

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)





دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

پایان نامه:

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد M.Sc.

رشته مهندسی مواد-استخراج فلزات

۱۳۸۱ / ۱۰ / ۲۰

عنوان:

استخراج مس از کنسانتره سولفیدی سرچشمه از طریق تشویه در

حضور آهک و انحلال در اسید سولفوریک

نگارش:

حامد مهراندیش

اساتید راهنما:

دکتر جلیل وحدتی خاکی-دکتر مسعود گودرزی

۶۷۷۶۱

زمستان ۱۳۸۰

[www.iran-mavad.com](http://www.iran-mavad.com)

مرجع دانشجویان و مهندسين مواد

## چکیده

هدف طرح کاهش آلودگی محیط زیست در فرآیند استخراج مس از کنسانتره سولفیدی آن، از طریق تثبیت گوگرد می باشد. تحقیق حاضر شامل دو بخش تشویه در حضور آهک، و انحلال محصول بدست آمده در اسید سولفوریک می باشد.

به منظور مطالعه واکنش تشویه، آزمایشاتی در محدوده ۸۷۳K-۶۲۳ با مدت زمان ماکزیمم ۳ ساعت انجام گرفت. نتایج نشان می دهد که دو مرحله مجزا در فرآیند تشویه وجود دارد. در مرحله اول که ۹۰-۶۰ دقیقه به طول می انجامد، پیشرفت واکنش با زمان خطی میباشد. در مرحله دوم، ارتباط پیشرفت واکنش و زمان به تابعی از درجه ۲ بدل شده و سرعت به شدت کاهش می یابد. تأثیر دما در محدوده مطالعه شده قابل ملاحظه نمی باشد. درصد پیشرفت واکنش نمونه هایی که بمدت ۱۵-۱ دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند، ۲۵-۲۰٪ بیشتر از نمونه های مخلوط شده در هاون دستی می باشد. افزایش میزان رطوبت در مراحل اولیه سرعت واکنش را افزایش می دهد، ولی در ادامه موجب نزول مقادیر نهایی پیشرفت واکنش می گردد.

مطالعات سینتیکی بر این دلالت دارد که، سرعت کلی واکنش تشویه در هوا توسط انتقال جرم از میان لایه محصول جامد، که در حین تشویه ایجاد می گردد کنترل می شود. انرژی فعالسازی ظاهری برای واکنش تشویه کنسانتره سولفیدی در هوا ۵,۲-۱ کیلوژول بر مول بدست آمده است.

در بخش دوم پژوهش، آزمایشات انحلالی با محلول اسید سولفوریک به غلظت ۱۴۷-۴۹ گرم بر لیتر، و دمای ۷۵-۲۵ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۲۴۰-۱۵ دقیقه انجام گرفت. از کلسینی با ۷۹٪ پیشرفت واکنش، بازیابی مس توسط محلول طی ۳۰ دقیقه به میزان ۱۰۰٪ حاصل شده است. لازم به ذکر است که، بخش اعظم این بازیابی در ۲۰ دقیقه نخست بوده است.

دما، غلظت و تلاطم محلول در ارتباطی متقابل با یکدیگر بوده و بهبود هر یک، از تأثیر عوامل دیگر می کاهد. در این بین دما عامل مؤثرتری می باشد. حضور یون نقره با غلظت ۱۰ ppm در محلول به عنوان

۴۲۳۶۱

## فهرست عناوین

صفحه	عنوان
۱	- مقدمه
	- فصل اول: مروری بر روشهای پالایش و تثبیت گوگرد در گاز حاوی $SO_2$ با استفاده از آهک
۴	۱-۱- پالایش گازی حاوی $SO_2$ با استفاده از تزریق آهک
۴	۱-۱-۱- فرآیند جذب $SO_2$ با استفاده از تزریق سنگ آهک خشک
۵	۱-۱-۲- فرآیند جذب $SO_2$ با دوغاب سنگ آهک
۶	۱-۲- تثبیت گوگرد در محل با استفاده از آهک
۶	۱-۲-۱- احیای کنسانتره سولفیدی با هیدروژن در حضور آهک
۷	۱-۲-۲- احیای کنسانتره سولفیدی با کربن در حضور آهک
۸	۱-۲-۳- اکسیداسیون کنسانتره سولفیدی با بخار آب در حضور آهک
۸	۱-۲-۴- اکسیداسیون کنسانتره سولفیدی با اکسیژن در حضور آهک
	- فصل دوم: مبانی نظری واکنش دی اکسید گوگرد و آهک در حضور اکسیژن
۱۰	۲-۱- بررسی سیستم کلسیم - گوگرد - اکسیژن
۱۱	۲-۲- بررسی سینتیک واکنش $SO_2$ و $CaO$ در حضور اکسیژن
۱۱	۲-۲-۱- تأثیر نوع و خواص سنگ بر میزان جذب $SO_2$
۱۳	۲-۲-۲- تأثیر فرآیند تکلیس بر جذب $SO_2$ توسط کلسین حاصل از آن
۱۴	۲-۲-۳- تأثیر دما بر سرعت واکنش
۱۶	۲-۲-۴- تأثیر اندازه ذرات آهک بر سرعت واکنش
۱۸	۲-۲-۵- تأثیر میزان تبدیل بر سرعت واکنش
۱۸	۲-۲-۶- تأثیر اندازه حفرات بر سرعت واکنش
۲۰	۲-۲-۷- تأثیر میزان $CaO$ بر منحنی جذب $SO_2$ با زمان

۲۰	۸-۲-۲- عوامل کنترل کننده پیشرفت واکنش جذب $SO_2$ توسط $CaO$
	- فصل سوم: بررسی فرآیند تشویه پلتهای کنسانتره مس - آهک
۲۴	۱-۳- ترمودینامیک واکنش تشویه سولفید مس در حضور آهک
۲۵	۱-۱-۳- دیاگرام انرژی آزاد واکنشهای تشویه
۲۵	۲-۱-۳- ترمودینامیک تشکیل فریت های مس
۲۷	۳-۱-۳- دلایل اهمیت کنترل دمای تشویه و راه های کنترل آن
۲۹	۴-۱-۳- مزایای استفاده از شارژ پلت شده
۳۰	۵-۱-۳- محصولات و فازهای پایدار در واکنش تشویه
۳۳	۲-۳- بررسی سینتیک واکنش تشویه سولفید مس در حضور آهک
۳۴	۱-۲-۳- تأثیر دما بر سرعت واکنش تشویه
۳۶	۲-۲-۳- تأثیر تخلخل پلت بر سرعت واکنش تشویه
۳۶	۳-۲-۳- تأثیر اندازه پلت بر سرعت واکنش
۳۸	۴-۲-۳- تأثیر نرخ جریان گاز بر سرعت واکنش
۳۹	۵-۲-۳- تأثیر مقدار و نحوه توزیع آهک بر میزان جذب $SO_2$
۴۱	۶-۲-۳- مکانیزم واکنش تشویه پلتهای سولفید مس - آهک
۴۴	۳-۳- انحلال پلت های تشویه شده در اسید سولفوریک
	- فصل چهارم: آزمایشات عملی
۴۷	۱-۴- مقدمه
۴۷	۲-۴- مواد اولیه مورد نیاز در پژوهش
۴۷	۳-۴- تجهیزات مورد نیاز
۴۸	۴-۴- تهیه و آماده سازی مواد اولیه
۵۰	۵-۴- تعیین میزان پیشرفت واکنش تشویه

۵۱	۶-۴- روش انجام آزمایشات تشویه
۵۲	۷-۴- روش انجام آزمایشات انحلال
	- فصل پنجم: آزمایشات انجام شده و یافته های آزمایش
۵۴	۱-۵- آزمایشات تشویه
۵۴	۱-۱-۵- بررسی پارامتر ارتفاع بستر
۵۵	۲-۱-۵- تأثیر دما و زمان تشویه
۵۶	۳-۱-۵- تأثیر نسبت گوگرد به آهک
۵۷	۴-۱-۵- تأثیر کار مکانیکی بر روی مخلوط مواد پیش از تشویه
۵۸	۵-۱-۵- تأثیر رطوبت افزوده شده به مخلوط مواد
۵۹	۲-۵- آزمایشات انحلال
۵۹	۱-۲-۵- تأثیر زمان انحلال
۶۰	۲-۲-۵- تأثیر دمای انحلال
۶۰	۳-۲-۵- تأثیر غلظت اسید
۶۱	۴-۲-۵- تأثیر میزان تلاطم محلول
۶۲	۵-۲-۵- تأثیر نسبت وزن کلسین به حجم اسید
۶۲	۶-۲-۵- تأثیر افزودن یون نقره
۶۳	۷-۲-۵- تأثیر فرآیند تشویه بر میزان انحلال
۶۴	۸-۲-۵- بررسی انرژی اکتیواسیون انحلال
	- فصل ششم: بحث و بررسی نتایج و یافته های آزمایش
۶۶	۱-۶- بررسی آزمایشات تشویه
۶۶	۱-۱-۶- تأثیر ارتفاع بستر
۶۷	۲-۱-۶- تأثیر زمان تشویه

صفحه	عنوان
۷۰	۳-۱-۶- تأثیر دمای تشویه
۷۲	۴-۱-۶- تأثیر نسبت گوگرد به آهک
۷۵	۵-۱-۶- تأثیر کار مکانیکی
۸۲	۶-۱-۶- تأثیر رطوبت افزوده شده به مواد اولیه
	۷-۱-۶- بررسی انرژی اکتیواسیون واکنش تشویه مخلوط کنسانتره سولفیدی مس و
۸۵	آهک در حضور هوا
۸۸	۲-۶- بررسی آزمایشات انحلال
۸۸	۱-۲-۶- تأثیر زمان انحلال
۸۹	۲-۲-۶- تأثیر دمای انحلال
۹۲	۳-۲-۶- تأثیر غلظت اسید
۹۲	۴-۲-۶- تأثیر تلاطم محلول
۹۵	۵-۲-۶- تأثیر نسبت وزن مواد جامد به حجم اسید
۹۶	۶-۲-۶- تأثیر افزودن یون نقره
۹۸	۷-۲-۶- تأثیر فرآیند تشویه
۱۰۰	۸-۲-۶- تأثیر کار مکانیکی
	۹-۲-۶- بررسی انرژی اکتیواسیون انحلال کلرین حاصل از تشویه در محلول اسید
۱۰۱	سولفوریک
۱۰۳	- نتیجه گیری
۱۰۶	- پیشنهادات برای ادامه پروژه
۱۰۷	- منابع و مراجع



## فهرست اشکال

صفحه

شکل

- فصل اول:

۱-۱- احیای  $\text{Cu}_2\text{S}$  بوسیله هیدروژن بمدت ۱ ساعت در دماهای متفاوت همراه با

۷

$\text{CaO}$  و بدون  $\text{CaO}$

- فصل دوم:

۱۱

۲-۱- پتانسیل اکسیژن در سیستم  $\text{Ca-S-O}$

۱۵

۲-۲- جذب  $\text{SO}_2$  توسط دولومیت در دمای مختلف راکتور

۲-۳- نتایج آنالیز TGA برای نمونه های تکلیس شده سنگ آهک و دولومیت در

۱۶

دمای 1018K

۲-۴- تأثیر اندازه ذره روی جذب  $\text{SO}_2$  در مقابل زمان توسط کلسین سنگ آهک

۱۷

درشت دانه (نوع ۳) و ریزدانه (نوع ۴)

۱۷

۲-۵- جذب  $\text{SO}_2$  بوسیله ذراتی از دولومیت در اندازه های مختلف ( $T=1143\text{K}$ )

۲-۶- سرعت واکنش در سولفاتاسیون ثابت هنگامی که بوسیله اندازه حفرات کلسین

۱۹

تحت تأثیر قرار می گیرد.

۲۰

۲-۷- تأثیر میزان جاذب روی جذب سطحی  $\text{SO}_2$  در دمای 1018K

۲۱

۲-۸- خصوصیات رفتاری سیستم واکنش گاز - جامد تحت نواحی دمایی مختلف

- فصل سوم:

۳-۱- نمودار انرژی آزاد در مقابل دما برای واکنشهای اکسیداسیون و سولفاتاسیون

۲۶

که در حین تشویه پلتیهای سولفید مس - آهک در هوا رخ می دهد.

۳-۲- نتایج XRD برای محصولات بدست آمده از عملیات حرارتی بر روی پلتیهای

۲۸

مرکب از  $\text{CuO}$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در دماهای 873K (a) و 1073K (b)

- ۳-۳- دیاگرام پایداری برای سیستم های  $\text{Cu-S-O}$  و  $\text{Fe-S-O}$  در دماهای ۷۷۳K(a) و ۸۷۳K(b) ۳۱
- ۳-۴- پتانسیل  $\text{SO}_2$  برای تعادل یک متغیره در سیستم  $\text{Ca - Cu - S - O}$  (خطوط پیوسته) و  $\text{Ca - Cu - Fe - S - O}$  (خطوط منقطع) بصورت تابعی از دما ۳۲
- ۳-۵- مقایسه سرعت افزایش وزن در دماهای مختلف ۳۵
- ۳-۶- ارتباط دما با ثابت سرعت برای واکنش تشویه ۳۵
- ۳-۷- پیشرفت واکنش تشویه در مقابل زمان با توجه به مدل Shell diffusion ۳۶
- ۳-۸- سرعت افزایش وزن در حین تشویه پلتهای کنسانتره مس - آهک با تخلخلهای متفاوت ( $\epsilon$ ) ۳۷
- ۳-۹- تأثیر تغییر نیروی فشاری روی نرخ اکسیداسیون ۳۷
- ۳-۱۰- تأثیر اندازه پلت روی اکسیداسیون پلتهای در ۷۷۳K ۳۸
- ۳-۱۱- تعیین نرخ بحرانی جریان هوا برای اکسیداسیون و سولفاتاسیون ۳۹
- ۳-۱۲- تغییرات جذب گوگرد با افزودن آهک ۴۰
- ۳-۱۳- تأثیر افزایش نسبت آهک به کالکوپریت روی نرخ واکنش پلتهای آهک - کالکوپریت ۴۰
- ۳-۱۴- سرعت افزایش وزن در تشویه مجموعه آهک با کولیت، دیژنیت و پیریت ۴۴
- ۳-۱۵- خلاصه ای از نتایج انحلال کلسین های حاصل از واکنش تشویه که توسط محققین مختلف بدست آمده است. ۴۵
- فصل چهارم:
- ۴-۱- مقطع عمودی و ابعاد بوته شاموتی مورد استفاده در آزمایشات ۴۸

- فصل ششم:

- ۶-۱- منحنیهای درصد پیشرفت واکنش تشویه با زمان برای نمونه هایی با ارتفاع  
بستر متفاوت ۶۶
- ۶-۲- میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه با زمان در دماهای مختلف برای مواد  
مخلوط شده در هاون دستی ۶۸
- ۶-۳- میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه با زمان در دماهای مختلف برای مواد  
کار مکانیکی شده در آسیاب ماهواره ای ۷۰
- ۶-۴- میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه با زمان در دماهای مختلف برای مواد  
کار مکانیکی شده در آسیاب گلوله ای ۷۱
- ۶-۵- تأثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش نمونه های تشویه شده در دمای ۵۲۵  
درجه سانتیگراد برای نسبتهای S/CaO معادل با ۱:۰.۷ تا ۱:۱.۳ ۷۳
- ۶-۶- تأثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش نمونه های تشویه شده در دمای ۵۲۵  
درجه سانتیگراد برای نسبتهای S/CaO معادل با ۱:۰.۷ تا ۱:۱.۵ ۷۴
- ۶-۷- تأثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد برای  
نمونه هایی که پیش از تشویه بمدت ۹۶۰-۱۵ دقیقه در آسیاب گلوله ای تحت کار  
مکانیکی قرار گرفته اند ۷۷
- ۶-۸- تأثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد برای  
نمونه هایی که پیش از تشویه بمدت ۱۵-۱ دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار  
مکانیکی قرار گرفته اند ۸۰
- ۶-۹- تأثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد برای  
نمونه هایی که پیش از تشویه بمدت ۱۵-۱ دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار  
مکانیکی قرار گرفته اند ۸۱

سازمان اطلاعات دارایی علمی ایران  
مستندسازی

- ۶-۱۰- تأثیر زمان بر نرخ متوسط پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه نخست واکنش تشویه برای نمونه هایی که در هاون دستی، آسیاب ماهواره ای و آسیاب گلوله ای مخلوط شده و تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند ۸۲
- ۶-۱۱- تأثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش حاصل از تشویه برای نمونه هایی حاوی ۱۰-۲٪ وزنی رطوبت ۸۳
- ۶-۱۲- تأثیر دما، ترکیب و کار مکانیکی در آسیاب ماهواره ای بر منحنیهای پیشرفت واکنش با زمان ۸۴
- ۶-۱۳- تأثیر دما، ترکیب و کار مکانیکی در آسیاب گلوله ای بر منحنیهای پیشرفت واکنش با زمان ۸۵
- ۶-۱۴- وابستگی نرخ متوسط پیشرفت واکنش تشویه به معکوس دما در ۶۰ دقیقه نخست واکنش ۸۷
- ۶-۱۵- تأثیر زمان انحلال بر میزان بازیابی مس از کلسین تهیه شده در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد ۸۸
- ۶-۱۶- تغییرات میزان بازیابی مس با زمان در دماهای مختلف ۸۹
- ۶-۱۷- تأثیر دما بر انحلال مس در غلظتهای مختلف ۹۱
- ۶-۱۸- تأثیر غلظت اسید بر انحلال مس در دماهای مختلف ۹۳
- ۶-۱۹- تأثیر میزان تلاطم محلول بر انحلال مس در دماهای مختلف ۹۴
- ۶-۲۰- تأثیر حجم اسید سولفوریک بر میزان انحلال مس ۹۶
- ۶-۲۱- تأثیر زمان بر میزان بازیابی مس از نمونه های تشویه شده در غلظتهای مختلف یون نقره ۹۷

- ۶-۲۲- تأثیر زمان بر میزان بازیابی مس از نمونه های تشویه نشده در غلظتهای مختلف یون نقره  
 ۹۸
- ۶-۲۳- تأثیر فرآیند تشویه و مدت زمان کار مکانیکی توسط آسیاب مانهواره ای بر میزان بازیابی مس  
 ۹۹
- ۶-۲۴- تغییرات میزان بازیابی مس بر حسب زمان تشویه در نمونه ای با نسبت  $S/CaO = 1/1.2$   
 ۹۹
- ۶-۲۵- وابستگی نرخ بازیابی مس به معکوس دما در ۱۰ دقیقه نخست انحلال  
 ۱۰۱

## فهرست جداول

صفحه

جدول

- فصل دوم:

۱۲ ۲-۱- اندازه دانه و ساختار حفره ای کلسین سنگهای کربناته

۱۳ ۲-۲- پارامترهای جذب  $SO_2$  توسط کلسین بصورت تابعی از اندازه ذره در دمای

1253K

- فصل سوم:

۲۶ ۳-۱- داده های ترمودینامیکی برای واکنشهای کاکلوپریت - آهک

۲۹ ۳-۲- واکنشهای اصلی در تشویه پلتیهای کنسانتره - آهک

۳-۳- فازهای تشکیل شده هنگام واکنش اکسیداسیون - سولفاتاسیون در پلتیهای

۴۲ سولفیدمس - آهن با آهک

- فصل پنجم:

۵۴ ۵-۱- آنالیز شیمیایی کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه

۵۴ ۵-۲- نتایج حاصل از تشویه نمونه هایی با ارتفاع بستر متفاوت

۵-۳- نتایج حاصل از تشویه نمونه هایی با نسبت استوکیومتری S/CaO در دماها و

۵۵ زمانهای مختلف

۵-۴- نتایج حاصل از تشویه نمونه هایی با نسبت استوکیومتری S/CaO در دماها و

۵۵ زمانهای مختلف

۵-۵- نتایج حاصل از تشویه نمونه هایی با نسبت استوکیومتری S/CaO در دماها و

۵۶ زمانهای مختلف

۵-۶- تأثیر نسبت S/CaO در مخلوط اولیه بر میزان پیشرفت واکنش حاصل از

۵۷ تشویه در زمانهای مختلف

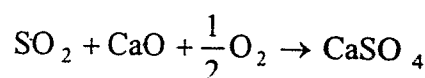
۵۷	۵-۷- تأثیر نسبت S/CaO در مخلوط اولیه بر میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه در زمانهای مختلف
۵۸	۵-۸- تأثیر کار مکانیکی انجام شده در آسیاب ماهواره ای پیش از تشویه بر میزان پیشرفت واکنش تشویه در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد
۵۸	۵-۹- تأثیر کار مکانیکی انجام شده در آسیاب گلوله ای پیش از تشویه بر میزان پیشرفت واکنش تشویه در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد
۵۹	۵-۱۰- تأثیر رطوبت افزوده شده به مواد خام بر میزان پیشرفت واکنش تشویه در زمانهای مختلف
۵۹	۵-۱۱- نتایج حاصل از انحلال کلسین تحت زمانهای متفاوت
۶۰	۵-۱۲- تأثیر دما بر میزان انحلال مس
۶۱	۵-۱۳- تأثیر غلظت اسید بر میزان انحلال مس
۶۱	۵-۱۴- تأثیر تلاطم محلول بر میزان انحلال مس
۶۲	۵-۱۵- تأثیر حجم اسید سولفوریک بر میزان بازیابی مس
۶۳	۵-۱۶- تأثیر یون نقره بر میزان بازیابی مس از کلسین حاصل از تشویه
۶۳	۵-۱۷- تأثیر یون نقره بر میزان بازیابی مس از نمونه های تشویه نشده
۶۴	۵-۱۸- تأثیر فرآیند تشویه بر میزان بازیابی مس
۶۴	۵-۱۹- تغییرات میزان انحلال مس بر حسب زمان تشویه
۶۴	۵-۲۰- مقادیر بازیابی مس در انحلال تحت دما و زمانهای مختلف

## فهرست علائم

C	غلظت اسید سولفوریک در محلول (گرم بر لیتر)
$C_{Ag+}$	غلظت یون نقره در محلول (ppm)
$\bar{D}_P$	اندازه متوسط ذرات کلسین حاصل از تکلیس سنگ کربناته (cm)
H	ارتفاع بستر مواد در بوته (mm)
M.W.	مدت زمان کار مکانیکی
$P_i$	فشار جزئی گاز i
P.D.	دانسیته پالپ (گرم کلسین به ازای میلی لیتر محلول)
$r_m$	سرعت متوسط ( $\text{min}^{-1}$ )
R	ثابت عمومی گازها
R.P.	درصد پیشرفت واکنش تشویه
S/CaO	نسبت مولی گوگرد موجود در کنسانتره به آهک در مخلوط مواد اولیه
t	زمان
T	دما
$\varepsilon$	درصد تخلخل پلت‌های کنسانتره مس - آهک



کنسانتره های مس و آهک نخستین بار توسط رومانیایی ها در محدوده ۹۷۳ - ۱۱۲۳k مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته اند. اما استفاده از مخلوط فوق بصورت شارژی پلت شده نخستین بار توسط Haung و Bartlett در ۱۹۷۳ مطرح شده است. این فرآیند که موسوم به فرآیند L.C.P.R (Lime- Concentrate pellet Roasting) می باشد، ترکیبی است از پروسه های پیرو و هیدرومتالورژیکی که گوگرد را بصورت سولفات کلسیم در داخل پلت کنسانتره - آهک در حین تشویه نگه می دارد. بخش پیرومتالورژیکی فرآیند شامل تهیه پلت هایی از کنسانتره و آهک و تشویه آنها در هوا می باشد. تحت شرایط مناسب،  $SO_2$  که توسط اکسیداسیون کانه سولفیدی تولید می شود با آهک و اکسیژن واکنش کرده و تولید سولفات کلسیم می کند:



اگرچه واکنش فوق با یک پتانسیل شیمیایی قوی رانده می شود ولی در مقایسه با اکسیداسیون کالکوپریت که واکنشی سریع می باشد، نسبتاً آهسته انجام می شود. بنابراین مخلوط های ساده بکار رفته از کنسانتره و آهک جهت تثبیت گوگرد جواب مطلوبی بدست نمی دهد. با این وجود فرآیند کلی می تواند تحت کنترل قرار گیرد به نحوی که تقریباً جذب تمام گوگرد در فاز جامد حاصل شود. در هر صورت مقادیر بسیار کمی  $SO_2$  پلت را ترک می کند. در ادامه پلت های تشویه شده می توانند در اسید سولفوریک رقیق حل شده و مس موجود در محلول سولفات مس توسط فرآیند الکترولیز استحصال شود. بدلیل نامحلول بودن  $CaSO_4$  در اسید، گوگرد در پس مانده جامد انحلال باقی می ماند. این پس مانده شامل  $CaSO_4$ ،  $Fe_2O_3$ ، سیلیکات ها و دیگر ترکیبات نامحلول کنسانتره می باشد. این باطله ممکن است بوسیله محلول های سیانیدی جهت بازیابی طلا و نقره تحت انحلال قرار گیرد. [۱ و ۲ و ۳]

فواید فرآیند فوق از تثبیت در محل و مستقیم گوگرد در جامدات، عامل شیمیایی کم قیمت و فلوشیت بسیار ساده آن ناشی می شود، مرحله تشویه نیمه خودزا

(Semi - Autogenous) بوده و به سوختی بسیار کم نیاز می باشد. این مرحله در دماهای کم ( $500-400^{\circ}\text{C}$ ) انجام شده و شامل فازهای مذاب نمی باشد. به همین دلیل امکان دستیابی به کنترل مناسب دما در واکنشهای تشویه در یک فرآیند صنعتی وجود دارد. اسید سولفوریک تلف شده در Bleed در حین الکترولیز سولفات مس تولیدی در مرحله تشویه در داخل سیستم تولید و جایگزین می شود. اگر چه فرآیند اجازه الکترو وینینگ مستقیم از محلول حاصل را می دهد، اگر یک مدار استخراج با حلال بین مرحله انحلال و الکترو وینینگ قرار گیرد احتمالاً کاتدهایی با خلوص بالاتر نتیجه می شود. [۳]

در مجموع می توان اهداف روش فوق را به شرح زیر خلاصه نمود:

۱- ایجاد فرآیندی به منظور تولید مس از سولفیدهای آن همراه با نشر بسیار کم دی اکسید گوگرد.

۲- حصول زمان توقفی مناسب برای  $\text{SO}_2$  در یک مخلوط تحت تشویه از آهک و سولفید مس. این مخلوط شامل موادی است که باعث تبدیل جانشینی گوگرد به  $\text{CaSO}_4$  می شود.

۳- حصول روشی که بوسیله آن در مخلوطی از سولفید مس و آهک که تحت تشویه قرار دارد با استفاده از موادی دیگر که همراه این مخلوط می باشد دما کنترل شده و با جلوگیری از افزایش بیش از حد دما از تشکیل محصولات نامطلوب در مخلوط ممانعت بعمل آید. [۴]

در تحقیق حاضر فرآیند در دو مرحله شامل تشویه در حضور آهک برای دستیابی به اکسید مس و مهار گوگرد و سپس انحلال محصول تشویه در اسید سولفوریک می باشد. در این پژوهش با انجام مطالعات پارامتریک شرایط بهینه برای تشویه کنسانتره سولفیدی تعیین و سپس نمونه های تشویه شده تحت انحلال در اسید سولفوریک قرار گرفته و شرایط مناسب انحلال برای دستیابی به راندمان بالا مشخص گردیده است.

در مرحله تشویه پارامترهای دما و زمان تشویه، نسبت گوگرد به آهک، کار مکانیکی و رطوبت مورد مطالعه قرار گرفته است. در مرحله انحلال نیز تأثیر دما و زمان انحلال، غلظت و حجم اسید، تأثیر یون نقره و ... مورد بررسی واقع شده است.

فصل اول:

# مروری بر روشهای پالایش و تثبیت گوگرد در گاز حاوی $SO_2$ با استفاده از آهک

از اطلاعات مدرن علمی ایران  
منتشر شده است

## فصل اول: مروری بر روشهای پالایش و تثبیت گوگرد در گاز حاوی $SO_2$ با

### استفاده از آهک

این روشها را می توان به دو دسته زیر تقسیم نمود:

۱- روشهایی که گاز حاوی عوامل گوگردی را پس از خروج از سیستم تولید کننده تحت پالایش قرار می دهند.

۲- روشهایی که در محل تشکیل عوامل گازی حاوی گوگرد، آنرا تثبیت کرده و به این ترتیب گاز خروجی از راکتور فاقد گوگرد یا درصدهای کمی از آن می باشد.

### ۱-۱- پالایش گاز حاوی $SO_2$ با استفاده از تزریق آهک

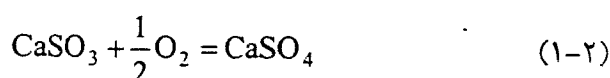
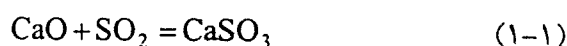
#### ۱-۱-۱- فرآیند جذب $SO_2$ با استفاده از تزریق سنگ آهک خشک

این روش بدلیل سادگی و آسانی عملیات و هزینه سرمایه گذاری کم جالب توجه می باشد، و از آن در گوگرد زدایی محصولات احتراق حاصل از سوختهای فسیلی استفاده می شود. ذرات نرم سنگ آهک با  $SO_2$  موجود در گاز خروجی تحت جریانی متقابل برخورد کرده و واکنش بین آن دو در محدوده  $1260^{\circ}C - 650^{\circ}C$  صورت می گیرد. این ذرات با  $SO_2$  واکنش کرده و توسط گاز در داخل سیستم حمل می شود تا در انتها در یک جمع کننده بصورت سولفات کلسیم همراه با آهک واکنش نکرده بازیابی می شود. اما اشکال اصلی فرآیند این است که سنگ آهک بطور جزئی واکنش می کند، به نحوی که تنها ۲۵ - ۳۰٪ سنگ آهک تزریق شده در واکنش شرکت می نماید. بنابراین میزان دفع  $SO_2$  حتی با استفاده از دو برابر میزان استوکیومتری سنگ آهک تنها به حدود ۲۵ - ۳۰٪ می رسد. این امر علاوه بر نیاز به مواد خام بیشتر، تجمع بیش از حد مواد جامد در انتهای عملیات را موجب می شود. [۵]

۱-۱-۲- فرآیند جذب  $SO_2$  با دوغاب سنگ آهک

این روش شامل مراحل: تمیزکاری گاز، جذب  $SO_2$ ، عملیات گردش آب در سیستم بسته و انتقال ماده جاذب (آهک - سنگ آهک) می باشد.

در مرحله تمیزکاری جریان محنوی گاز از یک برج شستشوی تر گذارنده می شود. در اثر تماس مستقیم با آب، گاز تا دمای اشباع (حدود  $50^{\circ}C$ ) سرد می شود. بخش عمده ذرات همراه گاز در این برج حذف می شود. در مرحله جذب از برجهای پاششی یا شستشوی ونچوری و تماس جریان مخالف عامل جذب (دوغاب آهک یا سنگ آهک) استفاده می شود. ذرات ریز اکسید کلسیم یا سنگ آهک (۲۰۰- تا ۳۰۰- مش) با  $SO_2$  موجود در گاز واکنش می دهند (معادله ۱-۱) همچنین تا حدودی واکنش ۱-۲ در برج جذب نیز صورت می گیرد.



