

بررسی مقایسه‌ای تأثیر فعال سازی مکانیکی بر فرآیند ترکیبی پیرو- هیدرومتالورژیکی در استخراج مس از کانه سولفیدی توسط آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای

صادق محمدیان^{۱*}، علی سعیدی^۲

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر بابک، شهر بابک، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* Phd_smo@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۳/۲۴)

چکیده

هدف از این تحقیق، کاهش آلودگی محیط زیست در فرآیند استخراج مس از کانه سولفیدی آن از طریق تثبیت گوگرد می‌باشد. در تحقیق حاضر، اثر فعال سازی مکانیکی توسط آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای بر فرآیند تشویه آهک بررسی شد و نهایتاً اثر توأم فعال سازی و تشویه بر فروشویی در اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌هایی از کانه سولفیدی همراه با آهک در زمان‌های مختلف فعال سازی شدند و به کمک آنالیز حرارتی (TG) حد بهینه کار مکانیکی این نمونه‌ها حاصل شد. از آنالیز حرارتی (TG-DSC) جهت بررسی سینتیک تشویه استفاده شد و آزمایش‌های تشویه بر روی نمونه‌های بهینه کار مکانیکی، در محدوده زمانی ۶۰-۱۰ دقیقه، محدوده حرارتی $500-700^{\circ}\text{C}$ و با نسبت‌های $\text{S:CaO}=1:0.8-1:1.2$ صورت گرفت. نمونه‌های حاصل از تشویه و یک نمونه کانه فعال سازی نشده (بعنوان شاهد) در زمان‌های مختلف فروشویی شدند. نتایج آنالیز XRD نشان داد در اثر تشویه نمونه‌های فعال شده، مقدار قابل توجهی از گوگرد موجود در کانه با تشکیل CaSO_4 تثبیت می‌گردد و تنها مقدار کمی از طریق گاز SO_2 حذف می‌شود. نتایج آنالیز جذب اتمی نشان داد نرخ انحلال مس پس از ۲۴ ساعت فروشویی نمونه کانه فعال سازی نشده، ۳۶ درصد می‌باشد در حالیکه برای نمونه‌های حاصل از تشویه، تنها در مدت زمان ۳۰ دقیقه نخست فروشویی نزدیک به ۷۰ درصد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی:

کانه سولفیدی مس، فعال سازی مکانیکی، تشویه، فروشویی

۱- مقدمه

اتمسفر هوا، نشر گاز آلوده کننده SO_2 به محیط کار و فضای اطراف می‌باشد [۲]. اخیراً روش‌های ترکیبی پیرو و هیدرومتالورژیکی برای استخراج مس از مینرال‌های سولفیدی

تشویه کانه سولفیدی مس، فرآیندی است که قبل از ذوب در پیرومتالورژی و حل کردن در هیدرومتالورژی به کار گرفته می‌شود [۱]. یکی از مشکلات اجتناب ناپذیر فرآیند تشویه تحت

تهیه شد که آنالیز عنصری آن در جدول (۱) آورده شده است. به عنوان عامل فروشویی از اسید سولفوریک تجاری و از آهک صنعتی تکلیس شده با خلوص بالای ۹۸ درصد وزنی به عنوان منبع اکسید کلسیم استفاده شد.

جدول (۱): آنالیز عنصری کانه سولفیدی مس میدوک (درصد وزنی)

عنصر	Cu	Fe	S	گازنگ
درصد وزنی	۳۴/۵۱	۲۳/۲۵	۳۲	۱۰/۲۴

۲-۲- تجهیزات

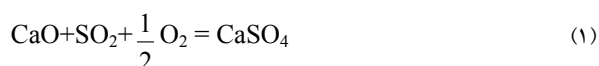
آنالیزهای حرارتی TG و (TG-DSC) با استفاده از یک دستگاه آنالیز حرارتی NETZSH مدل STA409 صورت گرفتند و شرایط آنالیز در این دستگاه با نرخ گرمایش $10^\circ\text{K}/\text{min}$ ، حداکثر دمای 1200°C و اتمسفر هوا تنظیم شد. برای انجام تشویه تحت اتمسفر هوا از کوره موفلی مدل Atash 1500 ساخت شرکت Exition استفاده گردید. آزمایش‌های فروشویی در یک بشر شیشه‌ای بر روی یک هیتر مجهز به همزن مغناطیسی انجام گرفت و برای کنترل درجه حرارت از دماسنج جیوه‌ای با دقت ± 0.5 درجه سانتی‌گراد استفاده شد. برای شناسایی عناصر و فازها به ترتیب از آنالیز عنصری XRF و آنالیز فازی XRD (دستگاه اشعه ایکس Philips مدل Xpert با پرتوی $\text{CuK}\alpha$) استفاده شد. برای آنالیز محلول از دستگاه جذب اتمی شرکت واریان مدل 240 استفاده شده است.

۲-۳- نحوه انجام آزمایش‌ها

فعال سازی مکانیکی بر روی مجموعه مواد کانه و آهک، با زمان‌های مختلف توسط آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای صورت گرفت. برای این منظور در آسیاب سیاره‌ای، نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ۲۰ استفاده شد و سرعت چرخش آسیاب در این تحقیق ۶۰۰ rpm تنظیم شد. همچنین در آسیاب گلوله‌ای از نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ۳ و با سرعت چرخش ۴۵ rpm استفاده شد. شرایط تشویه نمونه‌های فعال

مورد نظر قرار گرفته، بطوری که واکنش تشویه آهک با سولفیدهای مس فازه‌های $\text{CaS}, \text{CaSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{CuO}, \text{CuSO}_4, \text{CuO}$ و ترکیبات اکسیدی آهن را نتیجه می‌دهد. نتایج تحقیقات صورت گرفته حاکی از آن است که تثبیت گوگرد بصورت فازهای جامد نظیر CaSO_4 به کمک تشویه آهک و به منظور جلوگیری از نشر گازهای گوگردی صورت گرفته و در بخش فروشویی از هیدرومتالورژی به صورت فازهای جامد غیر قابل حل دفع می‌شوند [۳-۵].

به‌طور کلی شکل‌گیری فاز CaSO_4 از تشویه آهک و تحت اتمسفر هوا، طبق واکنش‌های زیر می‌تواند انجام شود [۶-۷]:



اگرچه واکنش‌های فوق با یک پتانسیل قوی رانده می‌شوند ولی در مقایسه با اکسیداسیون کالکوپیریت و کالکوسیت که واکنش‌هایی سریع می‌باشند نسبتاً آهسته انجام می‌شوند. بنابراین مخلوط‌های ساده بکار رفته از کانه و آهک جهت تثبیت گوگرد جواب مطلوبی بدست نمی‌دهند [۸]. با این وجود فرآیند کلی می‌تواند تحت کنترل قرار گیرد به نحوی که تقریباً جذب تمام گوگرد در فاز جامد حاصل شود [۹-۱۰].

