخ موئینه (نگاه کنید به شکل ب-۱)



شکل ۱ - نمودار کاهش وزن ناشی از تبخیر پلاتین در اتمسفر اکسیدی در واحد حجم گاز بر حسب دبی گاز [۱۰] (الف) و سیستم اندازه گیری فشار بخار به روش انتقال (ب).

دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران

$$c_1 = \frac{m}{VA} \left( 1 - \exp\left(\frac{-V}{D} \lambda\right) \right) \quad (6)$$

با توجه به فرمول  $V.A = v$  که در آن  $v$  دبی گاز است و با فرض ایده آل بودن بخار:

$$P_1 = \frac{c_1}{M} RT \quad (7)$$

$$P_1 = \frac{mRT}{vM} \left( 1 - \exp\left(\frac{-vL}{DA}\right) \right) \quad (8)$$

در حالی که  $P_1$  فشار جزئی و  $T$  دمای مطلق بخار در  $x = -L$  می باشد. برای مقادیر بالای  $v$  از تاثیر نفوذ می توان چشم پوشید:

$$P_1 = \frac{mRT}{vM} \quad (9)$$

برای  $0 \rightarrow v$  فقط جریان ناشی از نفوذ دیده میشود:

$$P_1 = \frac{m L RT}{D A M} \quad (10)$$

یکی از فرضهای ما این بود که در خروجی سوراخ موئینه، غلظت بخار صفر است. همچنین فرض کردیم که دما در طول سوراخ موئینه یکنواخت است، در حالی که در عمل چگالش بخار در فاصله ای از خروجی سوراخ موئینه رخ می دهد. بنابراین از آنجایی که در  $x = 0$ ،  $c > 0$  است این امر را می توان با اضافه کردن یک مقدار مشخص به طول واقعی و بدست آوردن طول موثر رفع کرد:

$$L_{\text{Equivalent}} = L + \left(\frac{A}{A'}\right)L' \quad (11)$$

که در آن  $A'$  مساحت سطح مقطع لوله اصلی و  $L'$  فاصله انتهای سوراخ موئینه تا محل چگالش و  $L_{\text{Equivalent}}$  طول موثر می باشد. در طول  $L$  دما را می توان یکنواخت فرض کرد و این امر را معمولاً در طراحی سیستم در نظر می گیرند. ولی در طول  $L'$  اینطور نیست. از آنجایی که طول  $L'$  در مقایسه با  $L$  به دلیل قرار داشتن در منطقه با قطر زیاد بسیار کمتر است، این فرض موجب بوجود آمدن اشتباهی نمی گردد. برای طراحی صحیح سیستم به منظور اندازه گیری فشار جزئی ZnS از معادلات فوق استفاده شد. با توجه به معادله ۸ می توانیم مقادیر  $v$ ،  $A$ ،  $L$  را طوری انتخاب کنیم که عبارت  $\exp\left(\frac{-v}{DA}L\right)$  در مقابل یک، قابل صرف نظر باشد؛ یعنی:

$$\frac{vL}{DA} \geq 5 \quad (12)$$

$v$  دبی گاز در دمای کوره می باشد و با دبی سرد گاز که از طریق دبی سنج خوانده می شود رابطه زیر را دارد :

$$v = \frac{v_0 T}{T_0} \quad (13)$$

که در آن  $T$  دمای کوره،  $T_0$  دمای محیط و  $v_0$  دبی سرد گاز است. با استفاده از رابطه Enskog-Chapman [۹] که در آن  $D_{Ar-Zn-S_2}$  محاسبه شد. نتیجه حاصل در دمای  $1200^\circ\text{C}$  بدین ترتیب بود:  $D_{Ar-Zn-S_2} \approx 2.056 \text{ cm}^2/\text{s}$ ، که با توجه به مقادیر ضریب نفوذ بدست آمده و در نظر گرفتن دبی سرد در حدود  $10 \text{ cm}^2/\text{s}$  مقادیر  $10 \text{ mm}$  برای طول لوله باریک و  $1/5 \text{ mm}$  برای قطر لوله باریک مناسب تشخیص داده شد. یکی از عوامل موثر در قابل اعتماد بودن سیستم طراحی شده، مطابقت آن با فرضهای انجام گرفته در حل معادلات انتقال جرم در سیستم بود، به این منظور شیب حرارتی در لوله راکتور بدقت اندازه گیری شد و محلی مناسب برای قراردادن لوله باریک در کوره پیدا شد. شیب حرارتی در این قسمت حتی الامکان به صفر نزدیک بود و از طرفی دما در این قسمت در حدی بود که امکان رسوب بخار روی لوله مزبور وجود نداشت. به منظور ساخت این قسمت سیستم، از بتون نسوز ایرکست G استفاده شد و پس از یک عملیات حرارتی طولانی بر این قسمت از سیستم، آن را در درون لوله راکتور در محل مناسب قرارداد و با استفاده از بتون نسوز ایرکست G اطراف آن کاملاً آب بندی شد.