مواد جامد حاصل از دو واکنش اخیر توسط محفظه های ته نشینی (تیکسر) شستشوی ونچوری و سانتریفوژها جدا و ذخیره می شوند و گاز عاری از  $SO_2$  از دودکش خارج می شود. بازدهی این روش تابع درصد  $SO_2$  گاز می باشد. با افزایش غلظت  $SO_2$  بازدهی جذب کاهش می یابد. [۶]

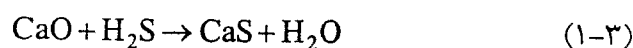
بازدهی جذب در این روش بین ۹۰ - ۷۵٪ می باشد. ولی گزارشهای عملیاتی نشاندهنده ضعف این سیستمها می باشد. اعتبار و اطمینان تداوم عملیاتی این روشها کم بوده و با گذشت زمان مشکلات متعددی از قبیل خوردگی، گرفتگی لوله ها و ... بوجود می آید. طبیعت متغیر جریان و غلظت  $SO_2$  در گاز خروجی واحد ذوب موجب تشدید مشکلات مذکور می شود. مشکل اجتناب ناپذیر این روش تولید ۶ تا ۷ کیلوگرم لجن سولفاتی دور ریز به ازای هر کیلوگرم  $SO_2$  جذب شده می باشد. علاوه بر این خواص فیزیکی لجن بدست آمده نامناسب بوده و محتوی مقدار زیادی آب است که به سختی جدا می شود. [۷]

## ۱-۲- تثبیت گوگرد در محل با استفاده از آهک

در این فرایندها کنسانتره سولفیدی به منظور تبدیل به اکسید (تشویه) یا خودفلز (احیا) همراه با نشر مقادیر بسیار کمی گوگرد تحت عملیات قرار می گیرند. در فرایندهای احیا مخلوطی از کنسانتره سولفیدی و آهک توسط عوامل احیایی مانند هیدروژن یا کربن تا تولید خود فلز و در فرایندهای تشویه مخلوط فوق با استفاده از عوامل اکسید کننده ای چون اکسیژن و بخار آب تحت عملیات قرار می گیرند. در تمام این حالات گازهای گوگردی متصاعد شده با آهک حاضر در محل واکنش کرده و این امر منجر به تثبیت مقادیر عمده ای از گوگرد می شود.

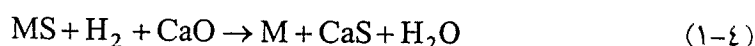
### ۱-۲-۱- احیای کنسانتره سولفیدی با هیدروژن در حضور آهک

این روش راهی مناسب برای حذف  $H_2S$  در احیای سولفید ها با هیدروژن می باشد. بدلیل میل ترکیبی بالای  $CaO$  با  $H_2S$ ،  $CaO$  به آسانی مطابق واکنش زیر با  $H_2S$  به شکل  $CaS$  واکنش می کند:



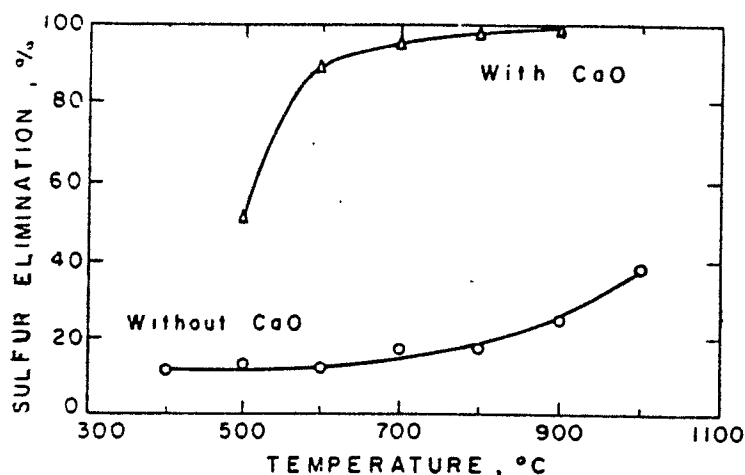
$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2S}} = 1.7 \times 10^3 \text{ (at } 1073K \text{)}$$

انتظار می رود که با افزودن  $CaO$  به سولفید،  $H_2S$  بطور پیوسته توسط آن از سیستم دفع شده و تعادل بطور مطلوبی به سمت راست انتقال یابد. بنابراین واکنش کلی عبارت خواهد بود از:



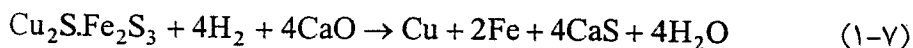
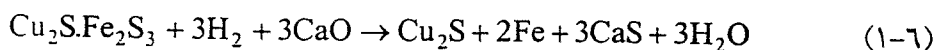
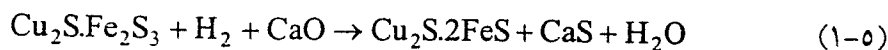
$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2S}} = K_1 \times K_2 \simeq 1$$

تصویر ۱-۱ احیای  $Cu_2S$  و تأثیر حضور  $CaO$  را نشان می دهد. در این تصویر می توان دید که در غیاب  $CaO$  احیا آهسته بوده و حرارت دادن در  $1000^\circ C$  تنها ۴۰٪ گوگرد را حذف می نماید، در حالیکه با حضور  $CaO$  عملاً تمام گوگرد حذف شده است.



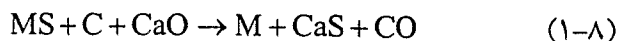
شکل ۱-۱: احیای  $Cu_2S$  توسط هیدروژن مدت ۱ ساعت در دماهای متفاوت همراه با  $CaO$  و بدون  $CaO$  [۸]

در احیای کالکوپریت در حضور  $CaO$  حذف گوگرد با افزایش دما و میزان  $CaO$  افزایش می یابد و عملاً عملیات احیا در دمای  $900^\circ C$  با مقادیر زیادی  $CaO$  تکمیل می شود. بسته به میزان  $CaO$  مصرفی معادلات احیا متفاوت خواهد بود [۸]:

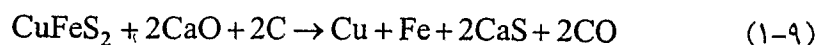


## ۱-۲-۲- احیای کنسانتره سولفیدی با کربن در حضور آهک

با فرض اینکه سولفیدهای مس با جمله عمومی MS نمایش داده شوند واکنش احیای آنها در حضور آهک بصورت زیر خواهد بود:

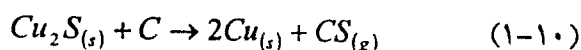


بعنوان مثال برای کالکوپریت واکنش فوق بصورت زیر می باشد:



از دیدگاه ترمودینامیک در غیاب آهک، سولفیدهای مس نمی توانند توسط کربن به فلز

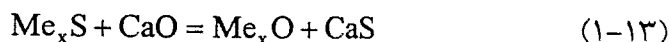
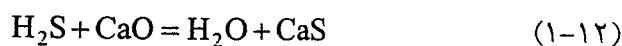
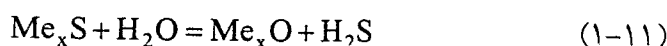
احیا شوند بعنوان نمونه در واکنش:



مقدار انرژی آزاد گیس در دمای ۱۲۷۳ کلوین برابر با ۳۶۴/۲ کیلوژول بر مول کربن می باشد. بنابراین با استفاده از آهک نه تنها تثبیت گوگرد در محل صورت می گیرد بلکه واکنش به لحاظ ترمودینامیکی انجام پذیر می شود. [۹]

### ۱-۲-۳- اکسیداسیون کنسانتره سولفیدی با بخار آب در حضور آهک

در این روش واکنش بخار آب با کانه سولفیدی منجر به تشکیل  $H_2S$  می شود. بطور همزمان بخار آب در اثر واکنش  $H_2S$  و  $CaO$ ، مجدداً در سیستم تولید می شود. (معادله ۱-۱۲) بنابراین گرچه بخار آب گاز اکسید کننده می باشد، ولی چون توسط معادله ۱-۱۲ در مقادیر استوکیومتری مجدداً تولید می شود، نیازی به حضور یک جریان گازی به داخل یا خارج راکتور وجود ندارد. بنابراین سیستم می تواند تاجائیکه گونه های گازی مربوطه وجود دارند بصورت بسته هدایت شده و امکان نشر آلاینده های گازی حاوی گوگرد به خارج راکتور مرتفع می شود. واکنش این فرآیند بر اساس تعادل شیمیایی زیر می باشد:



در جائیکه  $Me_xS$  نمایش ساده شده سولفیدهای فلزی با فلز عمومی  $Me$  می باشد.

کانه سولفیدی به همراه آهک و در حضور مقادیر محدودی از بخار آب حرارت داده می شود. بنابراین بخار آب و  $H_2S$  به ترتیب بعنوان حامل اکسیژن و گوگرد بین آهک و کانه سولفیدی عمل می کنند. این روش بخصوص جهت عملیات بر روی کانه سولفیدی مولیبدن، روی، آهن، جیوه، نیکل و مس مفید می باشد. [۱۰ و ۱۱ و ۱۲]

### ۱-۲-۴- اکسیداسیون کنسانتره سولفیدی با اکسیژن در حضور آهک

پیرامون این فرآیند در فصل سوم به تفصیل صحبت خواهد شد.



فصل دوم:

# مبانی نظری واکنش دی اکسید گوگرد و آهک در حضور اکسیژن

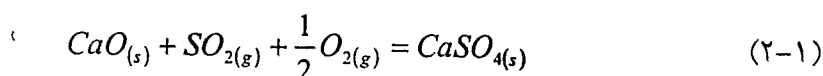
## فصل دوم: مبانی نظری واکنش دی اکسیدگوگرد و آهک در حضور اکسیژن

در مطالعه واکنش  $SO_2$  با سنگ آهک تلکیس شده، Mc Clellan گزارش داده است که  $SO_2$  با بلوره های آهک (Lime Crystallites) تا تشکیل بلوره های (Crystals) مجزای  $CaSO_4$  واکنش می کند. این امر بنوبه خود توده هایی به هم پیوسته را ایجاد می نماید. در ادامه سولفاتاسیون، این بلوره ها تمام سطح ذرات را می پوشانند. رشد این کریستالهای به هم پیوسته هنگامی که آنها در دمای حدود  $1323K$  تشکیل توده هایی بزرگتر را می دهند، سطحی بدون منفذ و نرم را نتیجه می دهد. Borgwardt علاوه بر این یافته است که سرعت واکنش  $SO_2$  با آهک عمدتاً مستقل از اندازه ذره (کمتر از  $0.5mm$ ) می باشد. [۱۳]

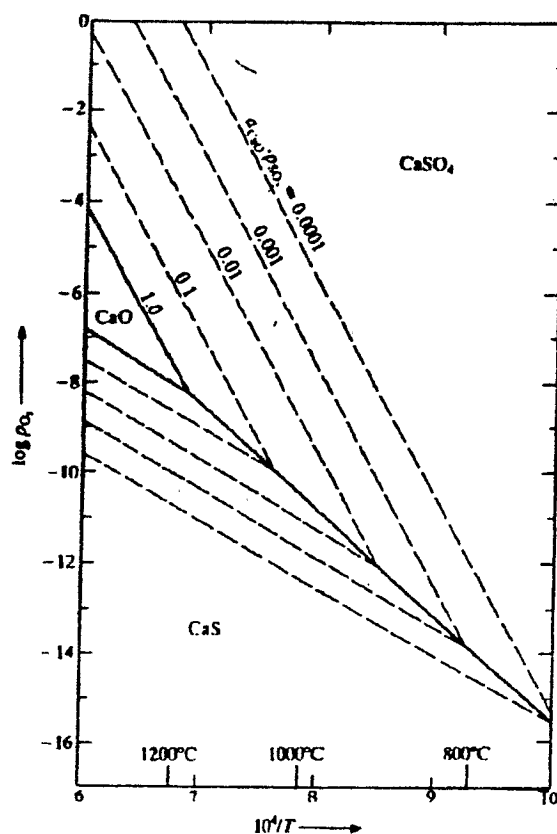
### ۱-۲- بررسی سیستم کلسیم - گوگرد - اکسیژن

همانطور که در شکل ۱-۲ مشاهده می شود، فازهای پایداری که می تواند در سیستم  $Ca-S-O$  تشکیل شوند، عبارتند از:  $CaO$ ،  $CaS$  و  $CaSO_4$ . برای اکتیویته واحد  $CaO$  و فشار  $1 atm$  برای  $SO_2$  پتانسیل اکسیژن جهت تعادلهای  $CaO-CaS$  و  $CaO-CaSO_4$  تابعی از دما می باشد. برای فشار  $SO_2$  کمتر از  $1 atm$  یا اکتیویته کمتر از واحد برای  $CaO$ ، پتانسیل اکسیژن برای تعادل  $CaO-CaS$  به مقادیر کمتر و برای تعادل  $CaO-CaSO_4$  به مقادیر بالاتر انتقال داده می شود.

بنابراین مشخص می شود که  $CaO$  می تواند با گوگرد از دو مسیر مختلف واکنش کند. تحت شرایط احیایی بصورت سولفید و تحت شرایط اکسیدان بصورت سولفات. واکنش مسیر دوم بصورت زیر می باشد [۱۴]:



$$K = \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}} \cdot P_{SO_2} \cdot a_{CaO}}$$



شکل ۱-۲: پتانسیل اکسیژن در سیستم  $Ca-S-O$  [۱۴]

## ۲-۲- بررسی سینتیک واکنش $CaO$ و $SO_2$ در حضور اکسیژن

در مطالعه سینتیک واکنش مذکور عواملی چون دما و زمان واکنش، غلظت  $SO_2$ ، اندازه ذرات  $CaO$ ، تخلخل مجموعه مواد و ... مطرح می شوند. لازم به ذکر است که علاوه بر پارامترهای فوق الذکر، شرایط بکار رفته در تکلیس  $CaCO_3$  تا حصول  $CaO$  و خواص فیزیکی و شیمیایی سنگ پیش از تکلیس بر واکنش سولفاتاسیون بسیار مؤثر می باشد. [۱۵]

### ۲-۲-۱- تأثیر نوع و خواص سنگ بر میزان جذب $SO_2$

سنجش های آزمایشگاهی نشان می دهد که ناحیه زمین شناسی سنگ تأثیر عمده ای بر جریان واکنش سولفاتاسیون دارد. تخلخل و توزیع اندازه دانه مشخصه های عمده سنگ می باشند که ساختار خفره ای و واکنش پذیری کلسین را تحت تأثیر قرار می دهند. تغییرات مشاهده شده

در ثمر بخشی (Effectiveness) سنگهای کربناته برای جذب گوگرد بوسیله خواص فیزیکی کلسین آنها توضیح داده می شود، که این خواص با ساختار بلوری سنگ اولیه ارتباط دارد. بعنوان مثال در مورد سنگ آهک نوع ۱۰ (حاوی ۹۸٪ کلسیت) در جدول ۱-۲ که کمترین میزان تخلخل بعد از تکلیس را داراست اینطور عنوان شده است که درشتی دانه های کلسیت و احتمال تکمیل بلورهای آن بطور آشکاری به انقباض و تخلخل کم در محصول تکلیس شده کمک می کند. علاوه بر این ناخالصیهای موجود در سنگ نیز واکنش پذیری کلسین نتیجه شده را تحت تأثیر قرار می دهند.

جدول ۱-۲: اندازه دانه و ساختار حفره ای کلسین سنگهای کربناته. [۱۶]

Sample type no.	Mean pore diam. <sup>a</sup> $\mu$	Pore volume, <sup>a</sup> cc/g	BET surface, <sup>b</sup> $\text{cm}^2/\text{g} \times 10^{-4}$
1	0.075	0.25	10.2
2	2.1	0.30	0.7
3	0.60	0.29	1.8
4	0.44	0.32	2.4
5	0.27	0.42	3.9
6	0.30	0.40	4.1
7	0.01	0.34	37.8
8	4.0	0.36	0.8
9	0.42	0.36	3.7
10	0.065	0.032	0.6
11	1.6	1.21	2.2

<sup>a</sup> By mercury intrusion excluding voids  $> 1 \mu$ . Voids  $> 10 \mu$  excluded on Types 2, 8, and 11.  
<sup>b</sup> Mean particle diam = 0.0096 cm.

در تحقیقی که توسط Borgwardt و Harvey بر روی ۱۱ نوع سنگ آهک و دولومیت صورت گرفته، مشخص شده است که سنگهای متفاوت از لحاظ زمین شناسی، کلسینهای کاملاً متفاوت از لحاظ ساختار فیزیکی بدست می دهند، که در سرعت و ظرفیت جذب  $\text{SO}_2$  آنها تفاوت بزرگی وجود دارد (جدول ۲-۲). [۱۵ و ۱۶]

مطالعات انجام شده توسط Hartman و Coughlin بر این اشاره دارد که سنگهای کربناته و کلسینهای آنها با حجم حفرات بالا و اندازه دانه کوچک مکانهایی مناسبتر برای واکنش جذب  $\text{SO}_2$  در مقایسه با سنگ آهکهای متراکم و درشت دانه می باشند. گل رسی ها (Marls) و سنگ آهکهای طبیعی (Chalks) در بررسی وسیع Harvey روی مواد کربناته چنین خواص فیزیکی را

از خود نشان داده اند. میزان متوسط تخلخل طبیعی گل رسی ها حدود ۶۰٪ می باشد و بوسیله تکلیس افزایش بیشتری می یابد. حتی ذراتی از مارل با اندازه ای معادل ۱.۳ mm بطور کامل به سولفات تبدیل شده و پس از پایان عملیات هنوز متخلخل می باشد. [۱۵]

جدول ۲-۲: پارامترهای جذب SO<sub>2</sub> توسط کلسین بصورت تابعی از اندازه ذره در دمای ۱۲۵۳ K [۱۶]

Sample type	Mean particle diam. cm	Initial rate, g-mol g CaO-sec	Reaction rate constant, sec <sup>-1</sup>	Initial effectiveness factor, η	$\beta \times 10^{-1}$	Total capacity*	Total CaO utilization <sup>†</sup>
1	0.13	0.092	0.190	<0.0018	25.4	2.6	6.2
	0.025	1.06		<0.21	30.4	6.0	13.6
	0.0096	5.01			13.4	18	43
2	0.13	0.280	0.755	0.17	12.3	17	40
	0.025	1.44		0.85	10.5	18	43
	0.0096	1.65			7.8	21	50
3	0.13	0.710	0.241	0.62	6.62	20	49
	0.025	0.895		0.79	3.83	25	64
	0.0096	1.14			2.77	33	80
4	0.13	0.673	0.227	0.47	12.5	6.8	16
	0.025	1.06		0.74	4.80	18	43
	0.0096	1.44			2.89	33	80
5	0.13	1.06	0.324	0.32	17.9	9.0	37
	0.025	1.63		0.49	3.93	22	90
	0.0096	3.32			3.03	22	90
6	0.13	0.437	0.153	0.27	4.58	19	100
	0.025	1.03		0.63	3.00	19	100
	0.0096	1.63			1.92	19	100
8	0.025	0.324	0.156	1	2.38	36	86
	0.0096	0.324			2.38	39	93
9	0.13	1.02	0.212	0.49	6.18	17	75
	0.025	1.33		0.64	2.65	24	100
	0.0096	2.10			2.05	24	100
10	0.13	0.527	(nonporous solid)			2.0	4.9
	0.025					4.8	11.7
	0.0096					14.3	35
11	0.13	1.00	0.181	1	2.14	35	100
	0.025	1.00		1	2.14	35	100
	0.0096	1.00			2.14	35	100

\* Milligrams SO<sub>2</sub> absorbed by 30 mg calcine, 2-hr exposure.

<sup>†</sup> conversion of CaO to CaSO<sub>4</sub>, 2-hr exposure.

## ۲-۲-۲- تأثیر فرآیند تکلیس بر جذب SO<sub>2</sub> توسط کلسین حاصل از آن

مهمترین عاملی که در حین تکلیس می تواند خصوصیات کلسین نتیجه شده را تحت تأثیر قرار دهد، دمای فرآیند می باشد. افزایش دما سطح ویژه (Surface area) را کاهش می دهد. با حرارت دادن نمونه های کربنات، واکنش تکلیس از بیرون ذرات به داخل آن نفوذ کرده و CO<sub>2</sub> تولیدی به خارج ذره نفوذ می کنند. سنگ آهک تکلیس شده در دمای پایین (۷۵۰-۸۵۰°C) به نام آهک آرام پخته شده (Soft-burnt Lime) شناخته می شود. با افزایش دما تا ۱۲۳۰-۱۴۲۵°C آهک سبتر می شود. این پدیده باعث فشردگی و انقباض ذرات، افزایش دانسیته مجموعه مواد و کاهش تخلخل، سطح تماس و ظرفیت جذب SO<sub>2</sub> در مقایسه با نوع آرام پخته شده می گردد.

همچنین دمای بالا باعث افزایش اندازه دانه و تأثیر معکوس روی توزیع اندازه حفرات و کسر فضای خالی در جامد می شود. برای جلوگیری از این پدیده بایستی از سیاه سوزی (Dead burning) در جریان تکلیس جلوگیری بعمل آید. [۱۷، ۱۸]

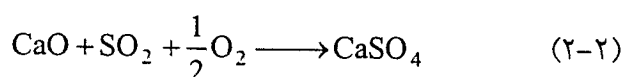
ناخالصیهای نامطلوب اصلی در سنگهای کربناته  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می باشد. این ناخالصیها در دماهای بالاتر از  $1090^\circ\text{C}$  با  $\text{CaO}$  به شکل سرباره ترکیب می شوند که میزان آهک فعال قابل استفاده را کاهش داده و با مسدود کردن حفرات و تخلخل های آهک زنده واکنش پذیری آنرا کاهش می دهند. [۱۷ و ۱۹]

در تحقیق انجام شده توسط Chan و Harrison [۱۹] عنوان شده است که سطح ویژه کلسین نتیجه شده بطور غیر خطی با درصد تکلیس افزایش می یابد، تحت شرایطی که پدیده کلوخه ای شدن رخ ندهد.

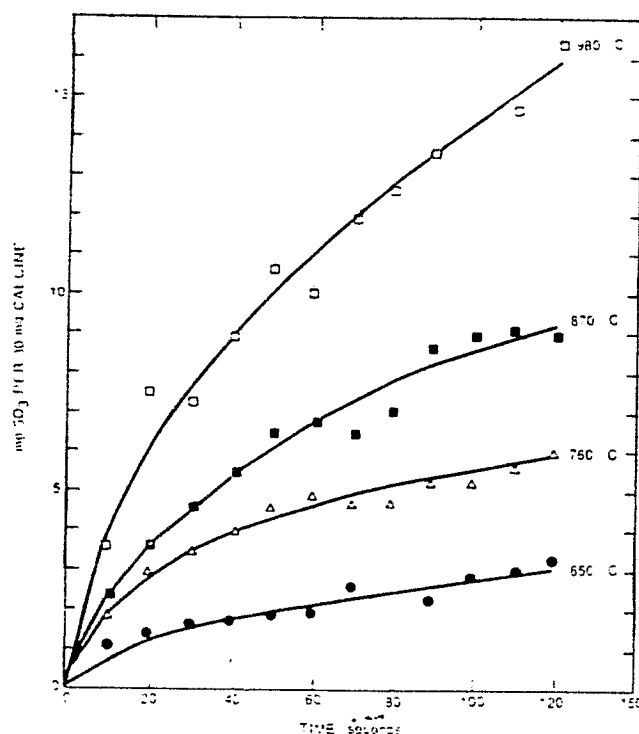
پس از بررسی تأثیر نوع و خواص سنگ و فرآیند تکلیس انجام شده بر روی آن نوبت به عواملی می رسد که در حین انجام واکنش سولفاتاسیون می توان با تغییر آنها سرعت و میزان واکنش پذیری آهک را با  $\text{SO}_2$  تغییر داد.

### ۳-۲-۲- تأثیر دما بر سرعت واکنش

واکنش شیمیایی بین سنگ آهک و  $\text{SO}_2$  در دماهای بالا و در حضور اکسیژن اضافی بصورت زیر می باشد:



از تحقیقاتی که توسط Borgwardt جهت تعیین تأثیر دما بر سرعت واکنش فوق انجام شده است مشخص می گردد که واکنش حساسیت شدیدی به دما دارد (شکل ۲-۲). این وابستگی شدید بر این امر اشاره دارد که در مراحل اولیه جذب  $\text{SO}_2$  بوسیله ذرات کوچک، واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت می باشد. [۲۰]



شکل ۲-۲: جذب  $SO_2$  توسط دولومیت در دمای مختلف واکور [۲۰]

بر اساس گزارش Chan و Harrison، منحنی های جذب  $SO_2$  در مقابل دما سه ناحیه

مجزا را نشان می دهند (شکل ۲-۳): (i) جذب سطحی (شیمیایی) تک مولکولی  $SO_2$  در دمای

اتاق؛ (ii) یک ناحیه دمایی واسطه بین  $200-450^\circ C$  که جذب سطحی  $SO_2$  منجر به افزایش

سرعت نفوذ  $SO_2$  به داخل ذرات CaO از طریق مرزدانه ها می شود. هنگامی که سطح این

فضاهای داخلی تقریباً بطور کامل اشغال می شوند، سرعت جذب سطحی کاهش می یابد. جذب

سطحی بیشتر منجر به نفوذ  $SO_2$  به داخل شبکه CaO می گردد که فرآیندی بسیار کندتر است،

(iii) ناحیه ای با سرعت جذب سطحی بالا بین  $500-700^\circ C$  که تسهیم نامتناسبی

(Disproportionation) از  $CaSO_3$  داخل  $CaSO_4$  و CaS رخ می دهد و بطور مؤثری ساختار

اصلی CaO را می شکند.

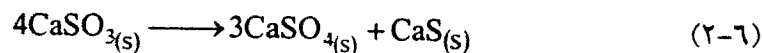
در مرحله دوم همانطور که دما افزایش می یابد، دی اکسید گوگردی که به صورت

شیمیایی روی سطح جذب شده است ممکن است متحرک شده و یا مستعد نفوذ به داخل ذرات

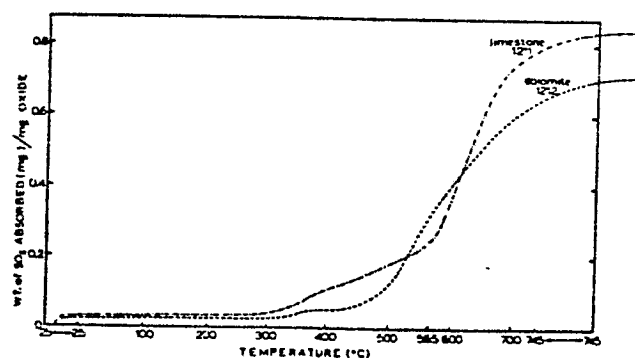
CaO از طریق مرزدانه ها شود.

ناحیه سوم که بین  $500-600^{\circ}\text{C}$  شروع می شود ناشی از تسهیم نامتناسب

$\text{CaSO}_3$  میباشد. بر اساس گزارش Foerster و Kubel در مجاورت  $650^{\circ}\text{C}$  واکنش زیر رخ می دهد:



هنگامی که این واکنش رخ دهد، حجم بالایی از لایه های سطحی  $\text{CaSO}_3$  شکسته می شوند. این امر باعث می شود که ساختار اصلی  $\text{CaO}$  شکسته شده و لایه جدیدی از  $\text{CaO}$  در معرض گاز  $\text{SO}_2$  قرار گیرد. بعنوان نمونه در سنگ آهکی که در دمای  $745^{\circ}\text{C}$  بمدت یک ساعت تحت واکنش بوده است توزیع گوگرد به این قرار می باشد: 69% سولفات، 24% سولفید و 7% سولفیت. حال آنکه هنگامی که همین نمونه در دمای  $565^{\circ}\text{C}$  بمدت یک ساعت حرارت داده می شود توزیع گوگرد بطور قابل توجهی متفاوت می باشد: 34% سولفات، 11% سولفید و 55% سولفیت. در واقع با توجه به سرعت کمتر تسهیم نامتناسب در دماهای پایین، انتظار می رود که بخش زیادی از گوگرد به شکل سولفیت باشد. [۲۱]



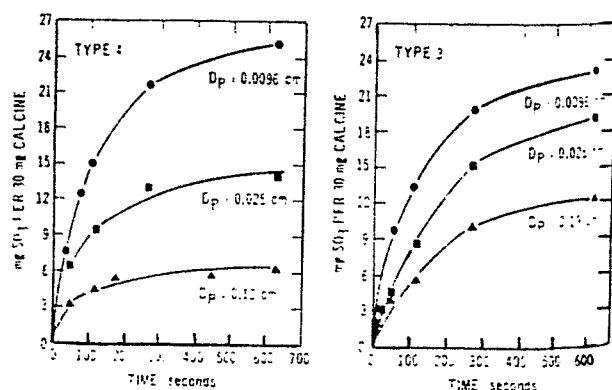
شکل ۲-۳: نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی برای نمونه های تکلیس شده سنگ آهک و دولومیت در دمای  $1018\text{ K}$ . [۲۱]

#### ۲-۲-۴- تأثیر اندازه ذرات آهک بر سرعت واکنش

حساسیت سرعت واکنش به تغییرات اندازه ذره برای هر کلسین متفاوت می باشد. همچنانکه در شکل ۲-۴ برای دو سنگ آهک که از لحاظ شیمیایی و مینرالژیکی مشابه می باشند نشان داده شده است.

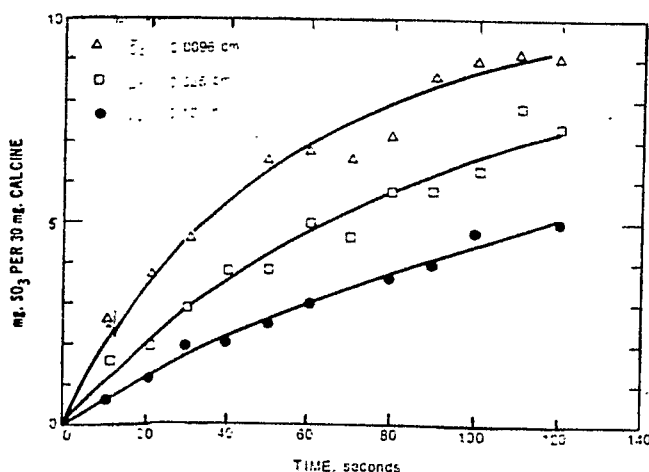


بر اساس داده های موجود در جدول ۲-۲ سرعت جذب  $SO_2$  در تمام کلسین های آزمایش شده به استثنای نوع ۸ (Aragonite) و نوع ۱۱ (Marl) به اندازه ذره بستگی دارد. همچنین مشاهده می شود که دو نوع ۱ (calcite) و ۱۰ (Marble) بطور ویژه ای به اندازه ذره حساس می باشند. هنگامی که اندازه ذرات از ۰.۱۳ به ۰.۰۲۵ سانتیمتر کاهش می یابد، میزان مصرف CaO، ۱۲ برابر شده و هنگامی که اندازه متوسط ذره از ۰.۰۲۵ به ۰.۰۰۹۶ سانتی متر کاهش می یابد، میزان مصرف CaO، ۳ برابر افزایش یافته است. [۱۶]



شکل ۲-۴: تأثیر اندازه ذره روی جذب  $SO_2$  در مقابل زمان توسط کلسین سنگ آهک درشت دانه (نوع ۳) و ریزدانه (نوع ۴). [۱۶]

عمدتاً سرعت واکنش به اندازه ذرات وقتی  $D_p < 0.05 \text{ cm}$  (قطر متوسط ذره) باشد بستگی دارد. در تصویر ۲-۵ که مربوط به نوعی دولومیت می باشد مشاهده می گردد که در یک زمان معین با کوچک شدن اندازه ذرات میزان جذب افزایش یافته است. [۲۰]



شکل ۲-۵: جذب  $SO_2$  توسط ذراتی از دولومیت در اندازه های مختلف [۲۰]. ( $T=1143 \text{ K}$ )

## ۲-۲-۵- تأثیر میزان تبدیل بر سرعت واکنش

سرعت واکنش جذب  $SO_2$  توسط  $CaO$  به سرعت با افزایش میزان تبدیل کاهش می یابد. اگرچه ساختاری با تخلخل بالا در حین تکلیس سنگ آهک ایجاد می شود ولی واکنش سولفاتاسیون باعث کاهش عمده ای در تخلخل ذرات واکنش کرده می شود. همچنین این مطلب جالب توجه است که بعد از سپری شدن زمانهای طولانی تر واکنش، میزان  $SO_2$  حاضر در حجم حفرات بعلت کاهش تخلخل پوسته بیرونی سولفات شده شروع به کم شدن می کند.

