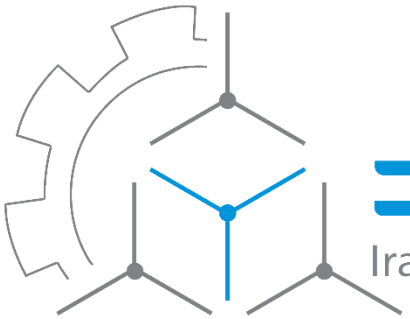


ایران مواد

Iran-mavad.com

@iranmavad

شبکه آزمایشگاهی ایران مواد

FESEM , SEM , TEM ,XRD

XRF, SPS, TGA, DTA, DSC, FTIR, BET

www.IMlabsnet.ir

مرکز آموزش تخصصی ایران مواد

Iran Mavad Education Professional Center

آموزش های تخصصی و نرم افزاری مهندسی مواد و متالورژی

www.IMpec.ir

گروه فنی پژوهش ایران مواد

ویراستاری، ترجمه تخصصی مقالات و کتب مهندسی مواد

مشاوره پژوهشی تا چاپ مقاله **ISI**

www.IMpaper.ir

« بسمه تعالی »

دانشگاه صنعتی اصفهان - دانشکده مواد — مهندس مس

- تولید فلزات غیرآهن - دکتر مهدی احمدیان

۳ شنبه ۲۹ مهر / ۲۷ آبان

اصول تولید Mg - Al - pb - Zn - Cu — از این درس مرور خواهد شد -

فعالیت کم — فلزات فعال — فعالیت کم — فراوری و شستشو فعال

* دیاگرام النیگهام مرور شود

* مراجع پیشنهادی + کلیه کتب های متالوژی استخراجی

- انواع روش های تولید فلزات:
  1. حرارتی PM اصول (I) ← تولید آهن - مس - سرب
  2. تر HM اصول (II) ← Zn
  3. الکتریکی EW اصول (II) ← Al-Mg

« جلسه اول » ۹۳/۶/۳۰

- عصر طلا
- عصر مس
- عصر آهن

* تولید مس:
- ۶۰۰۰ سال پیش در کردستان امروزی
- نقطه ذوب کم و احیا پذیری بهتر باعث شده در گذشته به راحتی تولید آن انجام پذیرد.
- نقطه ذوب سرنج از مس هم کمتر است (آلیاژ Cu-Zn)

* خواص مس:
- نقطه ذوب 1083
- نقطه جوش ۲۵۸۰ (غیرفرار) ← نه خیلی فرار و نه خیلی نزدیک گداز
- سختی 45 HB ← سختی کم - انعطاف پذیری عالی
- وزن مخصوص (g/cm³) 8.93 ← سنگین تر از آهن
- وزن اتمی 63.57
- هدایت حرارتی بالا
- هدایت الکتریکی عالی (خلوص بر روی هدایت الکتریکی بسیار تاثیر را خواهد داشت - منظور مس 99.99 است - مس کاتدی)
- تمایل اکسیداسیون پایین (مهم از لحاظ استخراج فلز) (عدم پایداری بالای اکسید در مقابل مس) (احیا راحت تر)
- قطر اتمی (۲/۵۵) (اتم هر سرب) - جالل ترین فلز شناخته شده (اتم های احیا و عامل احیا کننده مناسب تر و بهتر) (شرایط ترمودینامیکی راحت تر) (اتم های کمتر - عامل احیای ضعیف تر)

* کاربردها:
- بصورت فلزی:
  - مس با خلوص بالا 99.99 (مس کاتدی) ← کاربرد الکتریکی
  - با خلوص پایین تر ← کاربرد صنعتی

* بعد از فولاد Al مس در دوم بالایی از آلیاژها را دارند.
* آلیاژسازی در واقع بهبود بخشی از خواص فلز پایه است.

- بصورت آلیاژی:
  - آلیاژ برنج Cu-Zn ← برنج زرد راحت تر از مس - سختی بالاتر - خصوصیات متفاوت
  - آلیاژهای برنز Cu-Sn ← بهبود سیالیت - گران تر است - خاصیت ریخته گری مناسب
  - Cu-Al
  - Cu-Ni ← ارزشمند
  - Cu-Ag
  - Cu-Si ← عملیات حرارتی پذیر می شود

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

* تولید فلز مس Cu :

- منابع مس ← اکسیدی : Cu_2O - CuO - کربنات ها - سیلیکات ها - هیدرات ها ($CuSiO_3$)

← سولفیدی : CuS (کاولیت) - Cu_2S (کالکوزیت) - سایر مینرال های سولفیدی $CuFeS_2$ ↓ مهمترین مینرال از لحاظ فراوانی ← کالکوپیریت

(از لحاظ فراوانی (حدود ۶۰٪ منابع))

* مهمترین کانی تولید مس ← سولفیدی به همراه آهن

$CuFeS_2$

↓

(کالکوپیریت)

- عیار : عیار متوسط کانی های مس ۱٪

- ناخالصی ها :- ناخالصیهای اکسیدی نظیر SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 (از لحاظ مقدار بیشتر اهمیت دارند)

- ناخالصی های فلزی شامل Zn - Pb - Ni - Co و Mo ← بیشتر به صورت سولفید هستند

- تنوع ناخالصی های مس بسیار بیشتر از آهن است و از این لحاظ مقداری پیچیدگی های استخراج را دشوارتر می کند

- ناخالصی های با ارزش : طلا - Ag - Pt - Ge - Se - Te (این ناخالصی ها بیشتر در کانی های سولفیدی حضور دارند)

- در تولید فلزات غیر آهنی بازیابی ناخالصی های با ارزش باعث دشوارتر شدن پروسه ی استخراج شده است.

- نصف Mo دنیا در کانه های مس حضور دارد - پس در کنار استخراج مس حتماً بازیابی Mo و ... نیز جزو اهداف خواهد بود

در مرحله ی فلوتاسیون به همراه مس خارج می شوند از لحاظ جدا سازی بدلیل ناخالصیدار بودن اگر با کانه خارج شوند ارزش کانه را کاهش می دهند

- معادن :

- مس سرچشمه : عیار کم ۰.۷٪

(معدن روباز) طلا ۰.۱ - ۰.۵ gr/ton.ore

نقره ۱ - ۳۰ gr/ton

عناصر > Mo ← بازیابی می شود

Pb - Co - Ni - Cd

- هر نقطه دو هم عمق وجود دارند

* انواع روش های تولید مس :

۱) روش های حرارتی از کانه های سولفیدی (روش اصلی تر) ← برای تولید مس از کانه های سولفیدی

۲) روش های تر (HM) ← " " " " اکسیدی

* انحلال سولفید مس در اسید سولفوریک بسیار کم است و مقرون به صرفه نیست

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

تولید مس به روش ذوب مات (Mat smelting) :

مراحل : ۱) غلیظ سازی

۲) تشویه ناقص در صورت نیاز

۳) ذوب مات (سرباره مذاب)

۴) تبدیل مات به مس (عدم خلوص مناسب)

۵) تصفیه حرارتی مس (خلوص کمتر ~98) } (Refining)

۶) تصفیه الکتریکی مس به خلوص 99.99

((جلسه دوم ۹۳/۷/۱))

فلاکس

فلاکس

مس مذاب

۱ → استخراج سنگ مس ~1% Cu → ۲ → تغلیظ (فیزیکی) → ۳ → کنسانتره (~25-30%) → ۴ → ذوب مات → ۵ → مات مذاب 35-55 (حرارتی) → ۶ → تبدیل مات مذاب به مس مذاب

تغلیظ → باطله

ذوب مات → سرباره (حاوی مقادیر کمی Cu) → دور ریز

تبدیل مات مذاب به مس مذاب → سرباره

۷ → تصفیه حرارتی مس → ناخالصی‌ها

۸ → تصفیه الکتریکی → ناخالصی‌ها

۹ → مس فلزی با خلوص بالا (99.99%)

۱) مرحله‌ی اول ← تغلیظ‌طانی مس

- هدف : افزایش عیار از ~1% ← 25-30% (به علاوه حداقل مصرف انرژی و آلودگی)
- نحوه : فلوتاسیون (شناورسازی)

← اساس کار: اختلاف ترشوندگی

← یکی از روش‌های مهم تغلیظ در فلزات غیرآهنی است

← ۲ دسته مواد داریم:

- اکسیدی‌ها (ترشوندگی بهتر)
- سولفیدی‌ها (جذب هوای بهتر)

اختلاف خاصیت قابل ملاحظه و مناسب است.

کنسانتره — آب — کف — هوا

سلول فلوتاسیون — نرده‌ی سنگ مس — (روغب) — مواد (اکسید)

- مراحل تغلیظ : (۳ مرحله‌ی مهم دارد)

← مواد افزودنی: ضروری: (۱) کلکتورها (خاصیت آبدوستی) ← کاهش ترشوندگی سولفیدها

(۲) تنظیم‌کننده pH (فعال‌ساز) ← استفاده از آهک

درصورت نیاز: (۳) اکتیوکننده (درصورت نیاز) (واسطه‌ی عمل کلکتورها)

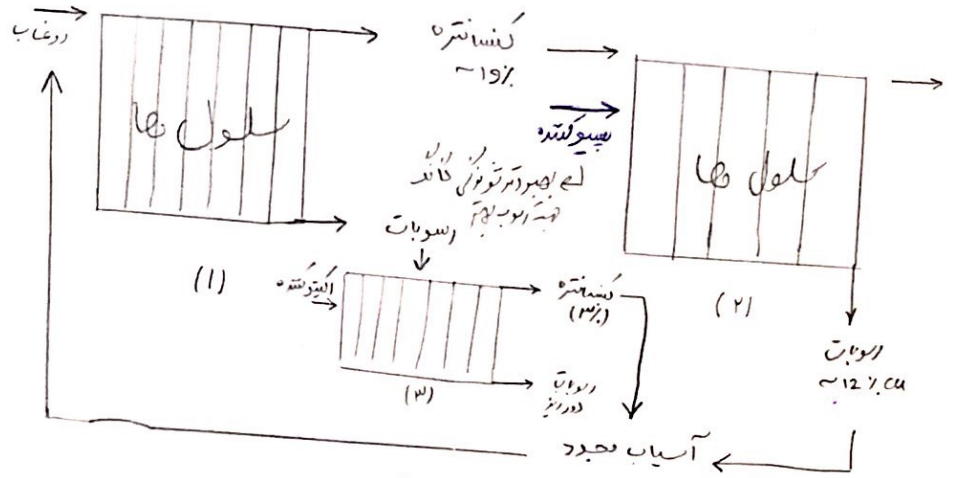
(۴) پسیو کننده (عدم اجازه کلکتورها جهت نشستن روی اکسیدها) ← کاهش ترشوندگی اکسیدها (۱)

ضروری ← (۵) مواد چرب (کف سازها) (استحکام حباب و پایداری آن)

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

* مراحل تغلیظ سازی کانی مس (۱)



چرا؟ درصد آزادی بالاتر

چرا از اول آسیاب نکردیم بیشتر؟ به دو علت اقتصادی و فنی

جدا سازی مقدار آب

چرا؟ تا فرآیند کانی سازی بیشتر همراه گانگ خارج شود
این کار توسط پسیو کننده انجام می گیرد.

* قدرت شناورسازی مرحله ی (۱) < قدرت شناورسازی مرحله ی (۲)
* " " " (۳) < " " " (۱)
*

* آب جدا شده همراه باطله (دورریز) وارد آسیاب ها می شود.

* نکته مهم: کلیه فلزاتی که به صورت سولفید هستند در کنسانتره روی قرار می گیرند نظیر سولفیدهای Zn ، Fe ، Ni ، Co + سولفیدهای Mo

فلزات با ارزش

سفید یا فضه؟؟

قیمت به علت مقدار کم تر

نیاز به تثبیتی (کالکوپیریت)

بیشترین مقدار

خوراک

(selective flotation) ← در صورتی که سولفید Mo بالا باشد پس از مراحل مذکور یک مرحله ی فلوتاسیون انتخابی انجام خواهد شد

کنسانتره Cu به همراه Mo

(۱) کنسانتره مس (اقتصادی تر)

(۲) کنسانتره Mo

باطله نهایی

هدف: جداسازی ۲ فلز از هم

* این مرحله pH قلیایی تر از مراحل قبل دارد
به علت خاصیت حل شوندگی بهتر مرعقه در pH قلیایی تر

* (۲) تشویه ناقص : ✓ در صورت نیاز

در صورتی که نسبت سولفید آهن به سولفید مس بالا باشد، تشویه ناقص انجام می شود.

یعنی چه؟؟

یعنی بعضی سولفیدها آکسید تبدیل نخواهد شد

تشویه شده

روش: سترهای تعلیق ← این هزینه بالاست ← صرفه ندارد

امکان تشویه ناقص به روش ستر تعلیق وجود دارد اما هزینه بالاست ← نتیجه: در صورت نیاز به تشویه ی ناقص همزمان در مرحله ی تعلیق ی که رزرو دارد صورت خواهد گرفت اعمال می شود.

چرا تشویه ناقص؟؟ در مراحل بعد توضیح داده خواهد شد.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

* مرحله (۳) ذوب مات (Matt smelting)

هدف: ذوب کردن کنسانتره مس و تولید دو محصول مذاب شامل مات مذاب و سرباره با جداول تلفات مس

$T = 1200 \sim 1250$

فلاکس

کنسانتره → کوره ذوب 1200-1250 → مات مذاب (l) (سولفیدها)

↓

اکسیدها (سرباره) (l)

↓

حداقل مس داشته باشد

جدول شماره (۱): (زیراکس ۱)

سرباره	
مات	

حداکثر مس در سرباره‌های صنعتی : 0.5 - 1.5 %

* ترکیب اصلی مات مذاب: سولفید مس + سولفید آهن + سایر سولفیدها به مقدار جزئی (ناچیز)

* ترکیب اصلی سرباره: $FeO + Al_2O_3 + CaO +$ (تشکیل سیلیکات) SiO_2

type of charge ← sinter (نوع خاص)
Green (خام)
calcine (تشویه ناقص شده)
dry (خشک)

نکته: اعداد داده شده از جدول (۲): عیار مات نباید خیلی کم و یا خیلی بالا باشد چرا که دوم مات تابع عیار، حلالیت و دمای آن را به جداول آورده و نقطه ذوب بالاتر عیارهای متوسط دارد

نکته: " " " " : مات سبک روی تراز سرباره است. $\frac{\rho_{matt}}{\rho_{slag}} = 1.0$, $\rho_{slag} = 500-2000$

* مهمترین تحول با واکنش ← ذوب شدن و جدایش مات و سرباره (تغلیظ حرارتی)

عیار از ۲۵ تا ۳۵ برسد
۴۵-۵۰

این مرحله

* سایر واکنش‌های قابل آیند این مرحله:
۱- ذوب شدن (مهمترین)
۲- احیا FeS توسط Cu_2O

$FeS_{(l)} + Cu_2O_{(l)} \rightarrow FeO_{(l)} + Cu_2S_{(l)}$

matt (مات) ، slag (سرباره)

ΔG° at $T = 1200$ کودن → ترمودینامیک بیان مناسب است.

(اختیاری) ✓

ثابت تعادل $K = 10^4$ → شرایط سینتیکی باید فراهم شود

واکنش مفید است. چرا که تلفات Cu در سرباره را کم می‌کند اما تاثیر زیادی بر عیار مات نخواهد داشت

زمان تماس → فصل مشترک مات و سرباره باید مناسب باشد → سطح تماس بالا

کم ← تولید زیاد، تلفات کم

زیاد ← تولید کم

← طراحی کنید کوره‌ها

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

ادامه واکنش ها

۳- تبدیل ترکیبات ناپایدار به ترکیبات پایدار

* یادآوری: ارجات مذاب سولفید مس به صورت Cu_2S و سولفید آهن به صورت FeS پایدار است.

۱ | $2CuS \xrightarrow{1200^\circ} Cu_2S + \frac{1}{2}S_2$ (g) $\Delta G < 0$

↳ (درحضور هوا) $S_2 + O_2 = SO_2$ (هوای گوره)

- درعدم حضور هوا واکنش اشاره‌شده صورت نمی‌گیرد اما به هرحال واکنش اجتناب‌ناپذیر است.

۲ | $FeS_2 = FeS + \frac{1}{2}S_2$

↳ $S_2 + O_2 = SO_2$

۳ | $SO_4Cu = SO_2, O_2 + CuO$

$SO_4Fe = SO_2, O_2 + FeO$

* - اکسید مس به صورت Cu_2O پایدار است.

۴ | $Cu_2SO_4 \cdot CuO = SO_2, O_2 + Cu_2O$

(اکسی سولفات مس)

* از نظر مقدار خیلی واکنش ها مهم نیستند.

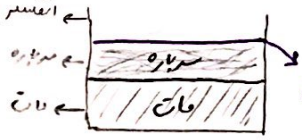
* تمامی واکنش های مذکور مستقل از نوع گوره و ذوب انجام می شوند. (به لحاظ ترمودینامیکی مجاز هستند)

$FeO + O_2 = Fe_3O_4$ (s)

(سرباره) (اتمسفر گوره) — فشار ↑ — حلالیت آن در سرباره ناچیز است — حلالیت آن در سرباره ناچیز است = تقطه ذوب ۱۲۰۰°C

۴- تشکیل مگنتیت: (۲ نکته دارد)

۱)- وقتی انجام می‌شود که پتانسیل گوره به طور جزئی اکسیدی باشد. یعنی مقدار کمی اکسیژن (O_2) در اتمسفر وجود داشته باشد.



۲)- واکنش مضری می‌باشد. زیرا باعث انداشن ویسکوزیته سرباره می‌شود ↓ کاهش سرعت احیای Cu_2O (افات بالاتر) ↓ جدایش فیزیکی سرباره/مات کاهش می‌یابد مقدار مات در سرباره و همچنین می‌شود و تلفات افزایش می‌یابد

فصل مشترک انجام واکنش (تشکیل مگنتیت) حامد فاز سوم

* هرچه پتانسیل اکسیژن بالاتر باشد، تشکیل مگنتیت بیشتر خواهد بود.

* این واکنش در بعضی کوره‌ها انجام نمی‌شود در بعضی انجام می‌شود است.

- اگر میزان Fe_3O_4 بسیار بالا باشد احتمال وارد شدن به مات وجود دارد.

- وزن مخصوص مگنتیت از هر ۲ (سرباره/مات) بالاتر است.

۳ Fe_3O_4 (s) + FeS (مات) = ۱۰ (FeO) (سرباره) (l) + SO_2 (g)

۵- احیای مگنتیت: توسط FeS

- واکنش معنی‌دار است

- محل انجام واکنش مرز سرباره و مات است، آن جایگیر که مگنتیت به مات می‌رسد

- سرانجام سرعت های تشکیل و احیا مگنتیت تعیین کننده شرایط حضور Fe_3O_4 به صورت فاز آزاد است

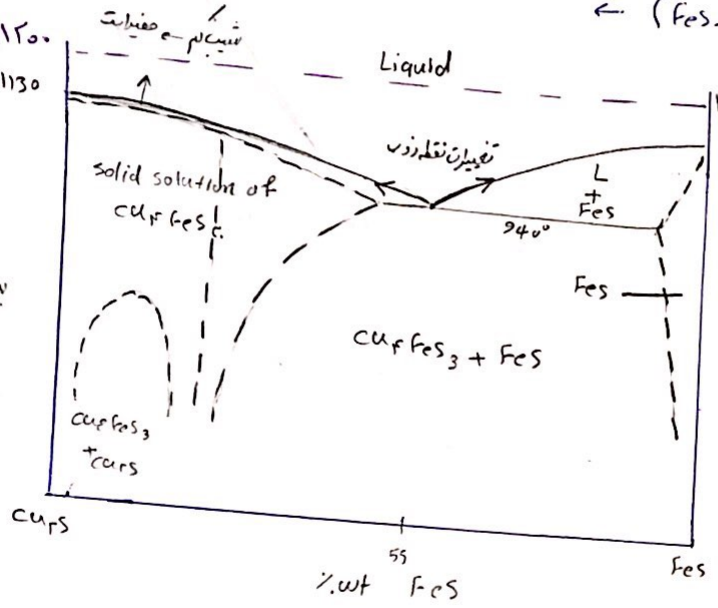
www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

۱ـ ذوب
۲ـ } ← به کوره مربوط نیست
۳ـ

۴ } ← وابسته به کوره و دستگاه

(زیرا که Fig 29)

- بررسی ویژگی‌ها و حالات (سیستم Fes-cu₂s) ←



فوق گداز مناسب است

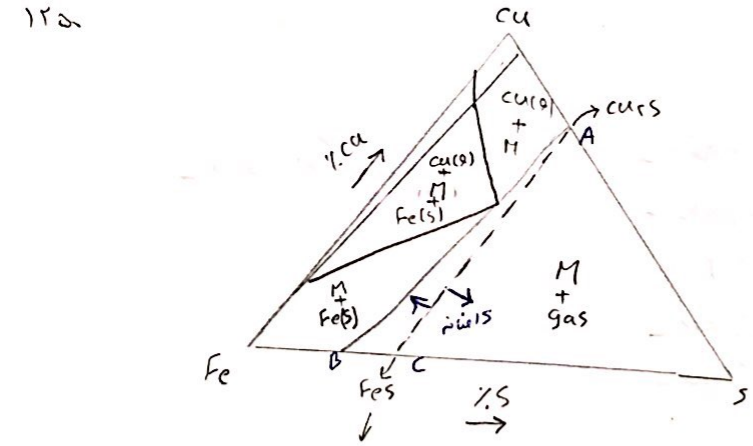
- اگر تغییرات نقطه ذوب کم‌تر باشد کار با کوره راحت‌تر است.

- با تغییر عیارات نقطه ذوب تغییر چندانی نمی‌کند و این رفتار برای ما مناسب است.

- در ۱۲۰۰° cu₂s , Fes هم‌حلول هستند.