**مواد مورد مصرف و ترکیب مات:** جدول ۲ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در تهیه مات و مشخصات گاز آرگن را نشان می دهد. مات مورد نظر با مخلوط کردن مقادیر مشخصی از پودرهای سولفیدی و بهمزنی طولانی مدت تهیه شد. جدول ۳ نیز نشانگر ترکیب شیمیایی مات مورد آزمایش است. در این جدول ترکیب برحسب درصد سولفیدها و درصد عناصر در مات داده شده است.

**تجهیزات مورد استفاده:** از کوره تونلی افقی با مارک Carbolit و با قابلیت برنامه ریزی و کنترل اتوماتیک درجه حرارت استفاده بعمل آمد. قسمت اصلی کوره، راکتور تبخیر، لوله دیر گداز بطول  $110 \text{ cm}$  و قطر  $40 \text{ mm}$  بود که ناحیه مرکزی آن بطول حدود  $60 \text{ cm}$  تا درجه حرارت  $1500^\circ\text{C}$  گرم می شد. کنترل اتوماتیک درجه حرارت در محدوده  $\pm 1^\circ\text{C}$  صورت گرفت. برای حذف اکسیژن موجود در گاز آرگن از یک کوره استوانه ای بطول  $50 \text{ cm}$  و قطر داخلی  $60 \text{ mm}$  استفاده بعمل آمد. بدنه این کوره با روش ریخته گری با استفاده از بتون نسوز ایرکست G ساخته شد. المانهای حرارتی جدول ۲ - مشخصات مواد اولیه.

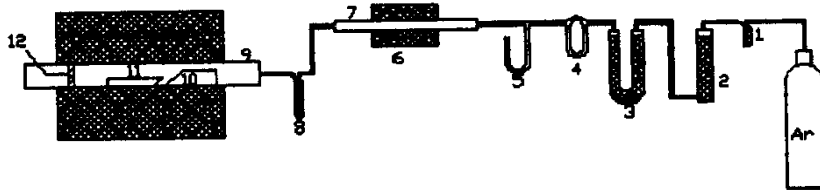
ماده	خلوص %	تولید کننده
$\text{Cu}_2\text{S}$	۹۹/۵	Cerak
$\text{FeS}$	۹۹/۹	Cerak
$\text{ZnS}$	<۹۸	Fluka
Ar	-	شرکت بوشهر

جدول ۳- ترکیب مات مورد مطالعه.

Cu <sub>2</sub> S	FeS	ZnS	Cu	Fe	S	Zn	مات
56.02	41	2.981	44.52	26.39	27.1	2	Cu <sub>2</sub> S-FeS-ZnS