در حالیکه در دقایق نخستین تماس، واکنش با سرعت بالایی پیشرفت می کند، بزودی سرعت به میزان زیادی کاهش می یابد. دلیل این امر افزایش مقاومت پوسته متراکم محصول می باشد که در سطح ذره توسعه یافته است. توزیع سولفات در سراسر حجم ذره به مقدار پارامترهای نفوذ بستگی دارد. هنگامی که ضریب نفوذ جامد بالاتر می باشد، واکنش سولفاتاسیون به بخش های بیرونی تر ذرات محدود می شود. ساختار  $CaO$  که بطور بکر متخلخل می باشد توسط محصولات واکنش و قبل از اینکه  $SO_2$  بتواند به مرکز ذره برسد پر می شود. بنابراین مرکز ذره بطور کامل واکنش نکرده باقی می ماند. [۱۵ و ۲۰]

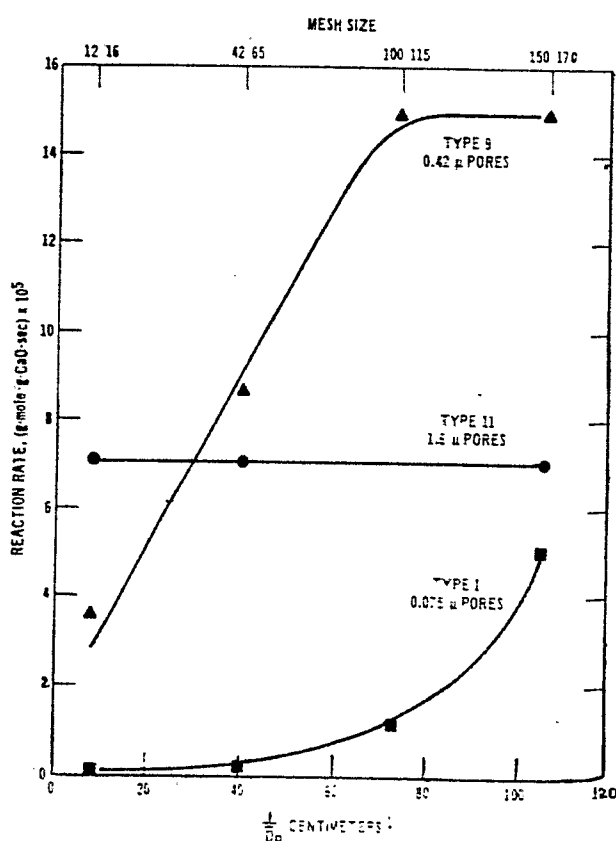
## ۲-۲-۶- تأثیر اندازه حفرات بر سرعت واکنش

مطالعات سینتیکی مشارکت و مداخله حفرات درون ساختاری در واکنش با  $SO_2$  را ثابت می نماید و نشان می دهد که سرعت واکنش در میان سنگها بطور قابل ملاحظه ای تفاوت دارد حتی هنگامی که واکنش شیمیایی کنترل کننده می باشد. اندازه حفرات که بوسیله تکلیس توسعه می یابد، تأثیری بحرانی بر سرعت و ظرفیت نهایی جذب  $SO_2$  دارد. حفرات کوچک و بزرگ به ترتیب در سرعتهای تکلیس زیاد و کم نتیجه می شوند. با تغییر اندازه ذرات سه پاسخ واضح در سرعت واکنش برای کلسین های تهیه شده از ۱۱ نوع سنگ متفاوت بدست می آید. (جدول ۲-۲)

این پاسخ ها در تصویر ۲-۶ بوسیله: (۱) یک منحنی که بطور تقریبی خط مستقیمی است که از

مبدأ می گذرد، (۲) یک خط افقی و (۳) یک منحنی نمایی نمایش داده می شود. شکل پاسخ هر کلسین به اندازه حفرات آن بستگی دارد.

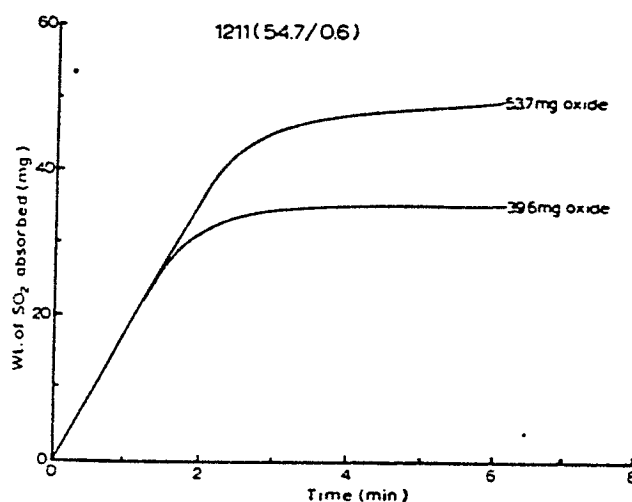
حفرات با اندازه متوسط در محدوده  $0.2 - 0.7$  میکرون از نوع اول پیروی می کنند. این مسئله نفوذ حفره ای را بعنوان یک مقاومت عمده که سرعت جذب  $SO_2$  بوسیله ذرات بزرگتر را محدود می سازد، تعریف می کند. کلسین های با حفرات بزرگتر (نوع ۸ و ۱۱) استقلال سرعت از اندازه ذرات برای تمام مقادیر  $\bar{D}_p$  را نشان می دهند. این امر بر این اشاره دارد که نفوذ حفره ای مقاومت عمده ای در برابر جذب  $SO_2$  برای این کلسینها اعمال نمی کند و واکنش بطور برابر در ساختار حفره ای آنها رخ می دهد. سرعت جذب در این حالت منحصراً توسط سرعت واکنش شیمیایی تعیین می شود. نوع سوم برای کلسینهایی با کوچکترین اندازه حفره (نوع ۱ و ۱۰) بدست آمده است. انتظار می رود که این حساسیت بالا به اندازه ذرات بدلیل نفوذ از میان پوسته محصول باشد که ذرات بدون تخلخل را احاطه می کند. [۱۶]



شکل ۶-۲: سرعت واکنش در سولفاتاسیون ثابت هنگامی که بوسیله اندازه حفرات کلسین تحت تأثیر قرار می گیرد. [۱۶]

۲-۲-۷. تأثیر میزان CaO بر منحنی جذب  $SO_2$  با زمان

معمولاً میزان CaO بیشتر، بخش مسطح منحنی (Plateau) را ارتقاع می دهد. در تصویر ۲-۷، سرعت ماکزیمم با 35% افزایش در مقدار CaO به زحمت تحت تأثیر قرار گرفته است اما بخش مسطح منحنی پس از گذشت ۵ دقیقه از شروع واکنش به میزان 39% افزایش یافته است. توضیح این امر احتمالاً این می باشد که: چون جبهه واکنش به داخل پودر CaO نفوذ می کند، سرعت جذب سطحی در این سرعت بالای جذب، توسط سطح مشترک توده و فرآیندهای شیمیایی رخ داده در فصل مشترک کنترل می شود. [۲۱]



شکل ۲-۷: تأثیر میزان جاذب روی جذب سطحی  $SO_2$  در دمای 1018 K. [۲۱]

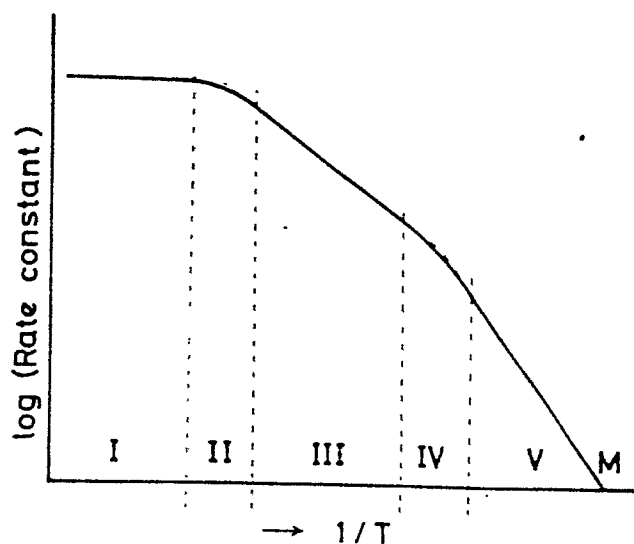
۲-۲-۸. عوامل کنترل کننده پیشرفت واکنش جذب  $SO_2$  توسط CaO

پیشرفت واکنش کلی با سه فرآیند منفرد کنترل می شود: نفوذ از میان حفرات ذرات، نفوذ از میان پوسته سولفات تشکیل شده روی دانه ها و واکنش شیمیایی رخ داده در سطح فعال دانه ها.

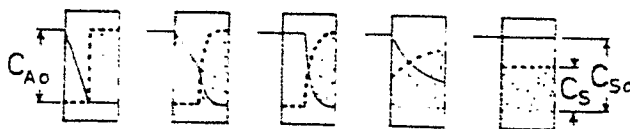
در دقایق نخستین تماس، سولفاتاسیون تقریباً بطور کامل در بخش های خارجی ذرات رخ می دهد. اما با گذشت زمان، به تدریج این ناحیه واکنش در کل حجم ذرات گسترده می شود. با این وجود حتی پس از سپری شدن زمانهای طولانی تماس، یک شیب غلظتی سولفات در داخل ذرات وجود دارد. در مراحل پیشرفته واکنش یک پوسته فشرده از محصولات واکنش در سطح

خارجی ذرات بوجود می آید و از این به بعد فرآیند کلی توسط انتقال  $\text{SO}_2$  از میان حفرات باقیمانده کنترل می شود. [۱۵]

تأثیر دما روی سرعت واکنش و پروفیل‌های غلظت جامد و واکنشگر گازی در مدل دانه ای بصورت شماتیک در تصویر ۸-۲ ارائه شده است. در ناحیه ای که مربوط به کمترین دما می باشد، V، ناحیه واکنش در سراسر ذره گسترش می یابد به نحوی که پروفیل‌های غلظتی گاز و جامد هر دو مستقیم می باشند. سرعت واکنش در این ناحیه دمایی بوسیله سرعت واکنش شیمیایی روی دانه های منفرد  $\text{CaO}$  که در یک توده آگلومره قرار گرفته اند کنترل می شود.



$\eta_v \ll 1$	$\eta_v < 1$	$\eta_v = 1$
$\eta_s < 1$	$\eta_s = 1$	$\eta_s < 1$
$E_D$	$E_{K_s} = E_{K_v} / 2$	$E_{K_v}$



شکل ۸-۲: خصوصیات رفتاری سیستم واکنش گاز-جامد تحت نواحی دمایی متفاوت. [۲۲]

از سوی دیگر در ناحیه با دمای حداکثر I، سرعت واکنش توسط نفوذ واکنشگر گازی بدخل لایه محصول کنترل می شود. در این ناحیه غلظت واکنشگر گازی در مرز بین ناحیه

واکنش و لایه محصول عملاً صفر می باشد به نحوی که بیشتر واکنش داخل بانندی باریک مجاور این مرز صورت می گیرد. در نتیجه جبهه واکنشی آشکار و واضح تشکیل می شود.

در ناحیه III، سرعت واکنش شیمیایی و سرعت نفوذ از لحاظ اندازه و بزرگی در مرتبه ای یکسان می باشند. واکنش داخل ناحیه ای نسبتاً باریک انجام می شود که در حین پیشرفت واکنش به سمت داخل ذره حرکت می کند.

سرعت واکنش از اندازه ذره در ناحیه با دمای کم، به میزان کمی تأثیر می گیرد. در دماهای بالا سرعت کلی واکنش بوسیله اندازه ذره تحت تأثیر قرار می گیرد که نشان دهنده جلوگیری و ایجاد محدودیت توسط فرآیند نفوذ می باشد. سرعت کلی برای ذرات بزرگتر که بوسیله نفوذ تحت تأثیر قرار گرفته اند بطور قابل توجهی کمتر از سرعت کوچکترین ذرات می باشند، که احتمالاً بطور شیمیایی کنترل می شوند. در یک دمای معین، تأثیر نفوذ، با افزایش اندازه ذره افزایش می یابد. [۲۲]

فصل سوم:

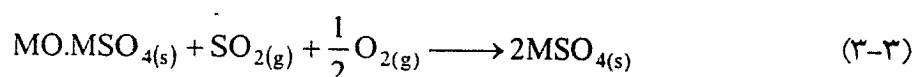
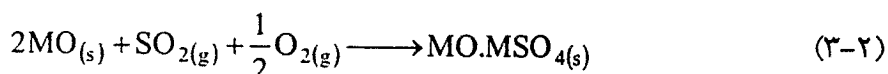
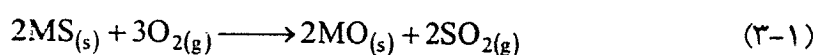
## بررسی فرآیند تشویه کنسانتره مس-آهک

## فصل سوم: بررسی فرآیند تشویه پلت‌های کنسانتره مس - آهک

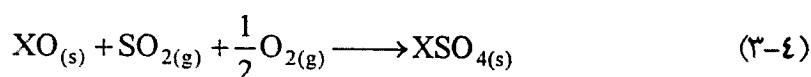
در این فصل به بررسی جنبه های ترمودینامیکی و سینتیکی واکنشهای صورت گرفته در فرآیند فوق که توسط محققین متعددی صورت گرفته است، پرداخته می شود.

### ۳-۱- ترمودینامیک واکنش تشویه سولفید مس در حضور آهک

تشویه سولفیدهای مس - آهن در حضور  $O_2$  و  $SO_2$  می تواند بصورت زیر نمایش داده شود:



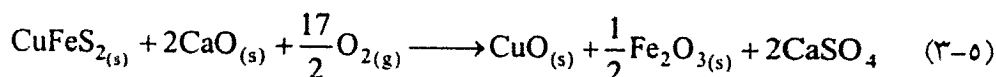
واکنشهای فوق بطور عمده اصول تشویه اکسیدان و سولفاتی را بطور اختصار بیان می نمایند. تحت شرایط ذکر شده در اینجا گاز  $SO_2$  بعنوان محصول واکنش بوده و به منظور کاهش نشر آن به داخل اتمسفر لازم است که ظرفی (Sink) جهت تثبیت گوگرد فراهم شود. این ظرف می تواند با استفاده از اکسیدهای بازی از قبیل  $CaO$ ،  $BaO$ ،  $Na_2O$  و غیره حاصل شود. اگر  $XO$  نمایش عمومی اکسید بازی فرض شود واکنش تشکیل سولفات به صورت زیر خواهد بود:



در بین عوامل بازی  $CaO$  بدلیل تولید سولفاتی بسیار پایدار ( $CaSO_4$ ) و فراوانی و بهای کم مورد توجه زیادی می باشد. سایر ترکیبات کلسیم، سدیم و منیزیم اگرچه با دی اکسید گوگرد واکنش می کنند ولی قادر به جذب مناسب آن نمی باشند. [۲۳ و ۲۴]

به این ترتیب با انتخاب  $CaO$  بعنوان جاذب گوگرد با فرض استفاده از کالکوپریت واکنش کلی فرآیند به شکل زیر نوشته می شود:





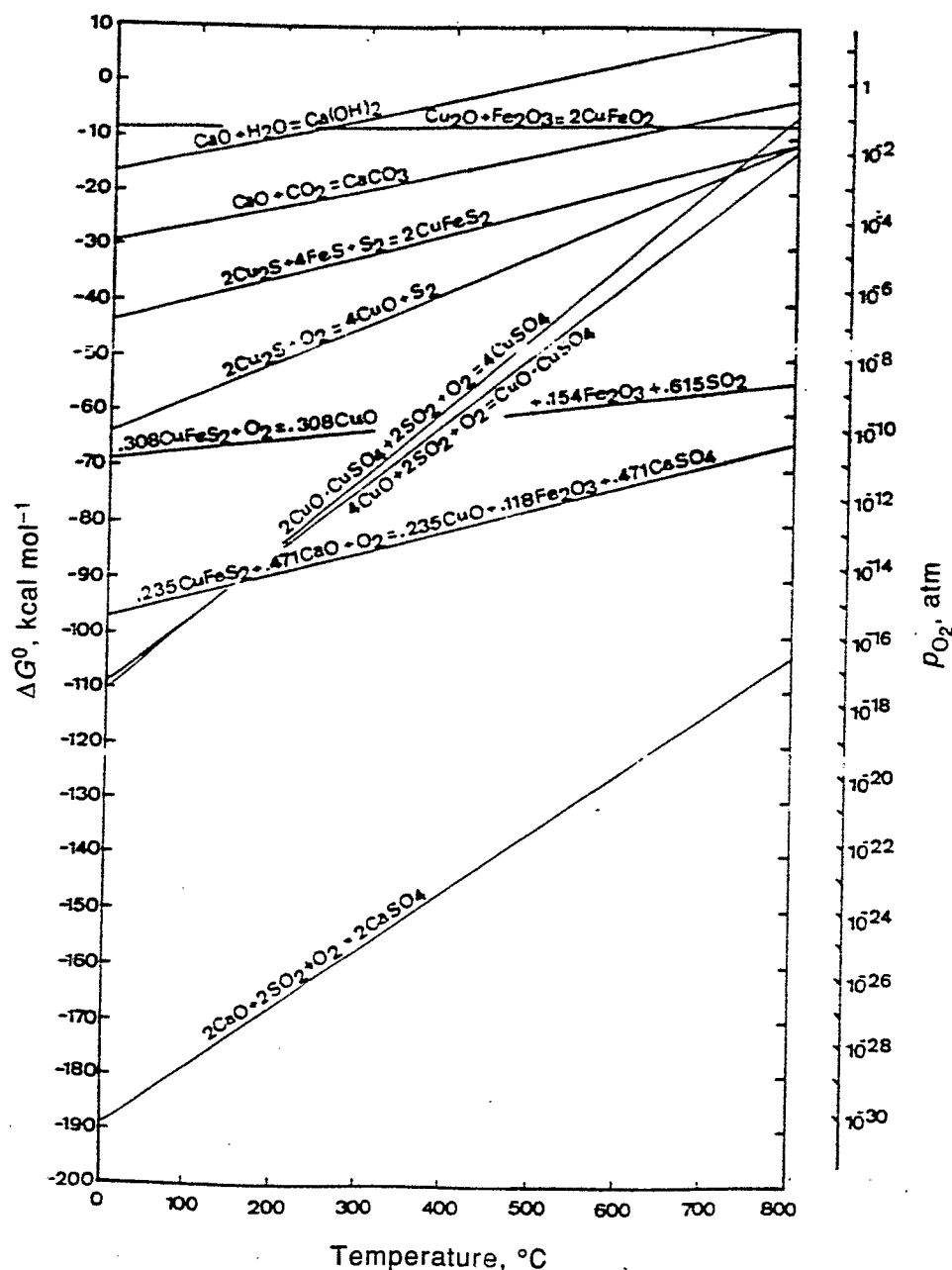
در 800 K گرمای واکنش فوق 474000 - کالری بر مول کالکوپریت می باشد. گرمای فوق با توجه به میزان سولفیدهای مختلف و گانگ حاضر در محدوده ای وسیع تغییر می کند. سرعت آزاد شدن حرارت مستقیماً با بزرگی سرعت واکنش شیمیایی متناسب است و چون شکل پلت کروی بوده و مکانیزم نفوذ کنترل کننده می باشد، در مراحل اولیه تشویه سرعت آزاد شدن حرارت ماکزیمم بوده و با گذشت زمان کاهش می یابد. [۲۴]

### ۳-۱-۱- دیاگرام انرژی آزاد واکنشهای تشویه

بر اساس اطلاعات ترمودینامیکی قابل استفاده، دیاگرام انرژی آزاد بر حسب دما برای واکنشهای اکسیداسیون و سولفاتاسیون رسم شده است. (تصویر ۳-۱). از این تصویر و جدول ۳-۱ آشکار می باشد که واکنشهای  $\text{CuFeS}_2$  و  $\text{CaO}$  تا تولید  $\text{CuO}$ ،  $\text{CuSO}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CuSO}_4$  و  $\text{CaSO}_4$  همگی بسیار گرمازا می باشند. واکنشهای متعدد دیگری نیز در حین تشویه می تواند رخ دهد و امکان حضور توأم اکسید و سولفات در محصول وجود دارد. بدلیل اینکه دما نوع محصولات تولیدی را تعیین می کند عاملی مهم می باشد. کمترین دما، دمای احتراق بوده و کمتر از آن سرعت واکنش آهسته می باشد. این دما با توجه به سولفیدهایی که عموماً در کنسانتره مس حاضر می باشند در حدود 400 - 300 درجه سانتیگراد می باشد. حد بالایی این دما توسط دمای شروع تشکیل فریت های مس که در مرحله انحلال به سختی حل می شوند تعیین می گردد. [۲]

### ۳-۱-۲- ترمودینامیک تشکیل فریت های مس

این ترکیبات اسپینلهایی از اکسیدهای مس - آهن می باشند که به لحاظ ترمودینامیکی در دماهای بالا بسیار پایدار بوده و در اسید سولفوریک رقیق نامحلول می باشند. بنابراین تشکیل آنها، بطور مؤثری بازیابی مس در حین فرآیند هیدرومتالورژیکی بعدی را کاهش می دهد و از



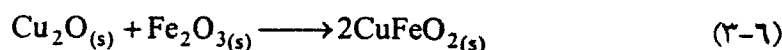
شکل ۳-۱: نمودار انرژی آزاد در مقابل دما برای واکنشهای اکسیداسیون و سولفاتاسیون که در جین تشویه

پلتهای سولفید مس-آهنک در هوا رخ می دهد. [۲]

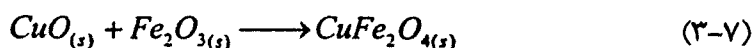
جدول ۳-۱: داده های ترمودینامیکی برای واکنشهای کالکوپریت-آهنک. [۲]

	$\Delta G^\circ = A + BT, \text{ cal mol}^{-1} \text{ O}_2$	
	A	B
$0.235\text{CuFeS}_2(s) + 0.471\text{CaO}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 0.235\text{CuO}(s) + 0.118\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 0.471\text{CaSO}_4$	-106 402	40.28
$0.235\text{CuFeS}_2(s) + 0.235\text{CaO}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 0.235\text{CuSO}_4(s) + 0.118\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 0.235\text{CaSO}_4$	-99 356	41.59
$0.235\text{CuFeS}_2(s) + 0.353\text{CaO}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 0.118\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(s) + 0.118\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 0.353\text{CaSO}_4$	-103 758	40.63

جدایش آهن و مس در حین فرآیند پیرومتالورژیکی ممانعت بعمل می آورد. فریتهای مس مورد نظر که عبارتند از  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{CuFeO}_2$ ، تحت واکنشهای زیر حاصل می شوند:



$$\Delta G^\circ = -36540 + 28.1 T \text{ J(mole)}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = 10080 - 16.7 T \text{ J(mole)}^{-1}$$

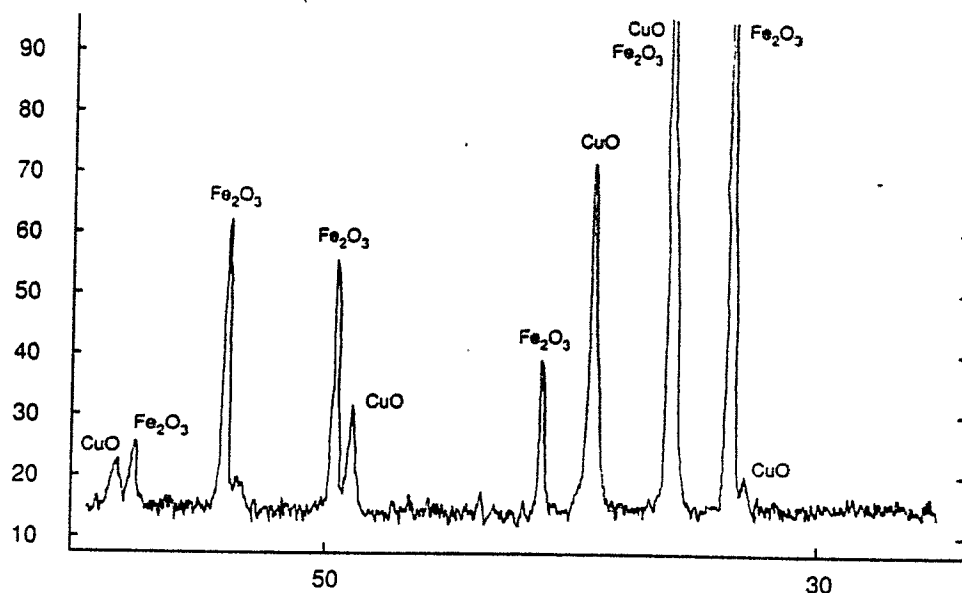
با ملاحظه مقادیر انرژی آزاد واکنشهای فوق مشخص می شود که  $\text{CuFeO}_2$  در تمام دماها از  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  پایدارتر می باشد و  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در دماهای پایین ناپایدار بوده و بالاتر از  $330^\circ\text{C}$  پایدار می شود.

نتایج آنالیز XRD محصولات تشویه در  $600$  و  $800$  درجه سانتیگراد در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. حضور  $\text{CuO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در محصولات تشویه  $800$  درجه سانتیگراد دیده می شود اما حضور این ترکیب در دمای  $600^\circ\text{C}$  آشکار نبوده و دلیل آن قیود سینتیکی می باشد که از تشکیل  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  در دماهای زیر  $700^\circ\text{C}$  ممانعت بعمل می آورد. [۲]

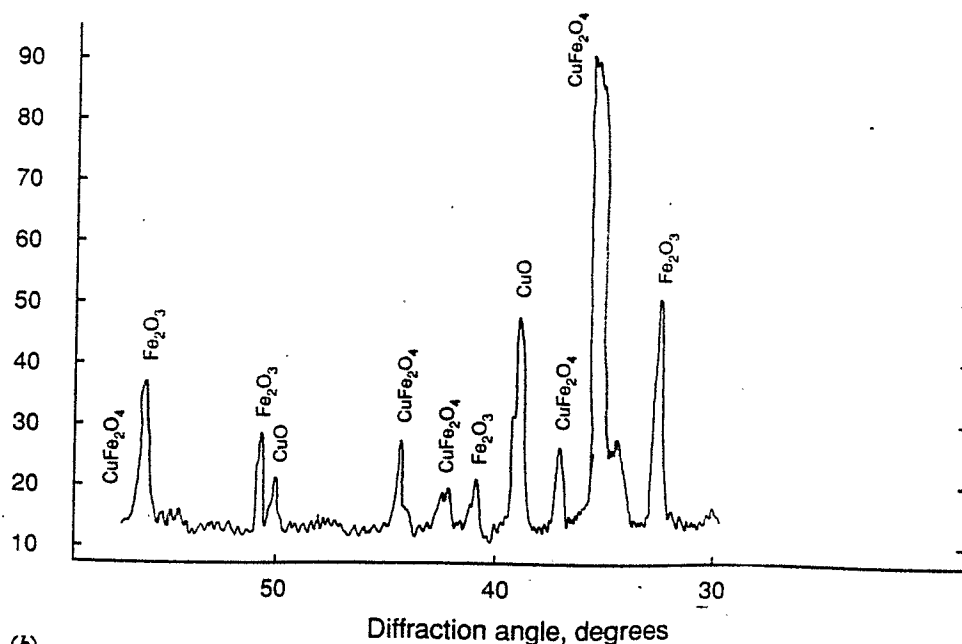
### ۳-۱-۳- دلایل اهمیت کنترل دمای تشویه و راه های کنترل آن

واکنشهای تشویه و واکنش آهک با  $\text{SO}_2$  گرمازا بوده و ممکن است باعث افزایش بیش از حد دما بشود. این امر باعث بروز پدیده های مخرب در فرآیند کلی می شود و به این دلیل بایستی از افزایش بیش از حد دما جلوگیری کرد.

یکی از این پدیده ها تشکیل ترکیبات نامحلول (فریت مس) در اسید سولفوریک می باشد که راندمان مرحله انحلال را به شدت کاهش می دهد. بنابراین به فرآیندهای گران قیمت با اسید کلریدریک نیاز پیدا می شود. پدیده مخرب دیگر کلوخه ای شدن مجموعه مواد می باشد. با بروز



(a)



(b)

شکل ۲-۳: نتایج XRD (شدت پیکهای رسم شده در واحدهای اختیاری می باشد) برای محصولات بدست آمده از عملیات حواری

بلتهای مرکب از  $\text{CaO}$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در دماهای (a) 873 K و (b) 1073 K [۲].

این پدیده تخلخل توده مواد به میزان زیادی کاهش یافته و سطح قابل استفاده برای نفوذ و در نتیجه نرخ واکنش کاهش می یابد. همچنین عنوان شده است که افزایش دما تا حدی میزان نشر  $\text{SO}_2$  را افزایش داده و این  $\text{SO}_2$  اضافی منتشر شده نامطلوب می باشد. (جدول ۲-۳)

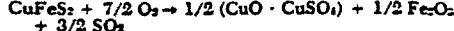
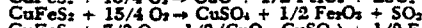
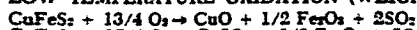
به منظور کنترل دما و حصول یکنواختی دما در سرا سر بستر می توان از تزریق آب به بستر مواد استفاده نمود. روش مؤثر دیگر کنترل دما استفاده از شارژ پلت شده می باشد. [۱ و ۲۴]

جدول ۲-۳: واکنشهای اصلی در تشویه پلت های حاوی  
کنسانتره و آهک [۳]

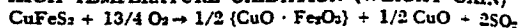
DEHYDRATION (WEIGHT LOSS)



LOW TEMPERATURE OXIDATION (WEIGHT GAIN)



HIGH TEMPERATURE OXIDATION (WEIGHT GAIN)



SULFUR FIXATION (WEIGHT GAIN)



#### ۴-۱-۳- مزایای استفاده از شارژ پلت شده

مطالعات بر روی یک سیستم بستر سیال با استفاده از مخلوطهای کنسانتره مس و آهک که در آن کالکوپریت مینرال اصلی می باشد فرآیندی را که در عمل فاقد نشر  $\text{SO}_2$  باشد بدست نمی دهد. افزایش بیش از حد دما و جذب ضعیف (نشر زیاد)  $\text{SO}_2$  (بدلیل کم بودن زمان توقف آن در شارژ) شاخصهای چنین تلاشی بوده است.

جذب گوگرد و کنترل دما دو فایده اصلی استفاده از پلتها می باشد. اکسیداسیون کانیهای سولفیدی مس تنها در فصل مشترک جداکننده مغز پلت از پوسته واکنش کرده آن رخ می دهد. سولفاتاسیون آهک نیز عمدتاً در یک ناحیه نفوذ باریک نزدیک به فصل مشترک مغز/ پوسته رخ می دهد. مغز واکنش نکرده پلت بطور پیوسته در حین تشویه کوچک شده و مسیری که  $\text{SO}_2$  بایستی جهت خروج از پلت در آن نفوذ کند (پوسته محصول) با زمان تشویه افزایش می یابد. بنابراین زمان توقف و احتمال سولفاتاسیون  $\text{SO}_2$  افزایش یافته و سرعت اتلاف آن بداخل گازهای خروجی بازمان تشویه کاهش می یابد.

گذشته از این در این شرایط سرعت واکنش توسط نفوذ اکسیژن در داخل پوسته محصول واکنش کنترل می شود. بنابراین سرعت واکنش شیمیایی و آزاد شدن حرارت با گذشت زمان تشویه کاهش می یابد. این کنترل سرعت آزاد شدن حرارت و در نتیجه آن کنترل دما در یک

شارژ پودری مخلوط شده از سولفید مس و آهک که تحت پلت سازی قرار نگرفته امکان پذیر نمی باشد. عبور هوای اضافی از میان بستر پلتها سرعت تشویه را افزایش نمی دهد اما سرعت دفع حرارت از بستر را افزایش خواهد داد. بدون پلت سازی هوای اضافی باعث اکسیداسیون و تولید حرارت اضافی می شود. [۴۳]

### ۵-۱-۳- محصولات و فازهای پایدار در واکنش تشویه

واکنش تشویه آهک با سولفیدهای ساده و پیچیده سه نوع فاز یا بیشتر را نتیجه می دهد:

۱- اکسید فلز خالص (MO)، ۲- اکسید - سولفات فلز ( $MO.MSO_4$ )، ۳- سولفات فلز

( $MSO_4$ )، ۴- سولفات کلسیم ( $CaSO_4$ ) و ۵- سولفید کلسیم (CaS).