در تحقیق حاضر، مخلوط‌های کانه و آهک در آسیاب‌های سیاره‌ای (پرانرژی) و گلوله‌ای (کم انرژی) مورد فعال سازی قرار گرفتند و تاثیر فعال سازی بر میزان تثبیت گوگرد بصورت فاز جامد در فرآیند تشویه با اتمسفر هوا نسبت به نمونه فعال سازی نشده مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همچنین تاثیر تشویه آهک با اتمسفر هوا بر راندمان حل سازی مس و تثبیت گوگرد به شکل فازهای جامد غیر قابل حل در اسید سولفوریک رقیق مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مصرفی

کانه سولفیدی مورد مصرف از معدن مس میدوک شهر بابک

$$100 \times \frac{\text{افزایش وزن عملی}}{\text{افزایش وزن تئوریک}} = \text{درصد پیشرفت واکنش}$$

افزایش وزن رخ داده ناشی از جذب اکسیژن توسط مخلوط کانه و آهک می‌باشد. میزان افزایش وزن تئوریک زمانی حاصل می‌شود که تمام گوگرد کانه با آهک و اکسیژن طبق واکنش (۲)، ترکیب شده و تولید سولفات کلسیم نماید. بنابراین با این فرضیات و با توجه به واکنش (۲) افزایش وزن در هر آزمایش تشویه دو برابر وزن گوگرد موجود در کانه می‌باشد. افزایش وزن عملی نیز در هر آزمایش پس از سرد شدن نمونه و توزین مجدد بوته حاوی مواد بدست می‌آید.

برای مشخص شدن حد بهینه فعال سازی مکانیکی بر روی مجموعه مواد کانه و آهک در آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای از آنالیز حرارتی TG استفاده شد بطوری که شکل (۱) تأثیر کار مکانیکی بر پیشرفت واکنش را نشان می‌دهد. منحنی‌های شکل (۱-الف)، اثر فعال سازی مکانیکی در آسیاب سیاره‌ای بر روی مجموعه مواد کانه و آهک در قبل از فرآیند تشویه را به خوبی نشان داده‌اند و به خصوص این اثر در مقایسه نمونه فعال سازی شده در هاون دستی با نمونه فعال سازی شده به مدت زمان ۳۰ دقیقه قابل توجه می‌باشد. در توضیح این رفتار می‌توان گفت که در استفاده از هاون دستی اختلاط مواد اولیه به خوبی صورت نگرفته است که این امر تماس گوگرد کانه و اکسیژن هوا با CaO را جهت تثبیت گوگرد در فرآیند تشویه فراهم نمی‌نماید. از مقایسه نتایج شکل (۱-الف) و (۱-ب)، دو نکته قابل توجه می‌باشد. یکی اینکه میزان پیشرفت منحنی نمونه فعال سازی شده به مدت ۳۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای نسبت به نمونه‌های فعال سازی شده در آسیاب گلوله‌ای به مدت زمان‌های ۱ و ۲ ساعت به مراتب بیشتر و قابل توجه‌تر می‌باشد. دلیل این موضوع میزان اعمال انرژی متفاوت این دو نوع آسیاب در فعال سازی مکانیکی بر روی مجموعه مواد می‌باشد [۱۱]. دیگر اینکه نتایج به دست آمده از ۵ و ۸ و ۱۰ ساعت فعال سازی مکانیکی در آسیاب گلوله‌ای تقریباً نزدیک به نتایج بدست آمده از نمونه‌هایی است

سازی شده به کمک آنالیز حرارتی تعیین شد و این نمونه‌ها تحت اتمسفر هوا مورد تشویه قرار گرفتند. به همین منظور در خصوص واکنش پذیری آهک و کانه در فرآیند تشویه، آزمایش‌هایی به قرار زیر صورت گرفت:

الف- مجموعه مواد کانه و آهک (با نسبت مولی گوگرد کانه به آهک ۱:۱) در مدت زمان‌های ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۳۰ و ۱۵ دقیقه توسط آسیاب سیاره‌ای مورد فعال سازی مکانیکی قرار گرفتند.

ب- فعال سازی مکانیکی در مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۵، ۸ و ۱۰ ساعت بر روی مجموعه مواد کانه و آهک (با نسبت مولی گوگرد کانه به آهک ۱:۱) توسط آسیاب گلوله‌ای انجام شد.

ج- یک نمونه از مجموعه مواد کانه و آهک (با نسبت مولی گوگرد کانه به آهک ۱:۱) به مدت ۱۰ دقیقه در هاون دستی مخلوط گردید.

در ادامه شرایط بهینه فروشویی بدست آمده از کانه فعال سازی نشده، برای نمونه‌های حاصل از تشویه بکار گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فعال سازی مکانیکی

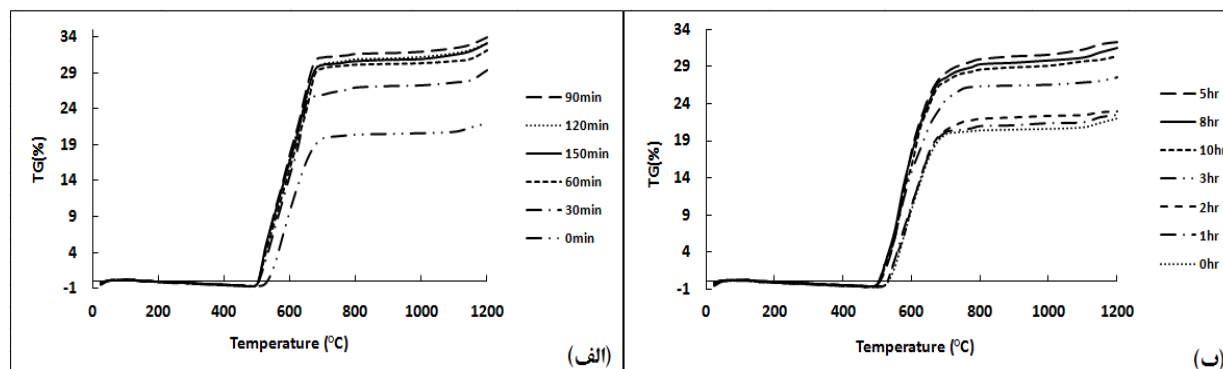
بطور کلی شکل گیری فاز CaSO_4 در فرآیند تشویه در محیط آهک و تحت اتمسفر هوا، طبق واکنش‌های زیر می‌تواند انجام شود [۶-۷]:



در تحقیقات مشابه صورت گرفته، تشکیل فاز CaSO_4 طبق واکنش (۱) بیشتر از طریق تشویه در محیط دوغاب آهک بوده است. ولی از آنجائی که در این تحقیق از آهک خشک استفاده شده و از تجهیزات بسیار ساده‌ای برای تشویه کمک گرفته شد به همین خاطر شکل گیری فاز CaSO_4 مطابق واکنش (۱) بسیار کم رنگ و قابل صرف نظر می‌باشد [۳-۴].