داخل آن طوری کار گذاشته شده بود. که درجه حرارت در مرکز آن به  $900^{\circ}\text{C}$  می‌رسید. در قسمت مرکزی این کوره لوله فولاد زنگ نزن  $321$  بطول حدود  $100\text{ cm}$  و قطر  $1/2\text{ cm}$  قرار می‌گرفت که حاوی مس رشته‌ای بصورت متراکم شده بود. دمای داخل کوره توسط یک ترموکوپل Pt/Pt-Ir در گسترده  $600-700^{\circ}\text{C}$  کنترل می‌شد. مس اکسید شده در اثر عبور گاز آرگن هر چند آزمایش یکبار به کمک گاز هیدروژن خالص در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  بمدت یک ساعت احیاء می‌شد و یا بعد از مدتی کلاً تعویض می‌گردید. برای مشاهده و اندازه‌گیری تغییرات فشار در داخل راکتور، فشار سنج جیوه‌ای بصورت U ساخته شده و در مسیر عبور گاز خنثی نصب شد. برای اندازه‌گیری دبی سرد گاز خنثی، دبی سنج جیوه‌ای مجهز به لوله موئینه ساخته شده و در مسیر گاز نصب شد. کالیبراسیون دبی سنج با روش حجم سنجی و با استفاده از زمان سنج دقیق صورت گرفت. برای جذب رطوبت گاز آرگن لوله U شکل حاوی رطوبت گیر سیلیکاژل در مسیر گاز قرار گرفت. بعد از مشاهده تغییر رنگ، سیلیکاژل از مدار خارج شده و در  $250^{\circ}\text{C}$  رطوبت گیری شد. برای رویت جریان گاز، حباب ساز محتوی مایع دی بوتیل فتالات در مسیر گاز قرار گرفت. دو دستگاه خنک کننده مجهز به سیستم گردش آب (کندانسور) با قطر خارجی  $42\text{ mm}$  و طول  $25\text{ cm}$  از جنس مس برای خنک نگهداشتن فویل پیچیده شده به دور آن و جمع آوری مواد تبخیر شده، ساخته شده و مورد استفاده قرار گرفت. برای اینکه فشار جزئی اکسیژن در داخل محفظه مقدار معینی داشته باشد، قایقک خاصی از جنس ایرکست G ساخته شد که در داخل آن پودر آهن خالص ساخت شرکت Merck با ابعاد  $150$  میکرون ریخته و در انتهای ناحیه گرم قسمت ورودی گاز قرار گرفت. از یک ترازوی دقیق با دقت ده هزارم گرم برای توزین فویلها استفاده بعمل آمد. شکل ۲ تجهیزات مورد استفاده برای اندازه گیری فشار جزئی ZnS را نمایش می‌دهد.

روش انجام آزمایش: مقدار معلومی از مخلوط پودرها در قایقک ریخته شد و سپس در داخل کوره تونلی تحت جریانی از گاز خنثی با دبی مشخص، قرار گرفت. آنگاه مخلوط ذوب شد و اجزای تبخیر شونده آن وارد فاز گاز شدند و در اثر جریان گاز خنثی بطرف فویل آلومینیومی حرکت کرده و روی آن منجمد شدند. فویل آلومینیومی با وزن اولیه معلوم به منظور جمع آوری اجزای تبخیر شونده روی کندانسور آبگرد با دمای کمتر از  $15^{\circ}\text{C}$  نصب شد. در فواصل زمانی مشخص، کندانسور تعویض و فویل از روی آن جدا و بلافاصله وزن شد. وزن اجزای تبخیر شده تا یک زمان معین از جمع وزن مواد جمع شده روی فویلها تا آن زمان بدست آمد.

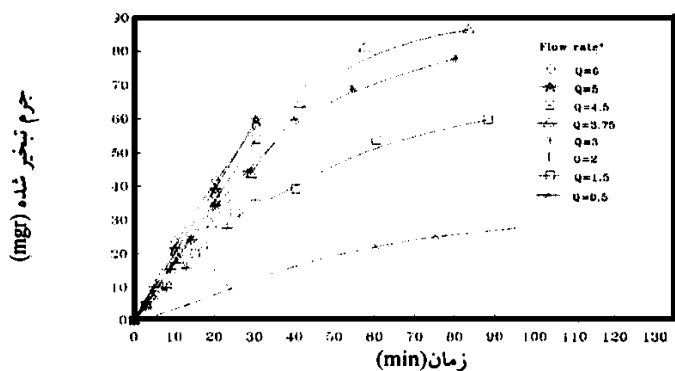


شکل ۲- تجهیزات مورد استفاده برای اندازه گیری فشار بخار ZnS (۱) حباب ساز، (۲) سیلیکاژل، (۳) سیلیکاژل، (۴) دبی سنج، (۵) فشار سنج، (۶) کوره حذف اکسیژن، (۷) لوله فولاد ضد زنگ حاوی مس، (۸) سیلیکاژل، (۹) لوله دیرگداز، (۱۰) قایقک پودر آهن، (۱۱) قایقک مات، (۱۲) سوراخ موئینه.