بر اساس محاسبات ترمودینامیکی برای واکنش تشویه سولفید مس - آهن و آهک

پیش بینی می شود که محصولات واکنش  $CuO$ ،  $CaSO_4$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $CuSO_4$  و  $CuO.CuSO_4$

باشند. این محصولات در بیشتر موارد توسط آنالیزهای XRD نیز تأیید شده اند. اما در این بین

عوامل مختلفی می توانند نوع محصولات را تغییر دهند. از این جمله می توان به دما، میزان

$CaO$ ، آهن و رطوبت در مخلوط مواد اشاره کرد. [۱ و ۲۵ و ۲۶]

تخمینی خوب از محصولات در دمایی معین می تواند با استفاده از نواحی غالب در

دیاگرام های پایداری حاصل شود. در شکل ۳-۳، دیاگرام پایداری سیستمهای  $Cu - S - O$  و

$Fe - S - O$  برای دماهای 500 و 600 درجه سانتیگراد نشان داده شده است. بر اساس فشار

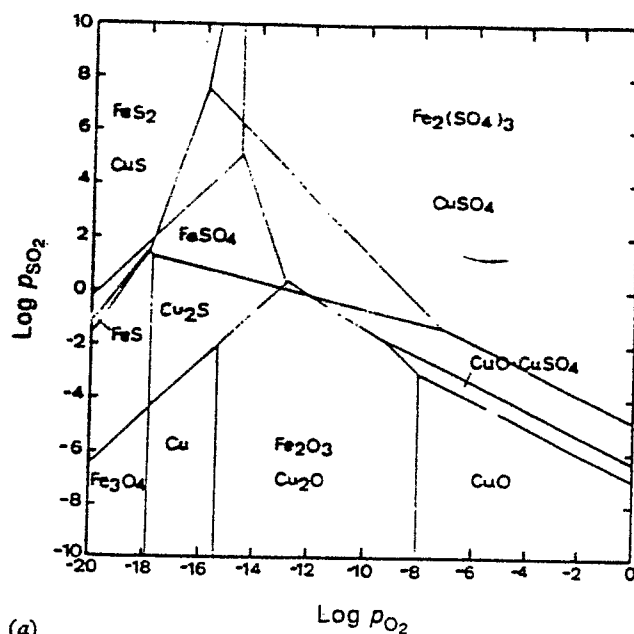
جزئی اکسیژن و  $SO_2$  و دما می توان دید که  $CuSO_4$  در دماهای زیر  $600^\circ C$  موجود بوده و

اکسیدهای آهن در محدوده ای وسیع تر از شرایط، پایدارتر از اکسیدهای مس می باشند. در

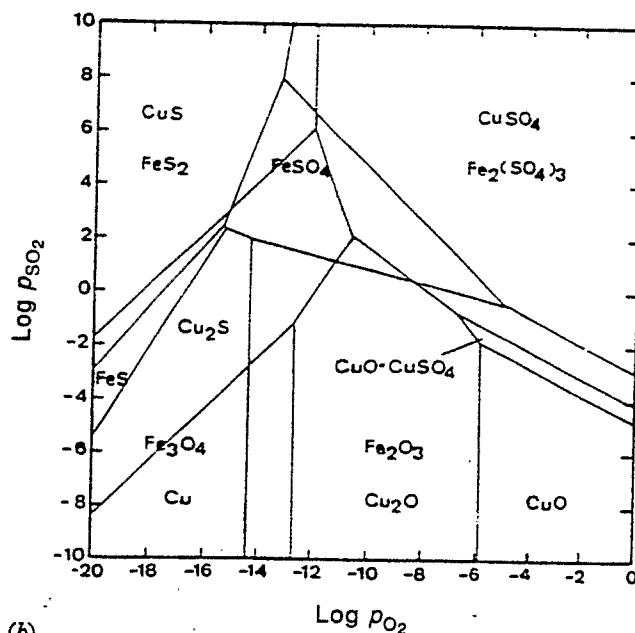
تشویه کالکوپریت محصول ابتدایی  $Fe_3O_4$  و  $Cu_2S$  می باشد. در ادامه  $Fe_3O_4$  به  $Fe_2O_3$  اکسید

شده و  $Cu_2S$  در مراحل به  $Cu_2O$  و  $CuO$  تبدیل می شود و اگر دما خیلی بالا نباشد، نهایتاً منجر

به تشکیل  $CuO.CuSO_4$  و  $CuSO_4$  می گردد. [۲]



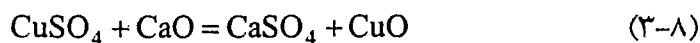
(a)



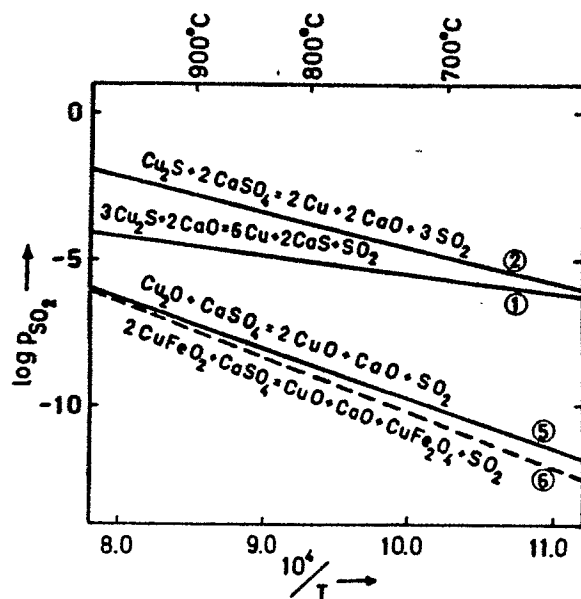
(b)

شکل ۳-۳: دیاگرام پایداری برای سیستمهای  $Fe-S-O$  و  $Cu-S-O$  در دماهای [۲]. ۸۷۳ K (b) و ۷۷۳ K (a)

در تحقیقی که توسط Rosenqvist انجام گرفته، اشاره شده است که اگر کالکوپریت در حضور آهک بطور کامل تشویه شود (منحنی های ۵ و ۶ از تصویر ۳-۴) محصولات تعادلی در تمامی دماها علاوه بر  $CaSO_4$  شامل  $CuO$  و  $CuFe_2O_4$  خواهد بود. سولفات مس در حضور آهک نمی تواند تشکیل شود زیرا تعادل:



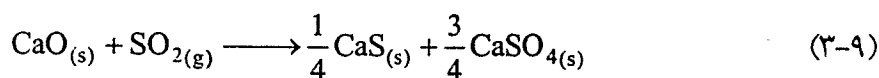
در تمام دماها به سمت راست حرکت می کند. این نتایج در تضاد با یافته های Haver و Wong می باشد.



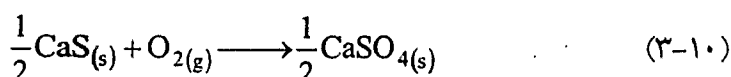
شکل ۳-۴: پتانسیل  $SO_2$  برای تعادل یک متغیره در سیستم  $Ca-Cu-S-O$   
(خطوط پیوسته) و  $Ca-Cu-Fe-S-O$  (خطوط منقطع)  
بصورت تابعی از دما [۲۷]

در مقابل Haung و Bartlett گزارش داده اند که اگر تشویه در حدود  $500^\circ C$  صورت گیرد، بیشتر مس به سولفات مس تبدیل می شود که براحتی حل شده و آهن بصورت اکسیدی و غیر قابل انحلال در اسید باقی می ماند. یافته های اخیر نیز نمی تواند با ترمودینامیک سیستم  $Cu-Fe-Ca-S-O$  منطبق باشد گرچه ممکن است نتایج فوق با استفاده از آدکهای با فعالیت کم بدست آمده باشد. [۲۷ و ۱]

با افزایش دما تمایل ترمودینامیکی برای تشکیل  $CaS$  افزایش می یابد. تعادلهای زیر بر این امر اشاره دارند:



$$\Delta G^\circ = 233340 - 160T \quad J(mole)^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -455300 + 158T \quad J(mole)^{-1}$$



فشار جزئی تعادلی  $\text{SO}_2$  و  $\text{O}_2$  در  $500^\circ\text{C}$  از مرتبه  $10^{-8}$  و  $10^{-23}$  اتمسفر می باشند. با توجه به حضور مقادیر کم  $\text{CaS}$  واضح است که یک مانع سینتیکی در برابر پیشرفت واکنش اکسیداسیون  $\text{CaS}$  به  $\text{CaSO}_4$  وجود دارد. این مانع می تواند ناشی از حضور آهن که پتانسیل اکسیژن را کنترل می نماید باشد. بدلیل میل ترکیبی بیشتر با اکسیژن، آهن تشویه سولفاتی را تسریع می نماید. [۲۵]

افزودن رطوبت منجر به تشکیل  $\text{CuO}$  و  $\text{CaS}$  و  $\text{CaO}$  واکنش نکرده بعنوان محصولات اصلی می شود، حال آنکه در غیاب آن  $\text{CuSO}_4$  و  $\text{CuO}$  محصولات اصلی تشویه می باشند. بنابراین افزودن آب تأثیری اساسی بر افزایش جذب گوگرد و کاهش افزایش وزن دارد. گذشته از این، نتایج بر این امر اشاره دارد که در اثر حرارت هیدراسیون  $\text{CaO}$  واکنشهایی رخ می دهند که  $\text{CuO}$  به جای  $\text{CuSO}_4$  به عنوان محصول نهایی ظاهر می شود. [۲۵]

ضمناً بروز پدیده کلوخه ای شدن منجر به کاهش پتانسیل اکسیژن و نتیجه شدن فازهایی از قبیل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{CaS}$ ،  $\text{FeSO}_4$  و  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  در مغز می گردد. [۱]

## ۳-۲- بررسی سینتیک واکنش تشویه سولفید مس در حضور آهک

در این فرآیند اکسیداسیون سولفیدهای مس پس از اکسید شدن بیرونی ترین لایه سولفید مس که در سطح خارجی پلت می باشد، به فصل مشترک مغز واکنش نکرده/ پوسته محصول در داخل پلت محدود شده و واکنش نیز بطور سینتیکی توسط نفوذ اکسیژن از میان حفرات پوسته واکنش کرده محدود می گردد. سولفاتاسیون آهک در پوسته محصول اکسیداسیون و با نفوذ  $\text{SO}_2$  بداخل آن صورت می گیرد ولی در ابتدا سولفاتاسیون در یک ناحیه نفوذی بسیار نازک نزدیک به فصل مشترک پوسته/ مغز رخ می دهد. مغز پلت با گذشت زمان کوچکتر شده و طول مسیر نفوذ  $\text{O}_2$  برای رسیدن به جبهه واکنش و  $\text{SO}_2$  برای خروج از پلت افزایش می یابد. [۴۳]

فاکتورهای مختلفی سینتیک واکنشهای اکسیداسیون - سولفاتاسیون در پلت های سولفید مس و آهک را تحت تأثیر قرار می دهند از قبیل دما، تخلخل، میزان  $\text{CaO}$  و اندازه پلت.

## ۱-۲-۳- تأثیر دما بر سرعت واکنش تشویه

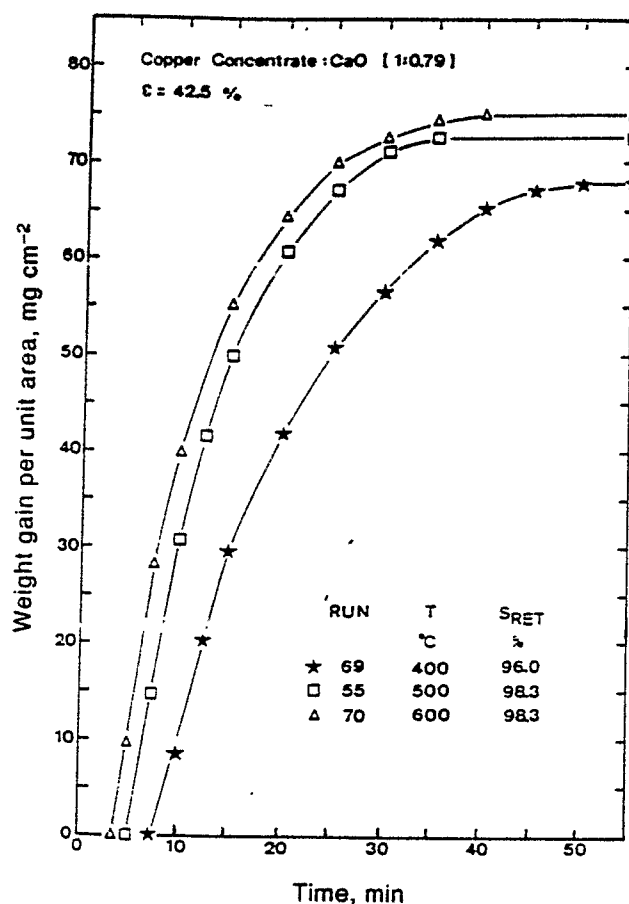
در تحقیقی که توسط Terry و همکارانش جهت بررسی مکانیزم واکنش تشویه صورت گرفته عنوان شده است که سرعت واکنشها با افزایش دما افزایش می یابد. (شکل ۳-۵) البته تأثیر دما روی سرعت واکنش در دماهای بالای  $500^{\circ}\text{C}$  ضعیف می باشد. اگرچه منحنی های افزایش وزن برای اکسیداسیون و سولفاتاسیون کنسانتره مس با آهک از لحاظ شکل شبیه به هم می باشند ولی در  $400^{\circ}\text{C}$  سرعت واکنش به میزان زیادی کمتر از سرعت مشاهده شده در  $500^{\circ}\text{C}$  می باشد. می توان دو ناحیه مشخص و مجزا را در منحنی های افزایش وزن در دمای ثابت تعریف نمود. مرحله اول با حداکثر سرعت افزایش وزن همراه بوده و تغییرات خطی است. در مرحله دوم و در انتهای کار که معمولاً اکسیداسیون رو به تکمیل می گذارد تغییرات وزن سهمی گونه می باشد. بر اساس داده های بخش خطی منحنی های بدست آمده در دماهای مختلف می توان یک انرژی اکتیواسیون ظاهری برای واکنش محاسبه نمود. (شکل ۳-۶) وابستگی سرعت واکنشها به دما به بهترین نحو توسط نسبت آرنیوس بیان می شود:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3-11)$$

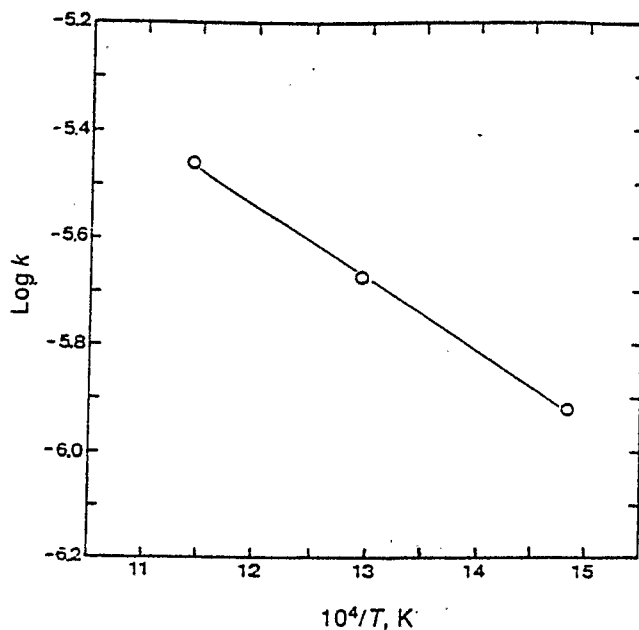
که R ثابت گازها، E انرژی اکتیواسیون و T دمای مطلق می باشد. [۲۵]

افزایش سرعت با افزایش دما تا زمانیست که پدیده کلوخه ای شدن رخ نداده است با بروز پدیده کلوخه ای شدن، تخلخل پوسته محصول کاهش یافته و نفوذ اکسیژن به سمت جبهه واکنش مشکل می شود. بنابراین سرعت کاهش می یابد. (شکل ۳-۷) علاوه بر مشکل فوق، در دماهای بالا بدلیل پدیده کلوخه ای شدن و در نتیجه کاهش تخلخل و تراکم پوسته، نفوذپذیری مؤثر کاهش یافته و پتانسیل اکسیژن کاهش می یابد. این امر واکنش استوکیومتری را تغییر می دهد. با تغییر واکنش استوکیومتری و تشکیل فازهایی که برای بوجود آمدن نیاز به پتانسیل اکسیژن پایینی دارند - مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{CaSO}_4$  به ترتیب به جای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaS}$  - حجم مولی سیستم بیشتر شده و این امر تراکم بیشتر پلت را باعث می شود. در نتیجه در پایان عملیات پلتی که بصورت ناقص واکنش کرده باقی می ماند. بعنوان مثال در نمونه ای تحت دمای 873K و پس از طی ۲۱۰ دقیقه کسر اکسیداسیون 85% می باشد در حالیکه در همان نمونه و تحت دمای

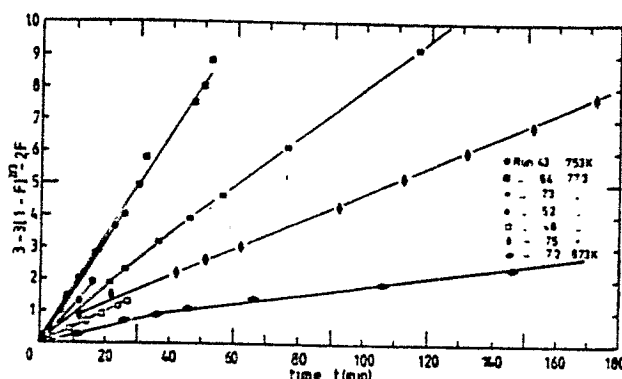
773K پس از ۶۰ دقیقه واکنش تکمیل شده است. این امر بوسیله نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس از پیرامون پلت‌های تشویه شده در دماهای بالا تأیید شده است. [۲۴و۲۵]



شکل ۴-۵: مقایسه سرعت افزایش وزن در دماهای مختلف. [۲۵]



شکل ۴-۶: ارتباط دما با ثابت سرعت برای واکنش تشویه. [۲۵]



شکل ۳-۷: پیشرفت واکنش تشویه در مقابل زمان بر اساس مدل

### [۱]. Shell Diffusion

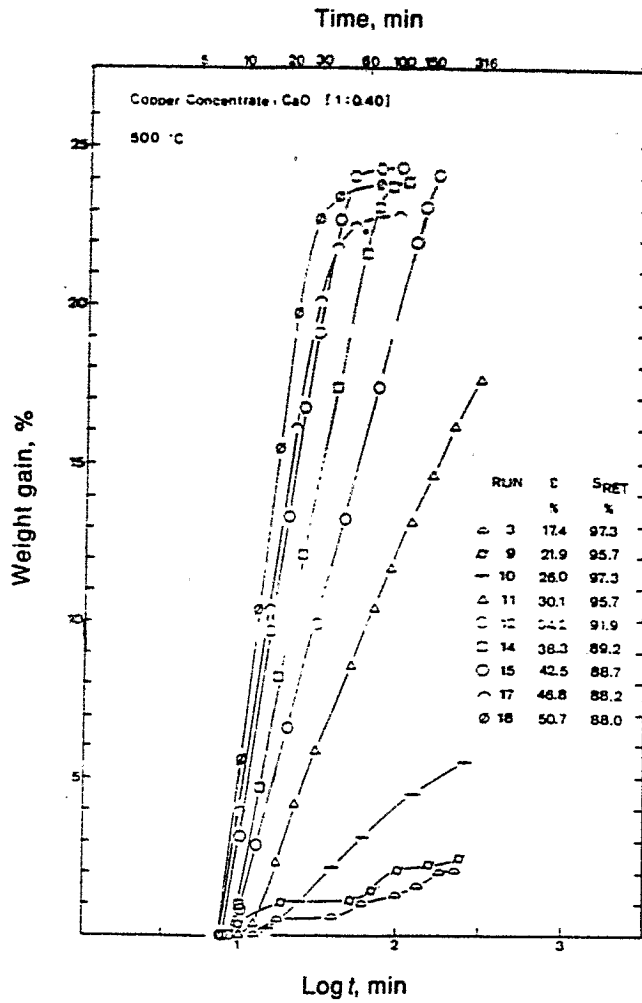
#### ۳-۲-۲- تأثیر تخلخل پلت بر سرعت واکنش تشویه

با توجه به اینکه پیشرفت واکنش تشویه مستلزم نفوذ اکسیژن به داخل پلت می باشد میزان تخلخل پلت نقش مؤثری بر سرعت انجام واکنش دارد. از شکل ۳-۸ که مربوط به تشویه نمونه هایی با نسبت وزنی ۱:۰.۴۰ در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  می باشد، آشکار است که نرخ واکنش وابسته به تخلخل پلتها بوده و افزایش وزن با افزایش تخلخل بیشتر می شود. هنگام بررسی پلتها با میکروسکوپ نوری دو لایه مختلف نمایش داده می شود: محصولات تشویه (پوسته) و مواد تشویه نشده (مغز). لایه ها با توجه به تخلخل آنها ضخامت متفاوتی دارند.

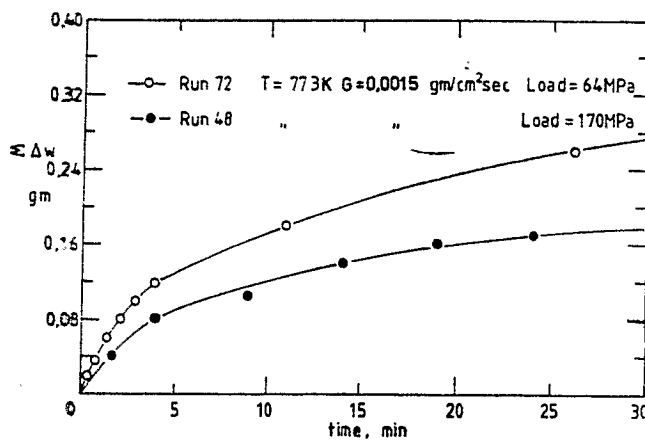
از جمله عواملی که تخلخل اولیه پلت به آنها بستگی دارد، میزان نیروی فشرده سازی در حین تهیه پلت می باشد. اختلاف در نیروی فوق منجر به تغییر دانسیته و تخلخل پلتها می شود که بنوبه خود بر نفوذ مؤثر اکسیژن بداخل پلت تأثیر می گذارد. (شکل ۳-۹) همچنین در شکل ۳-۷، زمان لازم برای تکمیل واکنش در دمای ۷۷۳K بین ۶۰ تا ۲۲۰ دقیقه متغیر می باشد. این امر به تفاوت موجود در میزان بارهای فشاری منفرد نسبت داده می شود. [۲۶۱]

#### ۳-۲-۳- تأثیر اندازه پلت بر سرعت واکنش

در تعیین اندازه بهینه پلت بایستی به دو مسئله توجه نمود. اول اینکه اندازه آن به حد کافی بزرگ باشد تا جذب مناسب گوگرد صورت گیرد و ثانیاً این اندازه به حدی نباشد که زمان توقف

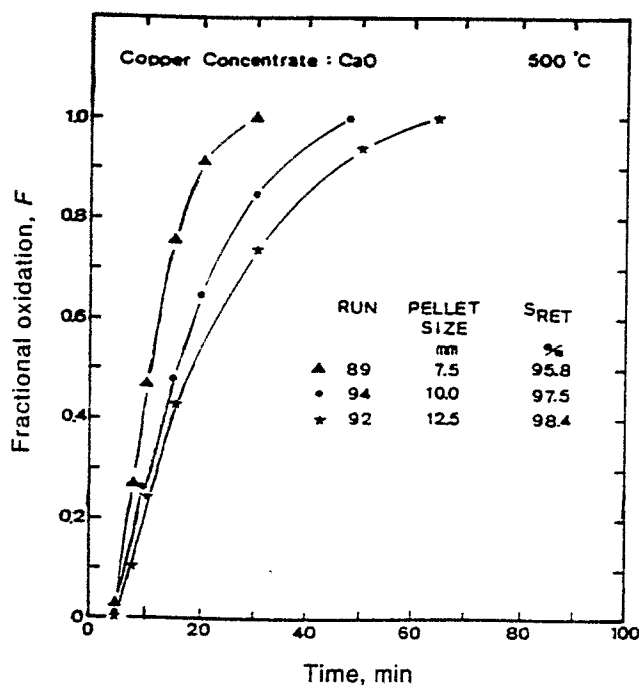


شکل ۳-۸: سرعت افزایش وزن در حین تشویه پلت‌های کنسانتره مس-آهنک با تخلخل‌های مختلف [۲۶]



شکل ۳-۹: تأثیر تغییر نیروی فشاری روی نرخ اکسیداسیون [۱]

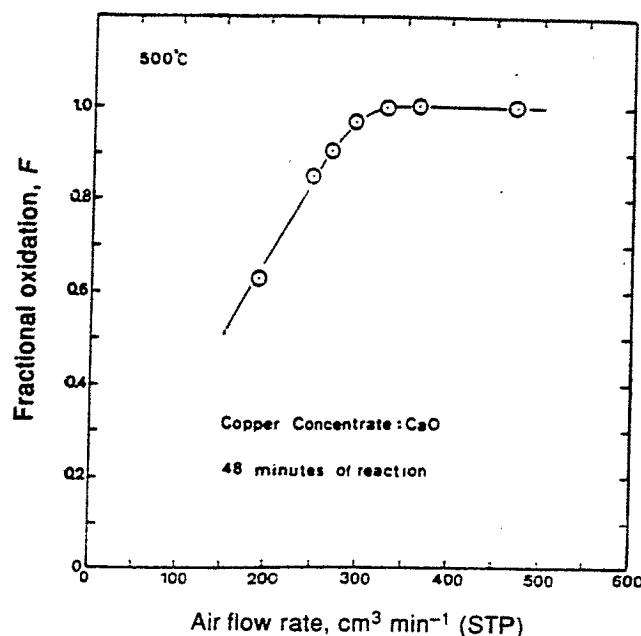
مورد نیاز برای تکمیل واکنش بزرگ شود. در شکل ۳-۱۰ می توان دید که اندازه پلت تأثیری مشخص و محسوس بر نرخ اکسیداسیون - سولفاتاسیون دارد. این سرعت با کاهش اندازه پلت افزایش می یابد: همانطور که در تصویر ۳-۱۰ مشخص است با بزرگ شدن اندازه پلت جذب گوگرد بهبود یافته است. [۲۶۳]



شکل ۳-۱۰: تأثیر اندازه پلت روی اکسیداسیون پلتها در ۷۷۳ K. [۲۶]

### ۳-۲-۴- تأثیر نرخ جریان گاز بر سرعت واکنش

بر اساس تحقیقی که توسط Terry و همکاران وی جهت بررسی پارامتر فوق صورت گرفته. مشخص شده است که با استفاده از تجهیزات بکار رفته در این تحقیق سرعتی بحرانی برای جریان گاز وجود دارد. (شکل ۳-۱۱) میزان این سرعت به حدی است که از فقدان اکسیژن و پر شدن سیستم از  $SO_2$  جلوگیری بعمل می آورد. فقدان اکسیژن زمانی رخ می دهد که گاز واکنش کننده نامناسبی در واکنش مصرف شده و گاز محصول اجازه یابد تا در کنار ماده واکنش کننده جمع شود. در تصویر ۳-۱۱ این سرعت بحرانی به خوبی مشخص می باشد. [۲۶]



شکل ۱۱-۳: تعیین نرخ جریان هوا برای اکسیداسیون سولفاتاسیون. [۲۶]

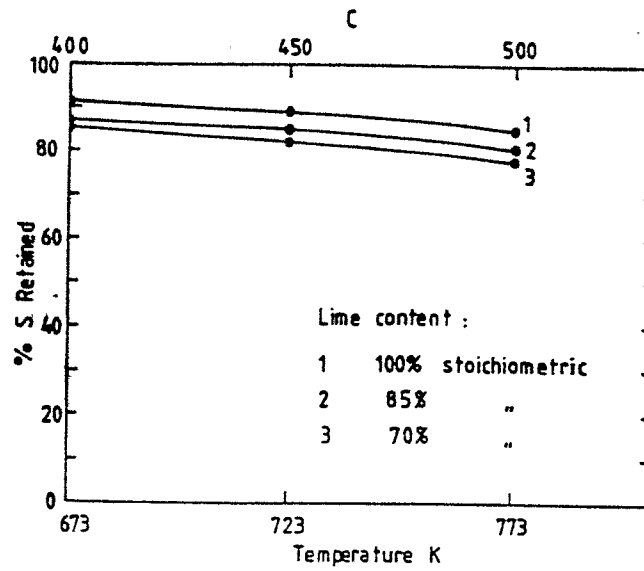
### ۳-۲-۵- تأثیر مقدار و نحوه توزیع آهک بر میزان جذب $\text{SO}_2$

با توجه به اینکه آهک عامل جذب گوگرد می باشد، انتظار می رود که با افزایش درصد آهک در پلت میزان جذب بهبود یابد. البته در شرایطی که پس از انحلال کلسین از الکترووینینگ مستقیم استفاده شود، استفاده از مقادیر کمتر از میزان استوکیومتری آهک در حین تشویه ملاحظه ای مهم برای بخش هیدرومتالورژیکی می باشد. خوشبختانه در تشویه پلت کنسانتره - آهک در دماهای کمتر ( $500^\circ\text{C}$ ) مقادیر عمده ای از  $\text{CuSO}_4$  و  $\text{CuO.CuSO}_4$  به جای  $\text{CaSO}_4$  نتیجه می شود. بنابراین مقادیر کمتر از حد استوکیومتری آهک نیز می تواند مورد استفاده واقع شده و تنها افزایشی ناچیز در میزان نشر  $\text{SO}_2$  به داخل اتمسفر صورت گیرد (شکل ۱۲ - ۳). [۱ و ۳ و ۴]

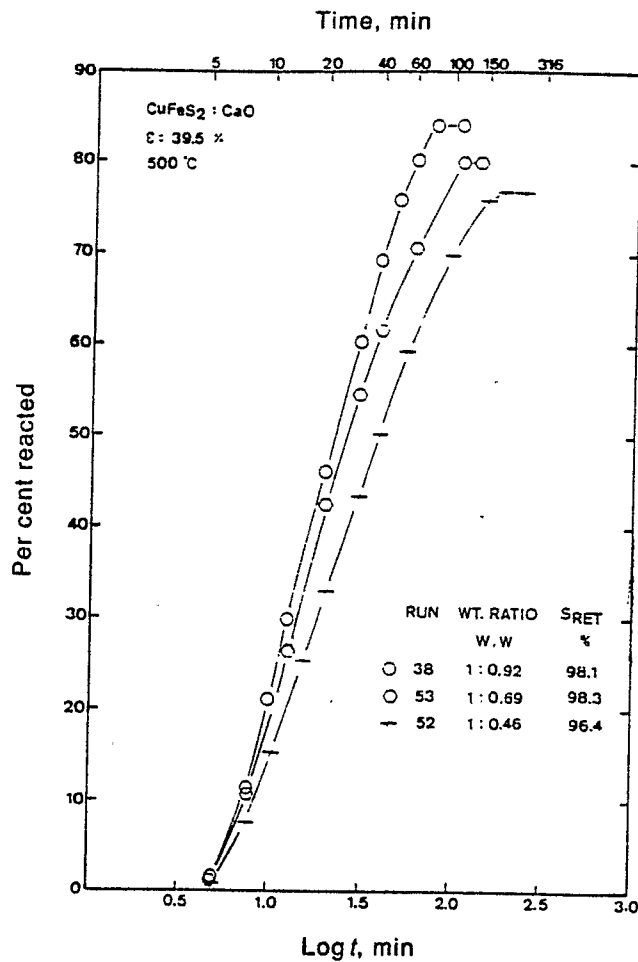
در پژوهشی دیگر مشخص شده است که استفاده از آهک، اضافه تر از میزان استوکیومتری منجر به

جذب بیشتر گوگرد می گردد (شکل ۱۳ - ۳). [۲۶]

علاوه بر مقدار آهک مصرفی، نحوه توزیع آن نیز در تثبیت گوگرد مؤثر می باشد. مدلی ریاضی که توسط Sohn و Rajamani برای بررسی این امر استفاده شده است، نشان می دهد که در پلتی ساخته شده از مخلوط یکنواخت سولفید فلز و آهک، گازهای گوگردی تولید شده در



شکل ۱۲-۳: تغییرات جذب گوگرد با افزودن آهک. [۱]



شکل ۱۳-۳: تأثیر افزایش نسبت آهک به کالکوپریت روی نرخ واکنش

پایه‌های آهک-کالکوپریت. [۲۶]



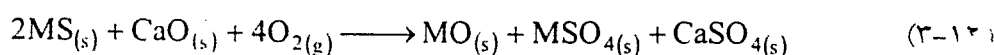
نزدیکی سطح پلت به آسانی می تواند بدون واکنش با آهک به اتمسفر وارد شود. در شرایطی که آهک استفاده شده تماماً بعنوان پوشش بکار رود و مغز آن تنها حاوی سولفید فلز باشد گاز گوگردی تولید شده در مغز ایجاد فشار جزئی بالایی می نماید، و با توجه به اینکه تمام آهک نزدیک سطح خارجی پوشش داده شده است و ضخامت آن نسبتاً کم می باشد، مقداری از گاز حاوی گوگرد می تواند از میان این لایه نفوذ کند، بدون اینکه واکنشی با آن توسط آهک صورت گیرد. این امر بر این اشاره دارد که برای راندمان ماکزیمم کل آهک باید بطور نسبی بین مغز مخلوط و پوشش تقسیم شود.