معیار پیشرفت واکنش تشویه، میزان افزایش وزن رخ داده در حین واکنش (۲) می‌باشد [۵-۷]، بنابراین:

که به مدت ۶۰ و ۹۰ و ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای مورد فعال سازی مکانیکی قرار گرفته‌اند.



شکل (۱): منحنی‌های TG برای (الف) مخلوط‌های پودری کانه و آهک فعال سازی شده در آسیاب سیاره‌ای و (ب) مخلوط‌های پودری کانه و آهک فعال سازی شده در آسیاب گلوله‌ای

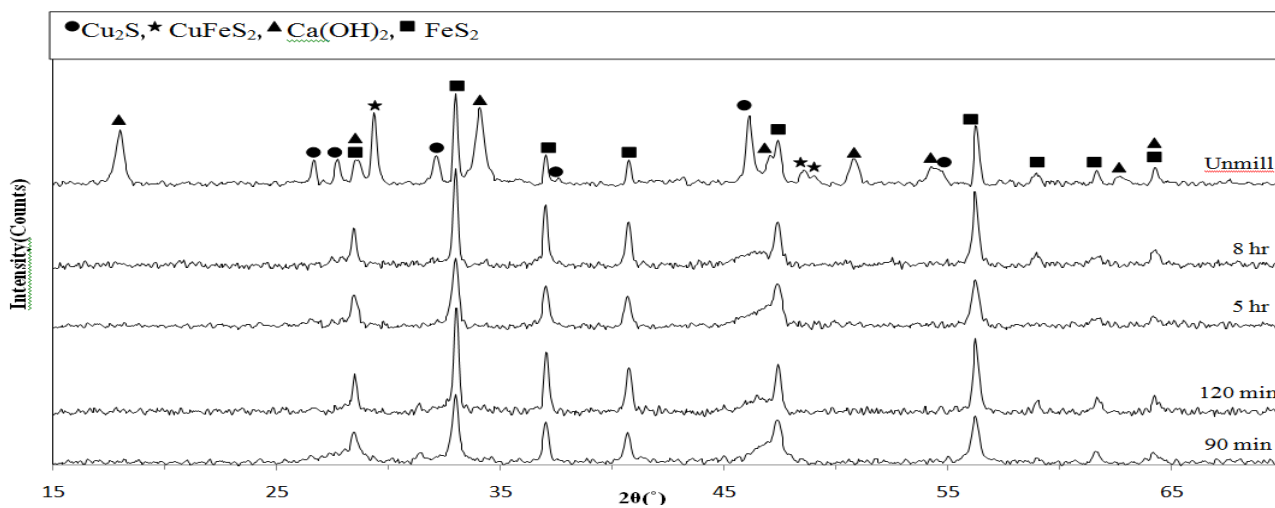
و ساختار فازی آن‌ها مشخص شود. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل (۲) نشان داد که با انجام فعال سازی مکانیکی در مدت زمان‌های بیشتر از ۹۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای و ۵ ساعت در آسیاب گلوله‌ای، هیچ گونه فاز جدیدی شکل نگرفته و حتی انتظار می‌رفت بدلیل افزایش زمان فعال سازی مکانیکی از ۹۰ به ۱۲۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای و یا از ۵ به ۸ ساعت در آسیاب گلوله‌ای، سطح ویژه ذرات کانه و آهک افزایش یابد و به دنبال آن پیک‌های فازی موجود پهن تر و ضعیف تر شوند ولی همان‌طور که مشاهده می‌شود عکس آن، اتفاق افتاده است. دلیل این رفتار به احتمال زیاد در نتیجه پدیده آگلومره شدن ذرات در حین فعال سازی مکانیکی بیشتر از حد بهینه می‌باشد زیرا با بروز این پدیده نفوذ اکسیژن به سمت ذرات کانه و آهک (در فرآیند تشویه) دچار مشکل شده و به این ترتیب میزان پیشرفت واکنش کاهش می‌یابد. همچنین ملاحظه می‌شود در اثر فعال سازی مکانیکی فازهای هیدراته حذف شده‌اند و کالکوپیریت نیز به سولفید مس و آهن تجزیه شده است. نمودارهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های فعال شده، حذف پیک‌های مربوط به $\text{Ca}(\text{OH})_2$ را نشان می‌دهند. ولی این نمودارها پیک‌های فاز جدیدی که حاوی Ca یا ترکیبی از CaO باشد را نشان ندادند.

شکل (۱-الف) مشخص کرد، افزایش کار مکانیکی در نمونه‌های بدست آمده از آسیاب سیاره‌ای تا حداکثر ۹۰ دقیقه اثری مثبت دارد و با انجام میزان کار مکانیکی بیشتر از این زمان، مقادیر پیشرفت واکنش متوقف و ثابت خواهند شد. شکل (۱-ب) نیز نشان داد در نمونه‌هایی که به مدت ۱ و ۲ ساعت توسط آسیاب گلوله‌ای مورد فعال سازی مکانیکی قرار گرفته‌اند، مشابه حالت نمونه‌ای می‌باشد که در هاون دستی مخلوط شده است. ولی افزایش کار مکانیکی به مدت ۳ و ۵ ساعت اثری مثبت دارد، حال آنکه با انجام کار مکانیکی بیش از ۵ ساعت مجدداً مقادیر پیشرفت واکنش روندی ثابت خواهند داشت. این کاهش میزان پیشرفت غیر منتظره بود و دلیل این موضوع ناشی از اختلاط غیر یکنواخت نمی‌باشد زیرا در مدت زمان‌های بیشتر از زمان‌های فوق، مخلوط بدست آمده به صورت پودری کاملاً نرم می‌باشد و بعید به نظر می‌رسد که پس از این مدت یا بیشتر از آن توزیعی یکنواخت از کانه و آهک در کنار هم حاصل نشود. یک احتمال دیگر این می‌باشد که بخشی از تشویه در حین انجام کار مکانیکی صورت گرفته باشد. تحلیل دقیق این مساله هنگامی میسر است که نمونه‌های بدست آمده پس از فعال سازی مکانیکی تحت آنالیز قرار بگیرند

زوایای پیک‌های فاز FeS_2 در مخلوط کانه و آهک فعال نشده با نمونه‌های فعال شده مقایسه شدند و معلوم شد که پس از فعال سازی، زوایای فاز FeS_2 تغییر نکرده‌اند. بنابراین پس از فعال سازی هیچ‌گونه محلول جامدی شکل نگرفته و $Ca(OH)_2$ آمورف شده است، بطوری که پیک‌های مربوط به آن در زمینه

پراش قرار گرفته‌اند.

