

بررسی میکروسکوپی و عملیاتی ذوب کنسانتره با کالکوسیت بیش از ۹ درصد و کالکوپریت بیش از ۵۰ درصد در کوره فلش ذوب خاتون آباد

محمد حسین میرقاسمی*^۱ و محمد عبدی^۲

چکیده

در سال های اخیر، پیشرفت های قابل توجهی در صنعت پیرومتالورژی مس، بویژه تجهیزات صنعتی مربوط به آن بوجود آمده است. همزمان با پیشرفت صنعت پیرومتالورژی، هزینه های اقتصادی نیز بشدت مد نظر بوده است. بمنظور بررسی شرایط ذوب کنسانتره های متفاوت و تاثیر آنها بر انجام واکنش پذیری و شناسایی فازهای ذوب کنسانتره های به اصطلاح کالکوسیتی که کالکوسیت بیش از ۹ درصد و کنسانتره های کالکوپریتی که کالکوپریت بیش از ۵۰ درصد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و آنالیز فازی XRD مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. همچنین، تاثیر سه نوع کنسانتره با ترکیب متفاوت بر شرایط عملیاتی کوره فلش از جمله هوای احتراقی، هوای اضافی، دمای تعادل کوره مورد بررسی و بحث قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که کنسانتره کالکوپریتی دارای واکنش پذیری بهتر، تناژ مات بالاتر و احتراق بهتر در شرایط هوای احتراقی و معمولی دارا می باشد.

واژه های کلیدی: کنسانتره کالکوسیتی، کنسانتره کالکوپریتی، مات، کوره فلش.

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه.

۲- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب.

*- نویسنده مسئول مقاله: Mhm_mirghasemi@yahoo.com

پیشگفتار

از سال ۱۹۷۶، تغییرات و رشد قابل توجهی در صنعت پیرومتالورژی بوجود آمده است. هزینه‌های تولید محصولات، فاکتور اساسی در حفظ و بقای واحدهای تولیدی و مقدار سود دهی آنها در شرکت‌ها و کارخانه‌های تولید کننده مس بشمار می‌رود. هم‌چنین، کاهش قیمت مس در چند سال اخیر، شرکت‌های تولید کننده مس را واداشت که نسبت به هزینه‌های خود و هم‌چنین، کاهش این هزینه‌ها، تجدید نظری داشته باشند [۱].

ذوب فلاش اتوکومپو

بالا رفتن بهای انرژی و سوخت و قوانین جدید جلوگیری از آلودگی محیط، موجب وجود آمدن ذوب تشعشی شد. مصرف سوخت این نوع کوره‌ها در مقایسه با کوره‌های شعله‌ای بسیار پایین‌تر می‌باشد و هم‌اکنون بیش از ۵۰٪ مس تولیدی در دنیا از این روش تولید می‌شد که پایه‌گذار آن شرکت اتوکومپو فنلاند در سال ۱۹۴۹ میلادی بوده است، اما از دهه ۸۰ میلادی این نوع کوره‌ها مورد استفاده تجاری قرار گرفت [۲].

یکی از مهم‌ترین عواملی که در بهره‌برداری از کوره‌های ذوب بایستی مورد توجه قرار بگیرد، تعیین ترکیب خوراک ورودی به این کوره‌ها می‌باشد. هم‌چنین، بالانس انرژی برای تعیین مقدار سوخت لازم جهت ذوب در کوره، می‌تواند باعث صرفه‌جویی در مصرف انرژی شود [۳]. این کوره از پنج قسمت اصلی تشکیل شده است.

- ۱- مشعل کنسانتره که ذرات کنسانتره خشک را با هوا مخلوط می‌نماید.

- ۲- محفظه واکنش قائم که بیش‌ترین میزان واکنش‌های اکسایشی میان اکسیژن و ذرات آهن، مس و گوگرد موجود در شارژ در آن محل انجام می‌شود.

- ۳- محفظه ته نشین ساز که در آن قطرات مذاب، مات و سرباره جمع‌آوری و در دو لایه جداگانه قرار می‌گیرد.

- ۴- منطقه ای برای خروج گاز و غبار

- ۵- مجرای خروج مات و سرباره

محفظه واکنش استوانه‌ای به قطر ۶ متر و ارتفاع ۷ متر است که سطح داخلی آن توسط مواد نسوز کرم منیزیته پوشیده شده است و برای خنک کاری این

نسوزها از بلوک‌های مسی آبگرد و نیز لوله‌های مسی آبگرد استفاده می‌شود. در فرآیند ذوب مخلوط کنسانتره خشک سولفیدهای مس و فلاکس (سیلیس) به همراه هوای پیشگرم از راه مشعل‌های تعبیه شده در سقف محفظه واکنش به درون این قسمت پاشیده می‌شوند و ذرات معلق شده شارژ در هنگام سقوط از محفظه در اثر واکنش‌های شیمیایی اکسیداسیون و تولید حرارت، ذوب می‌شوند و به قسمت ته نشین ساز سقوط می‌کنند. در این فرایند از گرمای ناشی از واکنش‌ها به طور کامل استفاده می‌شود و لذا، ماتی با عیار ثابت بدست می‌آید که باعث پایداری عملیات در قسمت ته نشین ساز و کنورتورها می‌شود [۴].