توسط مدل فوق مشخص می شود که اگر واکنش پذیری آهک بالا باشد، مقدار کمی از آهک در پوشش بیشترین میزان گوگرد را در داخل پلت تثبیت می نماید در حالیکه اگر واکنش پذیری آهک کم باشد جذب گوگرد با مقادیر زیادی آهک نیز مشکل می باشد. پس افزایش واکنش پذیری به منظور تثبیت گوگرد مؤثر تر از افزایش میزان آهک می باشد. [۲۸]

### ۶-۲-۳- مکانیزم واکنش تشویه پلت‌های سولفید مس - آهک

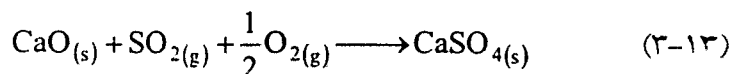
تشویه اکسیدان - سولفاتی سولفید های فلزات با آهک می تواند بصورت زیر نمایش داده

شود:



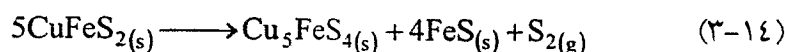
واکنش کلی شامل تشویه سولفیدهای مس - آهن بر اساس معادلات ۱-۳ تا ۳-۳

می باشد. سولفاتاسیون بصورت:



می باشد. جهت تعیین مکانیزم واکنش و تعیین محصولات حاضر در مراحل میانی، واکنش در فواصل زمانی از پیش تعیین شده متوقف می شود. پوسته محصول و مغز پلت بوسیله XRD آنالیز گردیده و نمونه ای از نتایج آن در جدول ۳-۳ آمده است. کمتر از ۳% گوگرد بصورت گاز  $\text{SO}_2$  در ۵-۱۰ دقیقه نخست بداخل

اتمسفر وارد می شود. افزایش وزن پس از دقیقه پنجم احتمالاً ناشی از تجزیه حرارتی کالکوپریت به بورینت و پیروتیت طبق واکنش:



و اکسیداسیون و سولفاتاسیون بعدی آنها به  $\text{SO}_2$  و  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ،  $\text{CuSO}_4$ ،  $\text{CaSO}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

میباشد. جدول ۳-۳: فازهای تشکیل شده هنگام واکنش اکسیداسیون-سولفاتاسیون در پلتهای سولفید مس-آهن با آهک. [۲۵]

Run	Reaction time, min	Weight gain, g	$\text{SO}_2$ retained, %	Phases observed (XRD)
59	5	1.31	99.9	$\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}_2$ , $\text{FeS}$ , $\text{Cu}_2\text{S}$ (minor)
60	10	10.97	98.2	Shell: $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ Core: $\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CaS}$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}$ , $\text{CaSO}_4$ (trace)
61	15	16.02	98.0	Shell: $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ Core: $\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CaS}$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}$ , $\text{CaSO}_4$ (trace)
62	20	20.99	98.0	Shell: $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ Core: $\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CaS}$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}$ , $\text{CaSO}_4$ (trace)
63	25	24.31	97.9	Shell: $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ Core: $\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CaS}$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}$ , $\text{CaSO}_4$ (trace)
64	30	25.98	97.9	Shell: $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ Core: $\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CaS}$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}$ , $\text{CaSO}_4$ (trace)
65	35	27.32	97.8	Shell: $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ Core: $\text{CaO}$ , $\text{CuFeS}_2$ , $\text{CaS}$ , $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , $\text{FeS}$ , $\text{CaSO}_4$ (trace)
66	45	28.40	97.6	$\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ , $\text{CaS}$

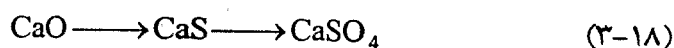
Pellet composition: ratio of copper concentrate to  $\text{CaO}$ , 1:0.79.

Experimental conditions: air flow rate,  $360\text{--}370 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (STP); temperature,  $500\text{--}505^\circ\text{C}$ ; porosity, 42.5%; pellet size, 10 mm (diameter) x 10 mm (height); pellet weight, 1.347–1.352 g.

$\text{CaS}$  بطور دائم در تمام طول واکنش در مغز واکنش نکرده حضور دارد. در مراحل نخستین تشویه،  $\text{CaSO}_4$  محصول اولیه در پوسته می باشد. بنابراین مشخص می شود که سگریگاسیون  $\text{CaSO}_4$  در نواحی بیرونی پلت و  $\text{CaS}$  در مرکز آن می باشد. همچنین مشخص می شود که با وجود اختلاف بین سرعت واکنش سولفاتاسیون آهک و واکنش اکسیداسیون کالکوپریت، به لحاظ حجم یکسان می باشند. بنابراین نتیجه گرفته می شود که  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  و  $\text{CuSO}_4$  به ترتیب از  $\text{FeS}$  و  $\text{CuS}$  پس از تجزیه  $\text{CuFeS}_2$  طبق مراحل متوالی زیر تشکیل می شوند:



$\text{CaS}$  و  $\text{CaSO}_4$  نیز از  $\text{CaO}$  به فرم زیر تشکیل می شوند:



مهمترین فاکتور مؤثر بر سینتیک واکنش دما می باشد. در حین واکنش تشویه دمای جامد متفاوت از دمای گاز می باشد. این اختلاف حدود  $100^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  بوده و به طبیعت گرمای واکنشهای تشویه نسبت داده می شود. انتظار می رود که ناحیه واکنش ابتدا در پوسته بیرونی پلت ایجاد شده و سپس به سمت مرکز حرکت کند. به این ترتیب با کوچک شدن مغز و بزرگ شدن پوسته محصول در اطراف این مغز، مقاومت به نفوذ افزایش می یابد.

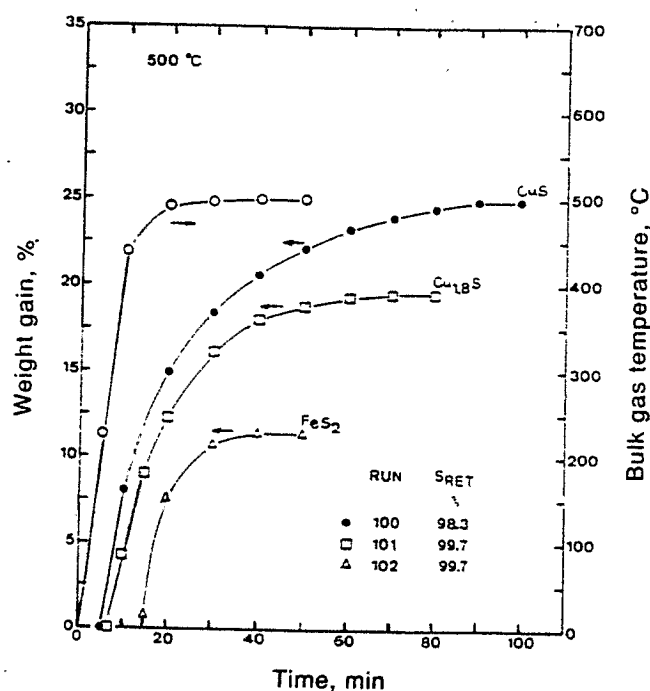
این مشاهدات قویاً نشان می دهد که نرخ کلی واکنش در پلتهای سولفید مس- آهن و آهک در هوا بوسیله انتقال جرم و حرارت از بین لایه مرزی و لایه محصول کنترل می شود. گرچه Haung و Bartlett گزارش داده اند که در مراحل اولیه واکنش لایه مرزی و در مراحل بعدی واکنش، نفوذ اکسیژن از حفرات لایه محصول کنترل کننده بوده است. [۲۹ و ۲۵ و ۲۴]

در ارتباط با مراحل اولیه واکنش با توجه به شکل ۶-۳ انرژی اکتیواسیونی معادل  $2675$  کیلوژول بر مول بدست آمده است. انرژی اکتیواسیونی در حدود  $40 - 20$  کیلوژول بر مول معمولاً نشان دهنده این است که واکنش بصورت شیمیایی کنترل می شود. این مشخصات همچنین برای فرآیندی که توسط انتقال جرم و حرارت کنترل می شود نیز صادق است. پس در مراحل اولیه مکانیزم واکنش می تواند شامل انتقال حرارت و جرم از بین محصول تخلخل و لایه مرزی و یا واکنش شیمیایی در فصل مشترک باشد. ارتباط خطی نقاط بدست آمده در شکل ۷-۳ کنترل کننده بودن انتقال جرم از لایه محصول را تقویت می نماید.

علاوه بر این اگر فرآیند در مراحل اولیه تنها بصورت شیمیایی کنترل شود پس از اینکه دمای پلت در مراحل اولیه به میزان زیادی از اطراف آن بالاتر رفت، بایستی سرعت پیشرفت جبهه واکنش به سرعت با زمان تغییر کند حال آنکه در شکل ۱۴-۳ آشکار است که سرعت جبهه واکنش از روند خطی خود در مراحل اولیه انحراف نمی ورزد. گذشته از این با فرض کنترل شیمیایی بایستی پس از آزاد شدن حرارت تولیدی در جبهه واکنش که به افزایش دمای پلت

کمک می کند، سرعت واکنش بطور پیوسته افزایش یابد در حالیکه تمایل به کاهش سرعت واکنش در مرحله دوم مشاهده می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت نمی باشد. [۲۵۱]

تأثیرات نفوذی ناشی از لایه محصول حتی با استفاده از پلت‌های بسیار نازک به سختی حذف می شود. در حالتی که کنترل توسط نفوذ محتمل می باشد، نفوذ پذیری بوسیله بالارفتن دمای نمونه که از خروج حرارت تولیدی تأمین می شود، افزایش می یابد. گرچه در این شرایط نفوذ پذیری بالاتر باعث افزایش سرعت واکنش نمی شود زیرا مقاومت در برابر نفوذ بدلیل افزایش تصاعدی ضخامت لایه محصول افزایش یافته است. [۲۵۱]



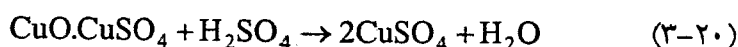
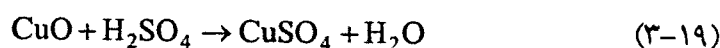
شکل ۳-۱۴: سرعت افزایش وزن در تشویه مجموعه آمک با کولیت، دیزنیت و

پریت. [۲۵]

### ۳-۳- انحلال پلت های تشویه شده در اسید سولفوریک

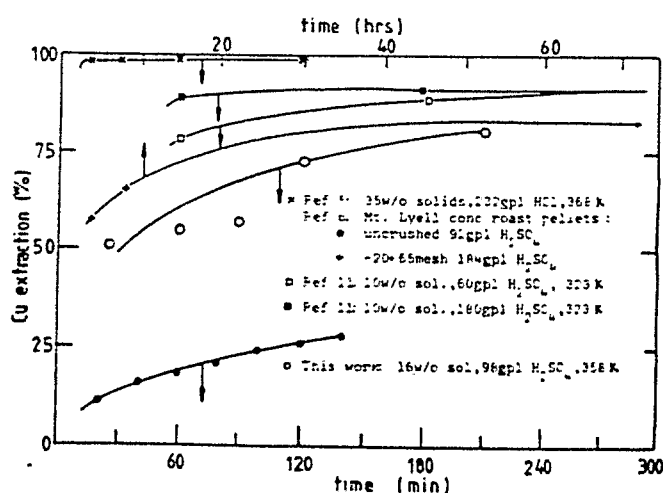
مس از پلت‌های تشویه شده، بوسیله انحلال در اسید سولفوریک و در ادامه با استفاده از روش‌های صنعتی مرسوم تولید مس از قبیل الکترووینینگ مستقیم، استخراج با حلال/الکترووینینگ و یا سمانتاسیون بازیابی می شود. در اثر انحلال محصولات تشویه مس در اسید

سولفوریک حل شده و به  $\text{CuSO}_4$  تبدیل می شوند. واکنش این تبدیل برای هر یک از محصولات اصلی مس در تشویه بصورت زیر نوشته می شود [۴]:



آنالیز XRD پس مانده فیلتر شده، حضور  $\text{CaSO}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  را نشان می دهد. [۲۶] یک ارزیابی ترمودینامیکی و تفرق اشعه ایکس نشان می دهد که می توان انتظار مقادیر زیادی آهن را در محلول لیچ داشت. [۱]

ناتوانی در انحلال با اسید سولفوریک و دستیابی به درصدهای بالای بازیابی مس معمولاً به تشکیل فریت های مس و یا مس گرفتار شده بصورت ذرات سولفید مس واکنش نکرده نسبت داده می شود. این پس مانده واکنش نکرده  $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$  می تواند نتیجه جهت کریستال ذرات، تماس نامناسب ذرات یا عدم یکنواختی در فعالیت شیمیایی سولفیدها باشد. بیشتر دانه های فعال کالکوپریت با انرژی اکتیواسیون کم واکنش کرده و به سمت تکمیل پیش می روند در حالیکه ذرات با اکتیویته کمتر بصورت واکنش نکرده باقی می مانند. [۱] در پایان در شکل ۳-۱۵ خلاصه ای از نتایج انحلال کلسین حاصل از تشویه ارائه شده است.



شکل ۳-۱۵: خلاصه ای از نتایج انحلال کلسین های حاصل از واکنش تشویه که توسط محققین مختلف بدست آمده است. [۱]

فصل چهارم:

## آزمایشات عملی

## فصل چهارم: آزمایشات عملی

## ۴-۱- مقدمه

در این فصل مواد و تجهیزات مورد استفاده در تحقیق معرفی شده و روش تهیه و آماده سازی مواد اولیه توضیح داده می شود.

## ۴-۲- مواد اولیه مورد نیاز در پژوهش

۱- کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه با آنالیز مشخص (جدول ۱-۵)

۲- آهک ( $\text{CaO}$ )

۳- اسید سولفوریک تجارتي 96%

۴- یون نقره

## ۴-۳- تجهیزات مورد نیاز

۱- کوره موفلی با دمای حداکثر ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

۲- کوره خشک کن

۳- ترازوی دیجیتالی با دقت 0.01 گرم

۴- آسیاب ماهواره ای ( Satellite mill )

۵- آسیاب گلوله ای ( Ball mill )

۶- هم زن مغناطیسی با سیستم گرم کننده

۷- دستگاه جذب اتمی

۸- هود

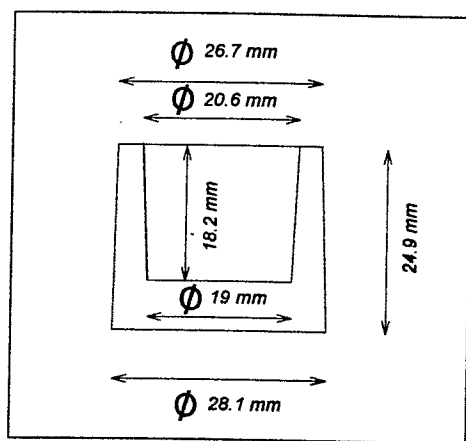
۹- دسیکاتور

۱۰- دماسنج

۱۱- ظروف آزمایشگاهی مانند بالن، ارلن و بشر در حجم های مختلف

۱۲- هاون چینی

۱۳- بوته های شاموتی



شکل ۱-۴ مقطع عمودی و ابعاد بوته شاموتی مورد

استفاده در آزمایشات

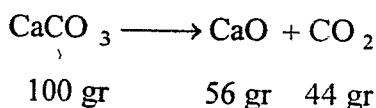
## ۴-۴- تهیه و آماده سازی مواد اولیه

۱- کنسانتره: در این تحقیق از کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه که آنالیز آن در جدول ۵-۱ آمده است، استفاده گردید. جهت اطمینان از عدم حضور رطوبت در مخلوط اولیه، کنسانتره مصرفی پیش از استفاده بمدت یک ساعت در دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  در خشک کن قرار داده شد تا رطوبت احتمالی آن حذف شود. سپس در بسته های نایلونی تا انتهای آزمایشات در دسیکاتور نگهداری گردید.

۲- آهک: برای تهیه  $\text{CaO}$  از تکلیس سنگ آهک استفاده شد. به این منظور  $\text{CaCO}_3$  در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد بمدت یک ساعت قرار داده شد تا خروج و حذف  $\text{CO}_2$  از توده



مواد صورت گیرد. در ضمن بایستی دقت شود تا در حین واکنش تمام  $\text{CO}_2$  طبق واکنش زیر خارج شود:



$$\text{درصد کاهش وزن پس از تکیس کامل} = \frac{\text{وزن } \text{CO}_2 \text{ خارج شده}}{\text{وزن } \text{CaCO}_3 \text{ اولیه}} \times 100 = 44\%$$

برای اطمینان از تکمیل واکنش فوق،  $\text{CaCO}_3$  پیش از قرار گرفتن در کوره به دقت توزین می شود. اگر کاهش وزن رخ داده پس از عملیات تکیس به میزان 44% باشد می توان مطمئن شد که تکیس کامل صورت گرفته است. در غیر اینصورت مجموعه مواد مجدداً وارد کوره می شود تا  $\text{CO}_2$  باقیمانده از آن حذف شود. پس از تهیه  $\text{CaO}$  آنرا در دسیکاتور نگهداری می نمائیم تا مجدداً جذب رطوبت ننماید.

۳- تهیه محلول اسید سولفوریک: دانسیته اسید مصرفی ۱۷۶۰ گرم بر لیتر می باشد. در ادامه با توجه به اینکه محلول مورد نیاز چه حجم و غلظتی داشته باشد، اسید فوق را رقیق می کنیم. بعنوان مثال حجم اسید لازم برای تهیه ۱۰۰ سی سی، محلول اسید به غلظت ۹۸ گرم بر لیتر بصورت زیر بدست می آید:

$$\text{حجم اسید} = \frac{98 \text{ gr}}{1000 \text{ cc}} \times 100 \text{ cc} \times \frac{1000 \text{ cc}}{1760 \text{ gr}} \times \frac{100}{96} = 5.8 \text{ cc}$$

در ادامه این حجم اسید توسط آب مقطر تا حجم ۱۰۰ سی سی رقیق می شود.

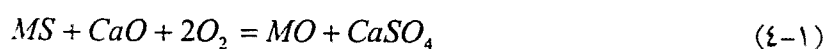
۴- تهیه محلول یون نقره: با توجه به اینکه غلظت یون نقره مصرفی در آزمایشات انحلال بسیار کم می باشد (5 - 15 ppm) محلولی بسیار رقیق از یون نقره به قرار زیر تهیه گردید:

پس از توزین دقیق 0.39 گرم نیترات نقره ( $\text{AgNO}_3$ ) که معادل با 0.2478 گرم نقره می باشد، توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰ سی سی رسانیده شد. به این ترتیب محلولی بدست

می آید که هر 0.1 سی سی از آن حاوی 0.2478 میلی گرم نقره می باشد. با توجه به اینکه این محلول رقیق در محلولهایی از اسید سولفوریک به حجم 50 سی سی استفاده گردیده است افزودن هر 0.1 سی سی از آن به 50 سی سی از محلول اسید، منجر به حضور یون نقره با غلظت 5ppm می شود. بنابر این برای حصول غلظتهای 10 و 15ppm از یون نقره به ترتیب 0.2 و 0.3 سی سی از محلول اخیر در حین انحلال به اسید اضافه می شود.

### ۵-۴- تعیین میزان پیشرفت واکنش تشویه

با توجه به اینکه تنها آنالیز عنصری کنسانتره سولفیدی مس در دسترس بوده و از درصد واقعی کالکوپریت در کنسانتره اطلاعی موجود نبود، برای وارد شدن تمامی گوگرد کنسانتره در محاسبات جمله عمومی 'MS' معادل با کل سولفیدهای موجود در کنسانتره در نظر گرفته شد:



در مخلوطی با نسبت مشخص S/CaO و وزن اولیه معین، وزن هر یک از اجزای مخلوط (کنسانتره و آهک) به صورت زیر محاسبه می شود:

$$S : CaO = 1 : Y$$

$$X + Y(0.355X) = W$$

W: وزن کل مخلوط بر حسب گرم

X: وزن کنسانتره مصرفی در کل مخلوط بر حسب گرم

Y: میزان CaO در مخلوط بر حسب مول

معیار پیشرفت واکنش، میزان افزایش وزن رخ داده در حین واکنش می باشد، بنابراین:

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

افزایش وزن رخ داده ناشی از جذب اکسیژن توسط مخلوط کنسانتره و آهک می باشد. میزان افزایش وزن تثوریک زمانی حاصل می شود که تمام گوگرد کنسانتره با آهک و اکسیژن طبق واکنش فوق ترکیب شده و تولید سولفات کلسیم بنماید. بنابراین با این فرضیات و با توجه به معادله ۱-۴ میزان تثوریک افزایش وزن در هر آزمایش دوبرابر وزن گوگرد موجود در کنسانتره می باشد. افزایش وزن عملی نیز در هر آزمایش پس از سرد شدن نمونه و توزین مجدد بوتۀ حاوی مواد بدست می آید.

## ۶-۴- روش انجام آزمایشات تشویه

برای حصول نتیجه مطلوب و امکان مقایسه نتایج با یکدیگر مجموعه مواد که شامل کنسانتره و آهک می باشد پیش از ریختن در بوتۀ بدقت مخلوط می شوند. در شرایطی که کار مکانیکی پیش از تشویه بر روی مواد انجام می شود، این اختلاط خود به خود در آسیاب و در حین اعمال کار مکانیکی حاصل می شود. در غیر اینصورت ابتدا مجموعه مواد تا حصول اطمینان از یکنواخت شدن کامل آن هم زده می شود.

پس از اینکه کوره در دمای مورد نظر تثبیت شد، بوتۀ حاوی نمونه ها در کوره قرار گرفته و در ادامه در فواصل زمانی مورد نظر از کوره خارج می شوند. به محض خروج نمونه ها از کوره برای جلوگیری از جذب رطوبت محیط آنها را تا رسیدن به دمای محیط در دسیکاتور نگهداری می کنیم.

در آزمایشاتی که تأثیر رطوبت مورد بررسی قرار گرفته است، برای اینکه شرایط افزودن رطوبت به مخلوط اولیه در تمام نمونه ها یکسان باشد، پیش از ریختن مخلوط مواد در بوتۀ معادل با درصد رطوبت مورد نیاز آب مقطر در بوتۀ ریخته شده و سپس مخلوط مواد به آن اضافه می شود. این نحوه افزودن رطوبت به این دلیل انتخاب شد که چون مقدار رطوبت بسیار کم می باشد، در صورت افزودن رطوبت به مجموعه مواد داخل بوتۀ نمی توان از توزیع یکنواخت

آن مطمئن شد. علاوه بر این افزودن رطوبت به مخلوط مواد در خارج بوتله مشکلات بیشتری را به همراه خواهد داشت.

لازم به ذکر است که در تمام آزمایشات تشویه بدلیل خروج احتمالی گازهای گوگردی از بستر مواد به اتمسفر محیط بایستی کوره تا پایان عملیات در زیر یک هود قرار گیرد.

## ۷-۴- روش انجام آزمایشات انحلال

در این بخش مقدار معینی از کلسین بدست آمده از مرحله تشویه و یا مخلوط آهک و کنسانتره که تشویه نشده است (در تمام آزمایشات ۱ گرم) به حجم معینی از اسید با غلظت مشخص اضافه می شود. غیر از پارامترهایی که عمداً تغییر داده می شود مانند دما و زمان انحلال، سرعت هم زدن و ... سایر پارامترها مانند سطح مقطع ظرف مورد استفاده در انحلال در تمام آزمایشات ثابت نگه داشته می شود تا از اثرات جنبی احتمالی جلوگیری بعمل آید.

پس از اینکه انحلال تحت شرایط مورد نظر انجام شد، دوغاب حاصل صاف می شود. محلول عبور کرده از صافی پس از اینکه به میزان کافی - بسته به استاندارد تعریف شده برای دستگاه جذب اتمی - رقیق گردید تحت آنالیز قرار می گیرد.

فصل پنجم:

## آزمایشات انجام شده و یافته های آزمایش

## فصل پنجم: آزمایشات انجام شده و یافته ها

## ۵-۱- آزمایشات تشویه

با استفاده از کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه که آنالیز آن در جدول ۵-۱ ارائه شده است آزمایشاتی به منظور تعیین تأثیر پارامترهای مختلفی چون دما، زمان، کار مکانیکی و ... بر میزان پیشرفت واکنش تشویه انجام گردید.

جدول ۵-۱: آنالیز شیمیایی کنسانتره سولفیدی مس سرچشمه

عناصر (یا ترکیب)	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	CaO	Others
درصد وزنی	29.8	25	35.5	6.4	2.6	0.7

## ۵-۱-۱- بررسی پارامتر ارتفاع بستر

تغییر در میزان مواد موجود در بوته می تواند ارتفاعهای مختلفی از بستر مواد را بدست دهد. بنابراین جهت بررسی پارامتر فوق پنج سری نمونه با نسبت مولی  $S:CaO = 1:0.84$  در مقادیر از ۱ تا ۵ گرم تهیه شد. به این ترتیب بوته های حاوی نمونه های ۵ و ۱ گرمی به ترتیب دارای بیشترین و کمترین ارتفاع بستر می باشند. آزمایش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد و زمانهای ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج بدست آمده از این آزمایش در جدول ۵-۲ ارائه شده است.

جدول ۵-۲: نتایج حاصل از تشویه نمونه های با ارتفاع بستر متفاوت

درصد پیشرفت واکنش					ارتفاع بستر (میلی متر) <==
2.8	5.5	8.1	10.6	13.1	
48.9	39.8	32.9	32.3	25.3	60
53.2	54.8	42.9	42.5	34.8	90
61.7	68.8	52.1	50	42.1	120
59.6	72	64.3	55.4	47.6	150
59.6	72	65.7	58.6	50.2	180

نمونه ها پیش از تشویه به مدت ۱۲ دقیقه در اسلپ ماهواره ای تحت کثرت مکانیکی قرار گرفته اند.

## ۲-۱-۵- تأثیر دما و زمان تشویه

در این بخش آزمایشاتی در محدوده دمایی  $450 - 600^{\circ}\text{C}$  و فواصل زمانی ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه صورت گرفت. در هر آزمایش ۲ گرم از مخلوطی با نسبت  $\text{S:CaO} = 1:1$  که بمدت ۳۰ دقیقه در هاون دستی کاملاً مخلوط شده اند بکار رفته است. نتایج در جدول ۳-۵ ارائه شده است.

جدول ۳ - ۵ : نتایج حاصل از تشویه نمونه هایی با نسبت استوکیومتری  $\text{S/CaO}$  در دماها و زمانهای مختلف

درصد پشرفت واکنش							دما (سانتigrاد) <==
600	575	550	525	500	475	450	زمان (دقیقه)
23.9	27.3	25	22.7	22.7	21.6	19.3	30
47.7	43.2	45.5	43.2	45.5	44.3	44.3	60
48.9	46.6	48.9	51.1	50	46.6	46.6	90
50	48.9	48.9	48.9	48.9	50	46.6	120
50	50	47.7	48.9	47.7	48.9	45.5	150
48.9	51.1	48.9	47.7	47.7	48.9	45.5	180

مواد اولیه در هاون دستی بمدت ۳۰ دقیقه کاملاً مخلوط شده اند.

در ادامه آزمایشات دیگری تحت شرایطی مشابه با قبل صورت گرفت، تنها با این تفاوت که مخلوط مواد پیش از تشویه بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته است. نتایج این سری از آزمایشات در جدول ۴-۵ فهرست شده است.

جدول ۴ - ۵ : نتایج حاصل از تشویه نمونه هایی با نسبت استوکیومتری  $\text{S/CaO}$  در دماها و زمانهای مختلف

درصد پشرفت واکنش							دما (سانتigrاد) <==
600	575	550	525	500	475	450	زمان (دقیقه)
42	39.8	36.4	33	36.4	36.4	36.4	30
62.5	62.5	63.6	63.6	65.9	63.6	61.4	60
62.5	64.8	64.8	69.3	69.3	69.3	70.5	90
63.6	64.8	64.8	70.5	69.3	69.3	70.5	120
63.6	65.9	65.9	70.5	69.3	70.5	70.5	150
64.8	65.9	65.9	73.9	72.7	71.6	70.5	180

نمونه ها پیش از تشویه بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند.

علاوه بر دو سری آزمایش فوق یک سری آزمایش دیگر در محدوده دمایی  $475-575^{\circ}\text{C}$  و فواصل زمانی متفاوت بر روی مخلوطی از کنسانتره و آهک با نسبت  $\text{S:CaO} = 1:1$  که بمدت یک ساعت در آسیاب گلوله ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته است انجام شد. وزن مواد اولیه در هر بوت ۲ گرم بوده و نتایج بدست آمده در جدول ۵-۵ ارائه شده است.

جدول ۵-۵: نتایج حاصل از تشویه نمونه های با نسبت استوکیومتری  $\text{S/CaO}$  در دماها و زمانهای مختلف

درصد پیشرفت واکنش					دما (سانتیگراد) $^{\circ}\text{C}$
575	550	525	500	475	
					زمان (دقیقه)
22.7	23.9	25	21.6	20.5	15
42	40.9	45.5	38.6	38.6	30
59.1	55.7	56.8	54.5	51.1	45
67	65.9	65.9	62.5	62.5	60
67	67	69.3	69.3	68.2	90
68.2	69.3	71.6	70.5	68.2	120

نمونه ها پیش از تشویه بمدت ۱ ساعت در آسیاب گلوله ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند.

### ۳-۱-۵- تأثیر نسبت گوگرد به آهک

به این منظور آزمایشاتی در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد بر روی مخلوطهایی از آهک و کنسانتره با نسبت  $1:1.3 - \text{S:CaO} = 1:0.7$  در زمانهای متفاوت صورت گرفت. در هر بوت ۲ گرم از مخلوط مواد بکار رفته که پیش از تشویه بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شده است. نتایج در جدول ۵-۶ آمده است.

علاوه بر این آزمایشات متعدد دیگری در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد با استفاده از مخلوط آهک و کنسانتره با نسبت  $1:1.5 - \text{S:CaO} = 1:0.7$  در زمانهای مختلف انجام شد. در این سری ابتدا مخلوطی از کنسانتره و آهک با نسبت  $\text{S:CaO} = 1:1$  که بمدت یک ساعت در آسیاب گلوله ای کار مکانیکی شده است تهیه شد. در ادامه برای حصول نسبتهای کمتر از ۱، میزان کنسانتره مورد نیاز محاسبه شده و به همراه مقادیر لازم از مخلوط اولیه ( $\text{S:CaO} = 1:1$ ) در آسیاب ماهواره ای بمدت ۱ دقیقه مخلوط شدند. به همین ترتیب برای نسبتهای بالاتر از ۱ میزان آهک مورد نیاز



محاسبه شده و با مخلوط اولیه در آسیاب ماهواره ای مخلوط شد. نتایج این آزمایشات را می توان در جدول ۵-۷ مشاهده کرد.