فازهای $CuFeS_2$ و CuS پس از هر دو محیط فعال سازی نیز وجود دارند، ولی بدلیل مقدار وزنی کم آن‌ها در کانه اولیه و نیز بر اثر آمورف شدن، توسط آنالیز فازی اشعه ایکس تشخیص داده نشدند.



شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری کانه و آهک فعال سازی نشده، فعال سازی شده در آسیاب سیاره‌ای به مدت‌های ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و فعال سازی شده در آسیاب گلوله‌ای به مدت‌های ۵ و ۸ ساعت

۳-۲- تشویه

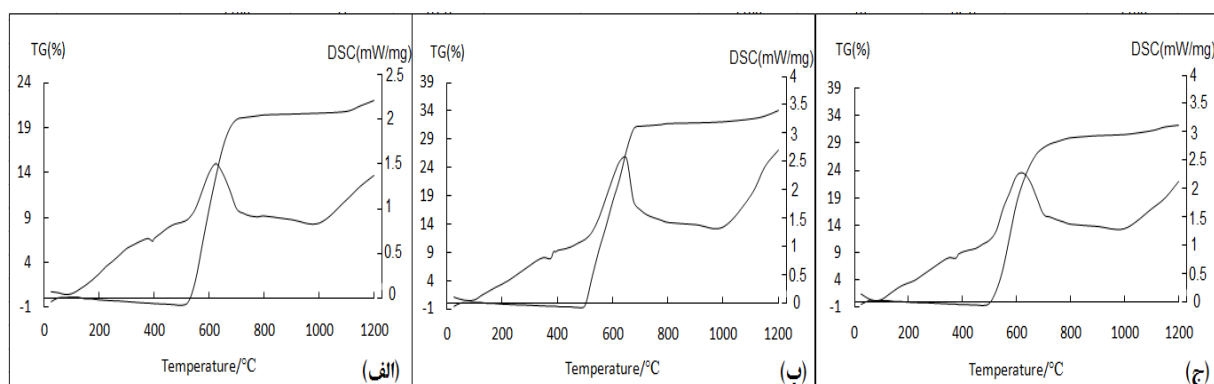
نمونه‌های فعال سازی شده به مدت ۹۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای و ۵ ساعت در آسیاب گلوله‌ای، بدلیل حد بهینه کار مکانیکی در آسیاب‌های یاد شده، بعنوان نمونه‌های آماده سازی شده جهت فرآیند تشویه انتخاب شدند. تشویه‌ی غیر هم دمای این دو نمونه توسط آنالیز حرارتی (TG-DSC) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین یک نمونه از مجموعه مواد کانه و آهک که به مدت ۱۰ دقیقه در هاون دستی مخلوط شده بودند نیز در این قسمت مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۳)).

فیزیکی و شیمیایی مخلوط کانه و آهک می‌باشد. افزایش وزن فاحش نمونه‌های فعال سازی شده در آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای پس از دمای $500^{\circ}C$ ، مربوط به شروع واکنش‌های شیمیایی در جهت تولید فاز $CaSO_4$ است که تا دمای تقریباً $700^{\circ}C$ ادامه می‌یابد. همچنین افزایش وزن نمونه فعال سازی شده در هاون دستی تا دمای $700^{\circ}C$ ادامه دارد. نمودار TG این سه نمونه معلوم کرد، افزایش وزن نمونه‌های فعال سازی شده در این دو نوع آسیاب بسیار نزدیک هم بوده و به مراتب بیشتر از افزایش وزن نمونه فعال سازی شده در هاون دستی می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد، کار مکانیکی بهینه توسط این دو نوع آسیاب، واکنش پذیری مخلوط کانه و آهک را در حین تشویه به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد که خود باعث افزایش

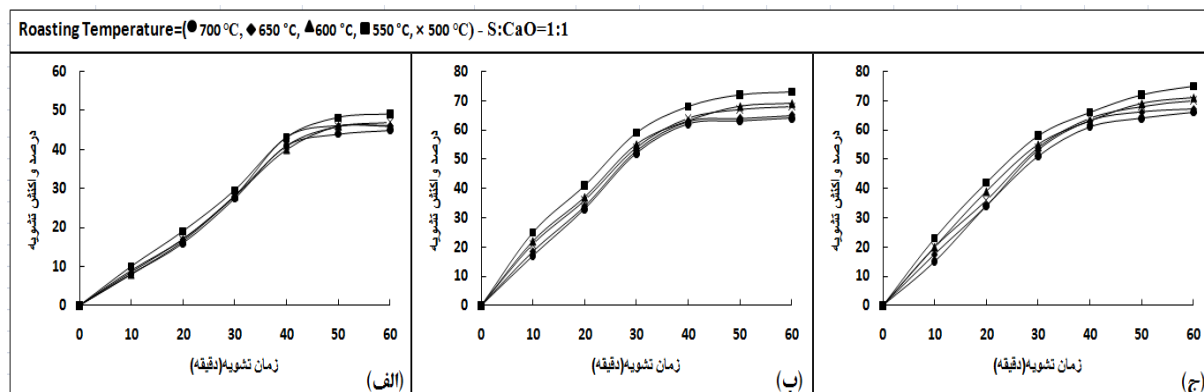
در نمودار TG نمونه‌های فعال سازی شده به مدت ۹۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای و ۵ ساعت در آسیاب گلوله‌ای، کاهش وزن ابتدایی تا دمای $500^{\circ}C$ و برای نمونه فعال سازی شده در هاون دستی که تا دمای $550^{\circ}C$ ادامه دارد، مربوط به خروج آب

هر سه نمونه، انحراف خط پایه قبل از پیک گرمای به دلیل اختلاف ظرفیت حرارتی و هدایت حرارتی نمونه مجهول و نمونه استاندارد می‌باشد. همچنین در نمودارهای DSC این سه نمونه، یک رویداد حرارتی گرمایزا (واکنش تشکیل فاز CaSO_4) رخ داده است که دمای شروع و پایان رویداد به ترتیب دمای 500°C و 700°C می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که نمودارهای TG و DSC با یک توافق بسیار خوبی شرایط تشویه را مشخص کرده‌اند.