- سایه سولفیدها به علت کم بودن مقدار داخل کم برنقطه دوتایی در اینجا بررسی نشدند.

- دیاگرام سه‌تایی (Fe-S-cu) در ۱۲۵۰°



خط نقطه‌چین‌ها نمودار بالا در حالت استوکیومتری است. حرکت بر روی این خط به گونه‌ای است که فقط ۲ فاز cu₂s , Fes خواهیم داشت

- روی خط‌چین که نشان دادیم یعنی برخی عناصر با نسبت حالت استوکیومتری کم‌تر یا بیشتر خواهیم داشت.

→ مثال: عیارات: ۴۵٪ | Fe / S → Fes + cu₂s

- خط‌چین در دیاگرام cu-Fe-S ، نشان‌دهنده‌ی مقطع دیاگرام

- در دمای ۱۲۵۰° درجه است Fes , cu₂s

- نشان‌دهنده‌ی مقادیر S, Fe و cu در حد استوکیومتری است.

- در شرایط واقعی و صنعتی مقادیر S, Fe, cu لزوماً در حد استوکیومتری نیستند (با حالت دارد < ، چپ ، راست خط‌چین)

حالت اول) نسبت راست خط‌چین ← S اضافه داریم ← طبق نمودار اضافی گوگرد به صورت گاز (S₂) خارج می‌شود (عدم حضور O₂)

cu₂s
Fes₂ > به شکل دوتایی باقی می‌شود

- دیاگرام نشان می‌دهد اگر گوگرد اضافی داشته باشیم در این دما و فشار ۱ اتمسفر به صورت S₂ خارج می‌شود.

- آیا S اضافی در سیستم شکل ایده‌آل گاز ایجاد می‌کند یا خیر؟ خیر چون با بودن داشتن اتمسفر (برابر ۱ atm) از نقطه‌نظر ترمودینامیکی

- تلاطم و اثر خروج گاز دیده نمی‌شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

حالت دوم) کمبود گوگرد ← سمت چپ خط چین

- اگر گوگرد از حد AD کمتر باشد ← فازهای موجود : Fe + M یا Cu اضافی یا هر دو به مقدار اضافی

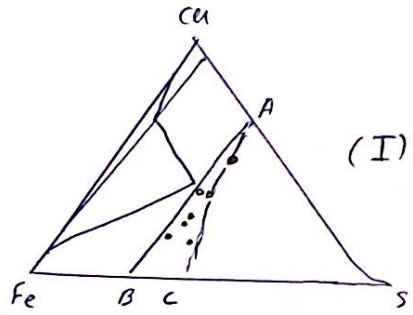
۲ ← حضرات ← فازهای گندان داریم و بر خلاف هدف است

۳ ← این حالت در شرایط واقعی موقعی رخ می دهد که گوگرد در سیستم اکسید شود.

$[S]_M + O_2 \uparrow = SO_2 \uparrow$

خروج S از دمای کاپاستین بالا داشته باشد

← اگر در موقع ذوب نیاز نیل کوره اکسیدی باشد این واکنش رخ می دهد و ما نباید بگذاریم این واکنش انجام شود



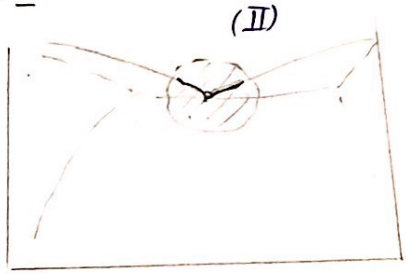
(I)

- ناحیه ABC : مقادیر Fe و Cu نسبت بحالت اتوکتیک قبلی زیاد است.

- در این حالت که فاز جدید نداریم و Cu و Fe هم اضافه نداریم ← بعضی از مات حل نشده اند

- مشکلی ایجاد می شود؟ خیر - مات می تواند در این حد ABC در خود حل کند

- ویسکوزیته کنده تلفات را افزایش می دهد.


(II)

- نقاط سیاه رنگ نمودار نقطه تایی :

- با توجه به نمودار (II) شرایط ذوب و عیاری مناسب حد مشخص شده است.

- از طرفی در شرایط واقعی ما با اندکی افتتاح اکسیدی مواجه هستیم که باعث تلف Sn می شود که باعث می شود در محدوده (ABC) قرار گیریم

- نقطه ذوب کم است } سیالیت بالاست. } سیالیت عیار در حدود ۵۰ درصد است.

جلسه چهارم ۹۳/۷/۸

- بررسی سیستم کربن :

سیلیکات های آهن

* یادآوری : محلول مذاب اکسید ها (عناصر اصلی : $FeO + SiO_2$ + سایر اکسیدها)

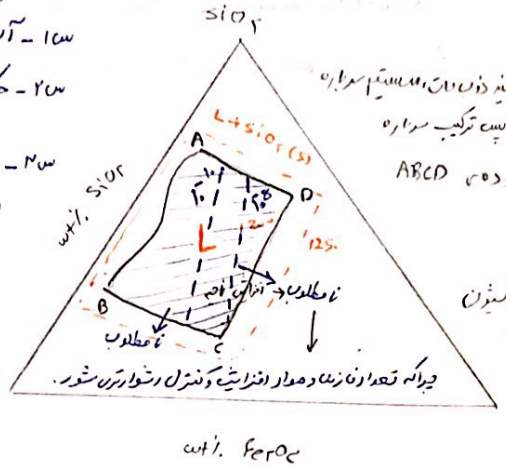
- ویژگی های سرباره ایده آل :
۱ - نقطه ذوب حداقل باشد (سیالیت حداکثر باشد)
۲ - وزن مخصوص مناسب باشد (تا حد امکان سبک تر باشد) (دولفیدها سنگین تر از اکسیدها هستند)
۳ - حداقل قابلیت انحلال مات را داشته باشد

- هدف : رسیدن به حالت بهینه جهت حصول ویژگی های سرباره ایده آل

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

الف) بررسی سیستم سرباره ۳ تایی ($SiO_2 - FeO - Fe_2O_3$) (Fig.31) $T = 1200 - 1250$

۱س - آیا ترکیب سرباره لزوماً در ناحیه ABCD قرار می‌گیرد؟ چرا؟
۲س - چگونه ترکیب تنظیم می‌شود؟ با افزودن فلاکس
۳س - کدام تشعشت این ناحیه مناسب‌تر است؟ هرچه به سمت خط AD نزدیک‌تر شویم نقطه ذوب کاهش می‌یابد



AD : حداشباع SiO_2

- نظر گرفتن با توجه به اهداف فرآیند ذوب‌زنی سیستم سرباره باید فقط یک فاز مذاب باشد پس ترکیب سرباره در نمودار ۳ تایی باید در محدوده‌ی ABCD قرار بگیرد.

- خطوط خط‌چین نشان دهنده پتانسیل اکسیژن تعادلی تشکیل مگنتیت در این سیستم

$3FeO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{1200} Fe_3O_4$ ΔG°

↓

(Fe_3O_4 و FeO اکتیویته‌ها ۱ باشد) P_{O_2} تعادلی = ✓

↓

$(FeO) + O_2 \xrightarrow{1200} Fe_3O_4$ ΔG°

↓

$a \neq 1$ محلول است

- نکته: با تغییر دما ناحیه ABCD چگونه تغییر می‌کند؟ با افزایش دما افزایش محدوده را خواهیم داشت.

✓ شرط اول: نزدیک خط AD
✓ شرط دوم: محلوله برقرار است
✓ شرط سوم: نیازی به بررسی سیستم (هوا / اکسید) خواهیم داشت

- بررسی خط‌چین P_{O_2} تعادلی ثابت است.

نتیجه: مقایسه P_{O_2} تعادلی، P_{O_2} سیستم واقعی (کوره)

(P_{O_2} دارد) (حداقل ۱٪ دی‌اکسید کربن دارد)

$P_{O_2} = 1 \rightarrow P_{O_2} = (10^{-2}$ atm) واقعی

($10^{-8} - 10^{-10}$) تعادلی

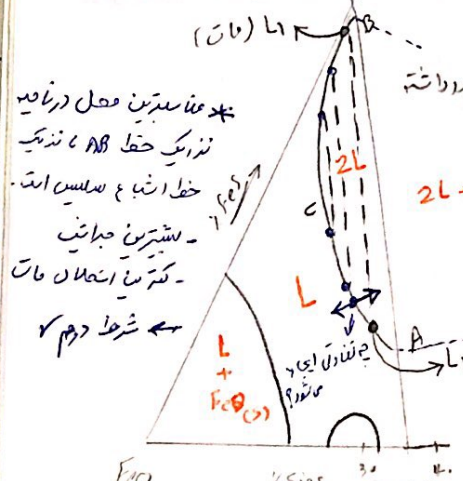
→ تشکیل مگنتیت امکان پذیر خواهد بود. مقدار کمی Fe_3O_4 داخل سرباره حل می‌شود و مابقی به صورت فاز آزاد خواهد بود.

★ - تشکیل Fe_3O_4 نامطلوب است ولی نمی‌توان شرایط ترمودینامیکی آن را عوض کرد پس می‌بایست شرایط سیستم را محدود کرد.

ب) بررسی سیستم (مات + سرباره)

شرط دوم ✓ ← هدف: حرف نهایی شرایط انحلال مات در سرباره ؛ ($SiO_2 - FeO - FeS$)

- اهمیت: FeS نفت‌نیده مات و FeO نفت‌نیده سرباره است و SiO_2 نفت‌نیده و فلاکس استیج (حداقل ها را دارد)



* مناسب‌ترین محل در ناحیه نزدیک خط AB، نزدیک خط اشباع سیلیس است.
- بیشترین حلالیت
- کمترین انحلال مات
← شرط دوم ✓

اولاً - با توجه به دیاگرام وضعیت سیستم باید به گونه‌ای باشد که فقط ۲ فاز مذاب وجود داشته باشد ← (ABC) ← مناسب است.

- در شرایط واقعی میزان SiO_2 باید از فلاکس‌ها تأمین شود لذا در این ناحیه قرار می‌گیریم.

- خط‌چین‌ها نشان دهنده ترکیبات ۲ فاز مذاب است - باید خط ACB را برخورد دهد.

۲ ترکیب را دارا می‌باشد.

ثانیاً - به کدام خط نزدیک‌تر، بهتر است؟ AB (افتادن ترکیب زیادتر است)

به ناحیه AB نزدیک‌تر تقریم انحلال ترکیب را دارا) بیشترین میزان

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

* شرایط واقعی‌تر:

- حداشباع SiO_2 در مقدار قبل در حدود ۱۷٪ است. این در شرایط واقعی متفاوت است.
- ترکیب نقاط A و B در دیاگرام یکی مانند صفحه‌ی قبل ← جدول

system	phase	Composition (wt%) FeO	FeS	SiO_2	CaO	Al_2O_3	CaS
FeS - FeO - SiO_2	slag		۱۲٫۹				
	matte						
FeS - FeO - SiO_2 + CaO	slag		۸٫۸۴		۶٫۶۴		
	matte						
FeS - FeO - SiO_2 Al_2O_3	slag		۷			۵٫۹۴	
	matte						
CaS - FeS - FeO - SiO_2	slag	۵۷٫۷۵	۷٫۶	۳۶٫۸		۰.۸۵	
	matte	۱۴.۹	۵۴.۷	۰.۲۵		۳۰٫۱۴	

* آهک و Al_2O_3 حضوراً در حد ۱٪ برای فلاکس مفیدانه. طبق جدول بالا
* از کل سولفیدهای حل شده در سرباره بیش از ۹۰٪ FeS و کمتر از ۱۰٪ CaS است و این مفیدانه.

---

۱۱ جلسه پنجم ۹۳/۷/۲۰

س: چرا درصد مس در سرباره از زباله‌های ترمودینامیکی با داده‌های واقعی متفاوت است؟ کدامیک بیشتر است؟ علت تفاوت‌ها چیست؟ (رنج تغییرات ۵۰٪) (خیلی زیاد نیست)

عوامل موثر بر راندمان فرآیند (تلفات مس):

۱- دما (عامل ترمودینامیکی و سینتیکی) ← تغییر انحلال مس در سرباره و تاثیر بر تلفات فیزیکی (هرچه سیالیت با افزایش دما بیشتر شود حداقل فیزیکی افزایش می‌یابد)

۲- میزان سیالیت (فلاکس) و نوع آن ← بسیار موثر بر تلفات است.
- افزایش میزان فلاکس تا نزدیک حداشباع ← کاهش نقطه ذوب (فیزیکی) / کاهش حداکثر انحلال مات در سرباره (ترمودینامیکی)
بیشترین کنترل میزان آن بسیار اهمیت دارد.

۳- اکسفر کوره (پتانسیل اکسیژن): تشکیل Fe_3O_4 زیاد شود ↑ (عامل فیزیکی)

۴- عیار مات ↑ : تلفات مس در سرباره بیشتر می‌شود ↑ : (عامل فیزیکی)

سرباره
مات

راندمان تولید مهم است
پس عیار هم از حدی نمی‌تواند کم‌تر شود.

← کوره‌های با تولیدات با عیار بالاتر، سرباره‌ی با مس بیشتر دارند

کانیزم تلفات:
۱ حل شده (ترمودینامیک) (حداکثر انحلال)
۲ حل شده (عوامل سینتیکی) (حضور فیزیکی)
(حضور مس در سرباره)

- پارامتری که در هر ۲ مورد موثر است اهمیت بیشتری دارد.

- هر پارامتر هر چه بزرگ‌تر باشد (یا تا حدی افزایش می‌یابد تا سود آن بر ضررش غلبه کند. حدود ۵۰٪ فوق کدام منطقی است. بیشتر از این یعنی هزینه‌ها غلبه می‌کند و دقیقاً ۵۰ صرفه نیست

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

ه - حجم سرباره (به ازای یک تن مواد ورودی) ↑ : تلفات ↑ (از لحاظ مقدار) ← چگونه کنترل می شود؟ در مرحله تعلیظ می توان گانگ را طاهش داد.

ع - نوع کوره : در ادامه توضیح داده خواهد شد (سرعت تولید کوره بر میزان تلفات مؤثر است)

* انواع کوره های صنعتی ذوب مات :

(Fig. 29)

۱ - کوره ی شعله ای (Reverb) (انعکاسی) :

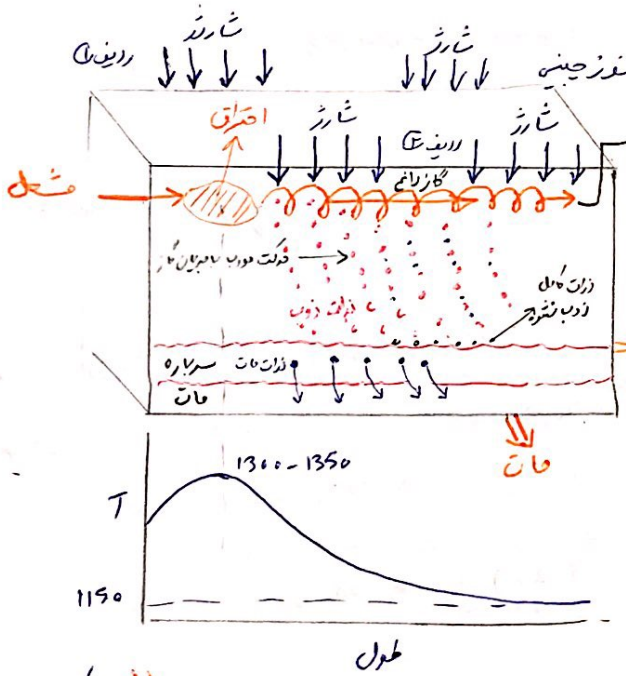
- قدیمی ترین و ارزان ترین و ساده ترین نوع کوره.

منبع حرارت : - احتراق سوخت جامد / گاز

شکل کوره : - مکعب مستطیل کشیده (طول > ۱۲ عرض) (طول > ۱۲ ارتفاع)

ارتفاع / طول

مثال صنعتی (33 و 4 و ۱۰)
عرض ارتفاع طول



- جداره خارجی فلزی - جداره داخلی نسوز چینی

- نحوه ی کار :

* احتراق سوخت مداوم
* مداوم و به طور پیوسته (دانش های تولید حرارت به طور مداوم انجام می شود) و نه لزوماً خود و خروج مواد.
* تدریق مواد معمولاً به صورت مداوم / در طول کوره، صورت گیرد / در ۲ ردیف

- چرا طراحی به این گونه است؟
  - به علت انتزاعیش راندمان و تعادلات حرارتی چرا که سطح تبادل حرارت افزایش یافته است.
  - محافظت از دیواره های کوره در تماس با منبع حرارت.

* مواد به صورت نرمه هستند، و در ردیف اول مقدار رژه مواد زیاد تر است.

* ذوب شدن به طور مداوم انجام می شود ← در کجا؟؟ (ارتفاع کوره)
  - با توجه به کارکرد کوره در هر لحظه یک مقدار ذرات های مات در سرباره وجود خواهد داشت (تلفات فلز)
  - با گذشت زمان ← ضخامت مات و سرباره ↑ افزایش می یابد

!! مشکلات صنعتی !!
۱- انتقال
۲- متالورژیکی
۳- تکنولوژیکی

* تخلیه مذاب :
  - غیر پیوسته (متناوب)
  - خروج همزمان ۲ فاز مذاب

- آیا همه ی مذاب خارج می شود؟ خیر - چرا؟ شوک حرارتی به نسوزها وارد می شود - ترکیب مذاب خروجی در اواخر عمل خروج بسیار متفاوت است - تلفات زیاد می شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- علت طراحی کشیده کوره :

- ارتفاع مذاب کم باشد بهتر است ← حفظ فشرک بیشتر

- تبادل حرارت با بطوء بیشتری شود.

- سرعت تولید مناسب

- زمان توقف مواد در کوره ↑ ← سرعت شارژ و سرعت تخلیه ↓ ← افزایش هزینه

← کاهش تلفات مس در اثر اجام بهتر واکنش ها

* پروسه های پیوسته به تغییر پارامترها بسیار حساس اند

- واکنش های صورت گیرنده در کوره مشعلی :

۱- واکنش های اصلی ذوب فات (غیر وابسته به نوع کوره) (در صورت سوال باید کامل گفته شود)

۲- تشکیل مگنتیت منسبت به کوره الکتریکی بیشتر است ← ۱-۵٪ اضافی در کوره وجود دارد به علت اینکه واکنش احتراق باید کامل صورت بگیرد.

- درگاهی مواد که در بار ورودی ۲۱ زیادی وجود دارد مقدار ۲۱ نهایی از ۲۱ اولیه بیشتر خواهد بود.

- محصولات کوره :

// جلسه ششم ۹۳/۷/۲۲ //

فرآیند متناوب
* ۱- فات مذاب : ٪35-45 و دما 1150
* ۲- سرباره : مهمترین عامل تشکیل دهنده سیلیکات های آهن، دما 1200°

هزینه / درصد حذف

مواد ورودی
۳- گاز خروجی : - حجم زیاد (N_2, SO_2, CO_2, O_2, ...)
- حاوی گرد و غبار (مربوط به سیستم شارژ مواد - ٪۱ ~ شارژ) (سبب رسوب و آلوده کننده و هزینه زیاد) ← پس باید غبارزدایی شود
- حاوی SO_2 ← (٪0.5-2 ~) ← به دلیل حجم زیاد گاز خروجی اثرات مخرب زیادی دارد.

هزینه بر است

* ارزیابی (و تنگنا ها) :

* مزایا :
۱- مصرف هر نوع سوخت (سوخت ارزان قیمت) سرعت ذوب کم، سرعت شارژ کم
۲- مصرف هر نوع شارژ (مرطوب، یا خشک، درشت یا ریز)
۳- کنترل ساده (اپراتوری ساده)، تکنولوژی پیچیده ای ندارد.

(هوای اضافی + O_2 اضافی)

* معایب :
۱- راندمان حرارتی پایین (٪۲۷ ~) ← علت: خروج گاز با حجم بسیار زیاد
اما به علت ارزانی سوخت این عامل تا حدی خنثی می شود.

راه حل های موجود : ۱- پیش گرم کردن گاز ورودی توسط حرارت گاز خروجی ۲- افزایش درصد اکسیژن (O_2) هوای ورودی (غنی سازی هوا)

راندمان را بهتر می کند چرا؟ ۱- حجم گاز خروجی / وزن مات تولیدی ← کاهش می یابد

محدودیت: ۱- افزایش هزینه (قیمت O_2) ۲- افزایش هزینه های نگهداری تکنولوژی

۲- دمای ناحیه احتراق افزایش می یابد حداکثر تا ۲۵٪ افزایش می شود

۲- امکان رسوب مگنتیت
۳- درصد باقی مانده SO_2 (در صورتی که حذف ضروری باشد) ← کم تر می شود وزن یا حجم هزینه
۴- گرد و غبار خروجی قابل توجه

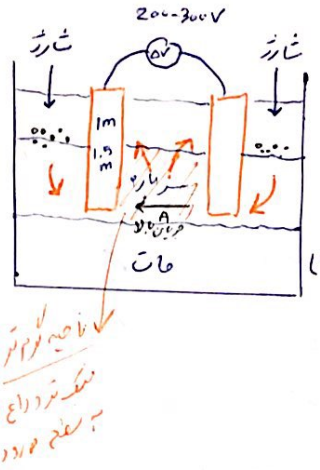
www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{120^\circ} CO_2 + H_2O$ $\quad \Delta H = ? \Rightarrow n\int_{T_1}^{T_2}$

$n_{air} \times 0.2 = 4 \Rightarrow n_{air} = 20\ mol\ air$

$1000\ m^3$ / $1\ m^3$: $0.3\%\ SO_2 \longrightarrow 2000\ PPM$; $2\%\ SO_2 \longrightarrow 200\ PPM$

س: عوامل موثر بر درصد SO_2 گاز خروجی؟
س: عیارهای تولیدی - چه عواملی بستگی دارد؟



کوره‌ی شماره ۲ : کوره الکتریکی

مشخصات:
- هندسی، شکل مکعب مستطیل : ابعاد بر ظرفیت کوره
- دارای تعدادی الکترود گرافیتی 2، 4 یا 6 یا ...
- مکانیزم تولید حرارت: عبور جریان الکتریسیته از داخل مذاب (سرباره: مقاومتی)
- ابعاد کوره $\begin{pmatrix} 20-40 & \text{طول} \\ 6-12 & \text{عرض} \\ 3-5 & \text{ارتفاع} \end{pmatrix}$

نحوه کار:

✓ به طور پیوسته (راه اندازی متفاوت)

✓ شارژ مواد از بالا، در طول کوره و در دو ردیف (به طور متناوب یا متناوب) ← مواد: اصلی: ... ؛ فرعی: سرباره، کنورتور

✓ تولید حرارت و ذوب شدن و انجام واکنش بطور مداوم

* پدیده حرکت سرباره: به ذوب شدن کمک زیادی می‌کند به این صورت که مواد شارژ شده بر روی سرباره را در جهت تقاطع ایجاد شده به ناحیه‌ی گرم‌تر حمایت و محفوظ می‌کند که بسیار مفید است. مواد را به صورت مایع به ناحیه گرم‌تر منتقل می‌کند.