عملیات ذوب تشعشی یک فرآیند پیرومتالورژی برای ذوب کنسانتره‌های سولفیدی و عمدتاً برای ذوب کنسانتره‌های سولفیدی مس می‌باشد. ذوب تشعشی کنسانتره‌های مس شامل تزریق کنسانتره سولفیدی ریز و خشک مواد گدازآور با هوا، هوای غنی از اکسیژن و یا اکسیژن خالص صنعتی در یک کوره گرم (۱۲۵۰°C) است. ورود این مواد به داخل کوره گرم موجب واکنش سریع مینرال‌های سولفیدی کنسانتره با اکسیژن موجود در هوای دمش می‌شود [۵].

کنسانتره مورد استفاده در فرآیند ذوب تشعشی قبلاً به وسیله روش فلوتاسیون پر عیار گردیده و دارای ابعاد $37-53 \mu m$ می‌باشد. تنها کار لازم در مورد کنسانتره پیش از شارژ کوره، خشک کردن آنها می‌باشد. متداول‌ترین کانه‌های حاضر در کنسانتره‌های مس کالکوپیرت، پیرت، بورنیت، کالکوسیت، کولایت و کوارتز می‌باشد [۶]. از نظر ترکیب شیمیایی کنسانتره‌های مسی که در کوره تشعشی ذوب و می‌گردد حاوی ۳۰-۲۵٪ مس، ۳۵-۲۵٪ آهن و ۳۵-۲۵٪ گوگرد می‌باشد. محصول فعل و انفعالات داخل کوره عبارتند از:

- ۱- مات مذاب غنی از مس (۴۸٪)

- ۲- سرباره مذاب محتوی اجزاء باطله و اکسید آهن، مواد گدازآور اکسیدی و ۲-۰/۵٪ مس

- ۳- گاز خروجی محتوی اکسید گوگرد و ازت

مواد خام مصرفی در کوره‌های ذوب تشعشی دربرگیرنده کنسانتره مس و سایر مواد محتوی مس بود

به نوع کنسانتره، تاثیر مقدار سوخت، هوا، مقدار مات، سرباره، غبار و شار سیلیس مورد نظر بدست آورده شد.

در شکل ۴ مقدار مصرف سوخت هر یک از سه حجم کنترل به عنوان تابعی از نوع کنسانتره در مقابل تغییرات اکسیژن در هوا نشان داده شده است.

در شکل ۵ مقدار مصرف هوا در هر یک از سه حجم کنترل به عنوان تابعی از نوع کنسانتره در مقابل تغییرات اکسیژن در هوا نشان داده شده است که مجموع هوای لازم برای انجام واکنش های شیمیایی و احتراق سوخت را نمایش می دهد. تمامی محاسبات مربوط به حالتی است که سوخت مصرفی کوره، مازوت باشد.

تفاوتی که در شکل ها مشاهده می شود، ناشی از این مطلب است که در سه کنسانتره مصرفی مقدار مس و گوگرد آنها با هم تفاوت دارد. هرچه در کنسانتره مقدار گوگرد بیش تر باشد، مصرف سوخت کاهش می یابد [۱۱]. اختلاف به این دلیل است که واکنش آزاد شدن گوگرد از کنسانتره بیش ترین گرما را از میان کلیه واکنش های شیمیایی درون کوره دارد و بنابراین، با افزایش سوختن گوگرد مقدار مصرف انرژی کاهش می یابد. با توجه به جدول ۱ که آنالیز مینرالوژی کنسانتره بر حسب نسبت جرمی نشان می دهد، کنسانتره شماره ۱ کالکوپیریتی، کنسانتره شماره ۲ کالکوپیریتی و کالکوسیتی و کنسانتره شماره ۳ کالکوسیتی می باشد. شکل ۶ تأثیر نوع کنسانتره بر محصولات کوره و مقدار مصرف شار سیلیس را نشان می دهد.