میزان تشکیل فاز CaSO_4 شده است. شروع افزایش وزن نمونه‌های فعال سازی شده در این دو نوع آسیاب در دمایی کمتر از شروع افزایش وزن نمونه فعال سازی شده در هاون دستی (550°C و 500°C) رخ داده است که بدلیل همین موضوع می‌باشد. اگر دمای شروع و پایان افزایش وزن این سه نمونه به ترتیب دمای 500°C و 700°C در نظر گرفته شود و با توجه به نرخ گرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، مدت زمانی در حدود ۴۰ دقیقه برای افزایش وزن هر سه نمونه بکار رفته است. در نمودارهای DSC



شکل (۳): منحنی‌های TG-DSC برای: الف) مجموعه مواد کانه و آهک فعال سازی نشده، ب) مخلوط پودری فعال سازی شده در آسیاب سیاره‌ای به مدت ۹۰ دقیقه و ج) مخلوط پودری فعال سازی شده در آسیاب گلوله‌ای به مدت ۵ ساعت



شکل (۴): نمودارهای تغییرات پیشرفت واکنش بر حسب زمان تشویه در دماهای مختلف برای: الف) مخلوط پودری فعال سازی شده در هاون دستی، ب) مخلوط پودری فعال سازی شده در آسیاب سیاره‌ای به مدت ۹۰ دقیقه و ج) مخلوط پودری فعال سازی شده در آسیاب گلوله‌ای به مدت ۵ ساعت

دقیقه در محدوده حرارتی 500°C - 700°C صورت گرفت. همچنین به منظور بررسی نسبت S:CaO در واکنش تشویه و حصول

جهت بررسی سینتیک تشویه آزمایش‌هایی در محدوده ۶۰-۱۰ دقیقه (۲۰ دقیقه بیشتر از مدت زمان لازم) با فواصل زمانی ۱۰

تشویه و حصول ترکیبی بهینه، ترکیب‌هایی با نسبت‌های مختلف S:CaO از کانه و آهک تهیه شد و مورد تشویه قرار گرفتند. اشکال (۵-ب) و (۵-ج) نشان دادند که افزایش نسبت S:CaO از 1:0.8 تا حد استوکیومتری لازم (S:CaO=1:1) بر میزان افزایش پیشرفت واکنش اثری محسوس داشته و افزایش نسبت S:CaO در تغییر از نسبت 1:1 به 1:1.2 بر میزان افزایش پیشرفت واکنش بسیار ناچیز دیده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد اختلاط کانه و آهک توسط آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای در قبل از فرآیند تشویه به خوبی صورت گرفته است. با این وجود نسبت 1:1 پیشنهاد می‌شود زیرا نیازی به آهک اضافه نیست و نیز از لحاظ تشکیل فاز هیدراته آهک در فرآیند فروشویی، ملاحظه‌ی مرحله فیلتراسیون هم خواهد شد. همچنین شکل (۵-الف) نشان می‌دهد با افزایش نسبت S:CaO از 1:0.8 به 1:1.2، میزان پیشرفت واکنش افزایش جزئی و نزدیک به هم داشته است. این امر ناشی از اختلاط غیر یکنواخت کانه و آهک توسط هاون دستی قبل از تشویه می‌باشد بطوریکه نسبت 1:1.2 در تمامی زمان‌های تشویه، ماکزیمم میزان پیشرفت واکنش را به دنبال داشته است. آزمایش‌های متعدد تشویه بر روی نمونه‌های فعال سازی شده، شرایط بهینه تشویه هر کدام را معلوم نمود جدول (۲). به این ترتیب حداکثر میزان پیشرفت واکنش از فرآیند تشویه نمونه‌های R5، R90 و RU (جدول (۲) تحت شرایط بهینه به ترتیب ۷۲، ۷۵ و ۵۰ درصد بدست آمد (اشکال (۵-الف، ب و ج)).

به منظور بررسی ترمودینامیکی نمونه‌های تشویه شده از آنالیز فازی XRD استفاده شد (شکل (۶)). نمودار پراش اشعه ایکس نمونه RU مقداری Ca(OH)_2 را نشان می‌دهد. در توضیح این مسئله می‌توان گفت که در استفاده از هاون دستی اختلاط مجموعه مواد کانه و آهک به خوبی صورت نگرفته است، به‌طوری‌که مقدار کمی از آهک صرف تثبیت گوگرد و مابقی آن به صورت آهک عمل نکرده در بین مواد حاصل از تشویه باقی می‌ماند. همچنین میزان تشکیل فاز CaSO_4 در نمونه RU نسبت به نمونه‌های R5B و R90P (جدول (۲) کمتر می‌باشد ولی

ترکیبی بهینه، ترکیب‌هایی با نسبت‌های S:CaO=1:0.8-1:1.2 از کانه و آهک تهیه شد و مورد تشویه قرار گرفتند.

۳-۲-۱- تأثیر زمان تشویه

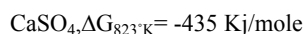
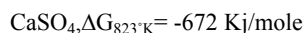
همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود نمودارهای پیشرفت واکنش در مقابل زمان را می‌توان به دو بخش تقسیم نمود. بخش خطی نمودار که در ۴۰ دقیقه نخست واکنش رخ داده است و ماکزیمم سرعت تشویه را دارا می‌باشد. در بخش منحنی نمودار سرعت پیشرفت واکنش بطور کاملاً محسوسی نزول کرده و تقریباً ثابت شده است. این رفتار در آزمایش‌هایی که توسط تری و همکاران وی بر روی پلتهای کالکوپیریت و آهک انجام شده است، دیده می‌شود [۳-۵]. شبیه بودن شکل منحنی نمودارها در تمامی دماها نشان می‌دهد که مکانیزم تشویه آنها یکسان می‌باشد. زیرا با پیشرفت واکنش در ۴۰ دقیقه نخست و تشکیل CaSO_4 طبق واکنش (۲)، لایه ای متراکم و کم تخلخل در مسیر نفوذ اکسیژن به داخل توده مواد ایجاد می‌شود. در واقع با گذشت زمان‌های بیشتر از ۴۰ دقیقه، مسیر نفوذ اکسیژن تا رسیدن به توده داخلی مواد بسته تر و طولانی تر می‌شود. البته این مدت زمان ۴۰ دقیقه، که بهینه زمان تشویه می‌باشد از بررسی نمودارهای شکل (۳) نیز بدست آمد.