- اگر این پدیده نبود به الکترودها حرارتی نیاز داشتیم که به زمان بیشتری نیاز بود و کار مقرون به صرفه‌تر می‌شد.
- پیش گرم شدن در این کوره کم است. چرا که مواد در مذاب قرار دارد و گازها سرد تر از کوره می‌شوند.
- عیب این پدیده در اختلاط مات و سرباره در محل مشترک است که از ۲ جهت مضر است: ۱ تلفات هنگام خروج ۲ انجام بیشتر واکنش ها

- پارامترهای کنترل کننده پدیده حرکت سرباره: ۱ - اختلاف پتانسیل ۲ - فاصله الکترودها از محل مشترک و عمق آن در محل مشترک

✓ با گذشت زمان حجم مذاب افزایش می‌یابد و زمان تخلیه فرا می‌رسد که از ۲ ناحیه متقاوت سرباره و مات خارج می‌شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- واکنش ها :

✓ واکنش های اصلی

✓ واکنش احیای مگنتیت علاوه بر واکنش های احیایی H_2 در واکنش های اصلی (اجتناب ناپذیر)

$$Fe_3O_4 + C = (FeO) + CO, CO_2$$

اثر ⊖ - عمر الکترودها با مصرف (C) کاهش می یابد (هزینه) ← این اثر مهم تر است

⊕ - کاهش اثرات مگنتیت (کاهش H_2 و ...) ← رسوب مگنتیت در این کوره اتفاق نمی افتد

- ارزیابی (ویژگی ها)

مزیت ها ✓ امکان کنترل دقیق (به علت سوخت الکتریکی)

✓ راندمان حرارتی (~ ٪۸۰-۶۵) ← علت : حجم گاز کم تر (گازهای کوره : نشتی ها، مکش کوره، گازهای واکنش ها) (~ ٪۲۰)

✓ مصرف انواع مواد از نظر سایز

✓ به علت حجم گاز خروجی کم تر میزان غبار خروجی کم تر ؛ درصد SO_2 در گاز خروجی به علت حجم کم تر گاز بیش تر است،
هزینه تصفیات بر گاز خروجی کم تر

✓ عدم وجود رسوب مگنتیت

عیب ها (یا پارامترهای بسیار قابل ملاحظه)

✓ گران تر بودن سوخت ← کاربرد این کوره ها به شدت محدود است. ← اهمیت صنعتی ندارد

* توجه شود که میزان اهمیت پارامترهای ذکر شده به کمیت آن ها بستگی دارد

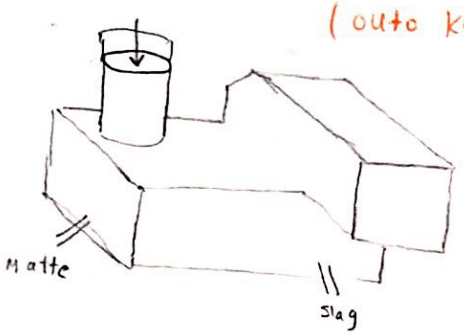
// جلسه هفتم ۹۳/۷/۲۷ //

حل مسئله دوم بیست ← ✓ عدم امکان استفاده مواد مرطوب ← چرا؟؟

www.iran-mavad.com
ایران مواد

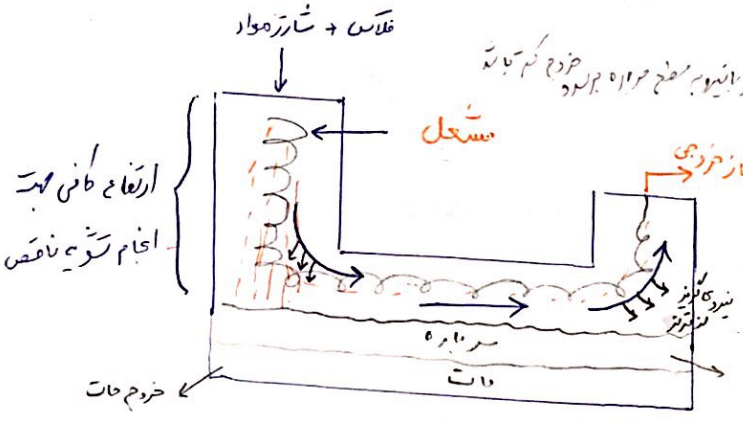
Scanned by CamScanner

کوره‌ی شماره ۳ : کوره اوتوکامپو (outo kumPo)



(Fig 32.)

- سوخت ارزان قیمت (مایع، گاز)
- مشعل
- مداوم
- شکل هندسی: مقطع U شکل (حالت کشیده O)



- نحوه کار:
  - اختلاط سوخت مداوم
  - شارژ مداوم، تحت فشار تنوریق
  - ذوب شدن و انجام واکنش های تراکنش مداوم
  - تخلیه متناوب به صورت متناوب و جداگانه

نکته: سرعت شارژ و سرعت ذوب بالاتر از کوره شعله‌ای (واقعی؟؟)

- علت مزایای U شکل:
  - به علت کاهش هدررفت مواد در گاز خروجی به صورت غبار
  - تغییر جهت در ۲ مرتبه و وارد شدن نیروهای گریز از مرکز مواد سنگین‌تر به سرباره می‌رسند و هدررفت کاهش می‌یابد

- واکنش های کوره
  - واکنش های اصلی
  - تشکیل دگنشیت (نسبت به کوره شعله‌ای تشتیرات)
  - امکان تشویه ناقص در این کوره وجود دارد. به منظور کاهش میزان معینی از گوگرد. (گوگرزدا، احیای FeS، اثر به عیار)

✓ محل واکنش های تشویه: استوانه اثر

✓ واکنش های تشویه

$FeS_2 + CuFeS_2 + O_2 = FeO + CuO + SO_2$ ①

گوگرزدا / تامین حرارت

(سیمین به همان دوواکنش)

در ادامه FeO جذب سرباره می‌شود

✓ احیا CuO توسط FeS (مفید)

$FeS + CuO = FeO + Cu_2S$ ②

✓ برآیند واکنش های تشویه

① + ② →

$FeS + O_2 + SiO_2 = FeO.SiO_2 + SO_2$

✓ افزایش عیار مات تولیدی

نکته: میزان تشویه ناقص قابل کنترل است تا کنترل هوای اضافی

* وزن مات کنتره شود (یا عیار) افزایش می‌یابد
* اگر یک کوره کنتره مناسبی را در کوره شعله‌ای
* واتر کامپو ذوب کنتره عیار کوره (۲) بالاتر است.

* کاربرد اصلی این روش در ذوب کنسانتره هایی با $\frac{Fe}{Cu+S}$ بالا می‌باشد.

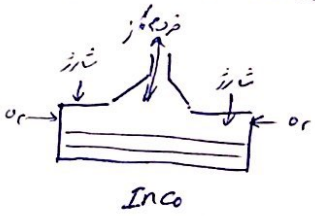
www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

ویژگی ها

- مزیت ها: ✓ سرعت تولید بالاتر (۲ یا ۴ برابر کوره ریورب) (به ازای حجم کوره حجم ذوب تولیدی بالاتر)
✓ مصرف سوخت کم‌تر (به علت تشویه ناقص)
✓ امکان استفاده از کنسانتره های با Fes بالا و تولید مات با عیار قابل قبول (مناسب) (65٪)
✓ درصد SO_2 در گاز خروجی بالاتر و در صورت نیاز به حذف SO_2 این یک مزیت است (OP 15٪)
✓

- محدودیت ها: ✓ اپراتوری و تکنولوژی بالاتر
✓ تلفات بشیز (درصد Cu در سرباره بالاتر) (به علت سرعت تولید بالاتر و توقف کم‌تر هوادهی کوره)
✓ تلفات بشیز → (۱ - ۱.۵ ٪) → حتماً باید بازیابی شود. لیچینگ → روش‌تر / حرارتی → افزودن سرباره Fes+ به کوره الکتریکی
✓ تشکیل مگنتیت بشیز Fe_3O_4
✓ میزان گرد و غبار خروجی به علت سرعت بالاتر بسیار زیاد است (OP to 10٪)

* استفاده از کوره الکتریکی به علت عدم نیاز به ذوب کردن



س: در صورت وارد کردن اکسیژن صنعتی به چه علت به سوخت نیازی نداریم؟ 95٪
تلفات کم‌تر - عمده حرارت تولید شده در کوره می ماند - تلفات حرارتی نداریم.

Matte (from 45٪) → Cu

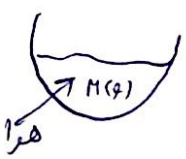
مرحله ۴) تبدیل مات مذاب به مس فلزی (Converting)

- هدف: تولید مس با حداقل تلفات
- نحوه: اکسیداسیون (گرمازا)

مات (30 - 55٪ Cu) + هوا + فلاکس $\xrightarrow[\sim 1200\,^\circ C]{\text{کوره بالا}}$ سرباره + $Cu_{(l)}$ + SO_2 (گرمازا)

- نکته مهم: عدم نیاز به مصرف سوخت

- واکنش های اکسیداسیون ← در دو مرحله انجام می‌شود ← a) اکسیداسیون Fes



1) $FeS + O_2 = FeO + SO_2\uparrow$

2) $2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$ → معجون

3) $FeS + O_2 + SiO_{2(s)} = Fe_2SiO_4 + SO_2$ (فلاکس)

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

۴) $Cu_2S + O_2 = Cu_2O$

۵) $Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$

نکته: ΔG_1 نسبت به ΔG_4 قوی‌تر است

↓

- از نظر ترمودینامیکی تا موقعی که FeS وجود دارد Cu_2S تشویه نمی‌شود،

۴ ← ۵) واکنش 1

عیار مس سرباره پیش از انعطاف‌ات چون اکسیداسیون ادامه

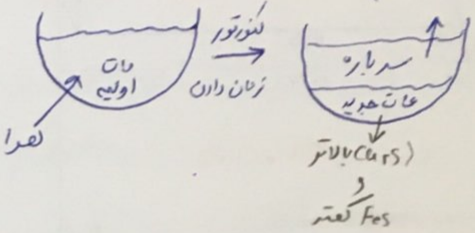
(up to 15% Cu) ← سرباره مرحله‌ی اول ← (converter slag)

↓

حتماً باید باز یابی شود.

↓

برگشت داده شود به کوره (شعله‌ای)

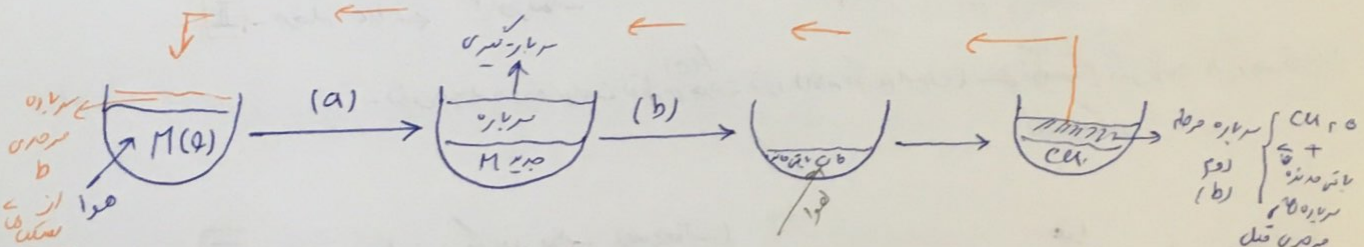


(t↑ ، %FeS↓)
(t↑ ، سرعت واکنش°و ↓)

- پایان مرحله‌ی اول اکسیداسیون زمانی است که درصد FeS به حدود 1% برسد.
- پس از رسیدن درصد FeS به 1 درصد دمش هوا متوقف می‌شود و سرباره گیری می‌شود.

نتیجه ← - مقداری از Cu_2O در سرباره باقی می‌ماند و امکان اکسیداسیون آن وجود ندارد. اجتناب ناپذیر است.

- نشانه عملی پایان مرحله‌ی اول ← مات تغییر رنگ می‌دهد.



b) اکسیداسیون Cu_2S

۱) واکنش کلی: $Cu_2S + O_2 \xrightarrow[\text{کنورتور}]{1200} Cu + SO_2$ (2+3)

مات باقی‌مانده — هوا

- Cu_2S ضعیف‌تر از FeS است اما اصلاً (ترمودینامیکی)
- از نظر سینتیکی با گذشت زمان Cu_2S↓ و Cu_2O↑

۲) $Cu_2S + O_2 = Cu_2O + SO_2$

۳) $Cu_2S + Cu_2O = Cu + SO_2$ $\Delta G < 0$ → (در مقایسه با FeS تثبیت‌تر است)

به علت کم بودن ماده واکنش، سرعت انجام واکنش کم بوده و مقدار Cu_2O حداقل می‌رسد.

اما شدنی و باید باز یابی شود. چگونه Cu_2S را حفظ کرده و اجازه می‌دهیم ضعیف‌تر از FeS اکسید شود.

- هرچه به انتهای مرحله دوم (b) نزدیک می‌شویم، سرعت تلفات افزایش می‌یابد چرا؟

- انتهای مرحله دوم زمانی است که Cu_2S به حدود 0.05% برسد.
- حجم سرباره b کمتر از سرباره a اما درصد Cu در آن بالاتر است (up to 40%) ← حتماً باز یابی شود

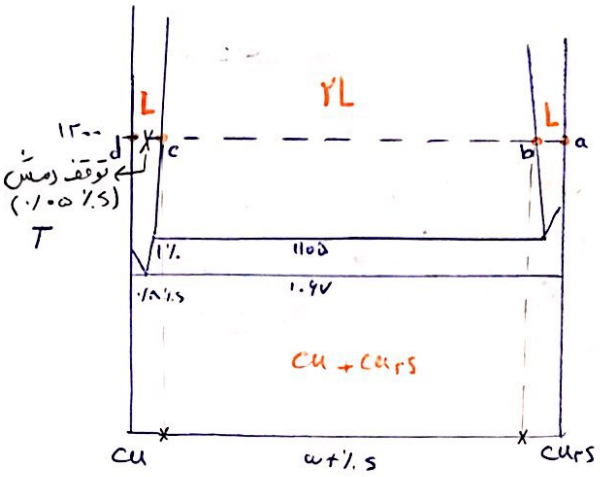
↓

دمش:

در کنورتور نگه داشته می‌شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner



مراحل اکسایش سولفید مس (b)

واکنش کلی: $Cu_2S_{(s)} + O_2 = Cu_{(l)} + SO_{2(g)}$

- در سیستم ۲ تایی Cu_2S-Cu مراحل بررسی می‌شود

- مراحل شامل :

I- مرحله ab ← براساس دیاگرام یک فاز مذاب وجود دارد

b ← حداکثر حلالیت Cu در Cu_2S

$$Cu_2S + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} [Cu]_{Cu_2S(s)} + SO_2$$

$$Cu_2S + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} Cu_2S_{1-x} + xSO_2$$

II- مرحله bc ← ۲ فاز مذاب

$$Cu_2S_{(b)} + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} Cu_{(c)} + SO_2$$

- در این مرحله همرحه به علت نقطه‌ی حرکت شود (ادامه اکسیداسیون) ← ترکیب ۲ فاز ثابت ولی درصد فازها تغییر می‌کند (c)

III- مرحله dc ← یک فاز مذاب (مس مذاب)

$$[Cu_2S]_{Cu(s)} + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} SO_2 + Cu$$

$$[S]_{Cu(s)} + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} SO_2$$

← محصول: مس مذاب با ۰/۰۵٪ گوگرد + مقداری ناخالصی‌های دیگر $Au_{llb} + (Sn, Ni, Fe)$ + O محلول

✓ واکنش انحلال (O) در مس مذاب: (محیط اکسیداسیون)

$$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow [O]_{Cu(l)} \quad (0.6-1\%)$$

(I)

س: چرا انتهای عملیات اکسیداسیون را ۰/۰۵ درصد گوگرد درنظر می‌گیرند؟

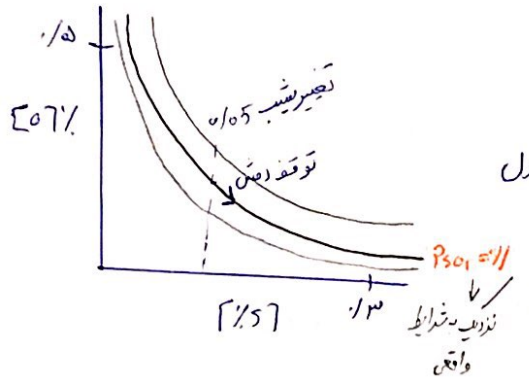
$$\downarrow [S] + 2[O] \uparrow \xrightarrow{1200} SO_{2(g)} \quad K = 40$$

$P_{SO_2} = 1$

- هرچقدر [S] کمتر بخواهیم برطبق ثابت تعادل [O] محلول افزایش می‌یابد

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

* نمودار [O] - [S] :



- عدم خطی بودن نمودار

- اگر [٪S] به زیر ۰/۰۵ برسد درصد اکسیژن محلول به شدت افزایش می یابد ← افزایش تلفات

$Cu + [O] \uparrow = Cu_2O$ II

عیب : ✓ - افزایش شدید تلفات مس ← هزینه

** ✓ - آنتالپی اکسیداسیون مس و حذف گوگرد محلول نسبت به واکنش های قبل کم تر است ← کاهش زمانی تولیدی در اواخر انجام

گرمازای تولیدی

واکنش ها → سرد شدن کنورتور و وسکیوز شدن مذاب → ایراد تکنولوژیکی

- در پایان فرآیند سرباره در کنورتور باقی می ماند برای مراحل بعدی

* بیلان حرارتی کنورتور : بررسی تفاوت ۲ مرحله ی اکسیداسیون

گرمازا ۱ $FeS + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4 + SO_2 - 258 \frac{kcal}{mol_{FeS}}$ (a

گرمازا ۲ $Cu_2S + O_2 \xrightarrow{\text{هوا}} = Cu + SO_2 - 51 \frac{kcal}{mol}$ (b

- مراحل (واکنش های غالب) } (۱/۵)

$\Delta H_a \simeq 5\ \Delta H_b$ → مربوط به عیار مات → مربوط به مرحله اول است ← کمتر حرارت تولیدی

** نتیجه : هرچه عیار مات ورودی به کنورتور زیادتر باشد حرارت تولیدی به ازای وزن مات کاهش (وزن مس / وزن مات ورودی) می یابد. اما راندمان تولید افزایش می یابد

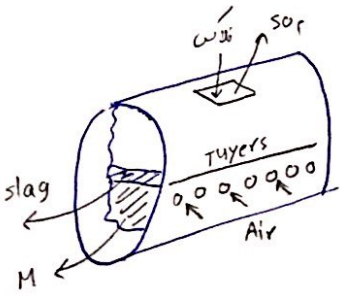
- پس یک حد بهینه باید در نظر بگیریم.

(work of convertor)

* نحوه کار کنورتور

✓ بصورت متناوب

✓ مشخصات کنورتور :
- به صورت افقی
- استوانه ای شکل
- دمش هوا (تویرها)
- ایجاد دسته به ظرفیت



www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

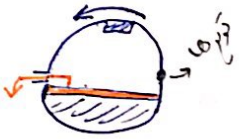
- نحوه کار

۱ ✓ بارگیری (مات + فلاکس + مواد فرعی (قدافنه سردکننده (صورت پایین بودن عیار))

- به صورت متناوب
- اول فلاکس و سپس مذاب وارد می‌شود.
- هنگام بارگیری کنورتور تا حدی به صفت عقب می‌چرخد تا ارتفاع تویرها از کف کنورتور افزایش یابد

۲ ✓ تزریق هوا

- اکسیداسیون
- تویرها پس از دمش هوا به پایین برگردانده می‌شوند
- اکسیداسیون تا پایان مرحله (a) انجام می‌شود



۳ ✓ سرباره گیری

- با چرخش کنورتور به صفت عقب
- ۱۰۰٪ سرباره را نباید خارج کرد (تلفات)
  - فصل مشترک بین مات و سرباره

۴ ✓ ادامه اکسیداسیون (مرحله b)

- با فلاکس نداریم یا بسیار کم

۵ ✓ تخلیه مس مذاب

۶ ✓ بارگیری مجدد

- TABLE 5 : محصولات کنورتور

۱- مس بلیستر (Cu_2O)
۲- سرباره
۳- گاز خروجی (۱۱۰۰-۱۰۰۰°C)
- ابتدا: گرد و غبار (۱)، SO_2 (۲)
- انتها: کار (۱)، SO_2 (۲) (۵-۱۵٪)

← مس بازیابی صرف نمی‌کند. چرا؟

- TABLE 6 : رفتار ناخالصی‌ها

۱- ناخالصی‌های فعال (نسبت به مس) (Fe - Si - Mg ...) ← اکسید می‌شوند آیا همراش؟ خیر چون انتروپی تشکیل اکسید فعال‌تر منفی‌تر یا بالا (۳۵۰ جلول)
۲- " " " غیرفعال (" ") (طلا - نقره - پلاتین) ← در مس باقی می‌مانند.
۳- بخار می‌شوند (مواد فرار) (Zn, Cd ...)