تأثیر دمای تعادل کوره

تعیین مقدار دمایی که کوره در این دما بیش ترین راندمان و کمترین تلفات را دارد، بسیار مهم است. در این مرحله، این مهم مورد بحث قرار می گیرد و اثر دمای تعادل کوره بر تشکیل مگنتایت، سولفید مس و حجم هر یک از گازهای خروجی مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر دما بر تشکیل مگنتایت

مگنتایت یکی از ترکیبات مضر در کوره است و کاهش این ترکیب نقشی مهم در کاهش تلفات مس و سایر عناصر دارد. شکل ۷ تأثیر دما را بر این ترکیب نشان

که شامل: باقی مانده های عملیات هیدرومتالوژی، مواد گداز آور سیلیکاتی، هوا و اکسیژن صنعتی می شود [۷]. در شکل ۱ شماتیک کوره فلش با اجزای آن مشخص شده است.

مواد و روش پژوهش

در این پژوهش گام نخست بررسی نمونه های برداشته شده از مجرای مات در زمان متفاوت بودن کنسانتره ها بود. کنسانتره ها مورد آنالیز فازی نیمه کمی قرار گرفتند، نمونه برداری انجام گرفت و با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. در ادامه، با توجه به برنامه کاربردی کارخانه و نرم افزار Excel با توجه به داده هایی که از کارخانه گرفته شد به تحلیل کنسانتره های گوناگون بر عملیات کوره فلش پرداخته شد [۸].

نتایج و بحث

مقایسه میکروسکوپی مات از شارژ کوره با کالکوپیریت بالا (۵۵-۶۱ درصد) و مات از شارژ کوره با کالکوسیت بالا (۹-۹۵ درصد)

همان گونه که از شکل های ۲ و ۳ مشخص است، از این دو نوع مات عکس های SEM تهیه شد، عکس ها نشان دادند که سرعت واکنش ها در ماتی که از شارژ با کالکوپیریت بالا تهیه شده بود، بیش تر است و هم چنین، فازها واکنش پذیرترند، جوانه زنی ها سریع تر رخ داده بود و رسیدن به یک فاز ماته مناسب نمایانگر است [۹]. همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می شود، در ماتی که از شارژ با کالکوسیت بالا تهیه شده است، جوانه های کمتر، سرعت جوانه زنی کندتر است.

نتایج آزمایش های ذوب کنسانتره

بمنظور بررسی شرایط ذوب و تاثیر کانی های با ارزش (کانی های مس دار) در کنار کانی های دیرگداز و تاثیر آنها بر مات و سرباره خروجی، مقدار گرمای لازم جهت ذوب شارژ، مورد بررسی قرار گرفت. با این بررسی می توان در کنسانتره های گوناگون مقدار بهینه لازم برای شارژ ورودی را بدست آورد. برای این تاثیر سه نوع کنسانتره در نظر گرفته شد که در جدول ۱ آنالیز آنها آمده است. با توجه

بنابراین با افزایش اکسیژن مقدار بیش‌تری از آهن شارژ با اکسیژن واکنش داده و مقدار مگنتایت در کوره افزایش می‌یابد. شکل ۱۰ این اثر را به خوبی نمایش می‌دهد.

تأثیر هوای اضافی بر مقدار گازهای خروجی

افزایش اکسیژن ورودی به کوره، باعث افزایش اکسایش بیش‌تر گوگرد کنسانتره شده و بنابراین، مقدار گازهای خروجی از کوره نیز افزایش می‌یابد.

البته، در تمامی واکنش‌های مربوط به احتراق کنسانتره مقداری CO_2 نیز تشکیل شده این مقدار گاز، ناشی از مقدار MgO و CaO موجود در کنسانتره می‌باشد با توجه به اینکه مقدار این مواد در کنسانتره ناچیز است، بنابراین، مقدار گاز CO_2 نیز ناچیز است. البته، با افزایش دما مقدار این گاز در اثر واکنش تجزیه کاهش یافته و تبدیل به CO می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱- در مقایسه میکروسکوپی بین دو مات، در ماتی که از شارژ با کالکوپیریت بالا تهیه شده است، جوانه زنی بسیار سریع‌تر رخ می‌دهد و محل‌های تخلخل و منافذی بیش‌تر برای انجام واکنش‌ها دارد.

۲- در بررسی این سه نوع کنسانتره، شارژ کالکوپیریتی دارای محصولات بهتری است. به بیان دیگر، تناژ مات بالاتر، سرباره کم‌تر و غبار خروجی نیز کم‌تر می‌شود.

۳- با افزایش دما در هر سه نوع کنسانتره تا دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مگنتیت به طور کلی از بین می‌رود زیرا مگنتیت در این دما ذوب پذیر است.

۴- افزون بر گازهای SO_2 و SO به دلیل اینکه واکنش‌ها ممکن است به طور ناقص انجام شوند، محصولات گازی S_2O و S_2 نیز در گازهای خروجی وجود دارند.

۵- بر اساس مطالعه، تأثیر دما بر نوع کنسانتره تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، دما و نوع کنسانتره بر مقدار شارژ بستگی دارد. از دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به بعد، به دلیل تشکیل خوراک‌های پایدار بین آهن و مس تأثیر در نوع کنسانتره ندارد.