۳-۲-۲- تأثیر دمای تشویه

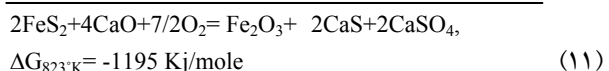
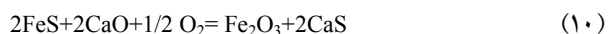
همان‌طور که در شکل (۴) می‌توان مشاهده کرد، دما تأثیر شدیدی بر واکنش تشویه اعمال نمی‌کند و اختلاف کم مقادیر پیشرفت واکنش در زمانی معین برای دماهای مختلف در هر یک از سه تصویر فوق بر این امر دلالت می‌کند. در تمامی زمان‌های تشویه، ماکزیمم پیشرفت واکنش در 55°C رخ داده است. دلیل این رفتار به احتمال زیاد در نتیجه بروز پدیده کلوخه‌ای شدن در دماهای بالای 60°C - 55°C می‌باشد. با بروز این پدیده تراکم پوسته محصول بیشتر و تخلخل آن کاهش می‌یابد. در نتیجه نفوذ اکسیژن به سمت جبهه واکنش مشکل شده و به دنبال آن میزان پیشرفت واکنش کاهش می‌یابد [۵].

۳-۲-۳- تأثیر نسبت گوگرد به آهک

در این قسمت به منظور بررسی تأثیر نسبت S:CaO در واکنش



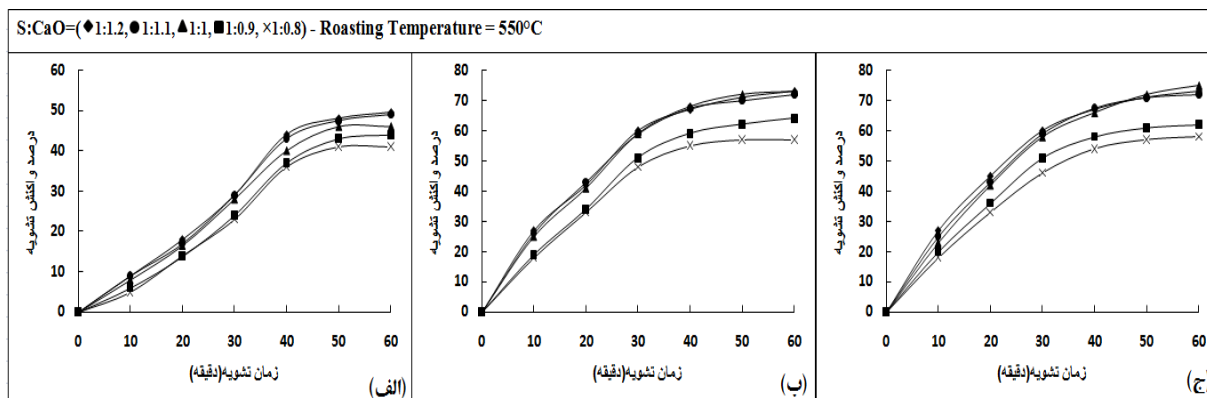
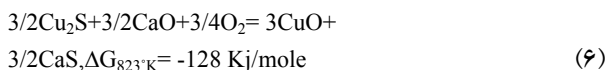
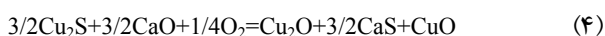
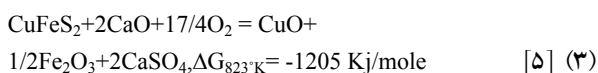
فاز Fe_2O_3 علاوه بر انجام واکنش (۳)، می تواند از انجام واکنش (۱۱) طی دو مرحله به وجود آید :



با توجه به واکنش های فوق، شکل گیری فاز CaSO_4 طی دو مرحله نیز حدس زده می شود بطوریکه در مرحله اول فاز CaS طبق واکنش های (۴، ۶، ۱۰ و ۱۱) شکل می گیرد و در مرحله دوم مطابق واکنش (۲) فاز CaSO_4 بوجود می آید.

میزان تشکیل فاز CuO در آن قابل توجه است. اختلاط غیریکنواخت آهک و کانه در نمونه فعال سازی شده در هاون دستی باعث شده است که در تشویه مقدار کمی از گوگرد توسط تشکیل فازهای CaS و CaSO_4 تثبیت شود و قسمت عمده آن توسط شکل گیری گاز SO_2 حذف می شود.

واکنش های تشویه با اتمسفر هوا برای سولفیدهای مس-آهن فعال شده در محیط آهک بصورت زیر پیش بینی می شوند :



شکل (۵): نمودارهای تغییرات پیشرفت واکنش بر حسب زمان تشویه در نسبت های مختلف S:CaO برای: (الف) مخلوط پودری فعال سازی شده در هاون دستی، (ب) مخلوط پودری فعال سازی شده در آسیاب سیاره ای به مدت ۹۰ دقیقه و (ج) مخلوط پودری فعال سازی شده در آسیاب گلوله ای به مدت ۵ ساعت

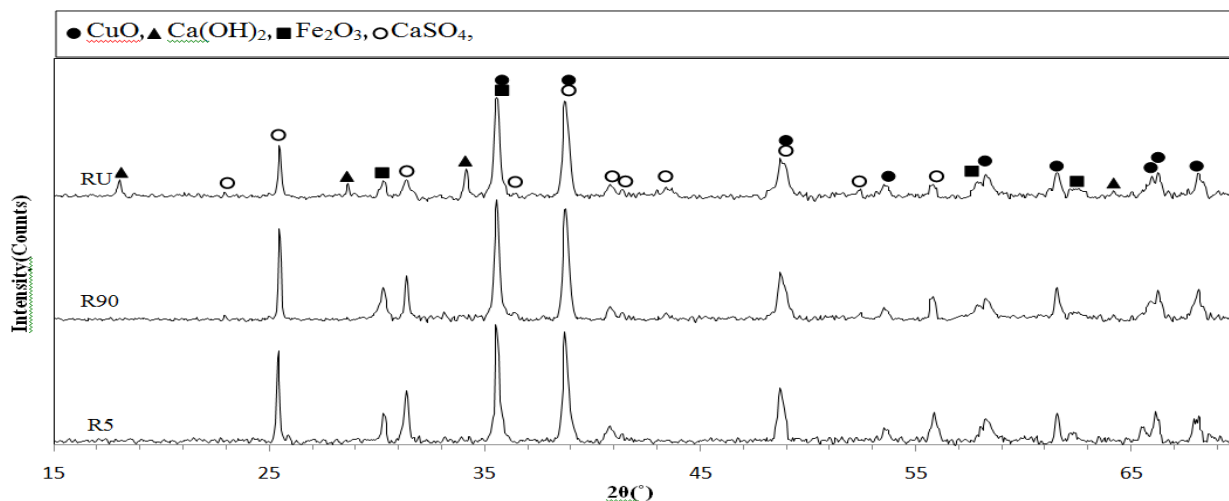
۳-۳ فروشویی

فروشویی در اسید با غلظت ۱۰۶/۶ گرم بر لیتر، نسبت حجم اسید به وزن جامد ۴۰ به ۱، دمای ۶۵ درجه سانتی گراد و پس از گذشت ۲۴ ساعت از زمان فروشویی حاصل می شود. حداکثر میزان انحلال مس از فروشویی نمونه شاهد تحت شرایط بهینه یاد شده، ۳۶ درصد بدست آمد (شکل (۷)). از شرایط بهینه ی بدست آمده در فروشویی نمونه شاهد، برای فروشویی نمونه های