در مرحله الکترولیز استخراج می‌شوند به صورت کیک آنود

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

جلسه نهم ۹۳/۸/۶

- ایجاد کنورتور :
  - طول $4-11^m$
  - قطر $2/5-4/5^m$
- ظرفیت کنورتور ← $10-70\ ton.cu$
- قطر لوله های دمش $25-50^{mm}$ ← تعداد ۳۰-۵۰
- ارتفاع تویرها از کف موقع دمش $60-100^{cm}$
- غنی سازی هوا از اکسیژن ۲۵-۳۰ ↓ ۱۰۰٪ O_2 → کنورتور عمودی

۵- تصفیه مس (در ۲ مرحله) ← محصول کنورتور (۹۸/۵ - ۹۹/۵٪) خلوص مس

- تصفیه حرارتی : (محصول مس آندی چرا که در الکترولیز عنوان آند قرار می گیرد)

علت: زیرا کیفیت مس فلزی در حضور این ناخالصی ها پایین است.

- هدف حذف S و O محلول
- هدف ← میزان S در مس تولیدی
  - هزارم درصد
  - صدم درصد ← O
- ۰/۰۵٪ (کنورتور)
- ۰/۵٪

- مکانیزم های کاهش کیفیت در حضور S و O

۱ ایجاد آخال ها مختلف از جمله اکسیدی بحضور در حین انجماد (زیرا بیشترین کاهش حد حلالیت در حین انجماد رخ میدهد)

$[O]_{cu} \xrightarrow{\text{انجماد}} \frac{1}{2}O_2$ ٪۱ آسان پذیرترین ΔG°

$[O]_{cu} \longrightarrow Cu_2O$ اکسید ناخالصی های بجا

۲ واکنش دیگر

$[O]_{cu} + [S]_{cu} \rightarrow \underbrace{SO_2(g)}_{\text{مضرات}}$ (Blistering)

مقداری از SO_2 فرصت خارج شدن را دارد و مقدار نقش ها خالی

Cu Blister ← ایجاد حفره میکند

* تقابل O به ترکیب شدن با ناخالصی ها و هم اشکار بودن جرانه زنی گازی در مذاب باعث می شود تا فرزم [O] به صورت O_2 خیر ممکن باشد

- مراحل تصفیه :

الف) حذف گوگرد به روش اکسیداسیون

* $[S]_{Cu(l)} + \overbrace{O_2}^{\text{هوا}} \xrightarrow[1130-1150]{\text{کوره}} SO_2(g)$ گرمازا

* اکسیدشدن مس ← اتلافات ← افزایش رطوبت O

ب) حذف اکسیژن (اکسیژن زدایی) (از حداولیه O شیرین شده)

- استفاده از مواد اکسیژن زدا (دقت، سرعت استفاده، محصول زیست، شرایط ترمودینامیکی)

← گاز طبیعی یا متان مناسبترین ماده ی اکسیژن زدا

$CH_4 \xrightarrow[\text{تجزیه گرما}]{\text{دمای زیاد}} C + 2H_2$ گرمگیر

$C + [O] \rightarrow CO, CO_2$

$H_2 + [O] \rightarrow H_2O$

$CH_4 + [O] = CO/CO_2 + H_2O$ (g)

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- کربن (C) نیز می‌توان استفاده کرد ← اما نمی‌شود؟ چرا؟ ← چون سبک است و از حمام خارج می‌شود (البته در ذوب)

- هزینه CH_4 ← محصول اکسیژن زدایی گازی دارد.

۵-۲ - تصفیه الکتریکی

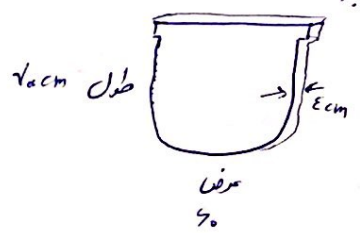
حرارتی + HM → الکترولیز → در اثر اعمال ولتاژ خواص شیمیایی به علت پرهیز از تکرار

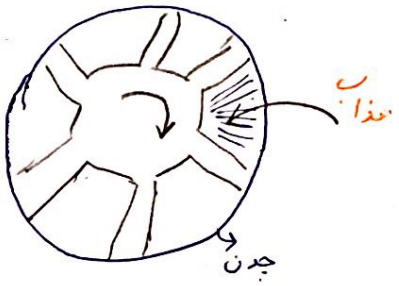
✱ اصول تولید مس به روش HM

✱ ریخته‌گری مس آندی:

- بصورت آندی ریخته‌گری شود ← سطح به حجم بالا (به صورت شش‌ها با ضخامت کم)

- قالب افقی، فلزی





✱ اصول تولید مس به روش HM

مراحل:

- آماده سازی مواد اولیه
- ✱✱ لیچینگ (انحلال) ← حلال نیاز داریم
- غلیظ سازی و خالص سازی محلول
- استخراج الکتریکی (EW)
- تصفیه الکتریکی (ER)

حلال:

- انواع فلزات همراه مس

سولفیدی X	حل نمی‌شوند
اکسیدی ✓	کاربرد HM از مورد کانی‌ها اکسیدی باشد

- H_2SO_4 ← ارزان‌ترین اسید، خورندگی کمتر، قابل بازیابی

- روش نوعی تولید مس است به علت کم بودن مقدار کانه‌های اکسیدی.

- از طرف دیگر عیار کانی‌های مس پایین است. ۱٪

- تغلیظ کانه‌های اکسیدی به علت آبدوستی (شدت تراز کانه‌های سولفیدی است (فلوتاسیون)

- تغلیظ ۲ اکسید هزینه دارد اما گانگ را خارج می‌کند ⇐ کاهش حجم مواد مورد عملیات ⇐ کاهش مصرف اسید

↓ بهبود عملکرد اسید ←

- تغلیظ کانی‌های اکسیدی مس پرهزینه است چون شناور نمی‌شوند ⇐ کانه‌های اکسیدی بدون تغلیظ وارد لیچینگ می‌شوند

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- تولید مس به روش HM در مورد تولید مس از کانی های اکسیدی (Cu_2O ، CuO ، $CuCO_3$ ، ...) تمام این کانی ها در اسید حل می شوند

ساده ترین روش: $CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$ این یک واکنش شیمیایی است نه الکتروشیمیایی

$Cu_2O + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$

$CuCO_3 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O + CO_2$

اسید (ارزان) + $H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O/CO_2$

- از لحاظ ترمودینامیکی انحلال اکسیدهای مس در اسید سولفوریک به راحتی (اسید کم، غلظت پایین اسید و عدم نیاز به فشار و ...) صورت می گیرد تحت اتمسفر محیط ⇐ فقط شرایط سینتیکی باید فراهم باشد

+ انحلال سولفیدهای مس:

- این یون ها به راحتی نیست مگر در شرایط زیر: حضور گالکوپیریت (سولفید آهن) / حضور عامل اکسید کننده (هوا) / حضور گاتالیزور (باکتری)

- انحلال سولفیدهای مس وجود دارد اما نسبت به انحلال سولفیدها کم تری باشد

1) $\underbrace{CuFeS_2}_{\text{گالکوپیریت}} + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + \underbrace{FeSO_4}_{Fe^{2+}} + 2H_2O$ (+25°) واکنش ها:

2) $2FeSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{باکتری}]{\text{گاتالیزور}} \underbrace{Fe_2(SO_4)_3}_{Fe^{3+}} + H_2O$ (اکسیداسیون آهن)

* گاتالیزور برای افزایش سرعت کم واکنش ۲ نیاز است

3) $\underbrace{Fe_2(SO_4)_3}_{Fe^{3+}} + \underbrace{CuS}_{\text{(اکسیداسیون)}} + 2O_2 \rightarrow 2\underbrace{FeSO_4}_{Fe^{2+}} + \underline{CuSO_4}$

نکته: وقتی که یون فریک (Fe^{3+}) داشته باشد به شدت اکسید کننده است

← تولید سولفید مس به روش HM پرهزینه است ← هنوز هم برای تولید آن از روش حرارتی استفاده می شود.

کنترل کننده ی سرعت انجام واکنش به روش HM ترمودینامیک آن است

← از نظر سینتیکی: شرایط مناسب، یعنی عواملی موثر سینتیکی در حد بهینه اعمال شده باشند که این عوامل شامل:

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

* استخراج الکتریکی:

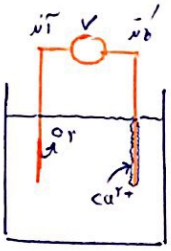
- هدف: بازیابی مس از محلول غلیظ مس + اهداف اقتصادی + حداقل اتلاف

- نحوه: الکترولیز / الکتروشیمیایی

- مشخصات سیستم: ۱- الکترولیت: محلول غلیظ مس

۲- الکترودها: آند: فلز خنثی (سرب یا آلیاژ سرب)

کاتد: مس فلزی



- با اعمال پتانسیل الکتریکی از خارج از سیستم واکنش های زیر اتفاق می افتد

آند: $H_2O = 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ $\quad E^\circ = -1.28$

کاتد: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ $\quad E^\circ = 0.34$

واکنش کلی: $\uparrow Cu^{2+} + H_2O = Cu + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$ $\quad E^\circ = -0.89 \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ خودبه خودی نیست

یا

$CuSO_4 + H_2O = Cu + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2$

معنای ⊖ این است که حداقل همین مقدار باید به سیستم اعمال شود تا واکنش انجام شود

* محاسبه پتانسیل غیراستاندارد سیستم:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{H^+}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{Cu^{2+}}}$$

مثال → فرض: $[Cu^{2+}] = 0.1$

$a_{H^+} = 1$ $\Rightarrow E = -0.92\ V$ (نسبت به بالا)

* هرچه غلظت Cu^{2+} بالاتر و مقدار H^+ کم‌تر باشد، پتانسیل اعمالی کم‌تری مورد نیاز است.

* هرچه محلول از Cu^{2+} رقیق‌تر باشد ولتاژ مورد نیاز جهت انجام واکنش بیشتر است

- ولتاژ اعمالی: حدوداً برابر با ۲ ولت = ولتاژ اضافی + ولتاژ تئوریکی = ولتاژ اعمالی

حدود ۲ برابر ولتاژ تئوریکی ⇒ حدود ۰.۶ ولتاژ اضافی ⇒ برای آزادشدن اکسیژن نیازمند ولتاژ اضافی است.

(کمترین پتانسیل اضافی برای O_2 مربوط به pH ۲ است لذا استفاده نمی‌شود)

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- بازگشت زمان : Cu^{2+} ↓ کاهش
و
H^+ ↑ افزایش

E_t ↑ ولتاژ تئوریکی ⇐ بیش‌ازحد باز یابی مس از محلول کمتر از ۱۰٪ است.

⇓

الا حدوداً ۸۵٪ مس بازیابی می‌شود

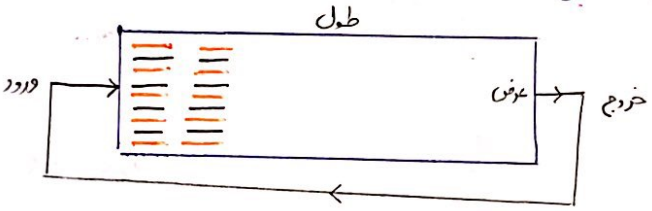
در صنعت "

* محصولات فرآیند : مس فلزی روی کاتد رسوب کرده

الکترولیت باقی مانده ← ۲ مرحله‌ی لیچینگ بازگشت داده می‌شود.

- تکنولوژی فرآیند :

- سلول های الکترولیز از تعداد زیادی آند و کاتد و طول سلول الکترولیز نسبت به عرض و ارتفاع خیلی بیشتر است.



- کاتد اولیه : کاتد دائمی است و جنس Ti است. فولاد زنگ نزن هم می‌توان استفاده کرد اما کیفیت کم‌تری دارد.

جسیدگی باید بهینه باشد نه خیلی کم و نه خیلی زیاد.

- خلوص مس تولیدی :

فلزات نجیب انحلال کمتری دارند ← طلا و نقره در لیچینگ ته نشین می‌شوند

- تابع خلوص الکترولیت است. ازناخالصی های نجیب نداریم. چرا؟ (Sn و ...)

- خلوص مس حداکثر ۹۹/۷ تا ۹۹/۹ است.

- ولتاژ هرچه بالاتر باشد خلوص کم‌تر اما تولید بیشتر است. (تعداد بیشتری از ناخالصی‌ها اکسید می‌شوند)

- تصفیه الکتریکی : (ER)

- هدف : خالص سازی تا حدود (99.99 ٪) چرا؟ جهت کاربردهای الکتریکی (چراکه به شدت متاثر از خلوص است) + ازبین طلا و نقره

- نحوه : الکترولیز

- مشخصات سیستم : الکترولیت : محلول سولفاتی مس با pH معین

الکترودها : آند : مس ناخالص
کاتد : مس خالص

- واکنش‌ها : ورودی : مس تولیدی در مرحله‌ی قبل (مس ریخته‌گری شده در pH مقدار معلوم)

(مس ورودی از PTH)

+ زمانی که مس طلا و نقره داشته باشد مس آندی گران‌تر هم ممکن است بشود.

مس ناخالص (مس آندی) → ER → مس خالص (مس کاتدی) 99.99

محلول غنی‌شده مس → EW → مس فلزی

الکترود باقی مانده
لیچینگ

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- ادامه واکنش ها

آند (انحلال مس): $Cu = Cu^{2+} + 2e^-$

کاتد: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

واکنش کلی: $Cu \longrightarrow Cu$ (خلوص پایین‌تر ← خلوص بالاتر)

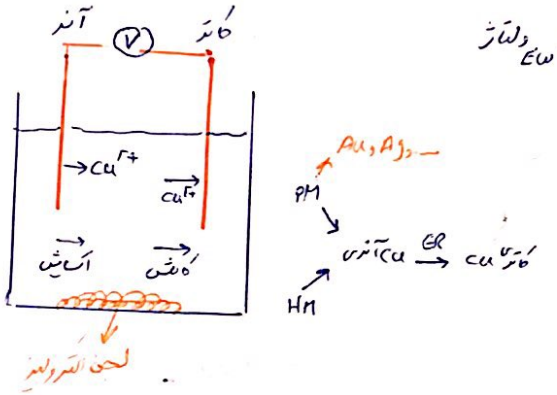
« جلسه دوازدهم ۲۵ / ۸ / ۹۳ »

- ولتاژ سیستم حدود 0.25^V ← عمده برای اضافی + اضافی ⇒ تئوری

$E_t = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln K$ ، $K = \frac{a_{Cu^{2+}_{کاتد}}}{a_{Cu_{آند}}}$ فرض $\xrightarrow{a_{Cu^{2+}_{آند}} = 1}$ $E_t = 0.000^V$ بسیار ناچیز

E_t: صفر ← مقدار کم

- مقایسه EW و ER از نظر ولتاژ: V_{ER} ولتاژ $< V_{EW}$



- نحوه کار: مداوم ← انحلال آند
  - رسوب Cu بر روی کاتد
  - ضخیم شدن کاتد
  - مصرف آند

- رفتار ناخالصی‌ها: (مهم) منبع ورود ناخالصی‌ها: آند
  - آند حل می‌شود (اکسید می‌شود)
  - انواع ناخالصی‌ها از نظر فعالیت

۱- فعال‌تر از Cu:

۲- نجیب‌تر از Cu: حل نمی‌شوند ← صورت منیزیکی خارج می‌شوند و تشکیل لجن الکترولیز می‌دهند

۳- آخال‌ها: (ترکیبات) نظیر زرات سولفید و اکسیدهای سرب، سیلیکات‌ها

انحلال نقطه‌ای: این گروه بین انحلال بالاتر آند و وارد لجن می‌شوند

همراه مس در محلول وارد می‌شوند (بین انحلال کاتد و آند) ← آنها اصلا روی کاتد تحت شرایط استاندارد قرار ندارند ← غلظت آن‌ها با آلودگی زیاد این ناخالصی‌ها در محلول ↑ و E_t ↓ ← از رفتن به بعد آنها اصلا آن‌طور که فکر می‌کنید کاتد به طور جزئی فرایم می‌شود

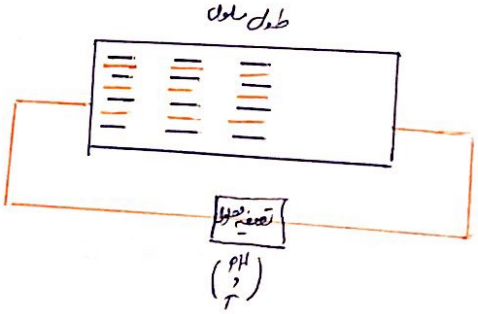
مقایر با هدف اصلی

در حین فرآیند تصفیه ← الکترولیت از ناخالصی‌ها محلول به طور متناوب صورتی گیرد

با تنظیم pH و با مسیر اشوار

Sn- Pb- S-Se-Te- ...

تصفیه و بازیابی طلا، نقره و شوار تراز Cu



www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- فیلم آموزشی تولید مس

1,900 mil.ton
شمال غربی - جنوب شرقی

- مس سرچشمه ۱٫۲۰۰٫۰۰۰٫۰۰۰ ← باقوه
- عیار ٪۰٫۷
- ۱۴۵ - ۱۵۵ چاله های حفاری + موارد متفجره
- کامیون ۱۲۰ تن
- بزرگ ... ۶۶ تن روزانه
- تنگ های اولیه به داخل تنگ تکمیل مضروطی - ۲۰cm زده - ۵۰۰ton/h ← ورود به کارخانه تغلیظ

فاصله (1,0Km)

- کنسانتره ٪۲۸ وسیس برای جدایی زمی Mo به کارخانه Mo برای تشوار و کنسانتره Mo تولید و آن به نزدیک ترین بندر
- ۲۸۰٫۰۰۰ ← ۵۴۰۰۰۰ تن
- کنسانتره مس روانه ۲ کوره انعکاسی برای تشوار به مس مات به کوره های مدل انتقال داده می شود.
- ۲۴۵ kg وعیار ٪۹۹ درصد درهنگام ریخته گری مس آندی
- ۱۴۵٫۰۰۰ تن مس آندی به مقدار لازم
- کارخانه ذوب خاتون آباد ← ذوب تشعشعی ← روش مدرن و متداول در دنیا
- ۸٫۰۰۰ تن آند در سال (خاتون آباد) ← ۲۵۰٫۰۰۰ تن در سال افزایش می یابد
- ٪۹۹٫۹۹ عیار مس کاتدی

س: درهنگام ریخته گری و دمای بالا چگونه از اکسید شدن آن جلوگیری می شود؟

- روش انحلال ← الکترولیتی
- ٪۹۹٫۹۹ مس کاتدی ← ۱۲۰۰۰ تن کاتد

۱۴۴٫۰۰۰٫۰۰۰ تن ذخیره

- مس صیدوک
- آبهای نیم حرارتی
- تنگ سولفوری سعدن
- کنسانتره ٪۲۰
- برای ذوب به سرچشمه و خاتون آباد منتقل می شود
- کنترل پساب های صنعتی + تکنولوژی (کارخانه اسید سولفوریک)

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- توضیح تمرین سری اول

س ۱:

(حالت اول) $\frac{\text{سرباره } Cu\ \%}{\text{مات } Cu\ \%} = 0/01$ و

(کیلوگرم) کنسانتره مس

۵۵٪ مجهول { ۲۰٪ Cu, ۲۵٪ S } ← کوره ذوب ← سرباره + مات

مات ← وزن؟ عیار؟

ابتدا فرض شود تلفات نداریم.

- وزن Cu_2S ← وزن FeS ← تخمینی از وزن مات ✓

← وزن سرباره + وزن مات = وزن کنسانتره ورودی

تقریبی است چرا که زمانی که اضافه می‌شود، S خارج می‌شود

← عیار سرباره را بدست آوردیم و سپس تلفات را حل می‌کنیم.

مات { FeS, Cu_2S } — اکسید / سرباره

حالت (دوم) با تشویه

تشویه ← بعضی از S حذف گردد. فرض شود که تشویه کامل انجام شده باشد

فرض شود که سولفات تشکیل نمی‌شود

$MeS + O_2 = MeO + SO_2$

تشویه ← (در حرارت ۲۵۰°C) ← ۱۲۵ kg S ← وزن مات کمتر، عیار بالاتر

س ۲: اطلاعات کامل است.

(جلسه سیزدهم ۱۴۰۱/۱۲/۲۳)

اصول تولید سرب:

- نقطه ذوب پایین ۳۲۷°
- نرم
- نقطه جوش ۱۷۴۴
- وزن مخصوص 11.35

- رنگ خاکستری تا سیاه
- مقاومت بالا در برابر خوردگی (مقاومت به اسید سولفوریک، مقاومت کم در HCl)
- فعالیت شیمیایی کم ← اکسید سرب نیز از این اسید خارج نمی‌شود، ← ترکیبات پایداری را تشکیل نمی‌دهد

* روش حرارتی برای تولید سرب از نظر اقتصادی

کاربردها:

- بصورت سرب فلزی
- بصورت آلیاژی: pb-sn, pb-sb
- بصورت ورق
- بصورت لوله و اتصالات

- مصارف مختلف نظیر: صنعت چاپ، آب بندی لوله‌ها، رنگ سازی، باتری سازی، لعاب کاری، صنایع نفت و ...