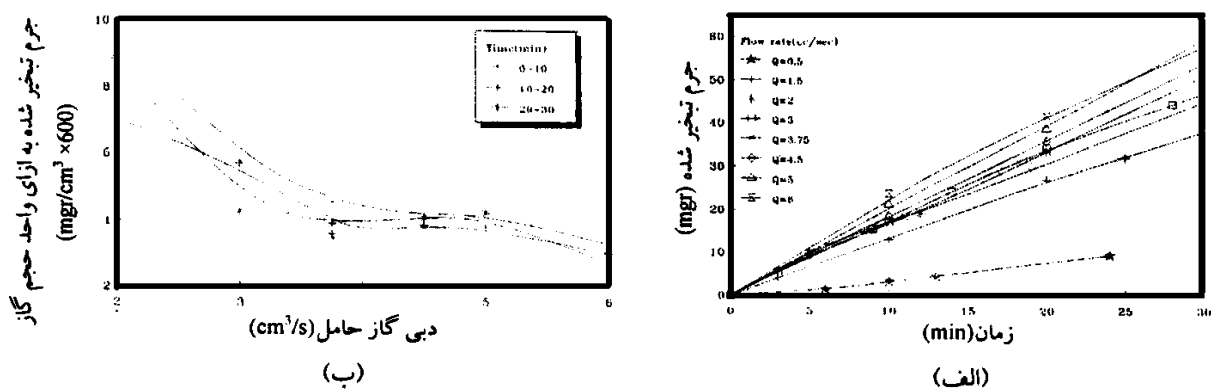
## نتایج و بحث

تبخیر از مات شبه سه جزئی  $\text{Cu}_2\text{S-FeS-ZnS}$  در محدوده دبی های جریان گاز خنثی  $0.5 - 6 \text{ cm}^3/\text{s}$  در درجه حرارت  $1200^\circ\text{C}$  مطالعه شد. شکل ۳ نتایج حاصل از آزمایشهای مزبور را نمایش می دهد. همانطور که ملاحظه می شود. منحنی افزایش وزن مواد جمع شونده روی خنک کننده با زمان حالت لگاریتمی دارد که این امر ممکن است ناشی از درجه اول بودن واکنش یا کنترل نفوذی باشد. برای حذف تاثیر تغییر احتمالی غلظت مات، در محاسبه فشار جزئی ZnS، از داده های بدست آمده در زمانهای اولیه استفاده شده است. شکل (۴-الف). شکل (۴-ب) منحنی جرم تبخیر شده در واحد حجم گاز بر حسب دبی گاز حامل می باشد. در بازه دبی ۳ الی  $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ ، منحنی تقریباً خط افقی می شود که گویای وجود تعادل ترمودینامیکی در سیستم است. با استفاده از داده های بدست آمده از تبخیر مات شبه سه تایی با دبی گاز حامل  $3 \text{ cm}^3/\text{s}$  از طریق یک برنامه کامپیوتری که به زبان بیسیک تهیه شده است، مقادیر اکتیویته و ضریب اکتیویته ZnS در این مات محاسبه گردید. ورودیهای الگوریتم بکار گرفته شده در این برنامه عبارتند از: (۱) دبی گاز، (۲) فاصله زمانی بین تعویض فویلها، (۳) تعداد دفعات تعویض فویل، (۴) وزن اولیه مات و (۵) وزن ماده رسوب کرده بر روی فویلها. این برنامه با استفاده از رابطه ۱۴ فشار جزئی ظاهری Zn و  $\text{S}_2$  را محاسبه می کند. در انجام این محاسبه یک مقدار ثابت از جرم رسوب روی فویل کم می شود. این مقدار مربوط به اجزای دیگر می باشد و از طریق اندازه گیری مقدار رسوب بدست آمده از مات شبه دو جزئی  $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$  یا نسبت  $\text{FeS/Cu}_2\text{S}$  کاملاً مشابه با مات شبه سه جزئی، بدست آمد. برنامه مذکور تغییر غلظت بوجود آمده در ترکیب مات، ناشی از تبخیر اجزای آن را نیز در نظر می گیرد. شکل ۵ مقادیر اکتیویته و ضریب اکتیویته بدست آمده برای ZnS در دبی های مختلف را نشان می دهد. با توجه به میزان  $0.44/0.52$  وزنی مس موجود در مات مورد مطالعه در این تحقیق، مقدار ضریب اکتیویته حاصل از نتایج محققین قبلی (رابطه ۱ [۲]) معادل  $7/1$  خواهد شد که تفاوت چشمگیری با مقدار محاسبه شده در این تحقیق دارد. این تفاوت ناشی از اختلاف مات صنعتی محققین مزبور با مات ساختگی این تحقیق می باشد.