جدول ۵-۶ : تاثیر نسبت  $S/CaO$  در مخلوط اولیه بر میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه در زمانهای مختلف

درصد پیشرفت واکنش							نسبت $S/CaO$ <===
1/1.3	1/1.2	1/1.1	1/1.0	1/0.9	1/0.8	1/0.7	
39.2	39.5	34.5	33	30.8	25.3	27.3	زمان ( دقیقه )
							30
60.8	65.4	64.3	63.6	54.9	51.6	46.5	60
69.6	72.8	69.1	69.3	68.1	66.3	66.7	90
70.9	75.3	71.4	70.5	70.3	69.5	69.7	120
72.1	76.5	71.4	70.5	71.4	71.6	69.7	150
72.1	79	72.6	73.9	73.6	71.6	69.7	180

نمونه ها پیش از تشویه بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند.

جدول ۵-۷ : تاثیر نسبت  $S/CaO$  در مخلوط اولیه بر میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه در زمانهای مختلف

درصد پیشرفت واکنش									نسبت $S/CaO$ <===
1/1.5	1/1.4	1/1.3	1/1.2	1/1.1	1/1.0	1/0.9	1/0.8	1/0.7	
24.3	22.4	27.8	27.2	26.2	25	18.7	18.9	15.2	زمان ( دقیقه )
									15
44.6	43.4	41.8	44.4	42.9	45.5	34.1	32.6	28.3	30
62.2	61.8	63.3	65.4	71.4	65.9	59.3	56.8	53.5	60
62.2	61.8	65.8	67.9	71.4	69.3	67	66.3	61.6	90
62.2	63.2	64.6	66.7	71.4	71.6	68.1	67.4	62.6	120
64.9	64.5	65.8	66.7	71.4		69.2	67.4	63.6	150
62.2	64.5	64.6	69.1	71.4		68.1	67.4	63.6	180

نمونه ها پیش از تشویه بمدت ۱ ساعت در آسیاب گلوله ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند.

#### ۵-۱-۴- تاثیر کار مکانیکی بر روی مخلوط مواد پیش از تشویه

به منظور بررسی پارامتر فوق با استفاده از آسیاب گلوله ای بر روی مخلوط هایی از کنسانتره و آهک با نسبت  $S:CaO=1:1.1$  در زمانهای مختلف کار مکانیکی انجام گرفت. در ادامه تحت دمای  $525^{\circ}C$  و در زمانهای مختلف مخلوط های فوق تشویه شدند. (جدول ۵-۸)

علاوه بر این با استفاده از مخلوطی با نسبت  $S:CaO=1:1.2$  تأثیر کار مکانیکی بررسی شد. مخلوط مذکور در فواصل زمانی ۱ تا ۱۵ دقیقه در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شده و مشابه آزمایش قبلی تشویه شدند. نتایج در جدول ۹-۵ فهرست شده است.

جدول ۸-۵: تأثیر کار مکانیکی انجام شده در آسیاب گلوله ای پیش از تشویه  
بر میزان پیشرفت واکنش تشویه در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد  
( $S/CaO=1/1.1$ )

درصد پیشرفت واکنش							کار مکانیکی (دقیقه) <==>
960	480	240	120	60	30	15	
0	4.8	3.6	4.8	26.2	4.8	7.1	15
21.4	20.2	25	22.6	42.9	26.2	22.6	30
46.4	48.8	48.8	51.2	71.4	50	48.8	60
48.8	50	51.2	51.2	71.4	50	48.8	90
48.8	50	51.2	51.2	71.4	50	48.8	120

جدول ۹-۵: تأثیر کار مکانیکی انجام شده در آسیاب ماهواره ای پیش از تشویه بر میزان پیشرفت واکنش  
در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد ( $S/CaO = 1/1.2$ )

درصد پیشرفت واکنش															کار مکانیکی (دقیقه) <==>
15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	زمان (دقیقه)
32.1	33.3	35.8	39.5	38.3	39.5	38.3	37	37	35.8	34.6	37	34.6	35.8	32.1	30
61.7	60.5	64.2	65.4	63	63	65.4	61.7	63	64.2	64.2	65.4	61.7	60.5	59.3	60
67.9	69.1	71.6	72.8	72.8	71.6	71.6	70.4	71.6	71.6	71.6	71.6	66.7	69.1	66.7	90
70.4	70.4	71.6	75.3	75.3	75.3	72.8	71.6	71.6	74.1	74.1	71.6	70.4	70.4	67.9	120
70.4	70.4	71.6	76.5	75.3	76.5	75.3	71.6	74.1	74.1	74.1	74.1	70.4	70.4	69.1	150
70.4	71.6	71.6	79	76.5	76.5	75.3	71.6	74.1	74.1	74.1	74.1	71.6	69.1	67.9	180

#### ۵-۱-۵- تأثیر رطوبت افزوده شده به مخلوط مواد

به منظور بررسی تأثیر رطوبت پنج سری آزمایش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد با مقادیری مختلف از رطوبت بین ۱۰٪ - ۲٪ وزنی (معادل با ۰.۰۴ - ۰.۲ گرم برای نمونه هایی با وزن اولیه ۲ گرم) بر روی مخلوطی با نسبت  $S:CaO=1:1.1$  که بمدت یک ساعت در آسیاب گلوله ای کار مکانیکی شده است، انجام شد. نتایج در جدول ۱۰-۵ ارائه گردیده است.

جدول ۵-۱۰: تاثیر رطوبت افزوده شده به مواد خام بر میزان پشرفت

واکنش تشویه در زمانهای مختلف

درصد پشرفت واکنش						درصد رطوبت <==>
10%	8%	6%	4%	2%	0%	
25	22.6	22.6	25	22.6	26.2	15
51.2	47.6	46.4	44	44	42.9	30
59.5	60.7	63.1	63.1	65.5	71.4	60
59.5	60.7	63.1	63.1	65.5	71.4	90
59.5	61.9	64.3	64.3	65.5	71.4	120

## ۵-۲- آزمایشات انحلال

در بخش آزمایشات انحلال پارامترهای متعددی چون دما و زمان انحلال، غلظت و حجم

اسید و ... مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۵-۲-۱- تاثیر زمان انحلال

به این منظور نمونه ای که بمدت ۹۰ دقیقه در ۵۲۵ درجه سانتیگراد تشویه شده است

جهت انحلال انتخاب گردید. آزمایشاتی با زمان انحلال ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰،

۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه بر روی نمونه فوق انجام شد. سایر پارامترهای انحلال که در جدول ۵-۱۱

قید شده است در تمام آزمایشات ثابت بوده است. نتایج در جدول ۵-۱۱ ارائه شده است.

جدول ۵-۱۱: نتایج حاصل از انحلال کلسین تحت زمانهای متفاوت

240	210	180	150	120	90	60	30	25	20	15	زمان انحلال ( دقیقه )
67.9	67.1	66.1	65.1	65.1	63.9	63.9	63.9	63.9	62.5	58.5	درصد بارانی مس

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۹۰ دقیقه،  $S/CaO=1/1$

شرایط انحلال: دما ۲۵ درجه سانتیگراد، ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید با غلظت ۱ نرمال، تلاطم متوسط

## ۵-۲-۲- تأثیر دمای انحلال

به این منظور نمونه استفاده شده در بخش ۵-۲-۱ در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتیگراد تحت انحلال قرار گرفت. تأثیر این پارامتر در مقادیر مختلفی از غلظت و میزان تلاطم و مقادیر ثابت زمان انحلال و دانسیته پالپ بررسی گردید. نتایج بدست آمده در جدول ۵-۱۲ ارائه شده است.

جدول ۵-۱۲: تأثیر دما بر میزان انحلال مس

	درصد بازیابی مس			دمای انحلال (سانتیگراد)
	c	b	a	
I	61.2	59.8	40.8	25
	68	69.4	69.4	50
	69.4	69.4	69.4	75
ii	63.9	63.9	59.8	25
	68	69.4	69.4	50
	69.4	69.4	69.4	75
iii	65.3	65.3	59.8	25
	69.4	69.4	69.4	50
	70.7	69.4	69.4	75

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۹۰ دقیقه،  $S/CaO = 1/1$

شرایط انحلال: ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید

(a) بدون تلاطم، (b) تلاطم متوسط، (c) تلاطم سریع

(i) غلظت ۱ نرمال، (ii) غلظت ۲ نرمال، (iii) غلظت ۳ نرمال

## ۵-۲-۳- تأثیر غلظت اسید

تأثیر غلظت اسید بر انحلال کلسین حاصل از تشویه با بکارگیری نمونه مورد استفاده در بخش ۵-۲-۱ بررسی شد. مقادیر انتخاب شده برای غلظت اسید ۱، ۲ و ۳ نرمال (به ترتیب ۴۹، ۹۸ و ۱۴۷ گرم بر لیتر) می باشد. زمان انحلال و دانسیته پالپ ثابت بوده، دما و میزان تلاطم متغیر می باشد. نتایج این قسمت از جدول ۵-۱۲ قابل استخراج است ولی به منظور سهولت بررسی داده ها، مجدداً بر اساس غلظت اسید در جدول ۵-۱۳ فهرست شده است.

## ۵-۲-۴- تأثیر میزان تلاطم محلول

در بررسی این پارامتر بدلیل اینکه تعیین میزان تلاطم در واحد زمان بطور کمی و دقیق قابل اندازه گیری نبود از معیار کیفی استفاده گردید. بنابراین تأثیر پارامتر فوق در سه محدوده عدم تلاطم، تلاطم آرام یا متوسط و تلاطم سریع مورد بررسی قرار گرفت. زمان انحلال و دانسیته پالپ ثابت بوده دما و غلظت اسید متغیر می باشد. در اینجا نیز نتایج مشابه بخش ۵-۲-۳ مجدداً بر حسب میزان تلاطم در جدول ۵-۱۴ فهرست شده است.

جدول ۵-۱۳: تأثیر غلظت اسید بر میزان انحلال مس

	درصد بازیابی مس			غلظت اسید (گرم بر لیتر)
	c	b	a	
I	61.2	59.8	40.8	49
	63.9	63.9	59.8	98
	65.3	65.3	59.8	147
ii	68	69.4	69.4	49
	68	69.4	69.4	98
	69.4	69.4	69.4	147
iii	69.4	69.4	69.4	49
	69.4	69.4	69.4	98
	70.7	69.4	69.4	147

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۹۰ دقیقه،  $Si/CaO=1/1$ 

شرایط انحلال: ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید

(a) بدون تلاطم، (b) تلاطم متوسط، (c) تلاطم سریع

(i) دما ۲۵ درجه سانتیگراد، (ii) دما ۵۰ درجه سانتیگراد

(iii) دما ۷۵ درجه سانتیگراد

جدول ۵-۱۴: تأثیر تلاطم محلول بر میزان انحلال مس

	درصد بازیابی مس			میزان تلاطم محلول
	c	b	a	
I	59.8	59.8	40.8	صفر
	65.3	63.9	59.8	متوسط
	65.3	63.9	61.2	سریع
ii	69.4	69.4	69.4	صفر
	69.4	69.4	69.4	متوسط
	69.4	68	68	سریع
iii	69.4	69.4	69.4	صفر
	69.4	69.4	69.4	متوسط
	70.7	69.4	69.4	سریع

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۹۰ دقیقه،  $Si/CaO=1/1$ 

شرایط انحلال: ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید

(a) غلظت ۱ نرمال، (b) غلظت ۲ نرمال، (c) غلظت ۳ نرمال

(i) دما ۲۵ درجه سانتیگراد، (ii) دما ۵۰ درجه سانتیگراد

(iii) دما ۷۵ درجه سانتیگراد

## ۵-۲-۵- تأثیر نسبت وزن کلسین به حجم اسید

برای بررسی تأثیر پذیری میزان انحلال مس از نسبت فوق ۳ آزمایش انحلال با استفاده از کلسینی تشویه شده بمدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد صورت گرفت. برای تغییر نسبت فوق وزن مواد جامد بکار رفته در انحلال ثابت فرض شده (یک گرم) و حجم اسید مصرفی برابر با ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ سی سی انتخاب شد. سایر پارامترهای انحلال در سه آزمایش فوق بدون تغییر باقی مانده است. نتایج در جدول ۵-۱۵ ارائه شده است.

جدول ۵-۱۵: تأثیر حجم اسید سولفوریک بر میزان

بازیابی مس

حجم اسید (سی سی)	25	50	100
درصد بازیابی مس	96.7	97.5	98.1

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۱۸۰ دقیقه،  $S/CaO = 1/1, 2$ 

کار مکانیکی ۱۲ دقیقه

شرایط انحلال: دما ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت اسید ۱ نرمال،

تلاطم متوسط

## ۵-۲-۶- تأثیر افزودن یون نقره

جهت بررسی اثر کاتالیزوری یون نقره بر انحلال مس دو سری آزمایش صورت گرفته

است:

الف: اثر یون نقره بر انحلال کلسین حاصل از تشویه

در این بخش ۱۲ نمونه (۹ نمونه همراه با یون نقره) از کلسینی تشویه شده در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  با نسبت  $S:CaO = 1:1.2$  تحت انحلال قرار گرفت. غلظت یون نقره مصرفی ۵، ۱۰ و ۱۵ ppm می باشد که در هر غلظت معین سه آزمایش انحلال در سه زمان مختلف انجام شد.

(جدول ۵-۱۶)

ب - اثر یون نقره بر نمونه های تشویه نشده

۱۲ نمونه از مخلوطی با نسبت  $S:CaO = 1:1.2$  در ۶ فاصله زمانی (۲ تا ۱۲ دقیقه) کار

مکانیکی شدند. در ادامه ۶ نمونه مستقیماً و بدون یون نقره و ۶ نمونه دیگر همراه با یون نقره به

جدول ۵-۱۶: تاثیر یون نقره بر میزان بازیابی مس از کلسین حاصل

از تشویه

درصد بازیابی مس				غلظت یون نقره <====> (ppm)
15	10	5	0	
73.2	74.7	71.8	71.8	10
91.9	93.4	90.4	90.4	20
97.5	99	97.5	97.5	30

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۱۸۰ دقیقه،  $S/CaO = 1/1$ 

کار مکانیکی ۱۲ دقیقه

شرایط انحلال: دما ۵۰ درجه سانتیگراد، ۱ گرم کلسین در ۵۰ میلی سی اسید یا غلظت ۱ نرمال،

تلاطم متوسط

غلظت 10 ppm ابتدا به مدت ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده و سپس بدون انجام تشویه در اسید

حل گردید. (جدول ۵-۱۷)

جدول ۵-۱۷: تاثیر یون نقره بر میزان بازیابی مس از نمونه های تشویه نشده

درصد بازیابی مس						کار مکانیکی (دقیقه)
12	10	8	6	4	2	
5.9	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	نمونه فاقد یون نقره
8.8	14.6	17.6	14.6	14.6	14.6	نمونه حاوی یون نقره
11.7	<====>					

یون نقره (مصرف بترات نقره) همراه با مخلوط مواد تحت کار مکانیکی قرار گرفته است. &lt;====&gt;

شرایط انحلال: دما ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۳۰ دقیقه، ۱ گرم کلسین در ۵۰ میلی سی اسید یا غلظت ۱ نرمال، تلاطم متوسط

### ۵-۲-۷- تأثیر فرآیند تشویه بر میزان انحلال

در این بخش ۱۲ نمونه (۶ نمونه تشویه شده و ۶ نمونه خام) تحت عملیات انحلال قرار گرفتند. نمونه هایی که بدون تشویه حل شده اند در زمانهای مختلف (۲ تا ۱۲ دقیقه) تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند. بر روی نمونه های تشویه شده نیز پیش از عملیات تشویه و در همان فواصل زمانی کار مکانیکی انجام شده است. (جدول ۵-۱۸) علاوه بر این تأثیر پیشرفت واکنش تشویه بر میزان بازیابی مس از نمونه ای که در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  و زمانهای مختلف تشویه شده است بررسی شد. (جدول ۵-۱۹)

جدول ۱۸-۵: تاثیر فرآیند تشویه بر میزان بازیابی مس

درصد بازیابی مس						کار مکانیکی (دقیقه)
12	10	8	6	4	2	
96.7	96.7	90.8	93.7	90.8	90.8	نمونه های تشویه شده
5.9	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	نمونه های تشویه نشده

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۱۲۰ دقیقه،  $S/CaO=1/1, 2$ 

شرایط انحلال: دما ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۳۰ دقیقه، ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید با غلظت ۱ نرمال، تلاطم متوسط

جدول ۱۹-۵: تغییرات میزان انحلال مس بر حسب زمان تشویه

زمان تشویه (دقیقه)						درصد بازیابی مس
180	150	120	90	60	30	
97.5	96.7	96.7	93.7	84.9	55.7	

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد،  $S/CaO=1/1, 2$  کار مکانیکی ۱۲ دقیقه

شرایط انحلال: دما ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۳۰ دقیقه، ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید با غلظت ۱ نرمال، تلاطم متوسط

## ۵-۲-۸- بررسی انرژی اکتیواسیون انحلال

به منظور تعیین انرژی اکتیواسیون انحلال کلسین تشویه شده در اسید سولفوریک ۹

آزمایش در زمانها و دماهای مختلف انجام شد. نتایج در جدول ۲۰-۵ فهرست شده است.

جدول ۲۰-۵: مقادیر بازیابی مس در انحلال تحت دما

و زمانهای مختلف

درصد بازیابی مس			دما (سانتیگراد) $\leq$
75	50	25	
74.7	71.8	60	10
94.4	90.4	69.9	20
99.8	97.5	73.9	30

شرایط تشویه: دما ۵۲۵ درجه سانتیگراد، زمان ۱۸۰ دقیقه،  $S/CaO=1/1, 2$ 

کار مکانیکی ۱۲ دقیقه

شرایط انحلال: ۱ گرم کلسین در ۵۰ سی سی اسید با غلظت ۱ نرمال، تلاطم متوسط



فصل ششم:

## بحث و بررسی نتایج و یافته های آزمایش

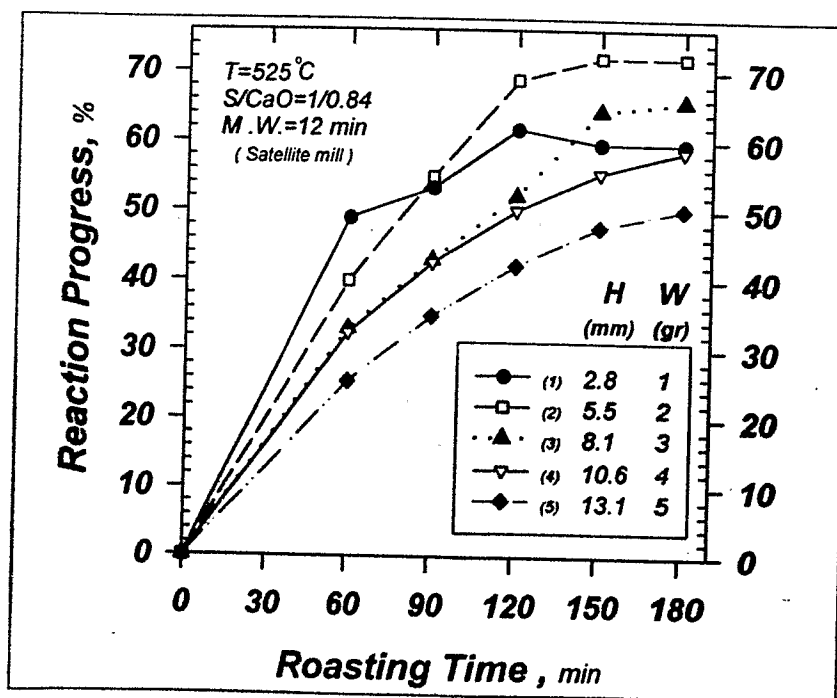
## فصل ششم: بحث و بررسی نتایج و یافته های آزمایش

### ۶-۱- بررسی آزمایشات تشویه

#### ۶-۱-۱ تأثیر ارتفاع بستر مواد

در تعیین اندازه بهینه بستر بایستی توجه نمود که اولاً ارتفاع آن به حدی بزرگ نباشد که زمان توقف نمونه در کوره طولانی شود در اینصورت با خروج نمونه در زمانهای کوتاه بخشی از مواد اولیه بصورت واکنش نکرده باقی می ماند و در مرحله بعدی که انحلال می باشد باعث مصرف بیشتر اسید خواهد شد. ثانیاً اگر ارتفاع بستر خیلی کوتاه باشید جذب گوگرد به خوبی صورت نمی گیرد به این دلیل که  $SO_2$  در حین خروج از میان بستر مواد جذب  $CaO$  می شود و اگر این فاصله کوتاه باشد فرصت کافی برای جذب آن توسط  $CaO$  نخواهد بود.

به این منظور نمونه هایی با ارتفاع بستر متفاوت (مندرج در شکل ۶-۱) که از تغییر مقدار مخلوط اولیه موجود در بوتله حاصل شده است، تحت آزمایش قرار گرفتند.



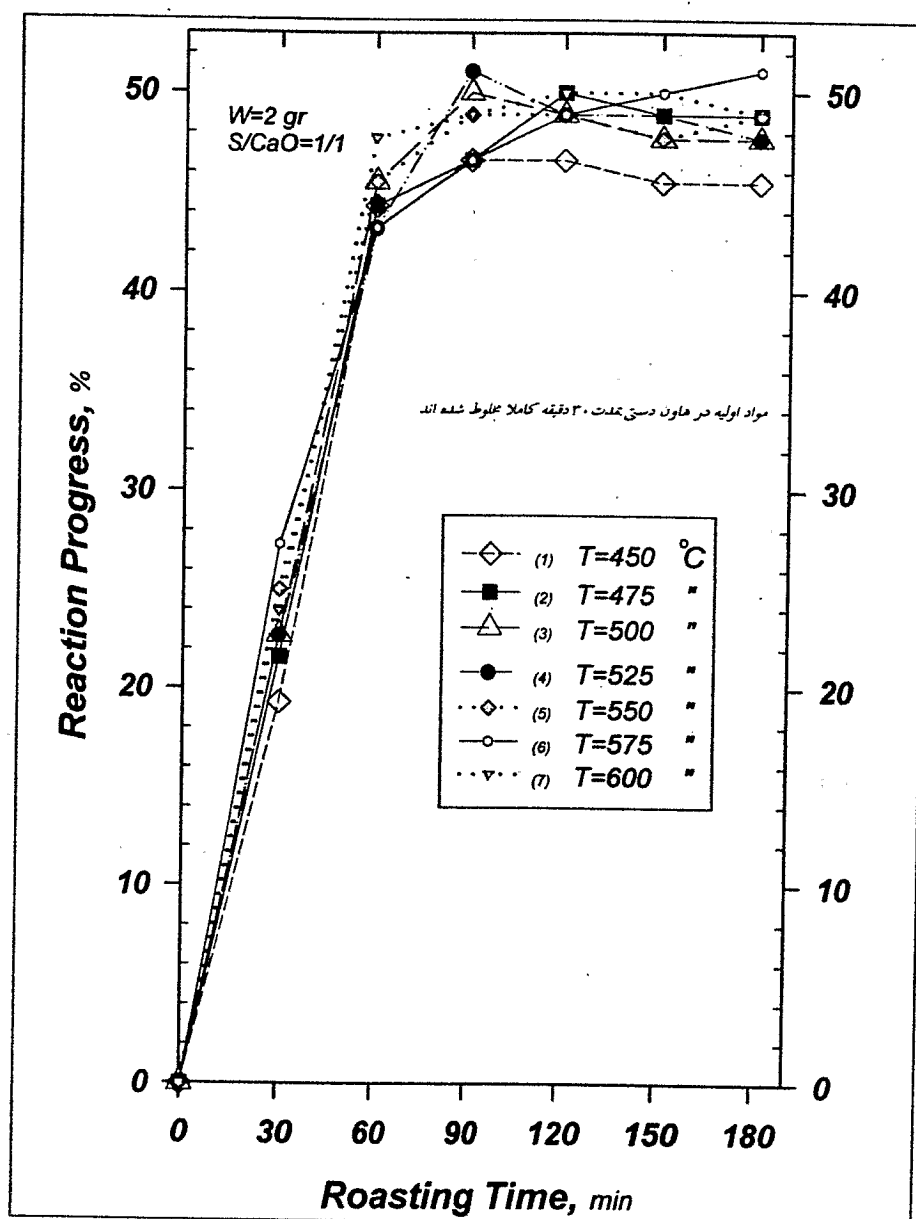
شکل ۶-۱ منحنیهای درصد پیشرفت واکنش تشویه با زمان برای نمونه هایی با ارتفاع بستر متفاوت

پس از اتمام واکنش و خروج نمونه ها از بوتله در نمونه های ۳، ۴ و ۵ گرمی بوضوح دو بخش واکنش کرده (قهوه ای مایل به قرمز) و واکنش نکرده (خاکستری روشن) دیده می شود. پس از گذشت ۱۸۰ دقیقه هنوز این سه منحنی به روند صعودی خود ادامه می دهند. ضمناً با افزایش ارتفاع بستر میزان بخش واکنش نکرده افزایش می یابد که این مسئله هم از روی نمونه های خارج شده از بوتله نمایان است و هم از روی منحنی های مربوط مشاهده می شود که با افزایش ارتفاع بستر سرعت پیشرفت واکنش کم شده و منحنی های مربوط به سطح پایین تری منتقل شده اند.

در مقابل در منحنی های ۱ و ۲ رفتار متفاوت می باشد. به این ترتیب که پس از رسیدن به ماکزیمم در ۱۲۰ دقیقه میزان پیشرفت واکنش تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. در بررسی نمونه های ۱ و ۲ گرمی که پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از کوره خارج شده اند دیده می شود که تمام حجم مواد واکنش کرده است و اثری از بخش واکنش نکرده (خاکستری روشن) دیده نمی شود. به این ترتیب در ادامه آزمایشات نمونه ۲ گرمی ( $H=5-6 \text{ mm}$ ) انتخاب شد زیرا: اولاً برخلاف نمونه های ۳، ۴ و ۵ گرمی که حتی پس از ۳ ساعت هنوز بخش عمده ای از آنها واکنش نکرده باقی مانده است این نمونه پس از ۱۲۰ دقیقه کاملاً واکنش کرده است. ثانیاً در مقایسه با نمونه ۱ گرمی ارتفاع بستر بیشتر بوده و جذب  $\text{SO}_2$  بهتر انجام می شود. بنابراین کمتر بودن مقادیر پیشرفت واکنش در منحنی ۱ نسبت به ۲ به احتمال قوی ناشی از کمی ارتفاع بستر در نمونه های یک گرمی است. در واقع بدلیل کمی ارتفاع و در نتیجه مسیر کوتاه نفوذ  $\text{SO}_2$  در میان بستر مواد امکان جذب مناسب  $\text{SO}_2$  در این نمونه ها نبوده است.

## ۲-۶-۱- تأثیر زمان تشویه

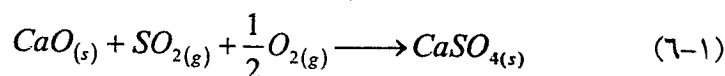
جهت بررسی پارامتر زمان آزمایشاتی در محدوده ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه با فواصل زمانی ۳۰ دقیقه در محدوده حرارتی  $450 - 600^\circ\text{C}$  انجام گرفت. همانطور که در تصویر ۲-۶ مشاهده می شود منحنی پیشرفت واکنش در مقابل زمان را می توان به دو بخش تقسیم نمود: بخش اول



شکل ۲-۶ میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه با زمان در دماهای مختلف برای مواد مخلوط شده در هاون دستی

منحنی که در ۶۰ دقیقه نخست واکنش می باشد و با تقریبی خوب از خط مستقیم تبعیت می کند. ماکزیمم سرعت تشویه در این بخش می باشد. در بخش دوم سرعت پیشرفت واکنش بطور کاملاً محسوسی نزول کرده و تقریباً به صفر نزدیک شده است. این رفتار در آزمایشاتی که توسط Terry و همکاران وی بر روی پلت‌های محتوی کالکوپریت طبیعی و آهک انجام شده است دیده میشود. [۲۵] در تحقیق مذکور نیز مقادیر افزایش وزن با زمان رابطه ای خطی را نشان می دهد ولی با گذشت زمانهای طولانی تر این رابطه به تابعی از درجه ۲ (سهمی) تغییر می یابد. شبیه بودن شکل منحنی ها در تمامی دماها نشان می دهد که مکانیزم

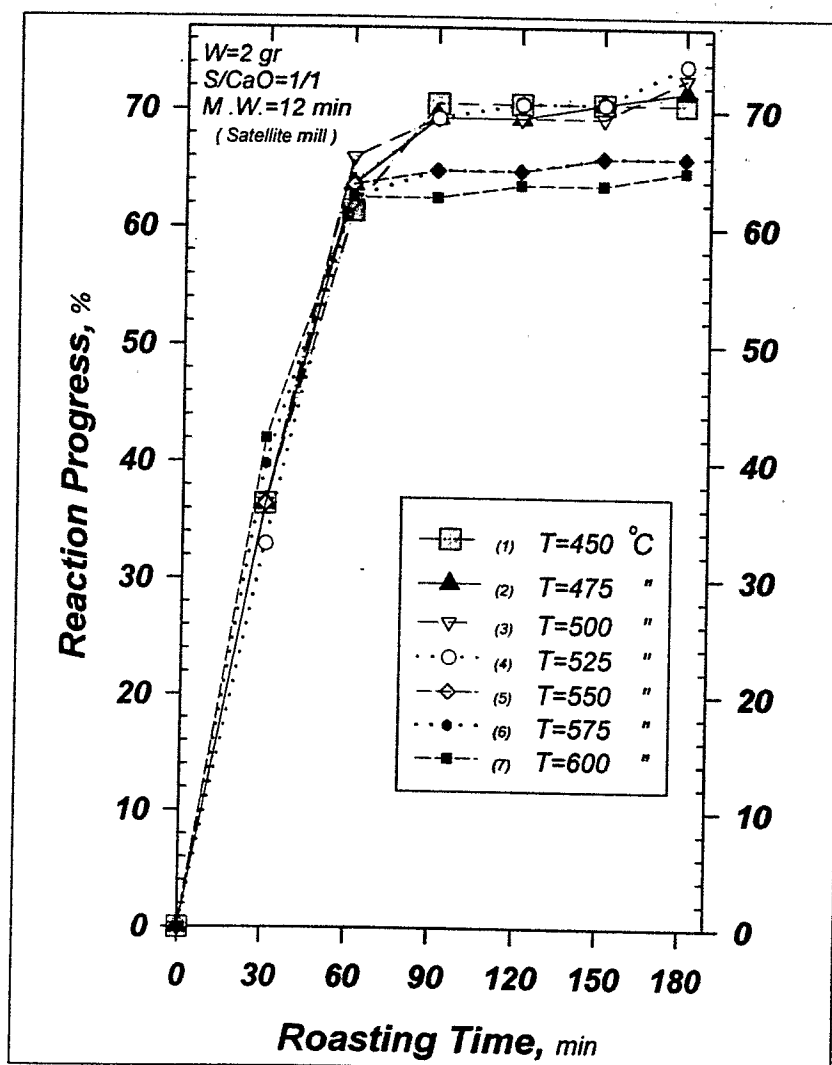
واکنش آنها یکسان می باشد. یکی از دلایل عمده چنین رفتاری می تواند پر شدن حفرات خالی مابین ذرات در اثر رخ دادن واکنش سولفاتاسیون باشد. بر طبق این واکنش آهک با گوگرد موجود در کنسانتره و اکسیژن هوا طبق معادله زیر واکنش می دهد:



با پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه نخست و تشکیل  $CaSO_4$ ، حجم مولی بخش جامد (لایه محصول) افزایش یافته و به این ترتیب لایه ای متراکم و کم تخلخل در مسیر نفوذ اکسیژن به داخل توده مواد ایجاد می شود. علاوه بر پدیده اخیر افزایش ضخامت این لایه متراکم که با گذشت زمان بوقوع می پیوندد مانعی دیگر بر سر راه نفوذ اکسیژن ایجاد می کند. در واقع با افزایش زمان، مسیر نفوذ اکسیژن تا رسیدن به جبهه واکنش بسته تر و طولانی تر می شود.