- سابقه تولید ۵۰۰۰ تا ۷۰۰۰ سال قبل از میلاد

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- کانی های سرب:

* سولفیدی ~90٪ pbs
* اکسیدی $pbMoO_4$ ، $pbCrO_4$ ، pbo

+ معمولاً pb همراه zn در کانه وجود دارند

- انواع کانی ها به لحاظ درصد Zn:

ساده | سرب - روی (۷۰٪ سرب - ۴٪ روی)

* عیار pb (۲۰٪ - ۲٪)

- انواع منابع تولید سرب:

کانی ها (اولیه) ۶۰٪

ضایعات و قراضه ها (ثانویه) ۴۰٪

* بازگشت زمان Secondry source اهمیت بیشتری پیدا میکند

+ Pt از قراضه ها به صرفه تر است Pt ppm ۳۰۰ - ۴۰ عیار

- معادن سرب در ایران:

- انگوران (غرب زنجان) ۶۰-۶۵٪ ← کمتر سرب ← تغلیظ ← ۳-۵٪ عیار

- اصفهان ۵-۸٪ عیار

- ناخالصی های همراه:

- گانگ (مقدار زیاد بیشتر از ارزش کم)
- ناخالصی های فلزی Zn ، Fe و ...
- ناخالصی های باارزش Ag - Pt-Mo-Au

یادآوری: نفت و ذغال سنگ Mo هم در کانی هستند.

* مراحل تولید:

- روش تولید سرب ← PM

۱- تغلیظ (آماده سازی: کاهش اندازه دانه، تغلیظ و ...) ~40٪

pbs → pbo

۲- تصفیه

$pbs + O_2 \rightarrow pb + SO_2$

$pbs + pbo \rightarrow pb + SO_2$ ← دمای خیلی بالا ← انجام نمی شود

س: چرا مثل Cu، تولیدات نداریم؟

به همین علت واکنش ⊗

دمای بالا

تلفات زیاد (سرباره و ...)

تولیدات صرفه ندارد.

۳- احیا

۴- تصفیه

← از نظر صنعتی تولید سرب به روش PM به دو صورت انجام می شود

(۱) غیرمستقیم: ابتدا تشویه سپس احیا (شبه آهن اسفنجی)

(۲) مستقیم: هم زمان تشویه و احیا

هر دو مزیت ها دارند و استفاده می شوند

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

مرحله (I) :

- شامل : خردایش

تغلیظ : از روش های مختلف تغلیظ استفاده می‌شود مانند

- (جدایش جریانی sorting) ← (استفاده از جنبه‌ها) ← اختلاف وزن مخصوص
- میزهای ارتعاشی
- مایعات سنگین (مصنوعی ساخته می‌شوند)
- فلوتاسیون (نیاز به خردایش بالا دارد)

(جدایش می‌تواند روی ذرات درشت یا ریز باشد)

محصول : کنسانتره سرب حداقل ۴۰٪ سرب pb

مرحله (II) : تشویه (Roasting)

هدف : تبدیل pbs به pbo

علت : انرژی سازش‌تر اکسیدها نسبت به سولفیدها

نحوه : اکسیداسیون : ارزان‌ترین بالا (در مجاورت هوا اکسیداسیون انجام می‌شود)

نکته مهم : اگر روش تولید سرب از روش غیر مستقیم باشد : تشویه سینتر کننده خواهد بود.

* روش تشویه غیر مستقیم : سینتر کننده :

- همزمان واکنش‌های تشویه و پدیده سینترینگ رخ می‌دهد ← تشویه سعی می‌شود تا حد امکان کامل انجام می‌گیرد.

$$pbs + o_2 = pbo + so_2$$

گرمازا

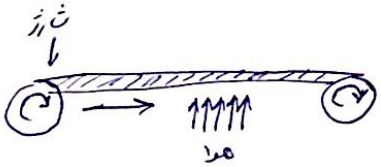
کاهش مقدار سولفید ←

$T > 300 - 400$

نکته : در صورتی که در کنسانتره مقدار مس (Cu) زیاد باشد، مقداری از (Cu_2S) در مواد سینتر شده باقی گذاشته می‌شود به عبارت دیگر تشویه ناقص انجام می‌شود - مس ناخالصی است مناسب با مقدار (Cu) تشویه را کنترل انجام می‌دهیم

روش و نحوه تشویه از صنعت : بستر متحرک

- مواد مصرفی : کنسانتره + فلاکس (کلکدوب) + خرده کک (مقدار خیلی کمتر نسبت به آهن چون که واکنش گرمازاست)
- حداقل اندازه دانه 0.2mm ← سایز از آهن ریزتر است.
- چرا ریزتر از آهن است؟ چون که واکنش نیز باید به لحاظ سینتیکی مناسب باشد چون با انجام واکنش لایه محصول مدام را کم می‌کند پس با ریزکردن دانه‌ها از این عامل جلوگیری می‌کنیم.



- هوا از پایین به بالا جریان دارد

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

واکنش های فرآیند:

1) $PbS + O_2 = PbO + SO_2$ ($\Delta H < 0$) (قابل ملاحظه)

↑ $T^m = MP$

↓ (جامد)

↓ مقدار: عنوان / چسب فعال می کند

ترجمه: سؤال: با توجه به ویژگی های فرآیند با روش سینتر آهن: (دوم)

- دمای محیط
- میزان کک مصرفی
- حرکت جهت اختلاط
- تکنولوژی
- اندازه ذرات کانه

2) تشکیل سیلیکات سرب

سیلیکات + اکسید سرب

$T^m_{PbO.SiO_2} = 1040^\circ C$

$T^m_{2PbO.SiO_2} = 1050^\circ C$

⇒ نقش PbO + نقش اصلی چینبندی

- با روی در آهن نقش حذف ناخالصی زودتر (در $1200^\circ C$) است

از نقطه به بالا فرآیند اشتعال آغاز است.

3) $PbO + C \xrightarrow{\text{بالا}} Pb + CO$

به مقدار کم (انجام می شود) (PbS) (g) SO_2

$T_m = 327$ → فلز به صورت بخار گاز بالا → پراکنی جامد نمی شود و نگه داشت → به سمت پایین حرکت کند → پس جریان هوا

راز پایین به بالا طراحی می شود

- جریان از بالا به پایین نیز می تواند انجام شود اما به علت تعمیر آماده سازی دوباره استفاده نمی شود.

- میزان تشویه:

تشویه ~ اندازه کانه

~ 12% S (اولیه) ← ~ 6% S (یک مرتبه سینتر شده) ← ولی هدف مورد نظر ما نیست ← از اینجا به بعد ۲ راه حل وجود دارد

- زمان توقف هوادهی باید محدود است. ⇐ ارتفاع تشویه محدود است ⇐ از یک بار میزان حذف گوگرد به صورت نمی گیرد.

گوگرد باقی مانده ~ 1%

- راه حل هایی که درجه مورد نیاز:

1) (Doble sintering): (کم تر)

بار ورودی شامل نمانده خام + سنتر اکسنتره تشویه شده) + مصرف خوراک کک بالاتر (مقدار) (گوگرد باقی ~ 2%)

← زمان بالاتر (اجازه تشویه بیشتر را می دهد)

← راندمان را افزایش می دهد.

+ کنترل راحت تر

* کاهش SO2 بالاتر

* تکنولوژی بهتر (ارزان)

عیب: سرعت تولید کم به علت استفاده از محصول در بار ورودی به طور وجود این تأثیر به این کار سینتر

← ۲ بار استفاده می شود یک بار سنتر 6% دیگ بار 12% - حد 1%

2) Recycling sintering: (کنسانتره ها + کن تر سنتر شده)

← یک بار اضافی می شود

* کاهش کک کم تر

* راحت تر ← 1 بار

* سرعت تولید کم تر

از مقدار ذرات باقی مانده است ← 1% مقدار چقدر PbS است ← نسبت تولن

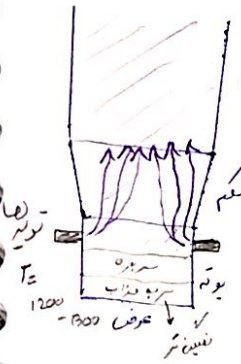
www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

۳- ذوب و احیا در کوره دمشی (Blast Furnace)

مواد مصرفی: کنسانتره سینتر شده، سایز بالای 4cm، عیار 45-50% pb، کک ذوب (فلکس) و سنگ آهک (۵-۱۰ درصد شارژ)

کک (۳ نقش دارد): ۱۰-۱۳٪ شارژ — عامل احیایی - حرارت - تخلخل سیستم

ابعاد: ارتفاع ۴ متر، عرض ۱/۵، طول ۳ — مقطع افقی کوره مستطیل



فشار هوای دمنده کم تر: اگر راندمان بالا شد ناحیه مرده زیاد شده یعنی با مستطیلی قرار دادن آن، ناحیه مرده را نشان می دهند

س: چرا ارتفاع کم است؟ زیرا با واکنش احیایی ساده تری با دبه رو هستیم و نیاز به ارتفاع بالا نداریم.

نحوه کار: - مداوم

- تزریق هوا به طور مداوم از طریق تویرها
- احتراق کک و تولید گاز دانی به طور مداوم
- شارژ مواد معمولاً به طور متناوب
- تخلیه مذاب: سرباره: متناوب
  سرب: مداوم

واکنش ها: ۱- واکنش احتراق

$C + O_2 \xrightarrow{\text{گرمازا}} CO$ — تولید عامل های احیایی

(بدنه) ۲-

$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2$

$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$ — احیا با CO

$*\boxed{PbSO_4} + CO \rightarrow PbO + CO_2 + SO_2$

- سولفات مضرات و خرشت و سنیتر باید حذف باشد. سولفات بعضی اکسید ناخالصی که احیا و استوکیومتری دارد. مصرف CO را بالا می برد و تولید SO_2 می کند؛ مصرف کک بالا می رود

(در شکم کوره) ۳- واکنش های بالاتر: تشکیل فازهای سرباره ای (سیلیکات های آهن، سرب، کلسیم)

$SiO_2 + PbO \rightarrow PbSiO_3$ (سرباره) + CaO (انحلال CaO در سیلیکات ها)

در پایین کوره، احیا سیلیکات سرب

$2PbSiO_3 + CaO + \overset{\text{کک}}{C} \rightarrow Pb + CO + 2CaO.SiO_2$

سیلیکات کلسیم

$PbO + C \rightarrow Pb + CO$ باقی مانده

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

واکنش ذوب اکسید سرب: PbO $(T_m = 900^\circ C)$

$T > 900$ $PbO_{(s)} + C \rightarrow Pb_{(l)} + CO$ → اگر این واکنش اتفاق بیفتد مقدار زیادی PbO در فاز مذاب همراه باقی می‌ماند

در مقایسه با واکنش زیر

$T < 900$ $PbO_{(s)} + C \rightarrow Pb_{(s)} + CO$

- اگر در تولید یک فلز، اکسید آن در کوره ذوب نشود، به شدت راندمان کاهش می‌یابد. برای مثال ZnO به روش ذوب احیا به طیف وسیعی انتقال نمی‌شود.

- سایر واکنش‌های احیا: مربوط به ناخالصی‌های اکسیدی می‌باشد

- عناصری که اکسید آن‌ها ضعیف‌تر از PbO باشد همگی احیا شده و وارد سرب می‌شوند (نقره و طلا ...)

- عناصری که اکسید آن‌ها قوی‌تر از PbO باشد. ZnO ، FeO ، CaO ← در شرایط استاندارد کوره شرایط احیا ندارند

اما در شرایط واقعی مقداری از آن‌ها احیا دارند

* اگر محصول احیا اکسید ناخالصی در سرب قابل حل باشد امکان احیا بخشی از این عناصر وجود دارد:

$Sb - As$ ، $Sn - Bi$ $ZnO + C \rightarrow \underset{Pb(l)}{[Zn]} + CO$

* نتیجه اینکه سرب بدست آمده ناخالص است چیزی که فاز مذاب است و ناخالصی‌ها در آن حل می‌شود

- در رفتار مقاومت عناصر ناخالص

۱- آهن در سرب حل نمی‌شود ← پس از سرب مقدار آهن بسیار کم است

۲- به مقدار زیاد در سرب حل می‌شود ← تا حدود ۸-۹٪ در سرب حل می‌شود.

۳- رفتار گوگرد (در کوره بلند داریم): نکته: در بار ورودی حتماً مقداری (S) وجود دارد چون فاز سولفیدی بوده است.

- بصورت SO_2 از گاز خروجی (تصفیه سولفات)، احیا سولفید ← $PbO + PbS \rightarrow Pb + SO_2$

- محلول در سرب باقی می‌ماند یا بصورت سولفیدهای محلول (PbS, CaS ...)

- در صورتی که میزان گوگرد از حدی در بار ورودی بالاتر نباشد مقداری از گوگرد به صورت فاز مات خواهد بود و محلول مذاب (FeS , CaS ...) ← فاز سوم (بین سرباره و سرب)

- قبلاً اشاره کردیم که اگر میزان مس کنسانتره سرب بالا باشد، تشویه کمتر انجام شده و کمّ باتی مانده در کنسانتره تشویه شده بالاتر خواهد بود، تا در مرحله بعدی (کوره ذوب احیا) به صورت مات خارج و جدا شود.

- انحلال مس در سرب بالاست (۷-۸٪) در دمای (۱۲۰۰) ← (در موقع خروج سرب مذاب از کوره، کاهش دما باعث کاهش انحلال مس (۸۰۰-۹۰۰) ← جدا شدن مس

راه خروج مس: رده جداره خروجی → قسمت خروج مقداری مس از سرب جدا می‌شود → در سرب کاهش می‌یابد

اشکال تکنولوژیکی

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- تا حدود ۵٪ حل شدن فلز مورد نظر اقتصادی است اگر از ۵٪ بالاتر باشد، مشکل خوردن را خواهیم داشت.
اگر بیشتر از یک عنصر با ارزش باشد با (۵٪) مشکل آن حل شود.

- محصولات کوره ؟

۱ - سرب نرم ۹۷-۹۹٪ Pb ← حاوی ناخالصی‌های زیاد است - علت: (تنوع در بار ورودی زیاد و بخشی از آن اصلی شوند)
Au-Ag ...

۲ - سرباره (Slag): آهک، SiO_2، ... (مقدار قابل توجه)
Bullion lead (۲-۴٪ Pb) ← مقداری PbO + مقداری ZnO، Al_2O_3، FeO
(۱۵-۲۰٪)
CaO مهم‌ترین
از سرب خالص گرانتر است ← بعلت ناخالصی‌های با ارزش درون آن
(تا حدی ارزش بازیابی دارد) ← اصلا بگذ ← رود به صورت اول Zn ← اکسید شدن ← پدا (اکسید روی)

۳ - گاز خروجی: گرد و غبار دارد - SO_2 دارد - اما خیلی بالایی ندارد.

۴ - فلات مذاب ← محصولی جدا نداریم چیزی مقدار آن کم است. (فرعی)
Spies: آرسنیدهای Co، Ni و ... زمانی که Ar در بار ورودی نسبتا قریا باشد.

* ویژگی‌های روش غیر مستقیم:
- سرعت تولید بالا
- راندمان حرارتی بالاتر نسبت به کوره‌های معمولی
- کک ارزان‌تر از کوره تولید آهن ← علت: ارتفاع کم‌تر بین ویژگی‌های شیمیایی ضعیف‌تر هم مناسب است.
- ظرفیت تولید بالا.

* روش مستقیم:
- همزمان تصفیه، ذوب و احیا در یک کوره انجام می‌شود. ← عدم نیاز به واحد تصفیه و ریخته
- راندمان‌های ارتفاعی توان استفاده کرد ← استفاده از کنسانتره‌های نرم شده ← محصول فلوئاسیون
- این ۲ روش را به جای هم نمی‌توان مورد استفاده قرار داد.

واکنش‌ها:
گوگرد زدا: $PbS + O_2 = PbO + SO_2 + Q$ تصفیه
راندمان حرارتی کم است اما گرمای تولیدی از واکنش تصفیه تامین آن را جبران می‌کند
احیا: $PbO + PbS \rightarrow Pb + SO_2$ (به جزئی هم نیست)
بخش قابل توجهی از فاز سرباره می‌رود. تا حد خیلی نمی‌توان اجبار بهبود (بیشتر هم نمی‌کنند)

- کوره: شبیه اجاق‌مپو
- زنجره گاز و قطعه ← ↑

محصول کوره: سرب فلز + سرباره
سرباره: PbO زیادی دارد. ← بازیابی می‌شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

احیا pbo سرباره در کوره الکتریکی با افزودن حرارت تک

$(pbo) + c \longrightarrow pb + co/co_2$

در مورد باره مذاب

* به علت سایندگی مواد ورودی نمی‌توان این ۲ روش را به جای هم به کار برد.

* عیار کانی می باشد ۲-۳ برای روش مستقیم ← روش تغلیظ و کاهش اندازه دانه کوره (دشت)

- حدود نصف اکسید سرب ورودی وارد سرباره می شود

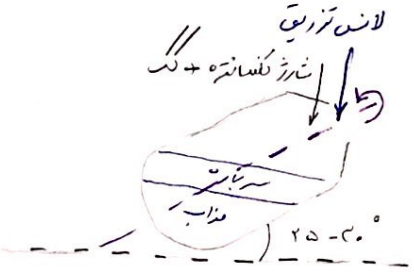
* استفاده از روش کنورتور کالدر (روش ۲ از نوع مستقیم)

ویژگی: حول محور طولی می چرخد (TBRC)

مواد مصرفی: - کنسانتره سرب ← اکسیده (نیاز به سوخت داریم)
سولفیدی

- فلاکس

- تزریق اکسیژن مستقیم از طریق لانس داخل کنورتور



- حرارت باعث ملکین شدن ذرات سنگ خواهد شد

- سرباره تشکیل شده دارای سرب کمتری نسبت به روش انعکاسی است

- گاز مرغوب نیاز ندارد

- مصرف برق کم دارد

- اقتصادی بودن در ظرفیت های کم

- کنورترها ظرفیت کم دارند چرا که به طور متناوب کار می کنند

- اگر از سوخت استفاده شد تلفات حرارتی داریم و نیاز به سوخت داشتی داریم.

$pbs + pbo \longrightarrow pb + so_2$

$pbo + c = pb + co/co_2$

- کوره دوار شعله ای معمولی

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

تصفیه سرب :

هدف : خالص‌سازی و بازیابی ناخالصی‌های با ارزش (در اینجا خلوص کم‌تر از مس مورد نظر است) ← حداکثر ۹۹٪

خلوص بالاتر از ۹۹٪

سرب خام → تصفیه → سرب با خلوص بالا

تصفیه → ناخالصی‌ها

- بیشترین حلالیت در سرب ← Cu

ترکیب سرب خام :

$\leq 1.3\ Zn$ ، $< 0.8\%\ Ag$ ، $< 7\%\ Cu$ ، $< 1.5\%\ Sb$

$< 0.25\ Fe$ ، $< 0.3\%\ Bi$ ، $< 0.75\ Sn$

← همگی با ارزش‌تر از سرب Pb هستند (آهن نیز از نظر بازیابی با ارزش است)

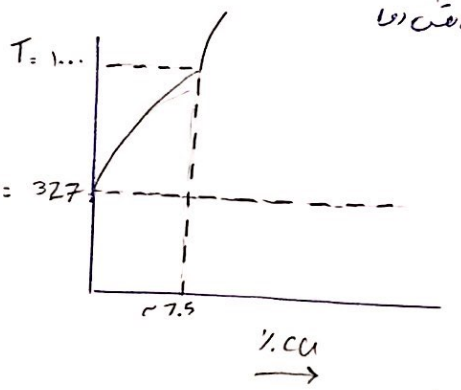
← تنوع ناخالصی‌ها وجود در سرب بالاست + ناخالصی‌ها با ارزش نیز وجود دارند ← سعی بر این است که تا حد امکان ناخالصی‌ها جداگانه بازیابی شوند

← با توجه به نکته بالا ← تصفیه سرب شامل مراحل متعددی است.

* مراحل :

۱- حذف مس Cu : - شامل ۲ مرحله است ← الف) جداسازی فازی جامد/مایع (Drossing)

مکانیزم: کاهش حلالیت ناخالصی‌ها در اثر کاهش دما

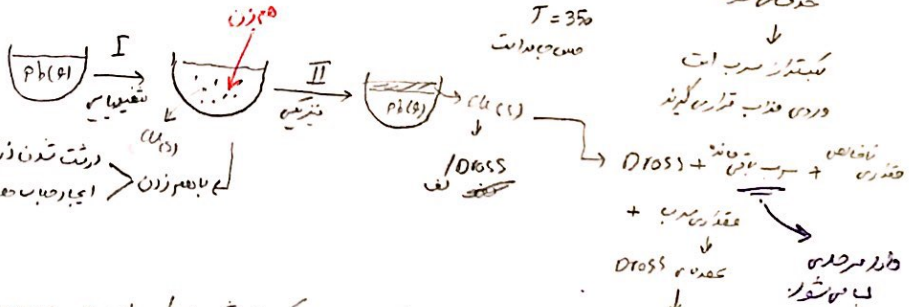


if : $T=1000 \rightarrow T=350$ (تبرید نقطه‌ای)

↳ $[Cu]_{Pb(l)}$ ~7٪ → ~0.1٪

↳ واکنش $[Cu]_{Pb(l)} \rightarrow Cu_{(s)}$ → به صورت جامد فازی حذف می‌شود ← بیشتر از سرب است ← در دمای مذاب قرار می‌گیرند

$T=350$ مس جامد است



Dross حاوی ۶٪ سرب دارد ← محصول نرمی است که خودش از طی چند مرحله مس جدا شده و سرب خالص مانده ← مرحله اول سرمی‌گردد

عیب این روش: توانایی کاهش کمتر از ۰/۱٪ را ندارد و کمتر از این مقدار را با روش‌های شیمیایی دنبال خواهیم کرد.