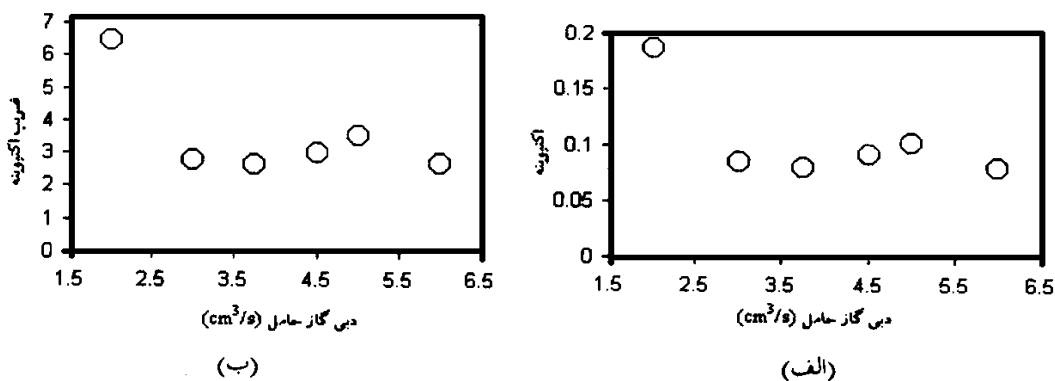




شکل ۳ - نمودار تغییرات جرم تبخیر شده با گذشت زمان در دبی های مختلف.



شکل ۴ - منطقه خطی در نمودار تغییرات جرم تبخیر شده با گذشت زمان در دبی های مختلف (الف) و نمودار افزایش وزن در واحد حجم گاز بر حسب دبی گاز (ب).



شکل ۵ - تغییرات اکتیویته ZnS با دبی گاز حامل (الف) و تغییرات ضریب اکتیویته ZnS با دبی گاز حامل (ب).

## نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش اندازه گیری فشار بخار به طریقه انتقال مقدار اکتیویته ZnS در مات شبه سه جزیی Cu<sub>2</sub>S-FeS-ZnS حاوی ۲/۹۸۱ وزنی ZnS، ۴۱٪ وزنی FeS و ۴۴/۵۲٪ وزنی Cu<sub>2</sub>S حدود ۰/۱ و ضریب اکتیویته

ZnS در حدود ۳ محاسبه گردید. مقادیر مذکور نتیجه محاسبات ترمودینامیکی بر داده های بدست آمده در گستره دبی گاز حامل ۳ الی ۵  $\text{cm}^3/\text{sec}$  است. در این تحقیق نشان داده شد که سیستم مورد استفاده برای اندازه گیری فشار بخار، در محدوده دبی گاز، ۳ الی ۵  $\text{cm}^3/\text{sec}$  در حالت تعادل بسر می برد.

## مراجع

1. K. Sadrnezhaad; "Thermodynamics and Kinetics of Vaporization of PbS from Complex Cu-Fe Mattes", J. ENG. I.R.IRAN, Vol. 8, No. 4, pp. 199-211, Nov.1995.
2. M. Nagamori and P. J. Mackey; "Thermodynamics of Copper Matte Converting: Part II. Distribution of Au, Pb, Zn, Ni, Te, Bi, Sb and As Between Copper Matte and Slag in Noranda Process.", MET. TRANS. Vol. 9B, pp.567-579, Dec. 1978.
3. P. Goldfinger and M. Jeunehomme; "Mass spectrometric & Knudsen cell Vaporization studies of group 2B-6B Compounds", TRANS. FARADAY SOC., Vol. 59, pp. 2851-2867, 1963.
4. K. Koike; "Thermodynamic studies of the molten  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}$  and  $\text{FeS-SnS}$  system", METALLURGICAL REVIEW OF MMIJ, Vol. 11, No. 2, pp.69-83, 1994.
5. A. Allaire and R. Harris; "Vacuum distillation of Copper Matte to remove Pb, As, Bi, Sb", MET. TRANS., Vol. 20B, pp. 793-803, Dec. 1989.
6. Techniques of Metal Research, Vol. 4, pp. 321-334, 1972.
7. B. Linchevskii; "Methods of Metallurgical experiment", Translation from Russian by V. Afanasyev, Moscow, Mir Pub., pp. 183-196, 1982.
8. M. Nagamori, W. J. Errington, P. J. Mackey and D. Proggi; "Thermodynamic simulation made of Isasmelt process for copper matte", MET. TRANS., Vol. 25B, pp 839-845, Dec. 1994.
9. J. Szekely and N. J. Themelis; "Rate phenomena in Metallurgy", John Wiley and Sons Inc., pp. 254-261, 1971.
10. O. Kubachewski and E. L. Evans; "Metallurgical thermochemistry", Pergamon Press, New York, pp. 127-130, 1985.