می‌دهد. با افزایش دما مقدار اندکی به این ترکیب اضافه شده، اما ناگهان در دمای ۱۷۰۰ تا ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مقدار این ماده به صفر می‌رسد، این مسئله ناشی از ذوب شدن مگنتایت در دمای ذکر شده است.

تأثیر دما بر مقدار گازهای خروجی

گازهای خروجی از کوره نقشی مهم در بالانس حرارت و تعیین مقدار سوخت دارند. هنگامی که واکنش‌ها را به صورت تعادلی در کوره بررسی می‌کنیم، گازهای تشکیل شده ناشی از اکسیداسیون خوراک کوره تنها شامل SO_2 و CO_2 نیست زیرا این گازها در هنگامی که واکنش‌های اکسایشی کامل انجام شوند، وجود دارند در حالی که در حالت تعادلی مقداری از این گازها به گازهای دیگر تجزیه می‌شوند، دانستن این مقدار تجزیه و تشکیل نیز در محاسبات نقشی مهم دارند.

مقدار درصد حجمی گازهای SO_2 ، SO ، S_2O و S_2 در برابر تغییرات دمایی کوره در شکل ۸ ترسیم شده‌اند.

تأثیر دما بر مقدار وزنی کالکوسیت در کوره

افزایش دما تأثیری بر مقدار وزنی مس و نوع ترکیبات مس در کوره ندارد زیرا ترکیبات مس، ترکیباتی پایدار با آهن خوراک تشکیل می‌دهد. شکل ۹ این گفته را به خوبی تأیید می‌کند.

تأثیر هوای اضافی در کوره

روشن است که احتراق کامل وقتی انجام می‌شود که مقداری هوای اضافی نیز در واکنش وجود داشته باشد. البته، احتراق کامل به عوامل دیگری مانند اختلاط و تلاطم در حین احتراق نیز بستگی دارد. اکنون تأثیر هوای اضافی بر حجم گازهای خروجی و تشکیل مگنتایت در کوره بررسی می‌شود.

تأثیر هوای اضافی بر تشکیل مگنتایت

با افزایش هوای ورودی به کوره مقدار اکسیژن نیز افزایش می‌یابد، این مقدار اکسیژن باعث تکمیل واکنش‌های اکسایشی شده و محیط کوره را برای انجام بیش‌تر این واکنش‌ها مساعد می‌کند.

تقدیر و قدردانی

نویسندگان از مساعدت کلیه افراد و سازمان‌هایی که در انجام این پژوهش همکاری نمودند، بویژه آقای مهندس محمود میرقاسمی، شرکت مهندسی مشاور کاوش بهینه

آزما، سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران، شرکت ملی صنایع مس ایران و مجتمع مس سرچشمه صمیمانه تشکر و قدر دانی می‌نمایند.

منابع

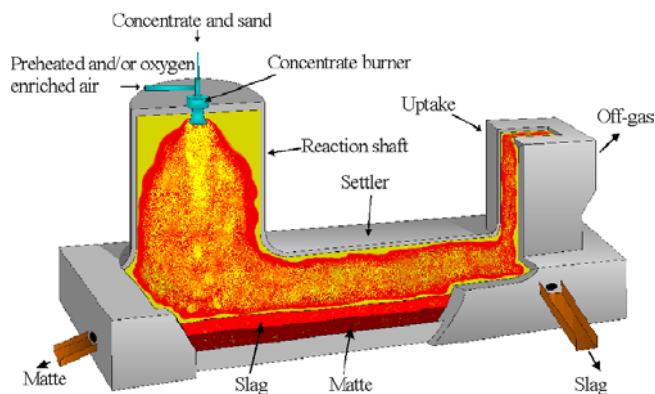
- 1- Biswas, A.K., Davenport, W.G. "Extractive Metallurgy of Copper" Pergamon: Pres, 1980.
- 2- Shimpō, R., Watanabe, R. Goto, S. and Ogawa, O. "An Application of Equilibrium Calculations to the Copper Smelting Operation", Advances in Sulfide Smelting, AIME, , PP. 295-316, N. Y., 1983.
- 3- Diaz, L. S. "Sarcheshmah Copper Project Smelter Calculations", the Ralph M. Parsons Company, USA. , 1973.
- 4- Delichatsios, M.A. Ris, J.De. and Orloff, L. "Twenty-Forth Symposium International On Combustion", The Combustion Institute, pp. 1075-1082, 1992.
- 5- Christopher Solnordal, B., Frank Jorgensen, R.A., Peter Koh, T.L. Hunt, A. "CFD modeling of the flow and reactions in the Olympic Dam flash furnace smelter reaction shaft", Applied Mathematical Modeling, 2003.