مرحله ب) با افزودن گوگرد مذاب به سرب وارد شده از مرحله قبل (۰/۱٪) ($T=327$) ← واکنش حاصل با مایع است ←

۱) واکنش اصلی: $[Cu]_{Pb(l)} + S \xrightarrow{327} (Cu_2S)$ (نامحلول) ← سبک است و بالا می‌آید

۲) $Pb + S \rightarrow PbS$ ← مقدار سرب در این → به صورت سرب و PbS ← لایه هم جدا است

۳) $S \rightarrow [S]_{Pb(l)}$

۱۲۹ kg/ton Pb گوگرد مصرفی

در حالتی که Cu مس اولیه کم باشد مرحله (الف) لزوم انجام ندارد و انجام نمی‌شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

۲- نرم سازی سرب (Softening)

هدف: حذف ناخالصی هایی نظیر Zn، Sb، As، Sn و ... (همگی نسبت به سرب فعال ترند)

- علت نامگذاری: با حضور این عناصر در سرب، فازهای ترد ذرات یکپارچه را از هم جدا می کنند و سرب نرم تر است.

مکانیزم: اکسیداسیون: چرا؟ فعال تر از سرب هستند - توسط هوا انجام می گیرد.

$[Sn]_{Pb(l)} \xrightarrow{500-600} (SnO_2) + q$ (ناخالصی محلول / گرمازا)

$[Sb]_{Pb(l)} \xrightarrow{هوا} (Sb_2O_3) + q$ (فعالیت ↓)

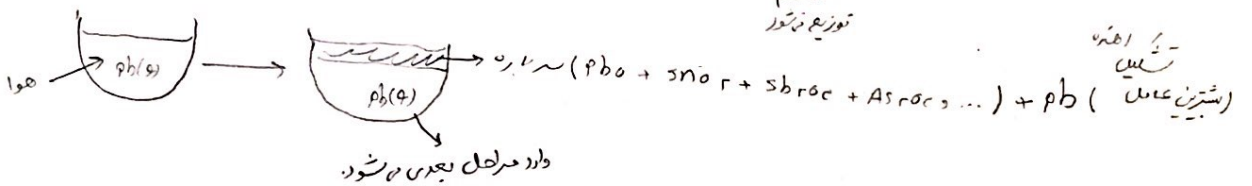
$[As]_{Pb(l)} \rightarrow AsO_2 + q$

$Pb + O_2 \rightarrow PbO$

- اگر مقدار کل ناخالصی ها زیاد باشد، اکسیداسیون در یک مرحله (ارجحی) انجام می شود.

- اگر بیش از حد باشد در ۲ مرحله انجام شود:

مرحله اول: سرباره شامل As
مرحله دوم: سرباره شامل Sn
هم Sb توزیع می شود



- در این مرحله ناخالصی های نجیب حذف نمی شود (Ag، Au و ...)

۳- بازیابی فلزات قیمتی (Ag و Au و ...) کلمه skimming استفاده می شود و نه Recovery و Remelting

- روش پیرومتالورژی
- عامل اکسنده: Zn
- میزان مصرف روی حدود ۱-۱.۵٪ مقدار مذاب
- بیشتر از حد استوکیومتری استفاده می شود

$[Ag]_{(l)} + [Au]_{(l)} + Zn_{(l)} \xrightarrow{500}$ (همگی محلول)

- Ag_2Zn_3
- Ag_2Zn
- $AuZn$
- Au_2Zn_9
- $AuZn_2$ (بیشترین فازغنی استوکیومتری)

$+Zn+Pb$ (از بعد بیشتر)

لایه جزوه ای (skim)

(تخلیه نهایی ۰/۰۰۰۱ حداکثر)

- سرب باقی مانده که مقداری ناخالصی هم به آن اضافه شده

Zn
محلول
سایر ناخالصی ها
کم Bi (اگر حد اولیه زیاد بیش)

* skim: معدنی شامل Zn و Pb به علاوه (Ag و Au)

- هیدرومتالورژی بازیابی (skim) ← مراحل بازیابی Au، Ag از skim

مراحل: I) حذف روی (۲ دیگر کاربرد مخلوط و فعال) ← در اینجا از مذاب بودن Zn استفاده می شود ← با حرارت دادن لازم (در اصطلاح در حدود ۱۱۰۰-۱۲۰۰) ← در محیط بدون هوا

$Zn(l) \rightarrow Zn(g)$ ← کندانسور ← $Zn(s)$ ← برگشت به مرحله ۳

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

مرحله II) حذف سرب : مکانیزم به روش اکسیداسیون (ابتدا از طلا و نقره خالص تر است)

$$Pb(s) + O_2 \xrightarrow[1200]{\text{هوا / کوره}} PbO$$

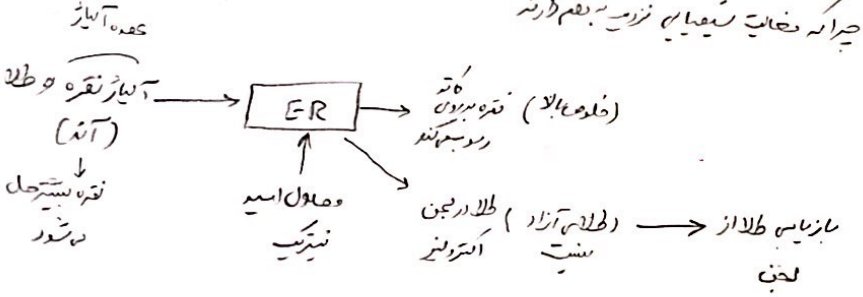
محصولات: $ZnO + PbO(s)$ ← برگشت به مرحله نرم سازی (ناخالصی ها را اکسید می کند)

آلیاژ نقره و طلا به علاوه مقداری ناخالصی

مرحله III) بازیابی نقره از آلیاژ نقره و طلا

- جداسازی اشوار است چرا که خلوص نقره بسیار بالا می رود

- روش: (ER)



سری اول

مرحله اول حل تمرین ۹۳/۹/۵

کنسانتره 1 ton { 20% Cu, 25% S } → ذوب → { Cu_2S = 250, FeS = 550 } + سرباره

وزن دان = 800 kg

عیار = 25 %

$\%Cu = 0.25\%$ باقیمانده در تفاله $\Rightarrow$ وزن سرباره $\simeq$ 200 kg $\Rightarrow$ Cu in slag = 15 kg $\Rightarrow$ عیار = 24.9 %

$125 \rightarrow \frac{1}{2} Cu_2S \,/\, \frac{1}{2} FeS$

بازیابی شده: $\frac{Cu_2S}{250} + \frac{FeS}{206.25} = 456.25$ kg

عیار = 43.8 %

Cu_2S in slag

FeS in Fe_3O_4

$125 \rightarrow FeS$ (1 mol) $\rightarrow$ 5

وزن سرباره = وزن کنسانتره اولیه − وزن حذف شده

سرباره = 1000 − 125 − 456.25 + Fe_3O_4 + SiO_2 = ✓ 526.25

Fe_3O_4 تشکیل شده از سرب

SiO_2 افزوده شده: 70

169 kg آن

وزن O = $169\left(\frac{16}{72}\right)$ برای وارد شدن به سرباره نیاز به SiO_2 دارد.

$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3$

$FeS + O_2 = FeO + SO_2$

$2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

۳۰ تن/سا + هوا + فلاکس { 20% FeO, 80% SiO2 } → کک + سرباره { 42 FeO, 31 SiO2, 7 CuO } + گاز خروجی { SO2 12 }

س ۲:

{ ۱۲۰۰۰ kg Cu ↓ ۱۵۰۰۰ kg CuFeS2 → [۱۵۰۰۰ kg FeS] }

خیلی تقریبی تر: SO2, N2, O2, H2O

وزن فلاکس: x

وزن سرباره: y

محاسبه وزن سرباره ⇒ سرباره = FeO + SiO2 + CuO

فلاکس — اکسایش FeS → FeO

- در شرایط واقعی از فلاکس FeO نداریم پس مقدار فلاکس از این حد کمتر خواهد شد

→ سرباره FeO / SiO2 = ۲

FeS + ۳/۲ O2 → FeO + SO2

۱۲۲۷۲ kg

→ (۱۲۲۷۲ + 0.2x) / 0.8x = ۲ ⇒ [x = ۸۷۹۶ kg]

⇒ y = ۱۲۲۷۲ + ۰/۲(۸۷۹۶) + ۰/۸(۸۷۹۶) + (۰.۵۲)(سرباره)

[y = ۲۲۶۲۳ kg]

[وزن مس خام تولیدی = ۱۰۵۹۲ kg (Cu ٪۱۰)]

محاسبه ی هوای مصرفی

در شرایط متعارض

۵۷۲۷ m³

۱) FeS + ۳/۲ O2 → FeO + SO2

۲) CuFeS2 + O2 ۱۸۲۶ m³ → ۲Cu + SO2

CuFeS2 + ۳/۲ O2 ۲۶۹۱۶ m³ → CuO + SO2

[O2 مصرفی = ۷۹۲۰ m³] ⇒ [هوای مصرفی = ۳۷۷۱۲ m³]

در شرایط استوکیومتری

↓

ρ هوا = ۱٫۲

↓

(هوا ۴۴ ton)

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

۴- حذف روی : بالای ۰/۵٪

روش ها : - تبخیر تحت خلا
- افزودن کلر
- اکسیداسیون با هوا (ارزان تر)

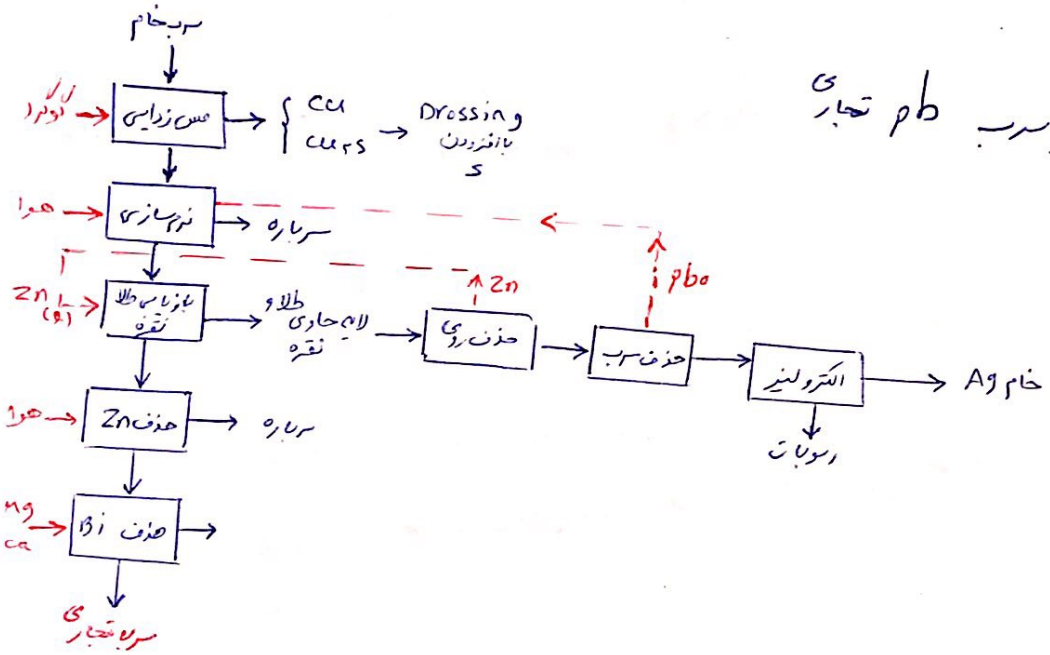
$$[Zn]_{Pb(l)} + O_2 \longrightarrow \underbrace{(ZnO) + \text{سرب}}_{\text{لایه بالایی}} + \text{سرب}$$

لایه بالایی ← عمده لایه سرب است 70-80٪ Pb

۵- Bi زدایی :

$$[Bi]_{Pb(l)} + \begin{matrix}Ca\\Mg\\K\end{matrix} \longrightarrow Bi_3Ca\ ,\ Bi_2CO_3\ ,\ Bi_xMg_3$$

- چارت طرح تولید سرب Pb تجاری



* اصول تولید روی Zn :

- نقطه ذوب 419
- " جوش 907
- وزن مخصوص 7,22
- فعالیت شیمیایی بالاست

ZnO :
- نقطه ذوب 1970
- جوش 2350
- وزن مخصوص 5,7

ZnS :
- ذوب 1645
- تصعید 1180
- داشته 4,09

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- کاربردها : - گالوانیزه کردن ورق های فولادی
- آلیاژها (برنج)
- مصارف لگیر

- کانی های Zn : سولفیدی ZnS ، $ZnFeS$ ← عمده کانی ها را تشکیل می دهند
اکسیدی ZnO ، $ZnCO_3$

- انواع کانی های Zn از لحاظ میزان سرب Pb ساده / سرب دوری بیشتر از ٪۵

- عیار ٪۱۰-۲

- ناخالصی های همراه : - گانگ - نقره ای (Cu، Fe، Zn و ...)

- روش های تولید : PM (قدیمی تر) / HM ← تولید ٪۸۰ <

* تولید به روش حرارتی (PM)

نکته : روش ذوب جات برای تولید روی قابل استفاده نیست چون دما بسیار بالاست و دهان تبخیر وجود دارد.

- روش تولید ← احیا (رحالت جامد (احیا اکسیدی)

مراحل : ۱- تغلیظ ← روش اصلی تغلیظ : فلوتاسیون / انتخابی ساده ← کنسانتره سولفیدی روی Zn

۲- تشویه

۳- احیا

۴- تصفیه روی

۲- تشویه : هدف : تبدیل ZnS به ZnO

$ZnS + O_2 \xrightarrow{T>600} ZnO + SO_2$ ↑ گرمازا

عمده حرارت تولیدی حدود ۹۰ درصد

- دماهای بالای ۱۰۰۰°C واکنش های نامطلوب ایجاد می شود

یکی از آن ها تشکیل فریت روی می باشد.

$ZnO.Fe_2O_3$

← احیا مشکل تر که باعث دشواری کار می شود ← پس دماهای حداکثر نیز تابع بودن ساده می باشد

← حدود ۱۰۰۰°C در مقطر لگیرن

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- روش های صنعتی شویه ← سینتر کننده (در حالت ISF)
ساده (روش بستر معلق)

۴- احیا

هدف: تولید Zn

نحوه: استفاده از عامل احیا کننده ی کک

$ZnO + C \xrightarrow{\sim 1000^\circ C} Zn + CO/CO_2$

(S) (S)

سینتیک واکنش پایین — اکسید قوی — اکسید ضعیف — تعیین کننده ی احیا

سطح تماس جزئی

س - حدود ۷۰۰ به بالا احیا به طور قابل توجه شروع می شود. اما چرا ۱۰۰۰°C؟

نقطه جوش روی 907°

$T < 907$ $ZnO_{(s)} + C_s \rightarrow Zn_{(g)} + CO/CO_2$ + مقداری $Zn_{(g)}$ ← محصول ۲ صورت است

تصفیه راحت ← خلوص کم ← انحلال ناخالصی

ضرر: تلفات

$T > 907$ $ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Zn_{(g)} + CO/CO_2$

خلوص بالاتر

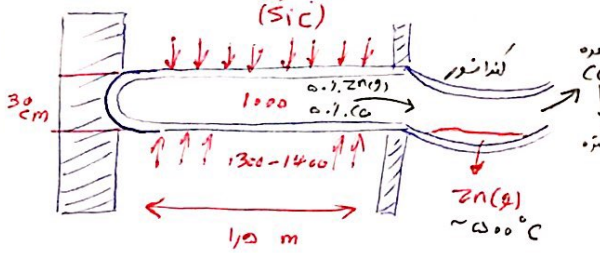
لی تصفیه با نیاز ندارد یا خیلی کم ← محصول یک فلز است (سیستم ساده تری شود)

- در شرایط صنعتی: ابتدا مخلوط کنسانتره تهیه می شود ← روی و حرارت کک تهیه می شود ← فشرده شده ← وارد راکتور خواهد شد

- محفظه احیا:
۱ افقی (غیر مداوم) Retort (رتورت)
۲ عمودی (مداوم)

- با اتمسفر محیط تماس ندارد
- حرارت را از بیرون می گیرد

۱- افقی Retort ←



علت تشکیل: انتشار فضای مشترک

اقتراق (CO) ← اکسایش ← ZnO غبار ← بازیابی می شود ← CO_2 وارد محیط می شود

حلزونی (هادانه)

P_{Zn} زیان ← P_{Zn} تعادل ← (علت ترمودینامیکی) درصد به مقدار تعادل نمی رسید

بخار روی در جو پخش می شود

کم علاوه بر زیان ← علت سینتیکی

- پایان احیا زمانی است که ZnO تقاضا شده باشد یا شعله از دهانه ناپدید شود

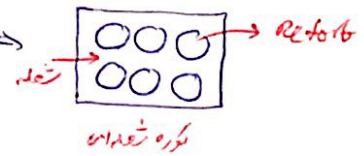
www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- تخلیه ← روی مذاب
  ↙ مواد با چگالی کمتر در روی مذاب

نکته: ظرفیت Retort ها کم است

تعداد Retort ∝ مقدار تولید

⇒ استفاده از چندین Retort ⇒



کوره شعله‌ای

- مقایسه ۲ روش: (امتحانی)

ظرفیت کم تولید ← اقتصادی
ظرفیت زیاد تولید ← اقتصادی

- ✓ روش اول (اقتصادی) ← ظرفیت تولید کم (به ازای متر مکعب تجهیزات تولید کم)
- ✓ هزینه سرمایه‌گذاری اولیه روش غیرمداوم کمتر است
- ✓ روش اقتصادی تکنولوژی ساده‌تری دارد.
- ✓ تلفات
- ✓ از حرارت آزاد مداوم می‌توان استفاده کرد
- ✓ بازده حرارتی معمولی بالاتر است.
- ✓
- ✓

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

روش ISP (تولید همزمان سرب و روی)

Imperial smelting process

- در این روش: ذوب و احیا

- کوره: دمشی (Hot Blast furnace)

- مواد مصرفی: کنسانتره متمرکز شده سرب و روی (ترشویه شده)

- در این روش از گاز سرب ورودی استفاده می‌شود.

- استفاده از شارژ پیش گرم شده ($500^\circ C$) ← به طوری که دما در بالای کوره به $1000^\circ C$ می‌رسد.

علت: به دلیل آماده کردن شرایط جهت تبخیر Zn

شکل (10-8)

- محصولات کوره: - سرب مذاب

- سرباره مذاب

- گاز خروجی (عنبار) > CO, CO_2, N_2 65٪, Zn 5٪!!! (خیلی کم)

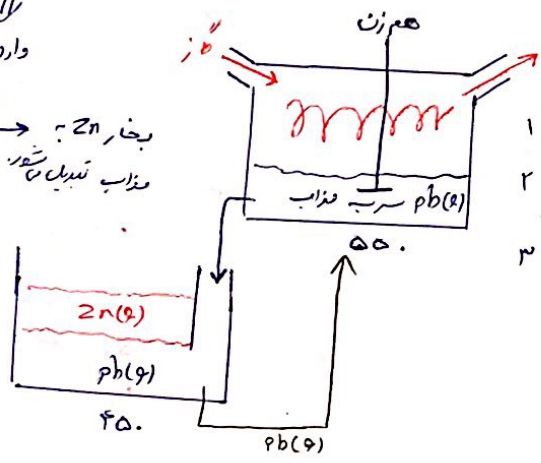
$T = 1000^\circ C$

Zn ← بازیابی روی

وارد کندانسور می‌شود.

↳ بخار Zn به مذاب تبدیل می‌شود.

- دکانت‌های کوره شامل مخلوط مذاب دکانت‌های تولید سرب ورودی می‌باشد



(CO و CO_2, N_2, Zn مقداری) → Fuel

۱ $Zn_{(g)} \longrightarrow Zn_{(l)}$

۲ $Zn_{(g)} \longrightarrow [Zn]_{Pb(l)}$

۳ $Zn_{(l)} \longrightarrow [Zn]_{Pb(l)}$

ترمودینامیک دکانت تسهیل می‌شود.

- بیشتر ذوب غلظت روی بالای رود.

و وارد مرحله بعد می‌شود

- با پایین آمدن حرارت غلظت کاهش می‌یابد و چون سنگین‌تر است بر روی Pb قرار می‌گیرد.

Zn + مقداری Pb + ناخالصی‌ها

- چرا سرب؟ - فعال‌تر از روی نباشد
- وزن مخصوص نزدیک روی نباشد
- ارزان باشد
- نقطه ذوب کم داشته باشد
- حرارت بالا داشته باشد
- تلف نشود و ...

⇐ همگی سرب را تایید می‌کنند.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- تصفیه روی (Zn)

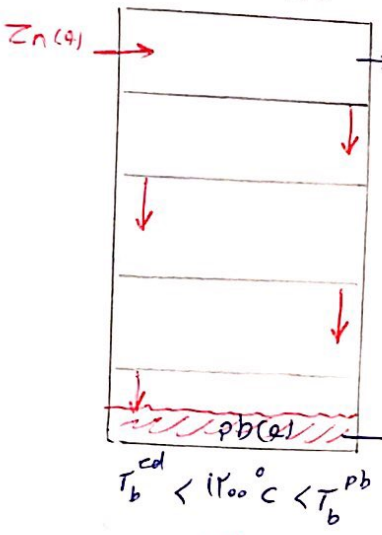
- روی تولید شده به روش حرارتی دارای ناخالصی های زیادی نیست. معمولاً نیاز به تصفیه ندارد.

- ناخالصی های امتزاجی همراه روی: Cd | فراریتر از روی
  ⋮

- نحوه تصفیه: تقطیر جزئی ← در برج های تقطیر انجام می شود. حداقل ۲ برج

اساس: فراربودن زیاد Zn

(برج سرب)



$Zn(g) \rightarrow Zn(g)$ بخار ۱۰۰٪ نشود

- نیاز به سطح زیاد دارد چرا که بخار شدن از سطح انجام می شود.