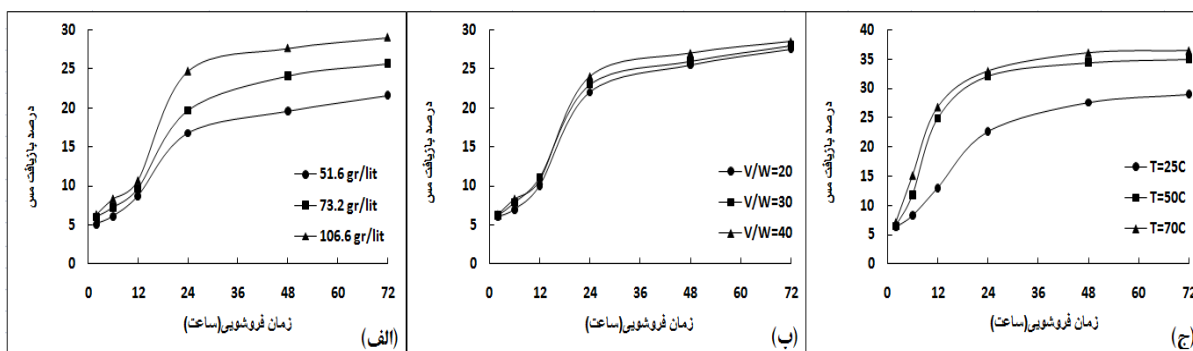
به منظور افزایش میزان انحلال و دستیابی به شرایط بهینه فروشویی، آزمایش های متعدد فروشویی بر روی یک نمونه کانه فعال سازی نشده (نمونه شاهد) انجام شد. به این ترتیب پارامترهای نسبت حجم اسید به وزن جامد، غلظت اسید و درجه حرارت فروشویی بطور دقیق مورد بررسی قرار گرفتند. با بررسی شرایط فروشویی نمونه شاهد معلوم شد که شرایط بهینه

با این حال بعد از اتمام ۴ ساعت از زمان فروشویی، میزان بازیابی مس از فروشویی نمونه‌های L5 و L90 نزدیک به ۹۰ درصد و برای نمونه LU تقریباً ۷۰ درصد حاصل شد. اولاً مقایسه نتایج نمونه‌های L5 و L90 با نمونه LU تاثیر قابل ملاحظه کار مکانیکی قبل از تشویه در فرآیند فروشویی را نشان می‌دهد، ثانیاً ملاحظه می‌شود اصولاً می‌توان با جداسازی و تثبیت گوگرد بصورت یک فاز جامد فرآیند فروشویی را با بازده و سرعت قابل قبول انجام داد. همچنین شکل (۸) نشان داد که پس از سپری شدن ۴ ساعت از فروشویی نمونه‌های L5 و L90، LU، میزان بازیابی آهن تنها در حدود ۸ درصد بوده است. این امر ناشی از انحلال بسیار کم فاز Fe_2O_3 در اسید سولفوریک رقیق می‌باشد.

تشویه شده استفاده شد. بدین منظور نمونه‌های R5، R90 و RU تحت فروشویی بهینه قرار گرفتند (جدول (۲)). به منظور مشخص شدن نرخ انحلال مس نمونه‌های L5، L90 و LU در اسید سولفوریک، در ابتدا فروشویی با زمان‌های ۲، ۴، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت انجام شد و نرخ بازیابی مس پس از گذشت ۴ ساعت از زمان فروشویی ثابت شد. به همین خاطر نمونه برداری از محلول فروشویی در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه (با پیرو ۳۰ دقیقه) انجام گردید. شکل (۸) نشان می‌دهد که برای هر سه نمونه انحلال در ۳۰ دقیقه نخست با سرعت بالایی پیشرفت می‌کند، به نحوی که بخش اعظم بازیابی مس برای هر دو نمونه در همین فاصله زمانی صورت می‌گیرد.



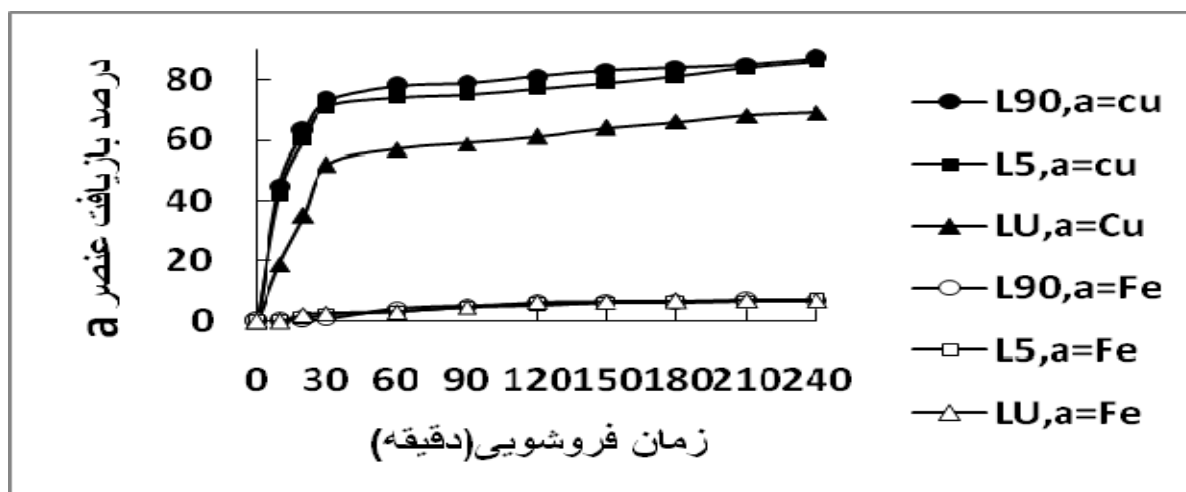
شکل (۶): الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تشویه شده با اتمسفر هوا