- 6- Hahn, Y.B. "Model development and verification with laboratory and pilot plant measurements for chalcopyrite concentrate smelting", Metallurgical Transactions B., Vol. 21B, pp. 945-958., 1990.
- 7- Hahn, Y.B., Sohn, H.Y. "Quantitative analysis of radiative heat transfer", Metallurgical Transactions B, Vol. 21B, pp. 959-966, 1990.
- 8- Baukal, C.E., Gobhart, B. Int. J. "Heat & Mass Transfer", 44(11), 2539-2574, 1997.
- 9- Trinks, W., Mawhinney, M.H. Shannon, R.A. Reed, R.J., and Garvey, J.R." Industrial Furnaces", WILEY, 2003.
- 10- Turns, S.R. "An Introduction to combustion", McGraw Hill., New York, 1996.
- 11- Gordon, S. and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications", NASA Reference Publication 1311, USA, 1994.

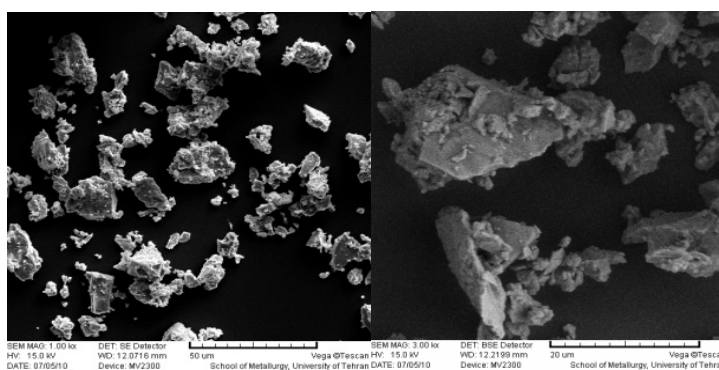
پیوست‌ها

جدول ۱- آنالیز مینرالوژی کنسانتره بر حسب نسبت جرمی که کنسانتره ۱ کالکوپیریتی، کنسانتره ۲ کالکوپیریتی و کالکوسیتی کنسانتره ۳ کنسانتره کالکوسیتی.

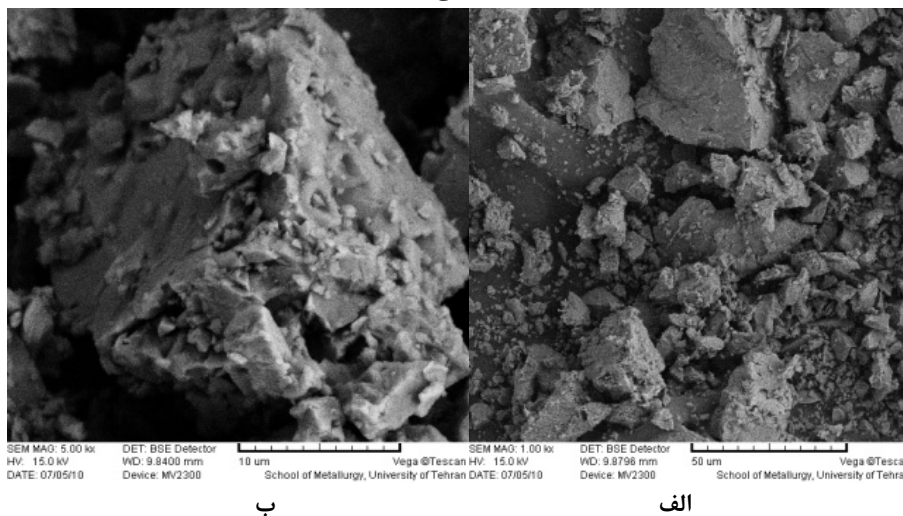
	Conc ^۱	Conc ^۲	Conc ^۳
CuS	۲/۱۵	۵/۵	۰/۹
Cu ₂ S	۵/۲۶	۹/۴۵	۴/۶
CuFeS ₂	۵۰/۱	۳۹/۷۵	۵۵/۳
FeS ₂	۳۱/۷۴	۳۲/۱۶	۲۸/۱
SiO ₂	۶	۵/۴	۶
Al ₂ O ₃	۲/۵	۱/۸	۲/۸