$T_b^{Zn} = 907°C$

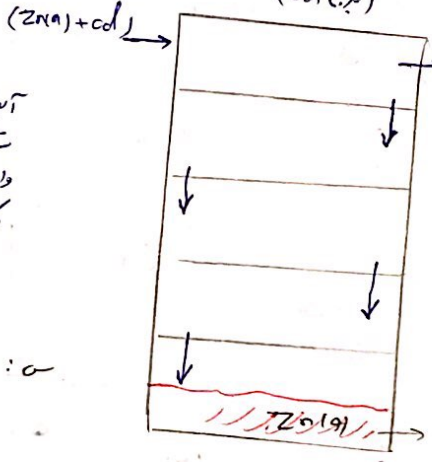
$T_b^{Cd} = 778$

$T_b^{Pb} = 1740$

$T_b^{Cd} < 1200°C < T_b^{Pb}$

(۱)

(برج Cd)



$T_{Cd}^b < T < T_{Zn}^b$ (در ۸۵۰)

(۲)

a) $T > 850 <$ کاهش Cd / افزایش ناخالصی Zn

س: چرا ۸۵۰؟؟

b) $T < 850 <$ افزایش Cd / کاهش ناخالصی Zn

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

تشویه { دمای کم سولفات / دمای بالا اکسید }

تولید روی به روش HM

حلال : اسید سولفوریک { اسید (حل می‌شود) / سولفید (حل نمی‌شود) }

مراحل :
۱- تغلیظ ← کنسانتره (فلوتاسیون)
۲- تشویه ← هر ۲ محصول تشویه (اکسید و سولفات) در حلال حل می‌شود و راحت‌تر است از زمانی که اجبارا اکسید لازم است و اجبارا سولفات راحت‌تر می‌شود. (تشویه)
۳- انحلال (Leaching)
۴- تصفیه محلول
۵- بازیابی روی از محلول

ورودی کنسانتره ⇐ غلیظ‌سازی نیاز ندارد

نکته: در تشویه هالکوژن‌ها محدودیت دارند

تشکیل ترکیب فریت روی است،
$ZnO.Fe_2O_3$
در دمای بالای $1000^{\circ}C$

تولید اکسید روی ناخالص ← اصابت انحلال راحت‌تر
↓
بنابراین اجبارا باید کنترل شود

۳- انحلال :

(دانش شیمیایی)
↓
راحت‌تر از الکتروشیمیایی

غلیظ نیاز ندارد
$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$ (عدد اکسایش یکی در دو طرف)

- اسید غلیظ (افزایش سرعت)
- لیچینگ متلاطم (همزن)

- عیار ورودی بالا
- سایز کوچک (سطح به حجم بالا)

- محصول: دوغاب (۲ فاز) از محلول لیچینگ به همراه ذرات ریز حل نشده ← نیاز به جدایش فیزیکی
↓
توسط فیلترها
↓
محلول لیچینگ ← به کیک

- مرحله لیچینگ می‌تواند یک مرحله‌ای یا ۲ مرحله‌ای باشد

- لیچینگ ۲ مرحله‌ای :

مرحله اول : pH بالا (۵ تا ۶) ← اسید رقیق
$ZnO + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$
در این مرحله فلزی از ناخالصی‌ها حل نمی‌شوند

عوامل اکسیدکننده :
- هوا
-

بعضی از ناخالصی‌ها مهم آهن است ← فلزات بالای دارد و در pH کم حل می‌شوند
در این مرحله آهن به صورت هیدرات رسوب می‌کند
Fe^{2+}
Fe^{3+} ← هیدرات ← راحت‌تر رسوب می‌کند به صورت

اگر Fe^{2+} وارد شود باید به Fe^{3+} تبدیل شود ← وارد کردن عوامل اکسیدکننده
جهت تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+}

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

+ محیط اسیدی و اکسیدی

محوال اکسیدکننده :

۱- هوا

۲- MnO_2

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \xrightarrow{\text{هوا}} Fe^{3+} + H_2O$$

به صورت هیدرات رسوب می‌کند $Fe_2(OH)_3$

- مقدار انحلال در این مرحله کم است چرا که اسید رقیق است.

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + 2Fe^{3+}$$ (استفاده از متر)

* رسوبات ۲ مرحله‌ی ۲ لیچینگ انتقال داده می‌شود

* مرحله‌ی ۲ (مرحله اسیدی) : pH بین ۱.۵ تا ۲ محیط خیلی اسیدی‌تر است ← قدرت انحلال بالاتر است.

← ورودی در این مرحله رسوبات مرحله‌ی اول است ← ادامه انحلال اکسیدهای باقی‌مانده‌ی روی به همراه انحلال بقیه‌ی ناخالصی‌ها

۳ ۱

← محلول لیچینگ غلیظ و ناخالص

- محصولات ← محلول غلیظ ← به مرحله‌ی اول لیچینگ فرستاده می‌شود

رسوبات باقی‌مانده ← از سیستم خارج می‌شوند

" جلسه هجدهم ۹۳/۹/۱۶ روز دوشنبه "

---

* تصفیه محلول :

- محلول مرحله‌ی لیچینگ دارای ناخالصی‌هست با تنوع بالا

Sb ، As ، Sn ، Ge ، Ni ، Co ، Cd ، Cu و ...

کانی‌های روی از منابع مهم این ۲ عنصر است

* علت لزوم تصفیه : ① جهت تولید روی در مرحله‌ی بعدی با خلوص مناسب

② حضور برخی از ناخالصی‌ها در محلول باعث افزایش مصرف انرژی الکتریکی در مرحله بعد می‌شود ← Cu و Cd

* نحوه تصفیه : روش شیمیایی از نوع سمانتاسیون ← افزودن یک عامل خارجی به محلول و در نتیجه اکسیداسیون این عامل و احیای یون ناخالصی‌ها و رسوب آن‌ها ← (فعال‌تر از ناخالصی‌هاست) (مقدار مناسب) (محلول را آلوده نکند) ← روی هم رفته از فلز Zn استفاده می‌کنند.

① حذف مس : $400\ mg/lit$ ← میزان $0.2\ mg/lit$

با افزودن فلز روی (قراضه روی)

← هم طعم و تیتر بالا

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

← اصیل‌تر نسبت به سایر ناخالصی‌ها است

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

(روی تیتر)

← عصره نخالصی‌ای که در این مرحله حذف می‌شود Cu است

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

پودار روی

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$

$Zn + Cd^{2+} \rightarrow Cd + Zn^{2+}$

$T = 60^\circ$

(S) Cd رسوب

↳ مرحله قبل اما کندتر است ← در این مرحله به علت افزایش پتانسیل ← به علت سازه ترشدن کار رسوب روی را بالا می‌برد $\Delta G = f(T)$.

این افزایش را فقط برای Cd انجام می‌شود

سخت‌تر شدن ↓

شرایط را اینطور توضیح داد

(۲) حذف Cd

- روش: تعادلی سیمان با روی

$5\ mg/lit\ Cd \rightarrow 0/2\ mg/lit$

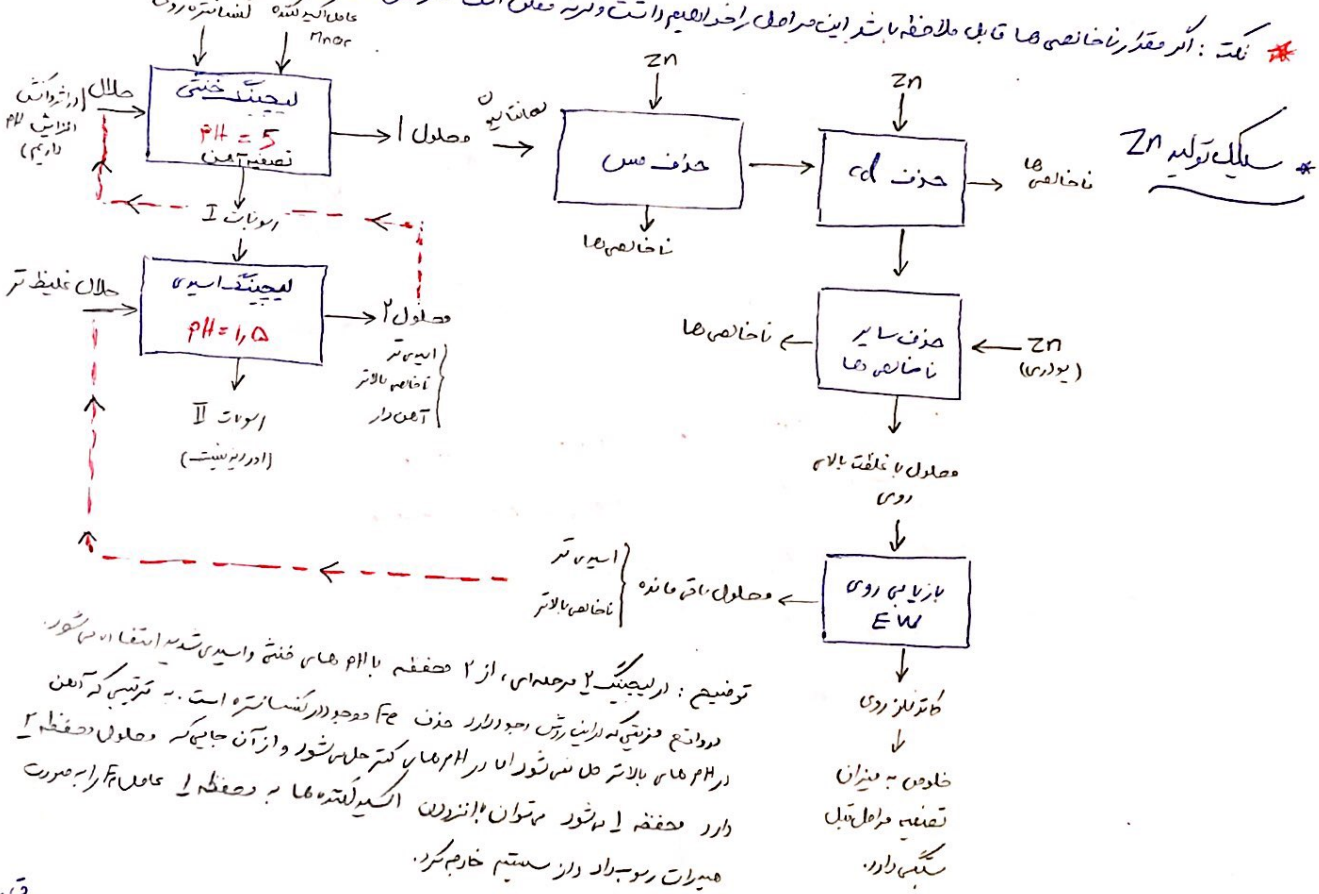
پودار روی

$Zn + \text{ناخالصی‌ها} \rightarrow Zn^{2+} + \text{ناخالصی‌های مختلف}$ Sb, As, Sn, Ge, Ni, Co

$T = 75^\circ$

(۳) حذف سایر ناخالصی‌ها

* نکته: اگر مقدار ناخالصی‌ها قابل ملاحظه باشد این مراحل را خواهیم داشت وگرنه ممکن است مراحل کاهش یافته و در یک یا دو مرحله انجام شود.



توضیح: در لیچینگ ۲ مرحله‌ای، از ۲ هفته با pH های خنثی و اسیدی شدید استفاده می‌شود. در واقع هدفی که از این روش وجود دارد حذف Fe موجود در کنسانتره است. به ترتیبی که آهن در pH های بالاتر حل نمی‌شود اما در pH های کمتر حل می‌شود و از آن جایی که محلول هفته ۲ دارد هفته ۱ می‌شود می‌توان با انتقال الکترولیت‌ها به هفته ۱ عامل Fe را به صورت هیدرات رسوب‌داد از سیستم خارج کرد.

هدف: بازیابی روی از محلول + حداقل هزینه (حداقل هزینه ممکن)

+ با خلوص مناسب

* مرحله آخر ⇐ بازیابی روی از محلول تصفیه شده غلیظ

- محلول ورودی ← $Zn \sim 100\ g/lit$

غلظت اسید $H_2SO_4 \sim 160\ g/lit$

- نحوه: EW الکترولیز ← تفاوت‌هایی با مس دارد.

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

ادامه مرحله EW

- مشخصات سیستم:
  - الکترولیت: محلول روی (آنولیت)
  - الکترودها:
    - آند: سرب آلیاژی ← چرا؟
    - کاتد: مصرفی: روی
      مصرف نشدنی: Al (آلیاژ تیتانیم Ti) ← قابل جداشدن

این ماده‌ها در ته سلول جمع می‌شوند ← پس از گذشت مدتی، ماده‌های A و B از سلول بازداده شده و زودتر تا چسبندگی مناسب پیدا کنند ← کاتد از بازداده

نام واکنش: آند (اکسیداسیون آب) تولید O_2: $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ واکنش بسیار مهم *

کاتد: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(Al)}$

$\uparrow Zn^{2+} + H_2O \rightarrow Zn + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$ (H_2SO_4)

- محاسبه مقدار پروتکشن: سینتیک / ترمودینامیکی
  (از نقطه‌ای کاری باید گرفته شوند)

$E^\circ =$

$E_{\text{واقعی}} =$ ⟶ $E \cong 3.5$ (اعمالی)

$E_{\text{افتی}} =$ تا حد امکان کم باشد

سیستم بهینه است

انتظار داریم از Cu بیشتر باشد

مقاومت با مس: اولویت احیا با H^+ است از روی اما در Cu ممکن است

جدول پتانسیل‌ها: Cu = +0.34, H = 0, Zn = -0.7

نکته: ولتاژ افتی احیا H^+ نسبت به احیا Zn^{2+} بیشتر است

(نکته مهم) (تکنولوژی سر ولتاژ افتی موثر است)

نکته: هرچه ولتاژ افتی هیدروژن بالاتر باشد ← وضعیت بهتر است.

← از شرایط تندری آنیان احیا می‌شود در حضور H^+ وجود دارد اما در عمل ولتاژ افتی H به لگ‌ها می‌آید

(افزایش سرعت بالاتری دارد)

↓ H^+ ولتاژ افتی ↑ دما ①

- محاسبه مقدار سر ولتاژ افتی هیدروژن

دمای بهینه $T \cong 30-35-40$

* با سیستم‌ها خنک‌کننده از روی دما را کنترل می‌کنند

دما در حین عملیات و حلول را کنترل کرد

② خلوص الکترولیت: حضور بعضی از ناخالصی‌ها (Co, Cd) باعث کاهش پتانسیل افتی هیدروژن می‌شوند.

تفاوت راندمان با بازیابی: راندمان = $\frac{\text{وزن روی بازیابی شده}}{\text{وزن روی ورودی}} \times 100$ ← چرا نمی‌تواند 100 باشد؟

50-60 % ← ترمودینامیکی / سینتیکی / مزنیمان

بازیابی مس بالاتر از روی است. 85٪

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

۱۱ جلسه دوم حل تمرین - سری ۲ - ۹,۱۷ ۱۱

کنسانتره تر: ۱۰۰ kg — مقدار رطوبی

PbS x kg	
FeS_2 y kg	
SiO_2 ۳۱٪	
H_2O ۸٪	

+ هوا ⟶ محصول تشویه

PbO	۵۱,۱۷	۵۹,۴٪
Fe_3O_4	۱,۳۲	۰,۹٪
FeS	۳,۵۲۱	۱,۹٪
SiO_2	۳۳,۵	۳۴,۷٪

گاز خروجی + گرد و غبار

SO_2	از هوای اضافی
O_2	۰٪
N_2	استوکیومتری + N_2
H_2O	اضافی

الف) آنالیز کنسانتره خام و خشک شده: $PbS + FeS_2 + SiO_2$

موازنه اگر کنسانتره تشویه نشده: $S_{PbS} + S_{FeS_2} = 0.11 \times 100 = 11\,kg$

$100 \times 0.31 = SiO_2$

$0.134x + 0.533y = 11$

$x + y = 100 - 31 - 8$

$\Rightarrow x = 54.85$ و $y = 6.15$

آنالیز خواسته شده: (۶۰٪ PbS، ۶٫۱۵ FeS_2، ۳۳٫۵ SiO_2)

ب) محصول تشویه: ۳۳٫۵ ← SiO_2 را داریم

$PbS + \frac{3}{2}O_2 = PbO + SO_2$

۵۴٫۸۵ — ۵۱٫۱۷

به وزن کمتر از PbS (چه پوینت)!!

$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2$

$FeS_2 + O_2 \rightarrow FeS + SO_2$

FeS معلوم است ← ۳٫۵۲۱ kg FeS

راه ۴: $Fe_t = Fe_{FeS} + Fe_{Fe_3O_4}$

از S نمی‌شود! زیرا که S خروجی گاز را نداریم.

ج) نکته: O_2 به طور کامل در گاز خروجی مربوط به هوای اضافی است. اما N_2 مجموع استوکیومتری + هوای اضافی است.

هوای ورودی = هوای استوکیومتری + هوای اضافی

راهنمایی سؤال: ۹٫۹ kg گاز خروجی SO_2 است.

موازنه گوگرد:

$S_{ورودی} = S_{FeS_2} + S_{SO_2}$ ✓ ✓ ✓

$\Rightarrow S_{SO_2} = 9.9\,kg \rightarrow$ حجم SO_2 (رابطه آوگادرو) $\rightarrow V_{SO_2} = 6.93\,m^3$

درصد SO_2 در گاز خروجی ۶٪

حجم گاز خروجی = $115.3\,m^3$

حجم H_2O گاز خروجی = $9.96\,m^3$

در گاز خروجی: $N_2 + O_2 = 115.3 - 6.93 - 9.96 = 98.41$

مقدار هوای اضافه؟ $(N_2 + O_2)_{\text{اضافه}} = N_2 - \ldots = 98.41$

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

تولید Al:

- خواص:
  - نقطه ذوب پایین ۶۶۰°C و نقطه جوش ۲۴۶۷°C
  - قابلیت اکسترود شدن
  - شکل پذیری بالا
  - وزن مخصوص ۲٫۷
  - مقاومت شیمیایی بالا
  - ماشین کاری مناسب

- کاربردها:
  - بصورت Al فلزی (غیر آلیاژی)
    - خلوص بالا
    - خلوص تجاری ← کاربرد الکتریکی 99.99 / 99.95
  - بصورت آلیاژی: Mn, Zn, Mg, Si, ...
  - کاربردها تنوع زیادی دارند
    - ساختمانی
    - هوافضایی (استحکام به وزن آلیاژ ↑)
    - صنایع غذایی، شیمیایی و حمل و نقل
    - صنایع ستبرنبدی
  - کاربرد کاتالیزوری:
    - اکسیژن زدایی فولاد
    - عامل احیا (آلومینوترمی)

نکته: به طور کلی بخشی از فرآوری تولید این فلزات مربوط به تولید ترکیبات آن عناصر است (اکسیدها) $TiO_2 - Al_2O_3 - MgO - ZrO_2$

کانی‌های Al:

- کانی اصلی: Al_2O_3 + چند مولکول آب
  $Al_2O_3.nH_2O$
  Bouxite
- نام کانی: بوکسیت
- ناخالصی‌ها: Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2

(سولفید Al نداریم)

Al ← استخراج سیلیکات‌ها

اشتوارترایت

روش‌های تولید Al:

- بررسی امکان تولید به روش‌های مختلف
  - احیا
    - حرارتی
      - حالت جامد
        - کک (C)
        - گازی (CO, H_2)
        - فلزات فعال Mg, Na, Ca, ...
      - ذوب ← smelting and reduction ← امکان استفاده ندارد ← اکسید Al بالاست (نقطه ذوب بالا)

* تصفیه Al خیلی اشتراک - محصول دیگر آلومینا برداری می‌شود.

CO نمی‌تواند Al_2O_3 را احیا کند - فقط کک می‌تواند

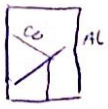
www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

$Al_2O_3 + C = Al + CO$ (g) $\quad \Delta G^\circ = ?$ $\quad$ 1900 – 2000

شرایط استاندارد

$P_{CO} = 1$



$T = 1900 \sim 2000$

* ایجاد این دما مقرون به صرفه نیست و هم چه با خالص شدن باید اصلاح شوند هزینه های بسیار بالا می رود

* نکته: اگر دمای واکنش فوق کمتر از $1900^\circ C$ برسد محصول Al پیدا خواهد بود.

کلاسیم کربنات ۹۳/۶/۱۷

* اکسیژن صرف متالورژی را نیز تامین با گاز اصلا کرد.

۲-۳ روش HM: انحلال ← بازیابی ⇐ یا استخراج Al از محلول آبی امکان پذیر نیست

انحلال ⇓

امکان انحلال اگر در محلول آبی وجود دارد ✓

محلول آبی حاوی Al^{3+}

الکترولیز ⇓ با توجه به جدول امکان ندارد ⇓ برای فلزات فعال صادق است.

سمانتاسیون ⇓ همیشه ندارد ⇓ اگر یون فلز فعال تر از یون فلز خالص در محلول آبی وجود باشد.

Cu^{2+}/Cu	+.34
H^+/H	0
Zn^{2+}/Zn	-.7
Al^{3+}/Al	~ -2

جدیدی را از این عناصر پایین تر از خودش تا عنصر Zn امکان متالوژی تشکیل از آن امکان ندارد.