در ادامه دو سری آزمایش دیگر بر روی مخلوط هایی با نسبت  $S:CaO=1:1$  انجام گرفت. به این ترتیب که در سری اول همان شرایط دمایی و زمانی آزمایش نخست منظور گردید و مخلوط اولیه قبل از واکنش بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شدند. (تصویر ۶-۳) و در سری دوم محدوده حرارتی  $575^\circ C - 475^\circ C$  با فواصل زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه اختیار گردید. در سری اخیر مخلوط مواد پیش از تشویه بمدت ۱ ساعت در آسیاب گلوله ای کار مکانیکی شدند. (شکل ۶-۴)

همانطور که در تصاویر ۶-۳ و ۶-۴ می توان دید منحنی پیشرفت واکنش رفتاری مشابه با آزمایش نخست دارد. در تمام منحنی های این سه تصویر سرعت پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه نخست بالا بوده به نحوی که ۹۵٪ - ۹۰٪ کل پیشرفت واکنش در این فاصله رخ داده است. در ادامه سرعت به نحو محسوسی کاهش یافته و تقریباً بدون تغییر باقی مانده است.



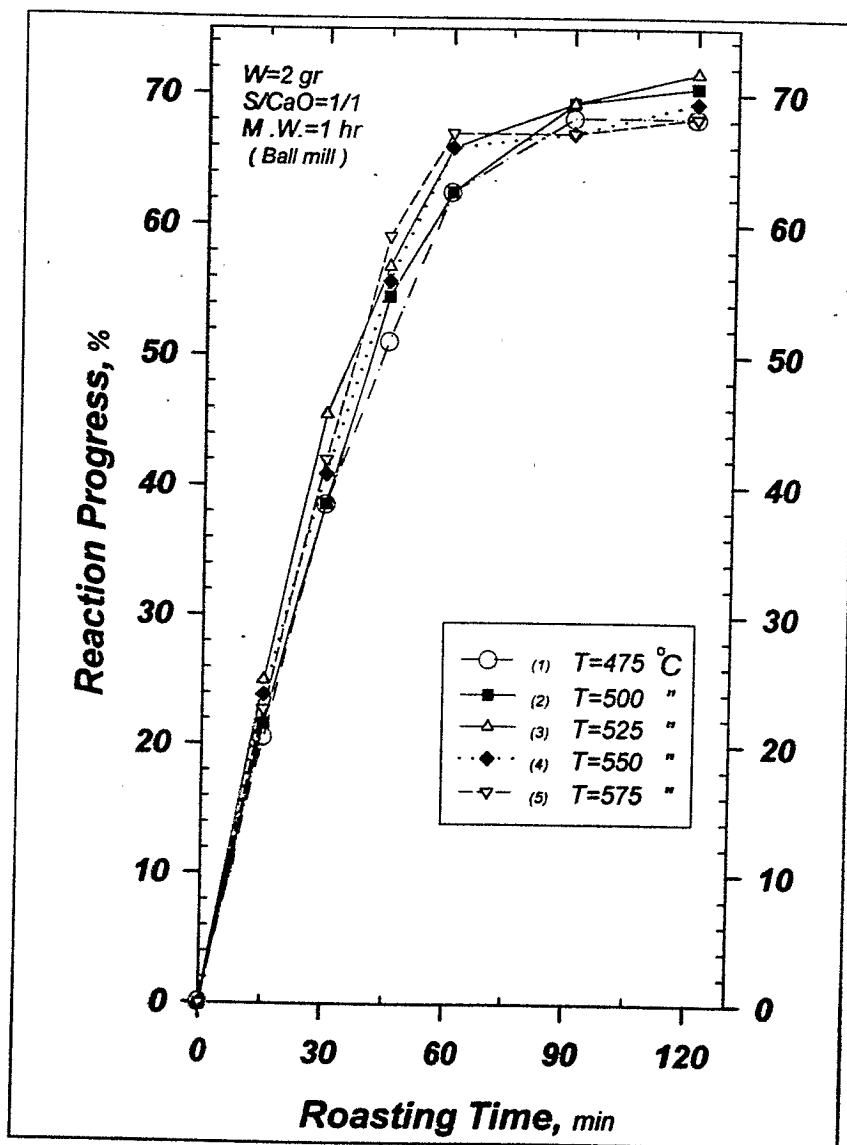
شکل ۶-۳ میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه با زمان در دماهای مختلف برای مواد کار مکانیکی شده در آسیاب ماهواره ای

### ۶-۱-۳- تأثیر دمای تشویه

همانطور که در شکل‌های ۶-۲ تا ۶-۴ می‌توان مشاهده کرد، دما تأثیر شدیدی بر واکنش تشویه اعمال نمی‌کند. اختلاف کم مقادیر پیشرفت واکنش در زمانی معین برای دماهای مختلف در هر یک از سه تصویر فوق بر این امر دلالت دارد که تغییرات دما تأثیر چندانی بر روند واکنش نداشته است.

اگرچه در تصویر ۶-۲ نمی‌توان رفتاری مشخص برای منحنی‌های پیشرفت واکنش با دما تعیین نمود ولی در شکل ۶-۳ و خصوصاً ۶-۴ می‌توان رفتار مشخصی را مشاهده کرد. در شکل ۶-۴ تقریباً در تمامی زمان‌های بکار رفته، با افزایش دمای واکنش میزان پیشرفت واکنش بدست

آمده نیز تا مرحله ای افزایش یافته و بعد از آن نزول نموده است. در تمامی زمانها این ماکزیمم در  $525^{\circ}\text{C}$  رخ داده است. دلیل این رفتار به احتمال زیاد در نتیجه بروز پدیده کلوخه ای شدن در دماهای بالا ( $550-600^{\circ}\text{C}$ ) می باشد. با بروز این پدیده تراکم پوسته محصول بیشتر و تخلخل آن کاهش می یابد. در نتیجه نفوذ  $\text{O}_2$  به سمت جبهه واکنش مشکل شده و به این ترتیب میزان پیشرفت واکنش کاهش می یابد.



شکل ۶-۴ میزان پیشرفت واکنش حاصل از تشویه با زمان در دماهای مختلف برای مواد کار مکانیکی شده در آسیاب گلوله ای

این رفتار در منحنی های شکل ۶-۳ نیز به چشم می خورد ولی نه به وضوح تصویر ۶-۴. در این حالت منحنی ها در محدوده دمایی  $450-525^{\circ}\text{C}$  رفتاری تقریباً یکسان از خود نشان

داده و تقریباً بر هم منطبق می باشند ولی با افزایش دما در حدود  $550-600^{\circ}\text{C}$ ، مقادیر بدست آمده برای زمانهای بیش از ۶۰ دقیقه بطور محسوسی نزول می نماید به نحوی که مرز مشخصی بین این دو محدوده دمایی بوجود می آید. در محدوده ۶۰۰ - ۵۵۰ درجه سانتیگراد نیز نتایج بدست آمده تا حد زیادی به یکدیگر نزدیک می باشد.

علاوه بر این با توجه به نحوه تأثیر پذیری منحنی های پیشرفت واکنش از دما، گمان می رود که واکنش شیمیایی کنترل کننده روند کلی فرآیند نباشد. چون اولاً با تغییر دما سرعت پیشرفت واکنش تفاوت محسوسی نکرده است (حتی در مقایسه ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد)، ثانیاً اگر واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد با پیشرفت واکنش و آزاد شدن حرارت ناشی از تشویه بایستی سرعت پیوسته افزایش یابد در حالیکه در اینجا حتی در ۶۰ دقیقه نخست نیز با گذشت زمان سرعت پیشرفت واکنش تعامیلی به کم شدن از خود نشان می دهد.

#### ۴-۱-۶- تأثیر نسبت گوگرد به آهک

به منظور بررسی تأثیر نسبت  $\text{S}/\text{CaO}$  در واکنش تشویه و حصول ترکیبی بهینه دو سری آزمایش بصورت زیر انجام شد:

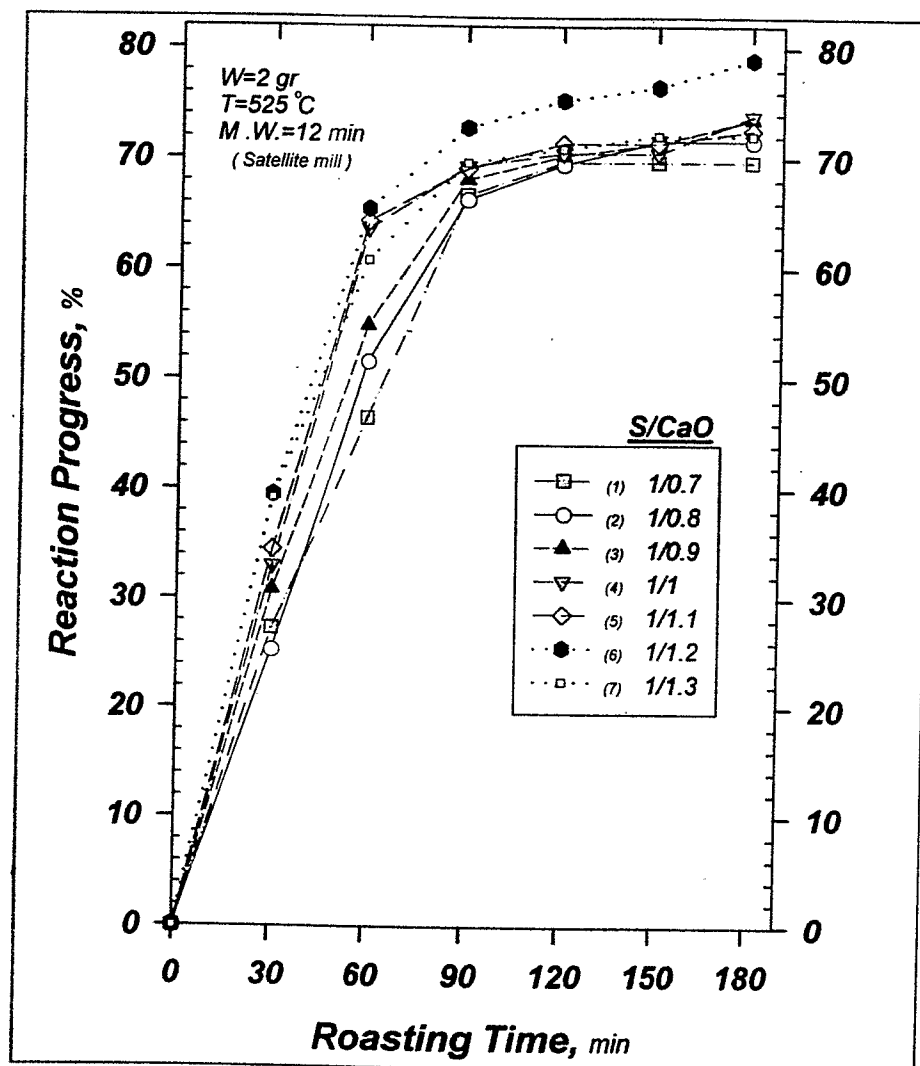
در سری اول آزمایشات ۷ ترکیب با نسبتهای  $\text{S}:\text{CaO}=1:0.7-1:1.3$  از کنسانتره و آهک تهیه شد. نمونه ها پیش از تشویه بمدت ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده اند. دما و زمان بکار رفته به ترتیب  $525^{\circ}\text{C}$  و ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه با فواصل زمانی ۳۰ دقیقه می باشد. (تصویر

(۵ - ۶)

منحنی های بدست آمده در این شکل در طی واکنش روند صعودی خود را حفظ کرده است. در نمونه هایی که میزان آهک کمتر از حد استوکیومتری می باشد پس از ۹۰ دقیقه و در نمونه هایی که حاوی آهک اضافی می باشند پس از ۶۰ دقیقه افت محسوسی در سرعت پیشرفت واکنش رخ داده است. تقریباً در تمامی زمانهای بکار رفته با کاهش نسبت  $\text{S}/\text{CaO}$ ، میزان پیشرفت واکنش بدست آمده نیز تا مرحله ای افزایش یافته و پس از آن سیر نزولی از خود نشان داده



است. این ماکزیمم بطور مشخصی در نسبت  $S:CaO=1:1.2$  رخ داده است. در واقع مشخص می شود که تحت شرایط مذکور و در تمامی زمانها بهترین میزان جذب گوگرد در این نسبت رخ داده است. و این امر بوضوح از تصویر ۵-۶ قابل استنباط می باشد.



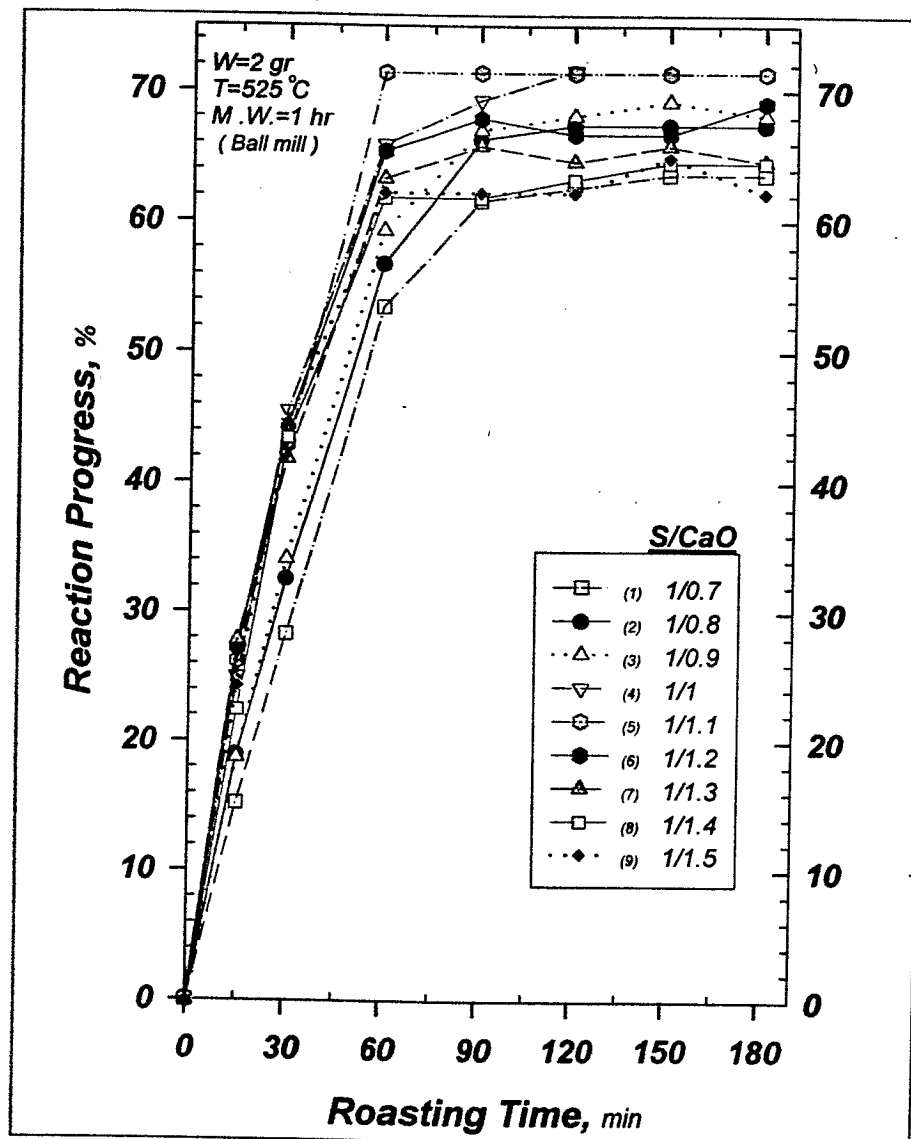
شکل ۵-۶ تاثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش نمونه های تشویه شده در دمای ۵۲۵

درجه سانتیگراد برای نسبتهای  $S/CaO$  معادل با ۱:۰.۷ تا ۱:۱.۳

در سری دوم آزمایشاتی که به منظور تعیین تاثیر نسبت  $S/CaO$  انجام شد، ۹ ترکیب مختلف با نسبتهای  $S:CaO=1:0.7-1:1.5$  مورد آزمایش قرار گرفتند. به این منظور ابتدا مخلوط اولیه ای با نسبت استوکیومتری تهیه شده و بمدت یک ساعت در آسیاب گلوله ای کار مکانیکی شد. در ادامه برای تهیه نسبتهای مذکور از این مخلوط پایه مقادیری آهک یا کنسانتره به میزان مشخصی از مخلوط اولیه اضافه شده و مجموعه بمدت یک دقیقه در آسیاب ماهواره ای کاملاً

مخلوط گردید. دمای آزمایشات  $525^{\circ}\text{C}$  بوده و فواصل زمانی ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰

دقیقه مورد استفاده واقع شد. (تصاویر ۶-۶ و ۶-۱۳)



شکل ۶-۶ تاثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش نمونه های تشویه شده در دمای ۵۲۵

درجه سانتیگراد برای نسبتهای S/CaO معادل با ۱:۰.۷ تا ۱:۱.۵

در این آزمایشات نیز مشاهده می شود که در هر یک از فواصل زمانی با کاهش نسبت S/CaO میزان پیشرفت واکنش بدست آمده تا مرحله ای افزایش یافته و پس از رسیدن به ماکزیمم نزول نموده است. این ماکزیمم تقریباً در تمامی زمانها در نسبت S:CaO=1:1.1 رخ داده است. با نگاه به جدول ۵-۷ و تصویر ۶-۶ به خوبی مشاهده می شود که بهترین جواب در نسبت S:CaO=1:1.1 بدست آمده است.

### ۶-۱-۵- تأثیر کار مکانیکی

مقایسه نتایج تصاویر ۶-۲ و ۶-۳ به خوبی تأثیر کار مکانیکی بر پیشرفت واکنش را نشان می دهد. در تمامی دماها و زمانهای واکنش مقادیر بدست آمده از منحنی های تصویر ۶-۳، حدود 25% - 20 بیشتر از تصویر ۶-۲ می باشد. این اختلاف به خوبی در تصویر ۶-۱۲ با استفاده از منحنی های ۱ تا ۴ قابل رؤیت می باشد. مخلوط اولیه منحنی های ۱ و ۲ پیش از تشویه بمدت ۳۰ دقیقه در هاون دستی مخلوط شده اند در حالیکه در منحنی های ۳ و ۴ بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شده اند.

در توضیح این رفتار می توان گفت که در استفاده از هاون دستی اختلاط مواد اولیه به خوبی صورت نگرفته است. در واقع با استفاده از آسیاب ماهواره ای ذرات آهک و کنسانتره بصورت پودری کاملاً نرم در می آیند که بطور کاملاً یکنواخت در کنار هم توزیع شده اند. این امر دسترسی و تماس مطلوب  $SO_2$  تولیدی و اکسیژن هوا با  $CaO$  را جهت تثبیت گوگرد فراهم می نماید. علاوه بر دسترسی نامناسب  $SO_2$  به  $CaO$  بدلیل بزرگ بودن ذرات  $CaO$  و توزیع نشدن آن در سراسر حجم مواد، رفتار شدن آهک عمل نکرده در بین پوسته ای از سولفات تشکیل شده و دسترسی مشکل  $SO_2$  به آن پدیده مزبور را تشدید می نماید. از این پس جهت انجام واکنش بایستی دو جزء گازی اخیر از پوسته  $CaSO_4$  عبور کرده و خود را به فصل مشترک  $CaO - CaSO_4$  جهت انجام واکنش برسانند.

جالب توجه است که حتی برای نمونه ای که تنها یک دقیقه در آسیاب ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته (منحنی ۶، تصویر ۶-۱۲)، نتایج بدست آمده با نمونه ای که در هاون تهیه شده و در همان دما تحت واکنش قرار گرفته است (منحنی ۲، تصویر ۶-۱۲) اختلافی آشکار دارد. این در حالی است که این اختلاف بین منحنی های ۶ و ۷ از تصویر ۶-۱۲ که به ترتیب ۱ و ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده اند به شدت قبل نمی باشد. و این مسئله این حدس که اختلاف نتایج

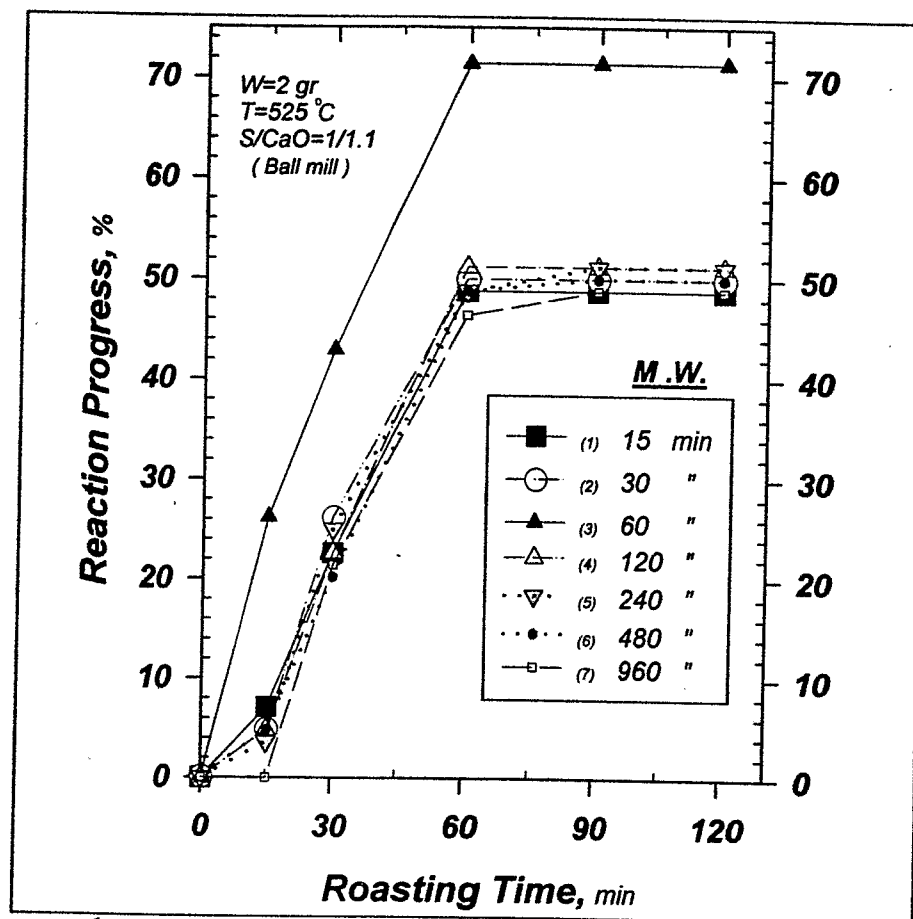
حاصل از مخلوط تهیه شده در هاون با مخلوط تهیه شده در آسیاب ماهواره ای ناشی از اختلاط نامناسب مواد اولیه در هاون می باشد را تقویت می نماید.

با بکارگیری آسیاب گلوله ای و اعمال کار مکانیکی توسط آن بر روی مخلوط مواد قبل از تشویه، مشابه با زمانی که آسیاب ماهواره ای به خدمت گرفته شده است نتایج حدود ۲۵٪-۲۰ بهبود یافته است (تصویر ۴-۶). این اختلاف در نتایج بخوبی از منحنیهای ۱ تا ۴ تصویر ۱۳-۶ قابل رؤیت میباشد. هدف از بکارگیری آسیاب ماهواره ای و گلوله ای در کنار یکدیگر، استفاده از دو سیستم با میزان اعمال انرژی متفاوت و بررسی تأثیر هر یک از آن دو بطور مجزا و مقایسه نتایج آن دو با یکدیگر بر فرآیند تشویه می باشد.

در ادامه مخلوطی با نسبت  $S:CaO = 1:1.1$  تهیه شده و در آسیاب گلوله ای بمدت  $\frac{1}{4}$ ،  $\frac{1}{2}$ ، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت تحت کار مکانیکی قرار گرفت. سپس هر یک از مخلوطهای فوق در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد و زمانهای ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه تحت واکنش قرار گرفتند. (شکل ۷-۶)

از تصویر فوق بوضوح مشاهده می شود، منحنی پیشرفت واکنش مخلوطی که پیش از تشویه بمدت ۶۰ دقیقه تحت کار مکانیکی قرار گرفته است در مقایسه با سایر منحنی ها مقادیر بالاتری را دارا می باشد. در مقابل منحنی های دیگر رفتاری تقریباً مشابه داشته اند. بدلیل رفتار غیر منتظره منحنی ۳، آزمایشات تشویه انجام شده برای منحنی مذکور و همچنین منحنیهای ۲ و ۴ مجدداً تکرار شده و نتایج قبلی تأیید گردید. نکته دیگر تفاوت شکل منحنی ها می باشد. در منحنی شماره ۳، با گذشت زمان شیب منحنی پیوسته کاهش یافته است و در نهایت در ۱ ساعت پایانی سرعت واکنش صفر شده است. سایر منحنی ها به شکل S می باشد. در ابتدا واکنش با شیبی کم پیشرفت کرده و پس از دقیقه پانزدهم شیب منحنی بطور محسوسی افزایش یافته است و ادامه فرآیند مشابه با منحنی ۳ می باشد.

مرکز اطلاعات آمار علمی ایران  
مجموعه آمار



شکل ۶-۷ تاثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد

برای نمونه هایی که پیش از تشویه بمدت ۹۶۰-۱۵ دقیقه در

آسیاب گلوله ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند

همانطور که در تصویر ۶-۷ دیده می شود تاثیر کار مکانیکی به حدی است که میزان پیشرفت منحنی ۳ در مدت ۱۵ دقیقه بیشتر از میزان پیشرفت سایر منحنی ها در ۳۰ دقیقه می باشد. با مراجعه به جدول ۵-۸ و تصویر ۶-۷ نتیجه می شود که افزایش کار مکانیکی تا حد اکثر یک ساعت اثری مثبت دارد، حال آنکه با انجام کار مکانیکی بیش از زمان فوق مجدداً مقادیر پیشرفت واکنش نزولی فاحش خواهد داشت. به نحوی که در نمونه ای با ۱۶ ساعت کار مکانیکی پس از گذشت ۱۵ دقیقه از شروع واکنش، هیچگونه پیشرفتی به دست نیامده است. (آزمایشات مربوط به منحنی فوق مجدداً تکرار و نتایج بدست آمده تأیید گردید).

یکی از دلایل مهم کم بودن میزان پیشرفت واکنش، اختلاط نامطلوب کنسانتره و آهک با یکدیگر می باشد. در نمونه هایی که کمتر از ۱ ساعت کار مکانیکی شده اند، مشابه این حالت

نمونه هایی می باشد که در هاون دستی مخلوط شده اند (شکل ۲-۶) و جالب اینکه نتایج بدست آمده از آنها بسیار نزدیک به نتایج بدست آمده از نمونه هایی است که بمدت ۱۵ و ۳۰ دقیقه در آسیاب گلوله ای کارمکانیکی شده اند.

در نمونه هایی که بیش از یک ساعت کارمکانیکی شده اند اختلاط نامناسب تقریباً بی تأثیر است زیرا پس از ۲ ساعت کارمکانیکی مخلوط بدست آمده بصورت پودری کاملاً نرم می باشد و بعید بنظر می رسد که پس از این مدت یا بیشتر از آن توزیعی یکنواخت و مناسب از کنسانتره و آهک در کنار هم حاصل نشود.

قابل توجه است که با افزایش زمان کارمکانیکی از ۱۵ دقیقه به ۱۶ ساعت رنگ مخلوط بدست آمده از خاکستری روشن به خاکستری تیره و نهایتاً سیاه تغییر می کند. بنابراین احتمال می رود که با انجام کارمکانیکی در زمانهای طولانی تر از ۱ تا ۲ ساعت و گرمای تولیدی ناشی از تماس گلوله ها با مواد و جداری آسیاب واکنشی بین مواد اولیه رخ داده باشد.

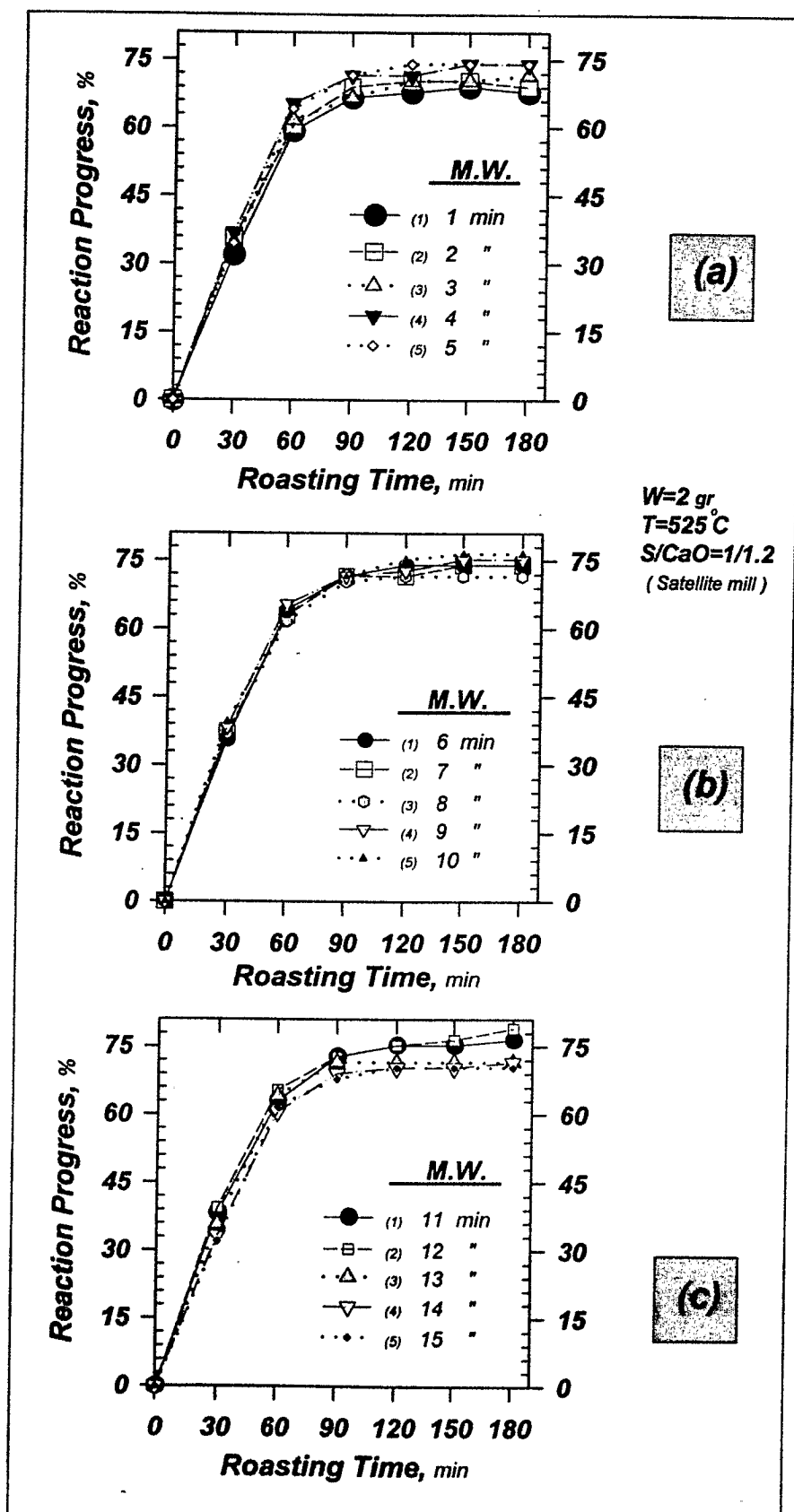
یک احتمال این می باشد که واکنش رخ داده بخشی از عملیات تشویه را انجام داده است و به همین دلیل نتایج بدست آمده پس از تشویه برای نمونه هایی که بیش از یک ساعت کار مکانیکی شده اند پایین تر از نمونه های یک ساعت کار مکانیکی شده می باشد. اما با مشاهده منحنی ۵ که مخلوط اولیه آن ۱۶ ساعت کار مکانیکی شده است دیده می شود که در ۱۵ دقیقه اول واکنش هیچ پیشرفتی رخ نداده است و شروع واکنش حداقل تا ۱۵ دقیقه اول به تأخیر افتاده است. این امر بر این اشاره دارد که کارمکانیکی در زمانهای طولانی مانعی در سر راه انجام واکنش ایجاد می نماید. در واقع اگر حدس اول درست باشد و بخشی از تشویه در حین انجام کارمکانیکی صورت پذیرد، بایستی فقط نتایج کمتر از حالتی باشد که در حین کار مکانیکی تشویه ای رخ نداده است نه اینکه با گذشت ۱۵ دقیقه از شروع واکنش هیچ پیشرفتی رخ ندهد. تحلیل دقیق این مسئله هنگامی میسر است که نمونه های بدست آمده قبل از تشویه تحت آنالیز XRD قرار بگیرند و ساختار فازی آنها مشخص شود. به این ترتیب می توان مکانیزم واکنشی را که در این بین رخ داده است مشخص نمود.