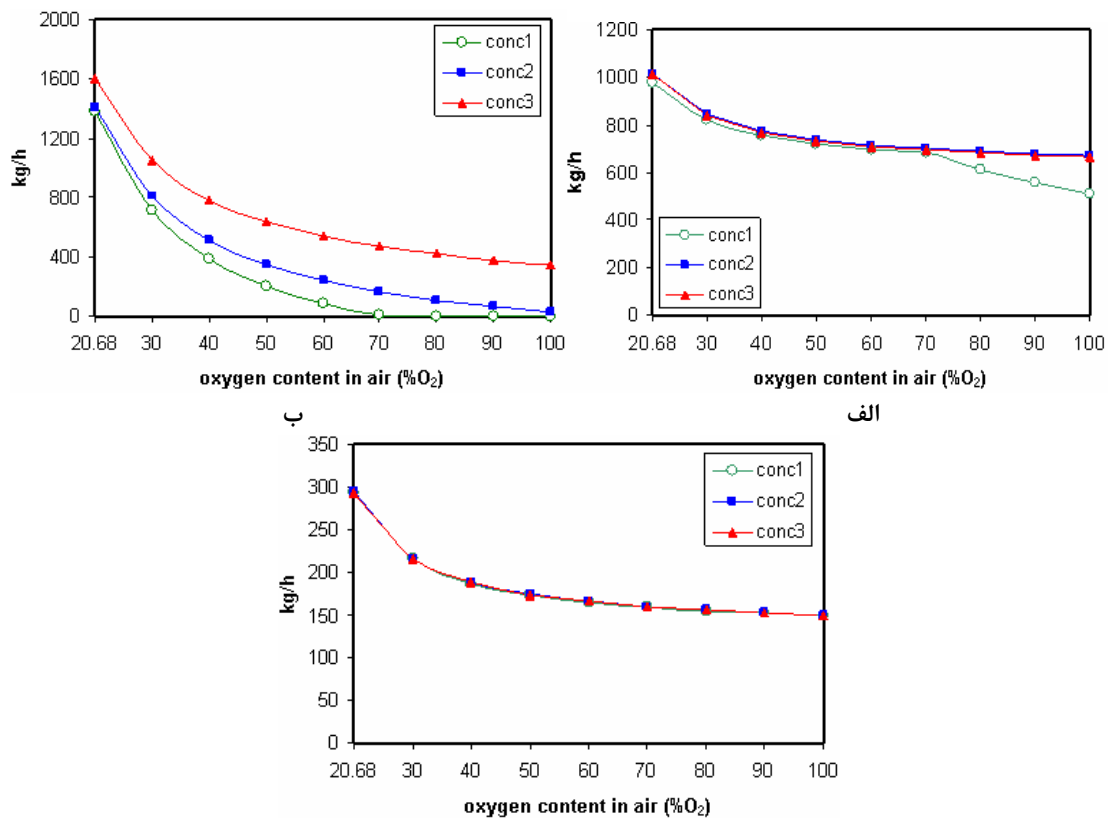
شکل ۱- شماتیک کوره فلش.



شکل ۲- مجموعه تصاویر میکروسکوپی از شارژ با کالکوسیت بالا که (الف) با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر، (ب) و با بزرگنمایی ۵۰.