لذا اصلا بسیار دشوار است

۳- روش EW: انواع ⇐ محلول مذاب فلز ✓ ⇐ محلول آبی ✗ ⇐ H^+ ندارد ⇐ روش اصلی

مراحل تولید Al: (روش هال – هروت)

Bouxit $\xrightarrow[\text{تغلیظ}]{\text{حل}}$ Al_2O_3

۱- تولید آلومینا خالص (Al_2O_3 با خلوص بالا) روش HM – روش بایر

۲- استخراج الکتریکی Al در حالت مذاب: (روش اصلی) (EW)

پیدا است که آلومینا از کدام یک بهتر است

* تولید آلومینا (روش بایر) (Bayer):

مراحل: ۱- آماده سازی بوکسیت $\quad$ (1 mesh) or (0.5 mm)

۲- لیچینگ: حلال: محلول سدیم ← * خالص (۳۵٪ wt)

شرایط انحلال: تحت دما و فشار بالا $\quad$ $170-230^\circ C$ $\quad$ $P = 4-30$ atm

$Al_2O_3 \cdot (n)H_2O \longrightarrow$ دما؟ تابع نوع میزان اکسیدات

فشار؟ جلوگیری از تبخیر بالای محلول و جلوگیری از بخار شدن آن

Autoclav Leaching

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

واکنش‌ها:

$$Al_2O_3 + NaOH \xrightarrow[170-230]{\text{بالا}\ T\ ,\ P} NaAlO_2 + H_2O \quad (I)$$

بوکسیت آب‌زدایی شده — حلال — Na^+ , AlO_2^-

- تمام ناخالصی‌ها در این شرایط ناحلول هستند
- SiO_2 ← ابتدا حل می‌شود، اما در ادامه با آنیون Al واکنش می‌دهد و تبدیل به ترکیب پیچیده‌تر ناحلول می‌شود

↑ هزینه تولید ↑ هرچه میزان SiO_2 کانه بالاتر باشد

← از لحاظ اقتصادی مضر است

- گروه‌بندی از لحاظ SiO_2

$$Al_2O_3.nH_2O + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + (n+1)H_2O$$

(حل‌شدنی است)

۳- جدایش فیزیکی رسوبات از محلول: (زیر صفر ۱۰۰)

- ابتدا محلول تا دمای نزدیک نقطه جوش سرد می‌شود ← فیلتراسیون داغ انجام می‌شود.

PP حذف

۴- بازیابی آلومینا از محلول:

- محلول تا دمای محیط سرد شده (مقداری آب به آن اضافه می‌شود) و واکنش زیر رخ می‌دهد.

$$\underbrace{NaAlO_2 + 2H_2O}_{\text{محلول}} \xrightarrow[35^\circ C]{\text{محیط}} \underbrace{NaOH}_{\text{محلول باقی‌مانده}} + \underbrace{Al(OH)_3}_{\text{ناحلول است}} \quad (II)$$

(عکس واکنش I است) (هیدرولیز)

محلول باقی‌مانده غنی‌تر از NaOH و رقیق‌تر از Al

- واکنش ناکامل است و مقداری برگشت دارد.

نیاز به جدا کردن دارد ← بهترین جدا کننده $Al(OH)_3$

← بازگشت به مرحله لیچینگ پس از جدایش فیزیکی

۵- جدایش فیزیکی: هیدرات Al از محلول

۶- کلسیناسیون هیدرات Al:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[\text{در کوره}]{\text{حرارت}\ 1100} Al_2O_3 + 3H_2O$$

(calcination)

محصول اصلی

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

- الکترولیز Al_2O_3 (روش Hall-Heroult)

هدف: تولید Al

نحوه: الکترولیت ← حمام نمک‌های مذاب ← Al_2O_3 حل شده

الکترود ← آند: گرافیت (میله‌های گرافیتی)

کاتد: گرافیت

تعداد: ۱۲ > ۲۵

دمای کار: بالای ۹۵۰°C

توجه: امکان استفاده از Al_2O_3 به تنهایی به علت دمای زیاد بالا وجود ندارد.

- شرایط لازم نمک‌های الکترولیت:

۱- نقطه ذوب پایین

۲- قابلیت انحلال Al_2O_3 داشته باشد

۳- پایداری شیمیایی و حرارتی داشته باشد.

۴- قابلیت انحلال (Al) نداشته باشد

۵- هدایت الکتریکی (مقاومت الکتریکی) مناسب ← چگالی مکانیزم تولید حرارت مقاومت

۶- وزن مخصوص مناسب (اختلاف با وزن مخصوص Al)

۷- فشار بخار پایین داشته باشد.

- نمک‌های مورد استفاده: Na_3AlF_6 (cryolite) ۸۷٪ ، AlF_3 ۵٪ ، CaF_2 ۸٪

CaF_2: سیال کننده بسیار قوی (گرده بلند) سنگین است و مقدار آن باید کنترل شود

- پایداری ترکیبات بالاست

- نقطه ذوب بالاست

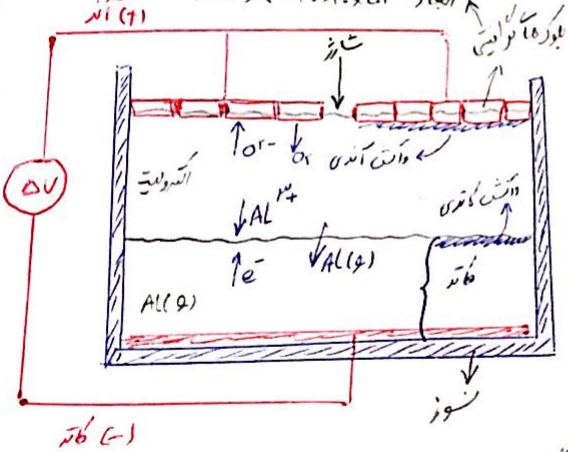
- وزن مخصوص ≈ 2.1

- حدود ۷٪ آلومینا را در خود حل می‌کند

- پایین آمدن نقطه ذوب کاهش می‌یابد ← پایین آمدن نقطه ذوب تا ۹۵۰ ← $950 \times T$

- گران قیمت

- ترکیب درجه نزدیک به شدت کنترل می‌شود چگونه تولید در این روش به شدت حساس به ترکیب الکترولیت است.



واکنش‌ها:

۱ آند: $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$

۲ کاتد: $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(l)}$

۳ $2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}O_{2(g)}$

معادل (یونی) $Al_2O_3 \rightarrow 2Al_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$ $E^\circ = -2.2$ ✓

۴ گرمازا

واکنش دیگر: سوختن آندها $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (آزاد شده در محیط) $\Delta H = -25$ kcal

لم حقیقی: اهمیت شود اهمیت پذیرایت.

س: چرا آندها تمام مقطع را پوشش داده‌اند؟ به علت افزایش سطح تماس آند با الکترولیت

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

$Al_2O_3 + C \longrightarrow 2Al(s) + CO/CO_2 \quad E^\circ = -1.7$ ۵) ۴+۳

* اثرات واکنش ۴ : ⊖ مصرف آندها ← در صنعت

0.5 kg آند / 1 kg Al

← آند مصرفی استفاده می‌شود ← کارخانه تولید آند در کنار کارخانه اصلی

⊕ ← بخشی از حرارت مورد نیاز را تأمین می‌کند به علت گرمازا بودن ← کاهش مصرف انرژی الکتریکی

⊕ ← کاهش دانسیته سیستم و راحت‌تر شدن انجام واکنش (دانسیته تصفیه شود)

مکانیزم‌های تولید حرارت در سیستم : ۱- عبور جریان از داخل الکترولیت مذاب (حرکت یون‌ها) (الکترولیت شبیه مقاومت عمل می‌کند)

هرچه دانسیته سیستم بیشتر شود ← شدت جریان بالاتر است و تولید حرارت نرخ بالاتری دارد. بیش از ۵

۲- سوختن آند : با این سوختن نیاز به انرژی دانسیته را نداریم. بیش از ۵۰

← گاز خروجی تقریباً O_2 ندارد دنبال CO / CO_2 می‌باشد بعلاوه مقدار بخارات فلوئوردار ...

نحوه کار :

* مداوم : شارژ (اندازه) آلومینا ← فقط آلومینا است و از چند نقطه از بالای سلول شارژ می‌شود.

* تخلیه مذاب Al ← به صورت متناوب

* انجام واکنش‌ها ← دائم

* ابعاد : طول ۶.۱ و عرض ۳ و ۱ ارتفاع ← ابعاد داخلی سلول (Cell or Pot)

← نحوه شارژ ← ⊛ ← $Al_2O_3(s) \longrightarrow (Al_2O_3)$ محلول ← به علت مصرف مداوم در واکنش ۵

دوتا نیم مداوم و یا به مقدار بیشتر به طور متناوب این کار را انجام می‌دهیم.

← نقاط شارژ آلومینا

← بلوک‌های گرافیتی

← پس اگر واکنش ⊛ متوقف شود به طور ایده‌آل هیچ اتفاقی نمی‌افتد با توجه به واکنش (۵) الکترولیت AlF_3 کاهش می‌یابد و اصلاً تولید نمی‌شود و مصرف برق صرفاً تصفیه سایر ترکیبات می‌شود. پس با کاهش الکترولیت Al_2O_3 حل‌کنندگی بالا می‌رود

بعضی جداشدن برسد

* نکته : در نوبتهای بارگیری مطمئن Crust (لایه الکترولیت سرد) فرو خواهد نشود و سپس بارگیری انجام می‌شود.

www.iran-mavad.com
ایران مواد

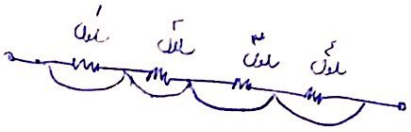
Scanned by CamScanner

نحوه تخلیه: Al مذاب بطور متناوب ← با استفاده از گشتاور توسط یک پاتیل و یک پمپ خلا همراه با یک لوله فولادی
← مقداری تلفات الکترولیت داریم که ناچاریم.

تولید ← 273 kg/day → برای رسیدن به ظرفیت → ماشین‌ها → افزایش تعداد سلول‌ها → به صورت سری اتصال برقرار می‌شود تا شدت جریان ثابت و مداوم باشد

خلوص 99,95

فصل



شدت جریان خطرناک ← (Fr)

این ← مخلوط نمک ← CO_2/CO + گازهای PFC

- آلودگی‌های این روش: - گرد و غبار ← هیدروکربن‌ها + Al_2O_3 + فلوئورایدها ← بسیار نرم هستند و حذف آن‌ها سخت است و اثرات مضر بسیار زیادی دارند.

(وجود نمک) - آلودگی‌های مغناطیسی: دستگاه مصرف سیستم خود ← ۷ است.

کنترل ← افزایش ← ولتاژ

* شدت جریان باعث ایجاد میدان مغناطیسی است.
اثرات مضر بر افراد (افزایش سلول‌ها دارد)

به علت تولید حرارت ← ۵

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

۱-

ترکیب: TiO_2 F_{ilter} ۴٪ → ۱۲ kg

SiO_2 ۶٪ ۲۴ + C → آلیاژ (Fe, Ti, si, Al) + سرباره

فروسیلیکوتیتانیم

Fe_2O_3 ۵٪ ۱۱٫۲۵

Al_2O_3 بقیه ۸۵٪

مقدار معادل با استوکیومتر (تئوری) = ۴۷٫۲۶ → مقدار اضافی → ۴۷٫۲۶ × ۱۰٪ = ۴٫۷۲۵

↓ ÷۶

↓

۱٫۱۸۱ kg

۶۰ Al_2O_3

مواد مصرف کربن: اجزا ناخالصی ۱۵ + Al_2O_3 ناقص + کربن حل شده

$Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO$

↓ ۱٫۱۸۱ ↓ ۱٫۷۷۲

آنالیز: ۱٫۹۲٪ Al

۳٫۸۴٪ C

۷۱٫۹۲٪ Fe

۲۵٫۱۹۷٪ Ti

٪ si

۲-

گاز خروجی از ریتورت: ۴۰٪ Zn, ۵۶٪ CO, CO_2 = ۲٪, N_2 = ۲٪

↓

وارد کندانسور می‌شود at (۴۵۰°C)

↓

اوس تابع

→ گاز خروجی: CO, N_2, CO_2, Zn (بخار)

$\ln P^{\circ}_{Zn}(mmHg) = \frac{-6145}{T} + 8.108$

شرایط استاندارد

a=1

واکنش $Zn_{(g)} \xrightarrow{\text{کندانسور}} Zn_{(s)}$

- با فرض رسیدن به تعادل شعله را طی می‌کنیم

$P_t = 1 \Rightarrow P'_{Zn(g)} = 0.4\ atm \xrightarrow{\text{کندانسور}} P^{2}_{Zn} = 40 \rightarrow$ با فرض تعادل

$\ln P^{(2)}_{Zn} = \frac{-6145}{773} + 8.181 \Rightarrow P^{2}_{Zn} = 0.0456\ mmHg$ → از رابطه داده شده بدست آمده

www.iran-mavad.com
ایران مواد

Scanned by CamScanner

درصد بازیابی = $\frac{P_1(Zn) - P_2(Zn)}{P_1(Zn)} \times 100 = \%99.87$

مقدار روی خارج شده = $(1 - \%99.87) \times 1000 = 1.3$ و

* عملا بیشتر این مقادیر هست چرا که به تعادل نمی‌رسیم

ب) گاز در حدود دمای ۱۰۰۰ درجه وارد کنداسور می‌شود ← درجه ابتدایی شروع به تقطیر می‌کند در چین سرد شدن؟؟

$P_{1,Zn} = 1.4$ atm → T_1 : شروع تقطیر = ؟؟ → $P_{1,Zn} = 0.4$ atm $\xrightarrow{\text{در دمای}}$ $T = 822\ ^\circ C$

س۲ سری ۲ (دی) : وزن دقیق مصرفی چقدر است؟؟ $FeS + CuFeS_2$ = ؟؟

هوا + خاک → مس خام + سرباره + گاز خروجی { SO_2 ، N_2

در مرحله | $FeS \rightarrow FeO$ ، سرباره ، گاز خروجی = $1690\ m^3$

$CuFeS_2 \rightarrow Cu + SO_2$ گاز خروجی = $6670\ m^3$

۱) $FeS + \frac{3}{2}O_2$ (از هوای آبه) $\rightarrow FeO + SO_2 \rightarrow FeS + \frac{3}{2}(O_2 + \frac{79}{21}N_2) \rightarrow FeO + SO_2 + 5.643N_2$

گاز خروجی مرحله اول

۲) $CuFeS_2 + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$

$CuFeS_2 + O_2 + 3.76N_2 \rightarrow 2Cu + SO_2 + 7.52N_2$

گاز خروجی مرحله ۲

$CuFeS_2 = 5250\ kmol = 1000\ kg$ { N_2 = ، SO_2 =

وزن خاک = $20\ ton = 19986$

وزن مس = ۸۰۰۰ .

$\Rightarrow$ عیار = $\frac{8000}{19986} \times 100 = \%40$

{ $N_2 = 14780\ m^3$ ، $SO_2 = 2543\ m^3$

↓

$FeS = 9956\ kg$

$= 115.5\ kmol$

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

تصفیه Al :

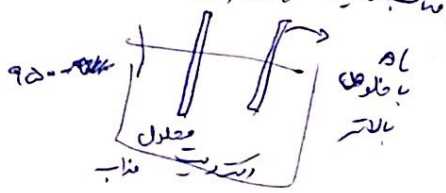
- خلوص Al تولیدی در روش هال ~ 99,95 ← برای تمام کاربردها به جز کابل انتقال برق

Fe و Si ← ناخالصی اصلی Al

- روش تصفیه : خیلی از روش ها برای Al قابل استفاده نیست

روش الکترولیز آبی هم نامناسب است

- روش اصلی: الکترولیز با محلول مذاب



۲ مکانیزم ← ۱ فعال‌تر ← حل می‌شوند
۲ غیرفعال‌تر ← حل نمی‌شوند

آند (اکسایش) $Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+} + 3e$

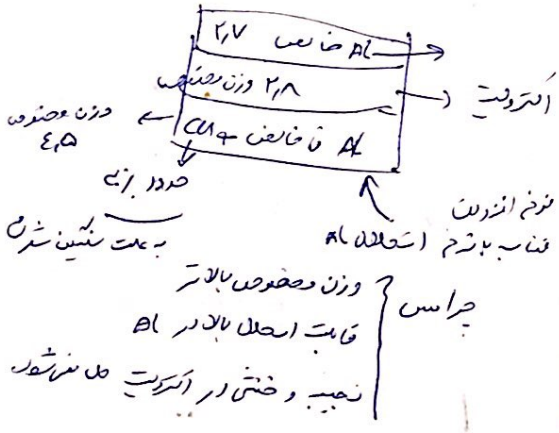
کاتد $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$

ویژگی‌های الکترولیت (ورودی) : - انحلال Al
- نقطه ذوب
- ارزان باشد
- هدایت الکتریکی و مقاومت
- پایداری حرارتی - شیمیایی

تفاوت ما با تولید Al :

قابلیت انحلال بالای Al

۳ لایه: آند، کاتد، الکترولیت



چرا؟ وزن مخصوص بالاتر
قابلیت انحلال بالاتر Al
نجیب و خنثی در الکترولیت حل نمی‌شود

رفتار ناخالصی‌ها ← ۳ فعال‌تر حل می‌شود و اصلا نمی‌شود ← نجیب‌تر

فعال‌تر ← به علت زمان ماندگاری بالا امکان ایجاد پیدا می‌کند (انتشار ۹)

Si و Fe ← با آند واکنش می‌دهند ← به علت زمان ماندگاری بالا

* Al ورودی را از عناصر فعال‌تر تصفیه می‌کند تا ناخالصی‌های فعال‌تر را نداشته باشیم

۱۱ تصفیه الکترولیت ← نداریم (توضیح)

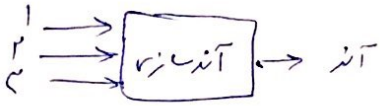
تفاوت در Al زیبا می‌شود

۱ مقدار در الکترولیت حل شده و اصلا نمی‌شود ← خلوص Al ↓

راه حل : بعد از مدتی Al آند را تخلیه می‌کنند

www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner

- آندسازی :



اهمیت : مصرف آند بالاست !!! 0.5 kg Anode / kg Al

جنس آند : گرافیت فشرده شده ← خلوص مناسب
← انتقال الکترون دارد
← مقاومت الکتریکی کم باشد

اسم تعدادی حضورت چرا که هدایت را کم می کند.

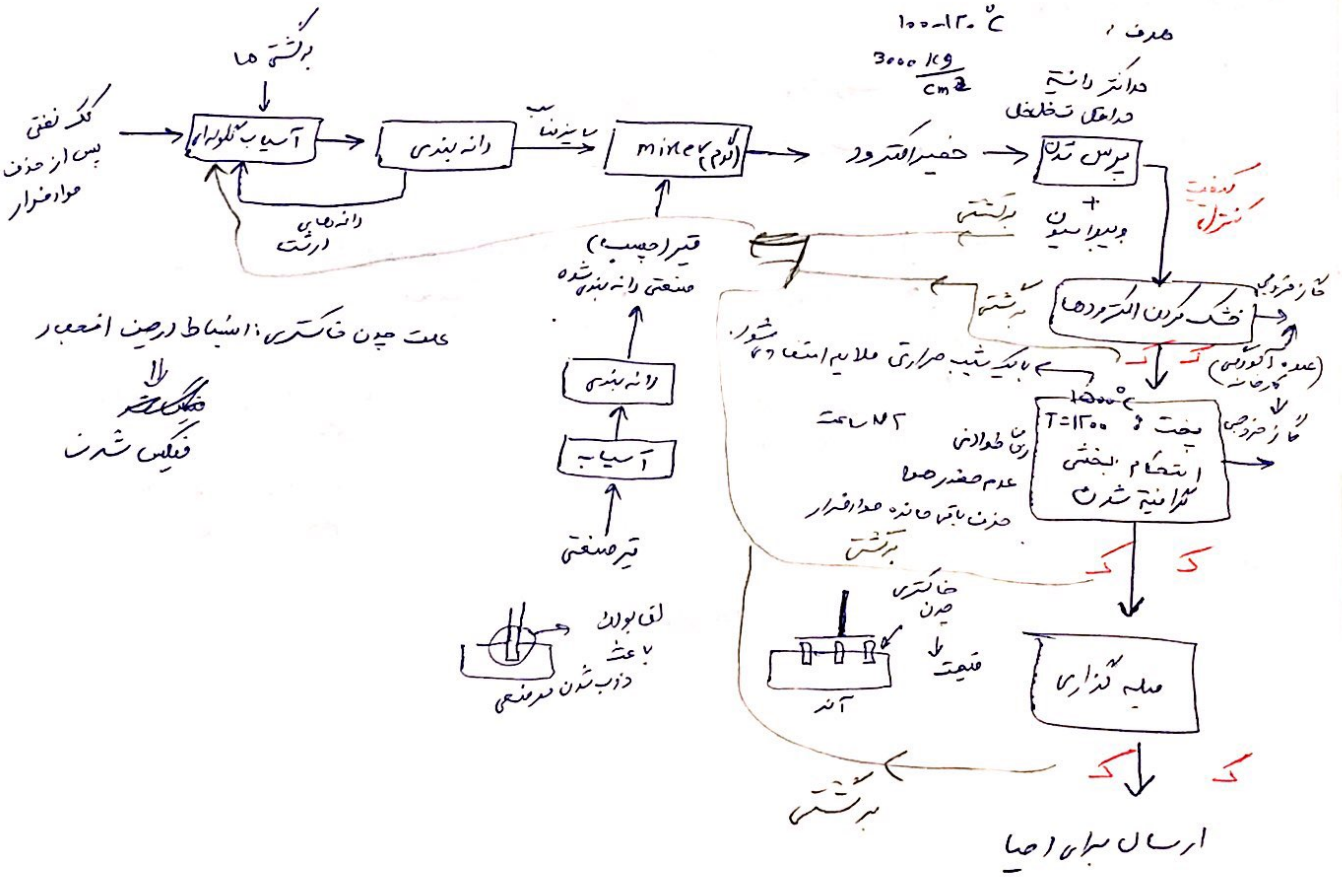
مواد مصرفی ← ۱- کک ← زغال چوب قابل استفاده نیست ← عدم خلوص مناسب ٪

۱- کک نفتی ← ویسکوزیته بالا - سکسین - نقطه جوش بالا - هیدروکربن - خلوص بالا

حداقل ٪۵۷ از مواد تشکیل دهنده را شامل می شود.

۲- قیر صنعتی ← به عنوان چسب حداکثر ٪۱۶

۳- برگشتی ها ← آندهای خام برگشتی (بقیه تا ٪۱۰۰)
آندهای پخته برگشتی (٪۲۰-۱۰)



www.iran-mavad.com
ایران مواد
Scanned by CamScanner