شکل (۷): نمودارهای تغییرات بازیابی مس بر حسب زمان فروشویی برای نمونه کانه فعال سازی نشده: (الف) غلظت‌های مختلف اسید، (ب) نسبت‌های مختلف حجم اسید به وزن جامد و (ج) دماهای مختلف

جدول (۲): شرایط بهینه بدست آمده از نمونه‌های آماده سازی شده

۳- فروشویی		۲- تشویه با اتمسفر هوا			۱- فعال سازی مکانیکی		
کد نمونه پس از فروشویی	شرایط فروشویی	کد نمونه پس از تشویه	زمان	دما	نسبت مولی S:CaO	زمان	نوع فعال سازی
L90	اسید با غلظت ۱۰۶/۶ گرم بر لیتر	R90	۴۰ دقیقه	۵۵۰°C	۱:۱	۹۰ دقیقه	آسیاب سیاره‌ای
L5	نسبت حجم اسید به وزن جامد ۴۰ به ۱ دمای ۶۵°C و بمدت ۲۴ ساعت	R5	۴۰ دقیقه	۵۵۰°C	۱:۱	۵ ساعت	آسیاب گلوله‌ای
LU		RU	۴۰ دقیقه	۵۵۰°C	۱:۱/۲	۱۰ دقیقه	هاون دستی



شکل (۸): نمودارهای تغییرات باز یابی مس و آهن بر حسب زمان فروشویی برای نمونه‌های اکتیو شده مکانیکی L90، L5 و LU

۴- نتیجه گیری

۱- در تمام نمونه‌های تشویه شده منحنی درصد پیشرفت واکنش-زمان از دو بخش تشکیل شده است. بخش اول با رفتاری تقریباً خطی و ماکزیمم سرعت تشویه و بخش دوم با رفتاری سهمی گون که در این ناحیه تقریباً تاثیر گذشت زمان بر میزان پیشرفت واکنش ناچیز بوده است.

۲- دمای بهینه تشویه برای تمامی نمونه‌های کانه-آهک فعال سازی شده، ۵۵۰°C می‌باشد تا علاوه بر حصول سرعتی بالا از پدیده‌ی کلوخه‌ای شدن نیز جلوگیری به عمل آید.

۳- با افزایش نسبت مولی S:CaO تا نسبت ۱:۱ در آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای، و نسبت ۱:۱/۲ در هاون دستی تاثیری مثبت و محسوس بر میزان پیشرفت واکنش تشویه مشاهده می‌شود.

۴- اختلاط مناسب و توزیع یکنواخت ذرات کانه و آهک در آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای (نسبت به هاون دستی) تاثیری شدید بر میزان پیشرفت واکنش تشویه دارد به نحوی که نتایج در تمام دماها ۲۲-۲۵ درصد بهبود می‌یابد.

۵- در استفاده از آسیاب سیاره‌ای (سیستم با انرژی بالا) و گلوله‌ای (سیستم با انرژی پایین) به ترتیب بهترین نتایج پیشرفت

۶- مراجع

- [۱] ح. رضوی زاده و ر. وقار، "متالورژی مس"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، چاپ سوم، ۱۳۸۲
- [2] F.Habashi, "Principles of Extractive Metallurgy", Gordon and Brach, Vol. 3, PP. 53-57, 1986
- [3] B.S.Terry and G.Riveros, "Lime Concentrate Process for Roasting of Copper-Bearing Sulfides - Part 1: Analysis of Optimum Roasting Conditions", Trans.Inst.Mining Metall, Vol. 103, PP. C193 - C200, 1994.
- [4] B.S.Terry and G.Riveros, "Lime Concentrate Process for Roasting of Copper-Bearing Sulfides-Part 2: Effect of Sulfide :Lime Ratio, Air Flow Rate, Pellet Size and Porosity on Reaction Kinetics", Trans. Inst.Mining Metall, Vol. 103, PP. C201-C209, 1994.
- [5] B.S.Terry and G.Riveros, "Lime Concentrate Process for Roasting of Copper-Bearing Sulfides-Part 3: Mechanism of Roasting Reactions", Trans.Inst.Mining Metall, Vol. 103, PP. C210-C216, 1994.
- [6] R.W.Bartlett and H.H.Haung, "The Lime - Concentrate Pellet Roast Process for Treating Copper Sulfides Concentrate" Journal of Minerals, Metals & Materials" Vol. 25, PP. 28-34, 1993
- [7] K.Rajamani and H.Y.Sohn, "Kinetics and Sulfur Fixation in the Reduction or Oxidation of Metal Sulfides Mixed with Lime", Metall Trans. B, Vol. 148, PP. 80 -175, 1983
- [8] G.Riveros and T.Marin, "Lime Concentrate Roasting Studies-Effect of Activated Lime Stone", Minerals Engineering, Vol. 17, PP. 469 -471, 2004
- [9] N.Sandish and H.K.Worner, "Microwave Application in the Oxidation of Metal Sulfides", J. Microwave Power Electromagn. Energy, Vol. 25, PP. 177-180, 1996
- [10] F.P.Harvey and M.M.Wong, "Making Copper without Pollution", Minerals Engineering, Vol. 24, PP. 52-53, 1972
- [11] P.Balaz, "Mechanical Activation in Hydrometallurgy", Int. J. Miner. Process, Vol. 72, PP. 341-354, 2003

واکنش تشویه در ۹۰ دقیقه و ۵ ساعت کار مکانیکی بدست آمده است.

۶- در اثر فعال سازی و اختلاط مناسب توسط آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای بخش اعظمی از گوگرد موجود در کانه در تشویه با اتمسفر هوا به CaSO_4 تبدیل می‌شود و تنها مقدار کمی از گوگرد کانه توسط شکل‌گیری گاز SO_2 حذف می‌شود.

۷- از فروشویی نمونه‌های تشویه شده معلوم شد که بخش اعظم بازبایی مس در ۳۰ دقیقه نخست از فروشویی صورت می‌گیرد و گذشت زمان بعد از ۲۴۰-۳۰ دقیقه از شروع فروشویی بر میزان پیشرفت واکنش ناچیز بوده است.

۸- نرخ انحلال مس از فروشویی نمونه کانه فعال سازی نشده ۳۶ درصد حاصل شد در صورتی که برای نمونه‌های فعال سازی شده و تشویه شده نزدیک به ۹۰ درصد رسید.

۵- تشکر و قدر دانی

این تحقیق با همکاری و حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر بابک و مجتمع مس شهر بابک انجام شده است. بدینوسیله مراتب تشکر خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی شهر بابک و همچنین مدیریت مجتمع مس شهر بابک اعلام می‌داریم.