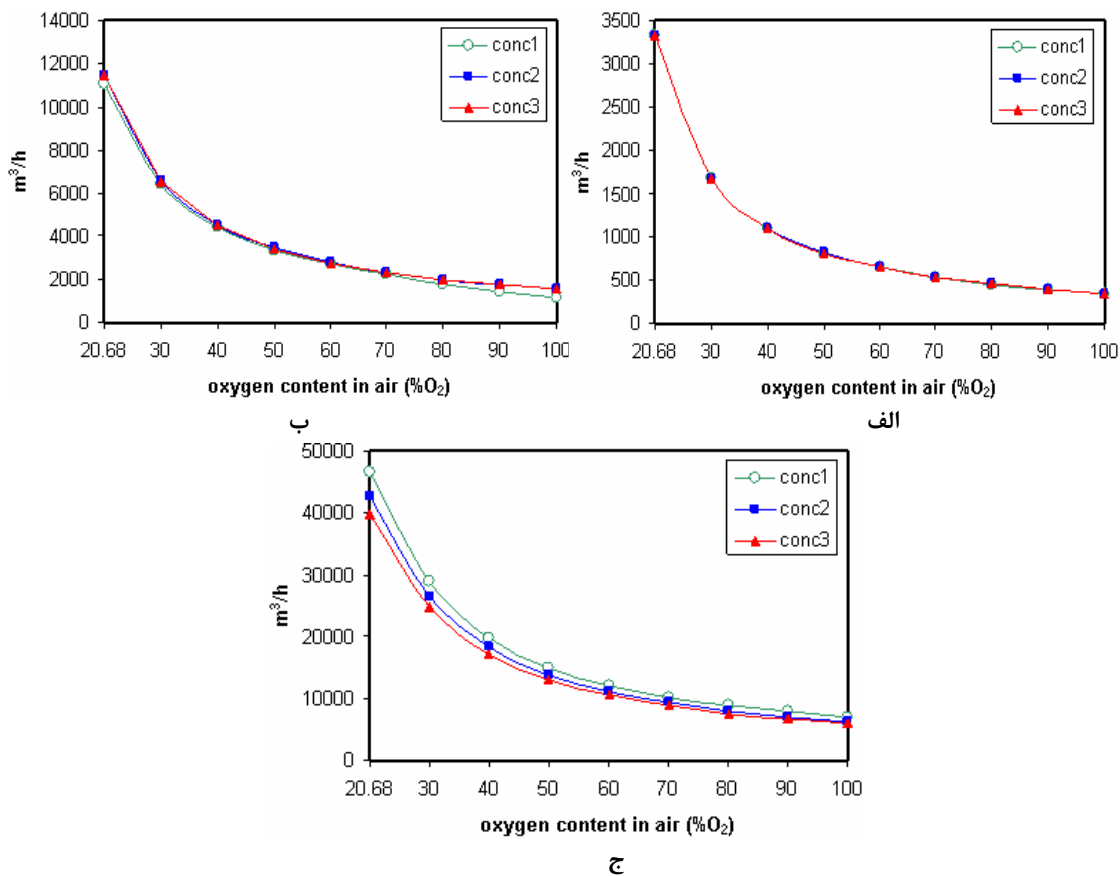


شکل ۳- مجموعه تصاویر میکروسکوپی از شارژ با کالکوپیریت بالا که (الف) با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر (ب) با بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر.

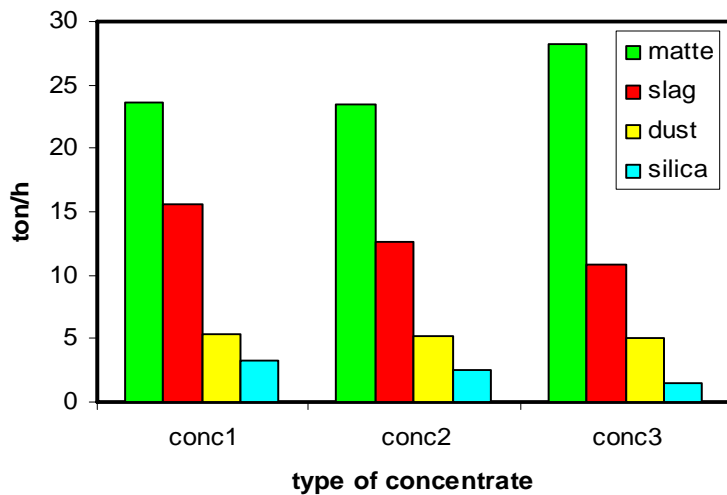


ج

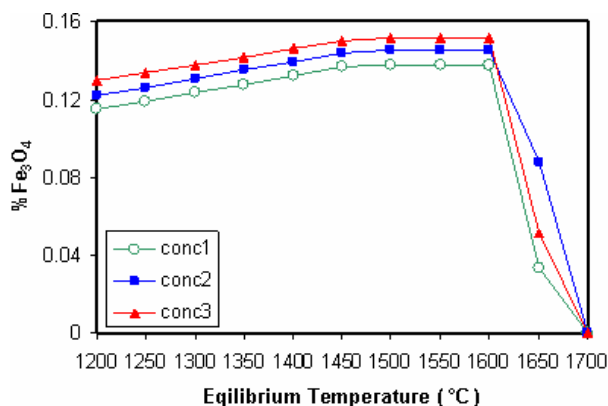
شکل ۴- تأثیر نوع کنسانتره بر مقدار مصرف سوخت در (الف) محفظه واکنش (ب) ستلر (ج) آپتیک.



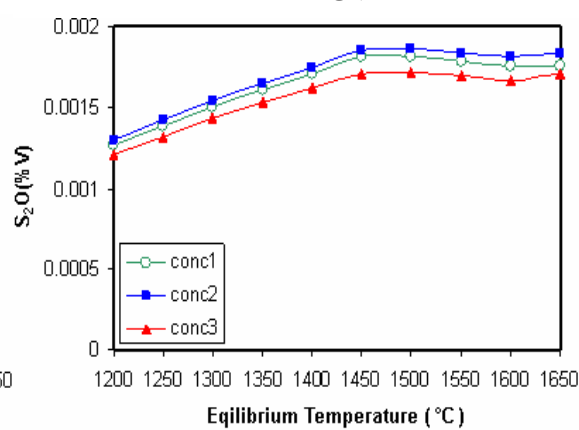
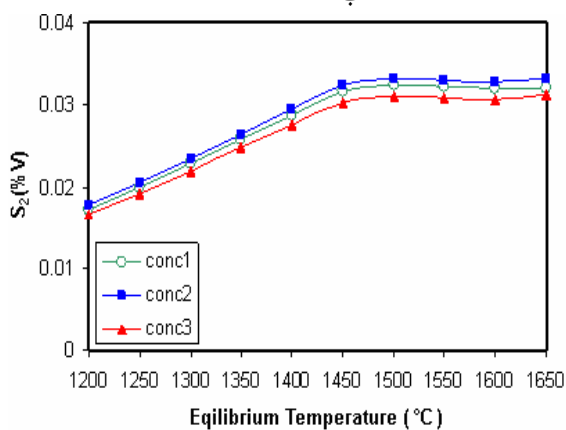
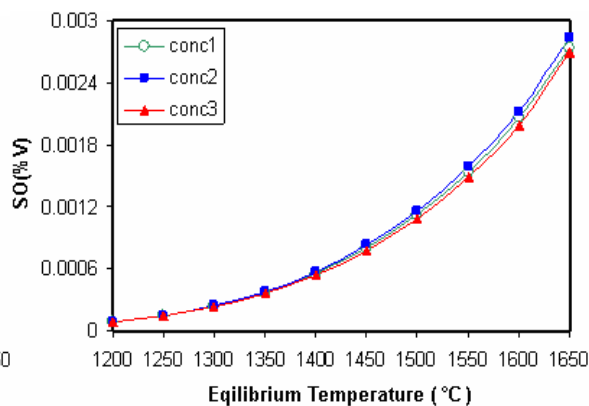
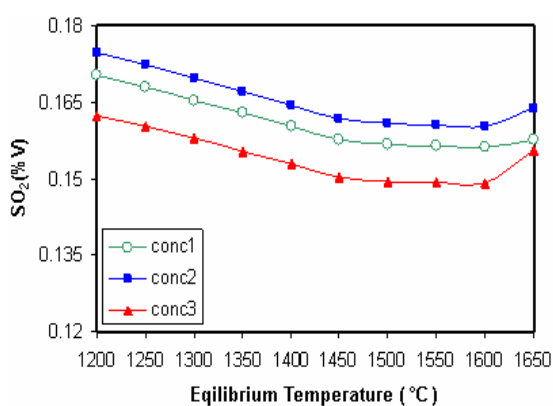
شکل ۵- تأثیر نوع کنسانتره بر مقدار هوای مصرفی در (الف) ستلر (ب) آپتیک (ج) محفظه واکنش.



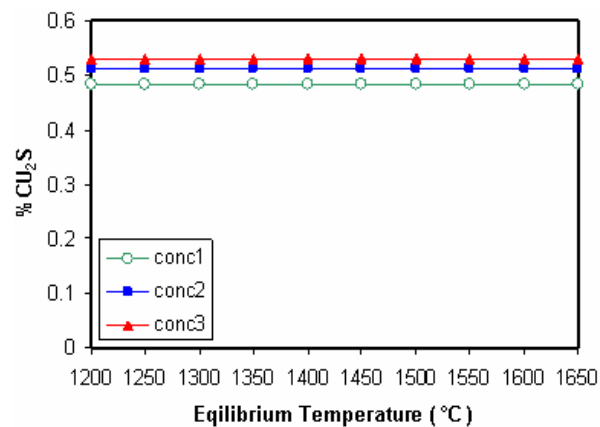
شکل ۶- تأثیر نوع کنسانتره بر محصولات کوره و مقدار مصرف شار سیلیس.



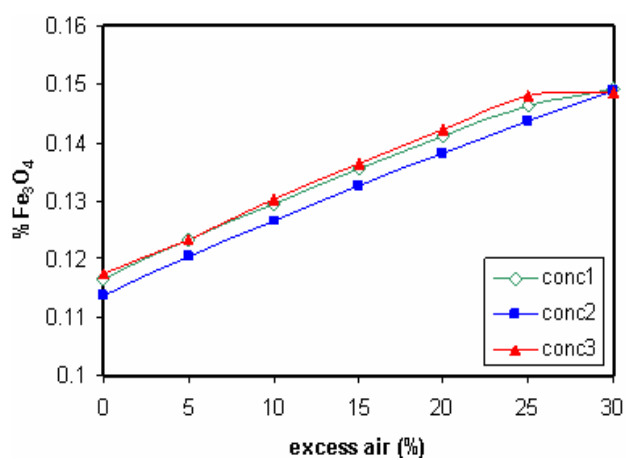
شکل ۷- تأثیر دمای تعادل کوره بر درصد وزنی مگنتایت در مات و سرباره.



شکل ۸- تأثیر دمای تعادل بر SO₂ (الف) SO (ب) S₂ (ج) S₂O (د)



شکل ۹- تأثیر دمای تعادل کوره بر درصد وزنی کالکوسیت در مات و سرباره.



شکل ۱۰- تأثیر هوای اضافی بر درصد وزنی مگنتایت در مات و سرباره.