راه دیگر تشخیص فعل و انفعال صورت گرفته در اثر کار مکانیکی، این می باشد که نمونه های فوق پیش از عملیات تشویه تحت انحلال قرار بگیرند به این ترتیب اگر کار مکانیکی بخشی از عملیات تشویه را انجام داده باشد، در نمونه هایی که مدت زمان بیشتری تحت کار واقع شده اند، میزان بازیابی مس نیز افزایش خواهد یافت، زیرا درصد بازیابی با میزان تشویه رخ داده ارتباطی مستقیم دارد. بدیهی است که در صورت پذیرفته شدن این فرض، پیشرفت واکنش منحنیهای تصویر ۷-۶ به جای صفر از مقادیری بزرگتر از صفر (بسته به درصد واکنش انجام شده در حین کار مکانیکی) شروع خواهد شد.

به منظور مشخص شدن حد بهینه کار مکانیکی آزمایشی با استفاده از آسیاب ماهواره ای به قرار زیر انجام شد:

مخلوط هایی با نسبت  $S:CaO=1:1.2$  و کار مکانیکی بین ۱ تا ۱۵ دقیقه تهیه شده و در دمای  $525^{\circ}C$  و فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۸۰ تحت واکنش قرار گرفتند. نتایج در اشکال ۸-۶ و ۹-۶ ارائه شده است. با مراجعه به تصاویر فوق و جدول ۹-۵، اگرچه نمی توان رابطه ای کاملاً دقیق بین میزان کار مکانیکی و پیشرفت واکنش حاصل از تشویه، زمانی که میزان تغییر کار مکانیکی انجام شده کوچک می باشد، بدست آورد، ولی در فواصل بزرگتر تغییری محسوس در نتایج قابل استنتاج می باشد. (شکل ۹-۶)

با مشاهده شکل ۹-۶ مشخص می شود که افزایش میزان کار مکانیکی تا ۱۲ دقیقه مطلوب می باشد. در این محدوده زمانی (حداکثر ۱۲ دقیقه) افزایش زمان کار مکانیکی منجر به افزایش شیب منحنی پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه نخست می شود. در بخش دوم نیز که سرعت پیشرفت واکنش بطور فاحشی افت می کند تأثیر کار مکانیکی بخوبی مشخص است. با افزایش زمان کار مکانیکی منحنی مقادیر بالاتری را احراز می نماید به نحوی که میزان پیشرفت بدست آمده در نمونه ای با ۱۲ دقیقه کار مکانیکی در مقایسه با نمونه ای با ۱ دقیقه کار مکانیکی ۱۰٪ افزایش را نشان می دهد. (۷۹٪ در مقابل ۶۹٪)

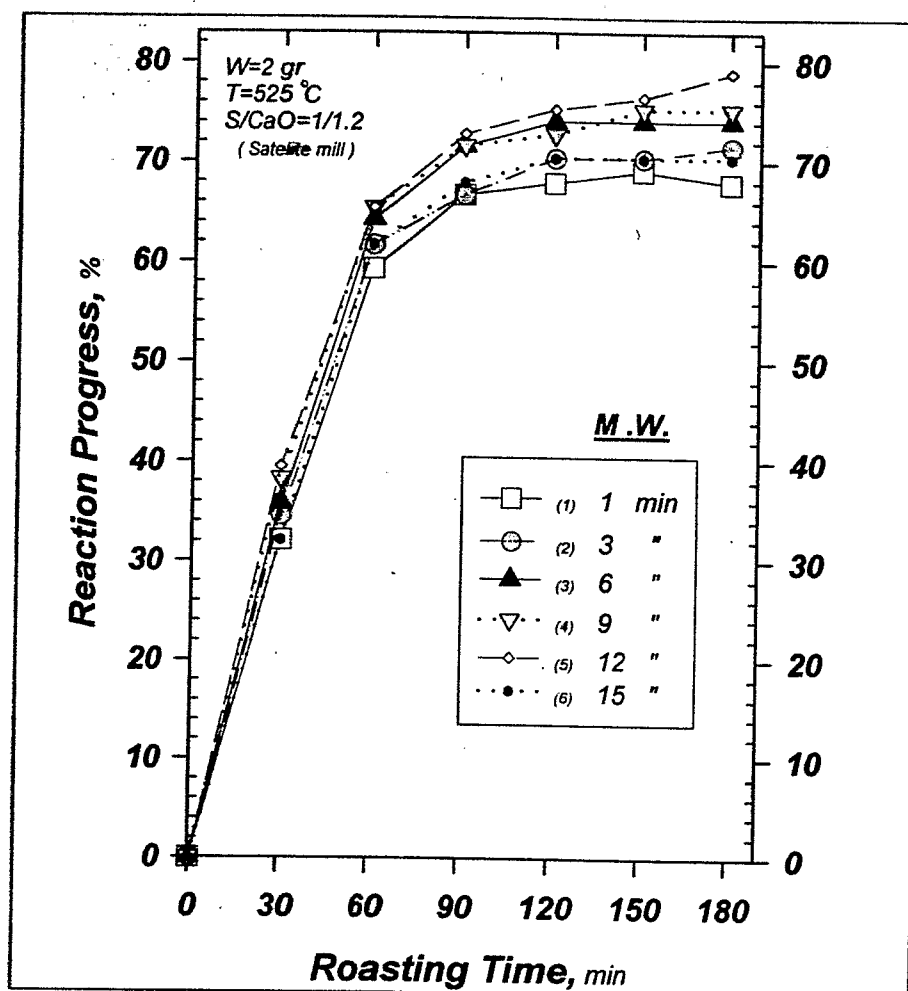


شکل ۸-۶ تاثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد

برای نمونه هایی که پیش از تشویه بمدت ۱-۱۵ دقیقه در آسیاب

ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند





شکل ۹-۶ تاثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد

برای نمونه هایی که پیش از تشویه بمدت ۱-۱۵ دقیقه در آسیاب

ماهواره ای تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند

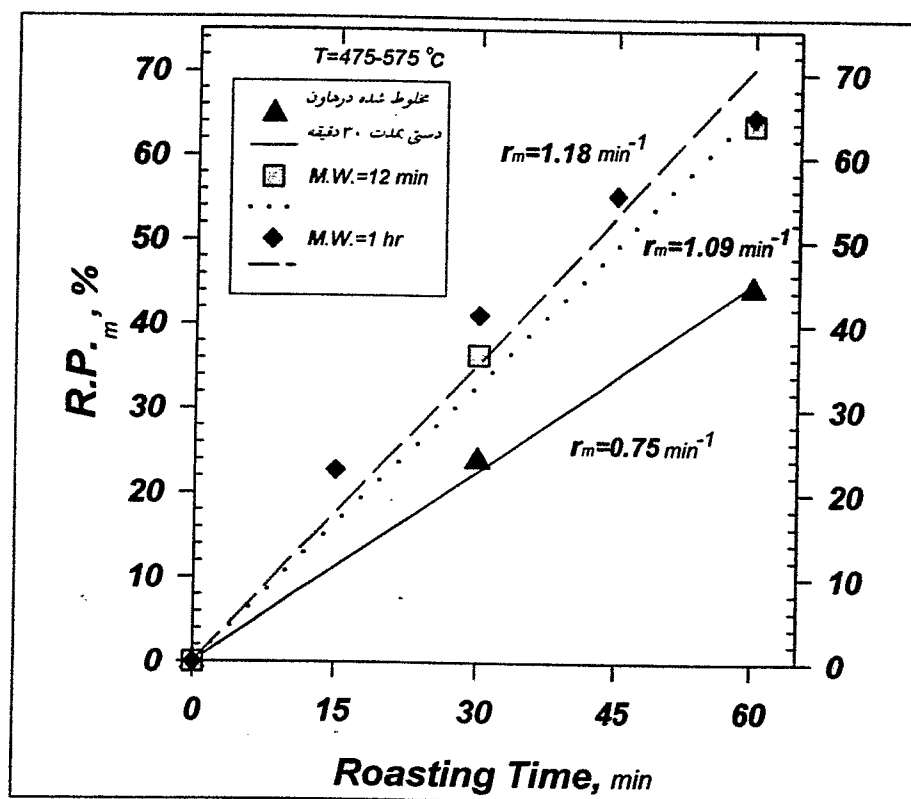
در شکل ۱۰-۶ نرخ متوسط پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه نخست تشویه برای سه سری

نمونه مختلف نشان داده شده است. تفاوت این سه گروه در میزان کار مکانیکی انجام شده بر

روی آنها پیش از واکنش تشویه می باشد. با انجام تنها ۱۲ دقیقه کار مکانیکی در آسیاب

ماهواره ای و یک ساعت در آسیاب گلوله ای سرعت متوسط پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه اول

به ترتیب ۴۵٪ و ۵۷٪ افزایش می یابد.



شکل ۱۰-۶ تاثیر زمان بر نرخ متوسط پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه نخست واکنش

تشویه برای نمونه‌هایی که در هاون دستی، آسیاب ماهواره ای و

آسیاب گلوله ای مخلوط شده و تحت کار مکانیکی قرار گرفته اند

#### ۶-۱-۶- تاثیر رطوبت افزوده شده به مواد اولیه

در این بخش میزان رطوبت موجود در مواد اولیه بر میزان پیشرفت واکنش بررسی گردید.

به این منظور ۵ گروه نمونه با مقدار رطوبتی بین ۱۰-۲٪ وزنی (معادل با ۰.۰۴ - ۰.۲ گرم) تهیه و

در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد و زمانهای ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه تحت واکنش قرار

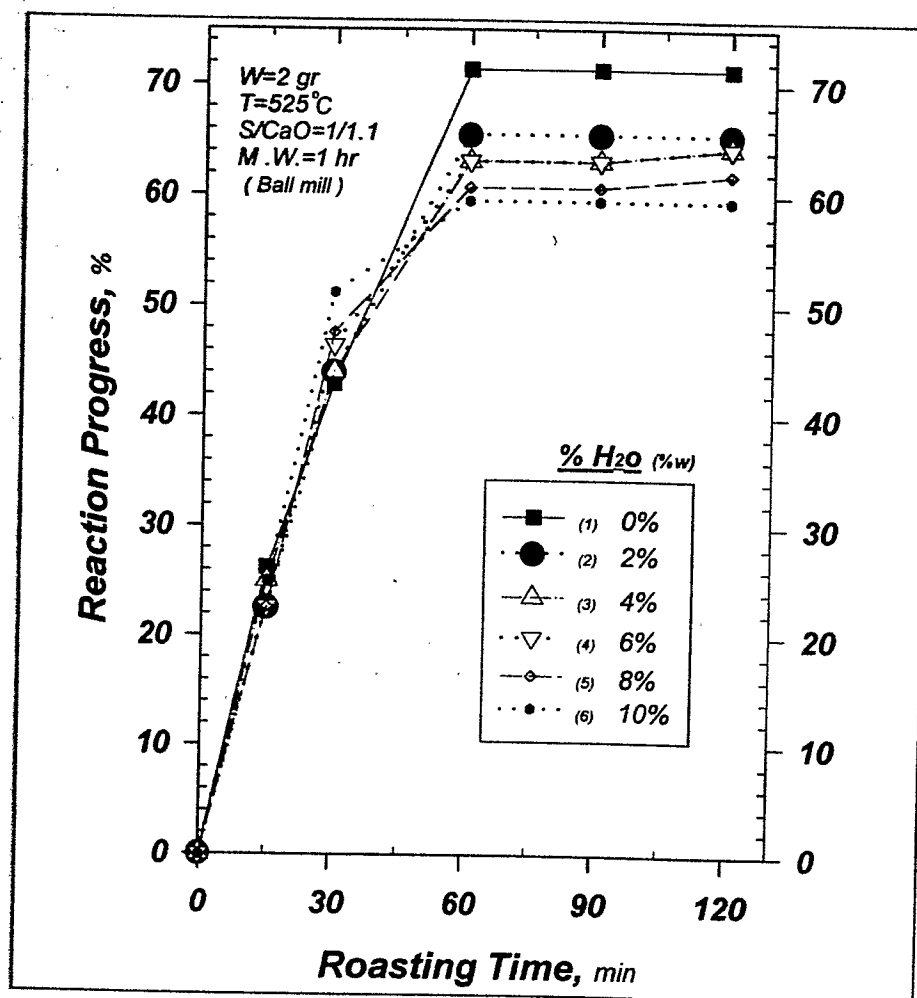
گرفتند. (شکل ۱۱-۶)

همانطور که در تصویر اخیر دیده می شود، با حضور رطوبت رفتاری جالب توجه رخ داده

است. در ۳۰ دقیقه نخست واکنش که منحنی ها بیشترین سرعت را دارا می باشند، افزایش درصد

رطوبت شیب منحنی را افزایش داده است در ادامه و در فاصله زمانی ۶۰-۳۰ دقیقه شیب

منحنی ها کاهشی محسوس نموده است و میزان کاهش شیب ارتباطی مستقیم با میزان رطوبت

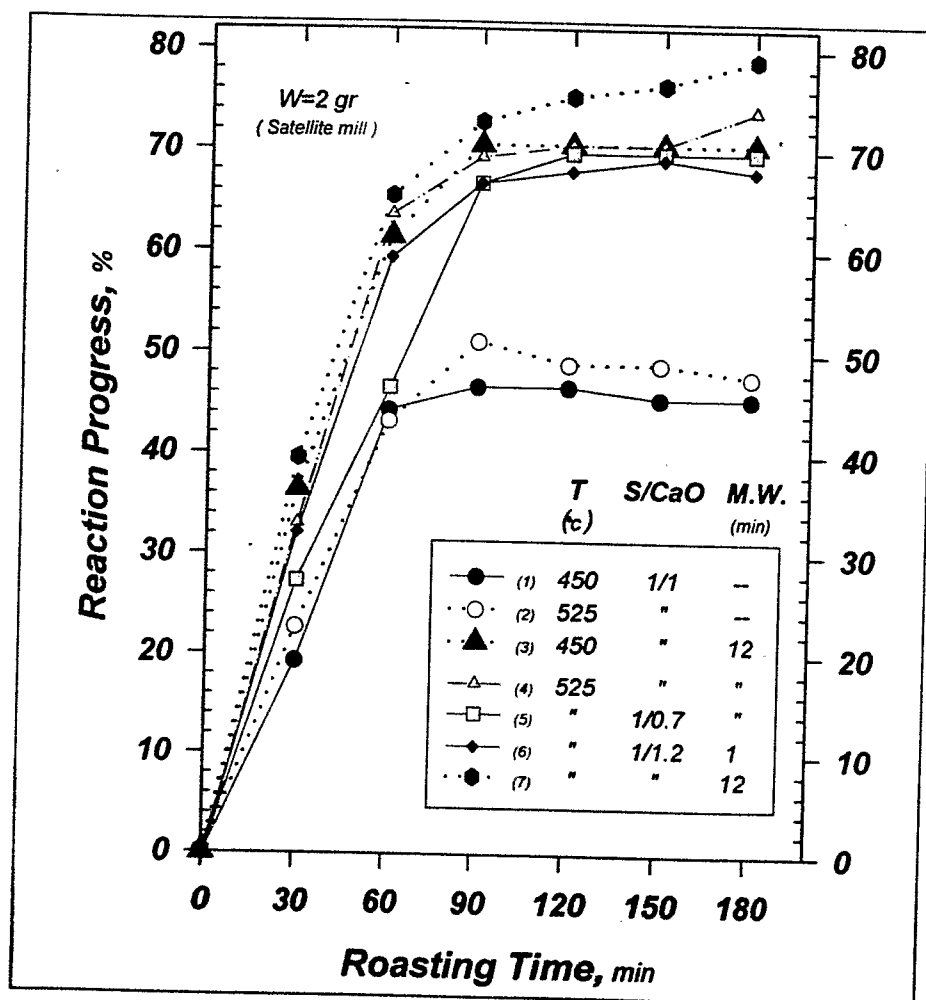


شکل ۶-۱۱ تاثیر زمان بر منحنیهای پیشرفت واکنش حاصل از تشویه برای نمونه های حاوی ۱۰-۲۰٪ رطوبت

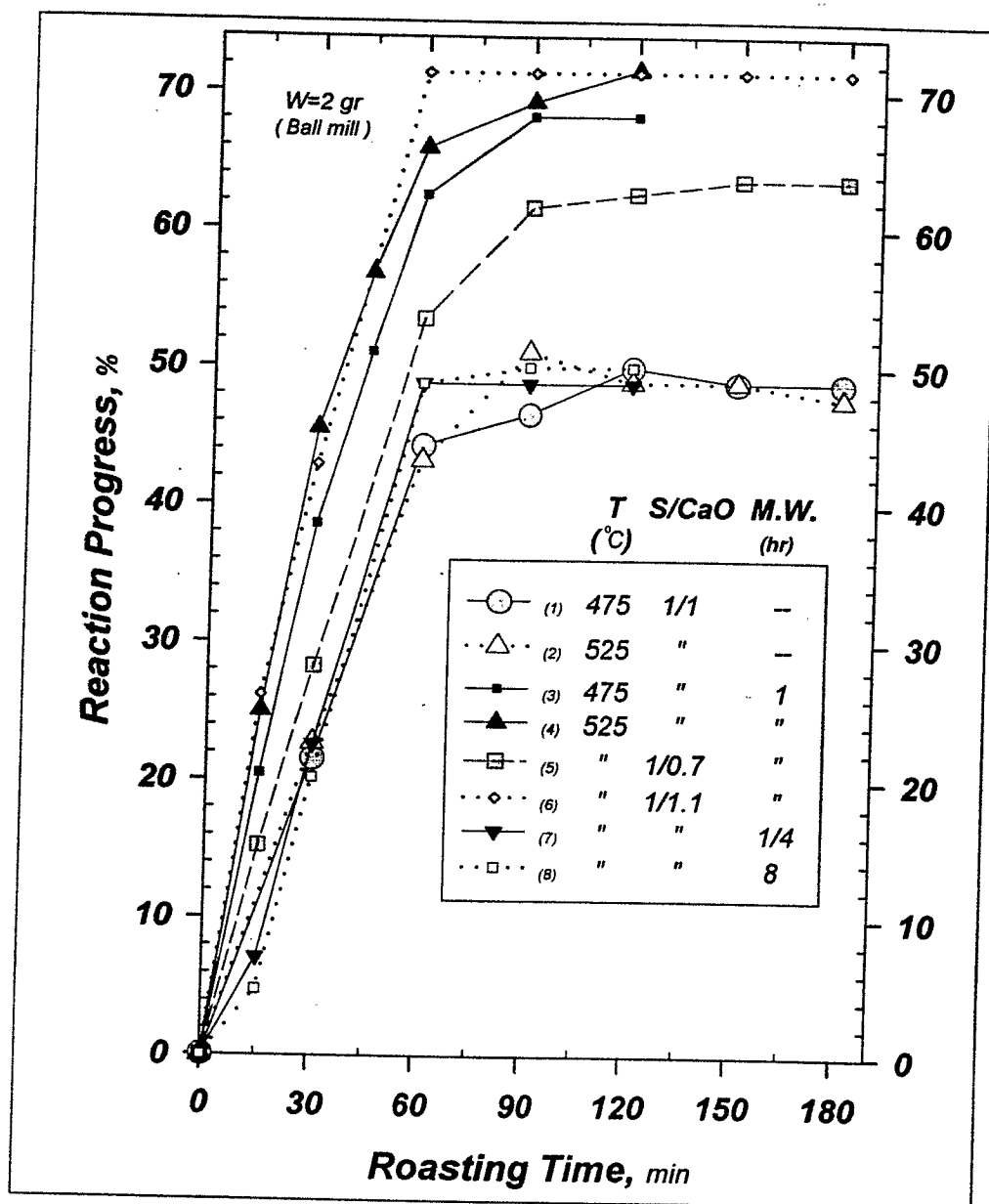
افزوده شده دارد. در یک ساعت پایانی واکنش نیز شیب منحنی ها صفر بوده و میزان پیشرفت واکنش بدست آمده در این حالت رابطه ای معکوس با میزان رطوبت افزوده شده دارد.

توضیح این رفتار این می باشد که حضور رطوبت نقش عمده ای در تشکیل  $\text{CaS}$  و  $\text{CuO}$  در محصول نهایی ایفا می نماید این در حالیست که در غیاب رطوبت  $\text{CaSO}_4$  و  $\text{CuSO}_4$  به جای دو ترکیب قبلی تشکیل خواهند شد. [۲۵] همانطور که ملاحظه می شود  $\text{CaSO}_4$  و  $\text{CuSO}_4$  در مقایسه با  $\text{CaS}$  و  $\text{CuO}$  از وزن بیشتری برخوردار می باشد. بنابراین حضور رطوبت که منجر به ترویج تشکیل  $\text{CaS}$  و  $\text{CuO}$  می گردد افزایش وزن را کاهش می دهد.

در ارتباط با تأثیر مثبت رطوبت بر میزان سرعت واکنش در ۳۰ دقیقه نخست نیز می توان گفت که در درصد های بیشتر رطوبت غلظت بخار آب در بین توده مواد بیشتر بوده و این امر سرعت واکنش را در این دقایق افزایش داده است. در واقع این امر مشابه به این می باشد که اکسیژن بدلیل تخلخل بیشتر توده مواد با سرعت بیشتری به سمت فصل مشترک واکنش نفوذ کند. در اینصورت سرعت واکنش افزایش می یابد.



شکل ۱۲-۶ تأثیر دما، ترکیب و کار مکانیکی در آسیاب ماهواره ای بر منحنیهای پیشرفت واکنش با زمان



شکل ۶-۱۳ تاثیر دما، ترکیب و کار مکانیکی در آسیاب گلوله ای بر منحنیهای پیشرفت واکنش با زمان

۷-۱-۶- بررسی انرژی اکتیواسیون واکنش تشویه مخلوط کنسانتره سولفیدی مس و آهک در حضور

هوا

سرعت پیشرفت واکنش تشویه در مخلوطهایی از آهک و کنسانتره بیا نسبت  $S:CaO=1:1$

در محدوده دمایی  $450-600^{\circ}C$  اندازه گیری گردید. منحنی پیشرفت واکنش در ۶۰ دقیقه

نخست تشویه تقریباً خطی بوده و پس از آن انحراف زیادی از خط مستقیم پیدا می کند.

(شکل‌های ۶-۲ تا ۶-۴). به این ترتیب می‌توان با استفاده از داده‌های بدست آمده در این فاصله زمانی و بکارگیری رابطه آرنیوس، انرژی اکتیواسیون واکنش را در ۶۰ دقیقه نخست آن بدست آورد. رابطه آرنیوس به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (6-2)$$

$k$ : ثابت سرعت

$A$ : ثابت سرعت در درجه حرارت بی نهایت (فاکتور فرکانس)

$E$ : انرژی اکتیواسیون

$T$ : دمای مطلق

$R$ : ثابت عمومی گازها

$$\text{Rate} = kC^n \quad (6-3)$$

$C$ : غلظت ماده ترکیب شونده بر حسب مول در واحد حجم

$n$ : درجه واکنش

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T} \quad (6-4)$$

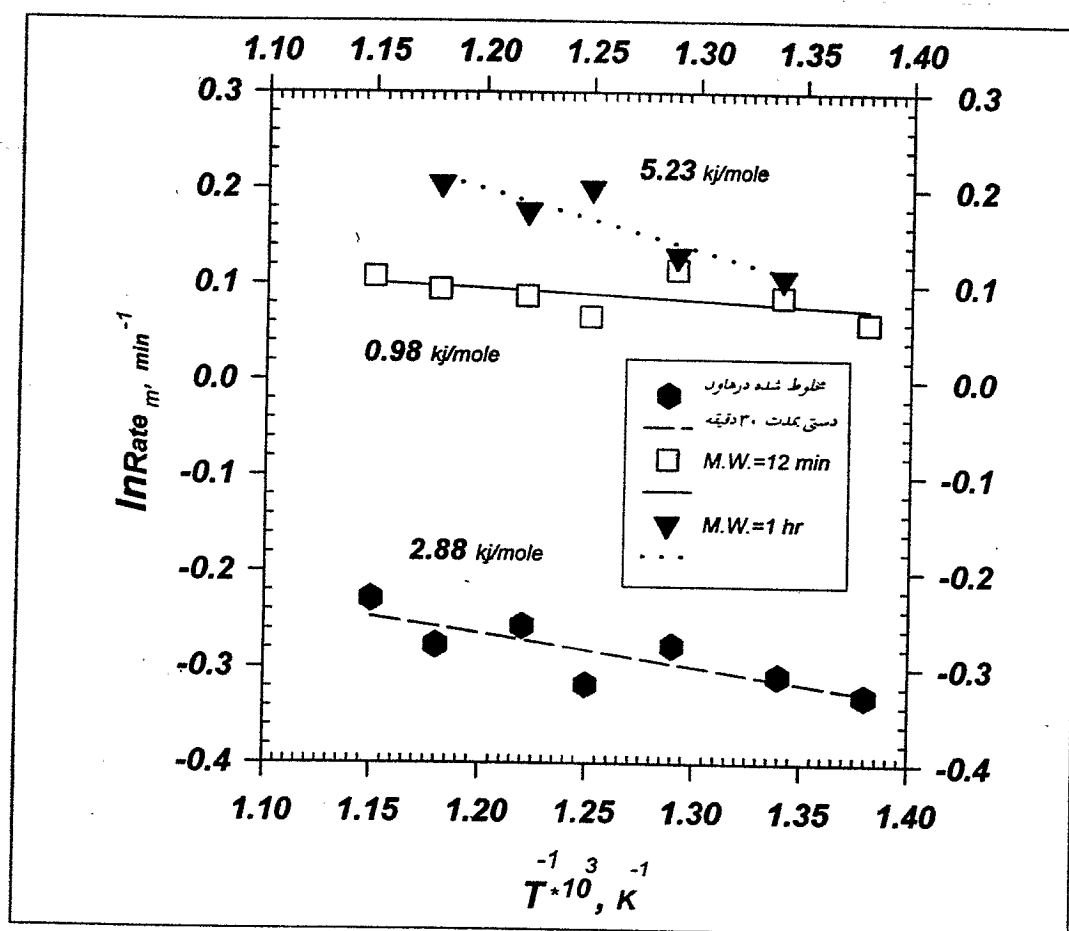
اگر واکنش از درجه صفر باشد:

$$\ln k = \ln \text{Rate} \quad (6-5)$$

به این ترتیب می‌توان  $\ln k$  را بر حسب  $\frac{1}{T}$  رسم نمود و از شیب خط به دست آمده

انرژی اکتیواسیون را محاسبه نمود.

تصویر ۶-۱۴ نمودارهای آرنیوسی سرعت متوسط پیشرفت واکنش تشویه را برای مخلوط‌هایی که به لحاظ کار مکانیکی انجام شده قبل از تشویه متفاوت می‌باشند، نشان می‌دهد. انرژی اکتیواسیون برای مخلوط‌های ۱ تا ۳ به ترتیب ۲.۸۸، ۰.۹۸ و ۵.۲۳ کیلوژول بر مول می‌باشد.



شکل ۶-۱ وابستگی نرخ متوسط پیشرفت واکنش تشویه به معکوس دما در ۶۰ دقیقه نخست واکنش

مقادیر انرژی اکتیواسیون کمتر از ۲۰ کیلو ژول بر مول نشانه کنترل کننده بودن انتقال جرم و حاکمیت مکانیزم نفوذ می باشد. با توجه به اینکه نتایج بدست آمده در این تحقیق بخوبی در این محدوده قرار می گیرد می توان حدس زد که نفوذ اکسیژن از میان لایه محصول و حرکت به سمت جبهه واکنش کنترل کننده سرعت واکنش می باشد. این حدس با نحوه رفتار واکنش و تأثیر پذیری آن از دما (بخش ۳-۱-۶) تقویت می شود.

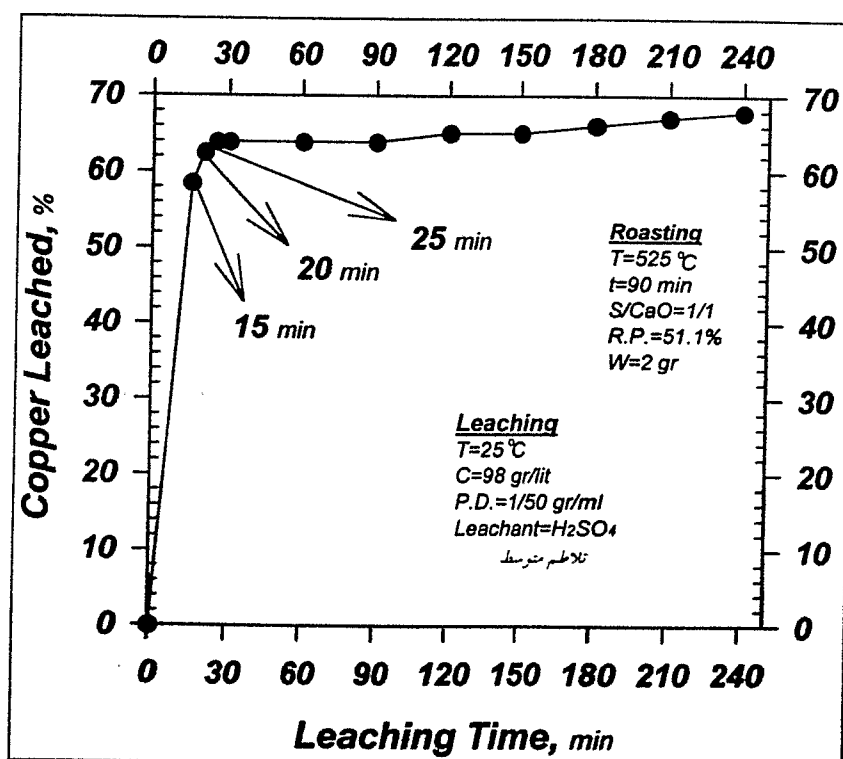
## ۶-۲- بررسی آزمایشات انحلال

### ۶-۲-۱- تأثیر زمان انحلال

به منظور بررسی و مشخص شدن نرخ انحلال کلسین در اسید سولفوریک در ابتدا ۸ آزمایش در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه (با پیوند ۳۰ دقیقه) بر روی کلسینی که تحت شرایط زیر به دست آمده است انجام شد.

نمونه خامی با نسبت  $S:CaO=1:1$  بمدت ۹۰ دقیقه در ۵۲۵ درجه سانتی گراد تحت تشویه قرار گرفت. سپس نمونه هایی به وزن یک گرم از کلسین بدست آمده در ۵۰ سی سی اسید سولفوریک به غلظت ۹۸ گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و تلاطمی متوسط حل شد.

(شکل ۶-۱۵)



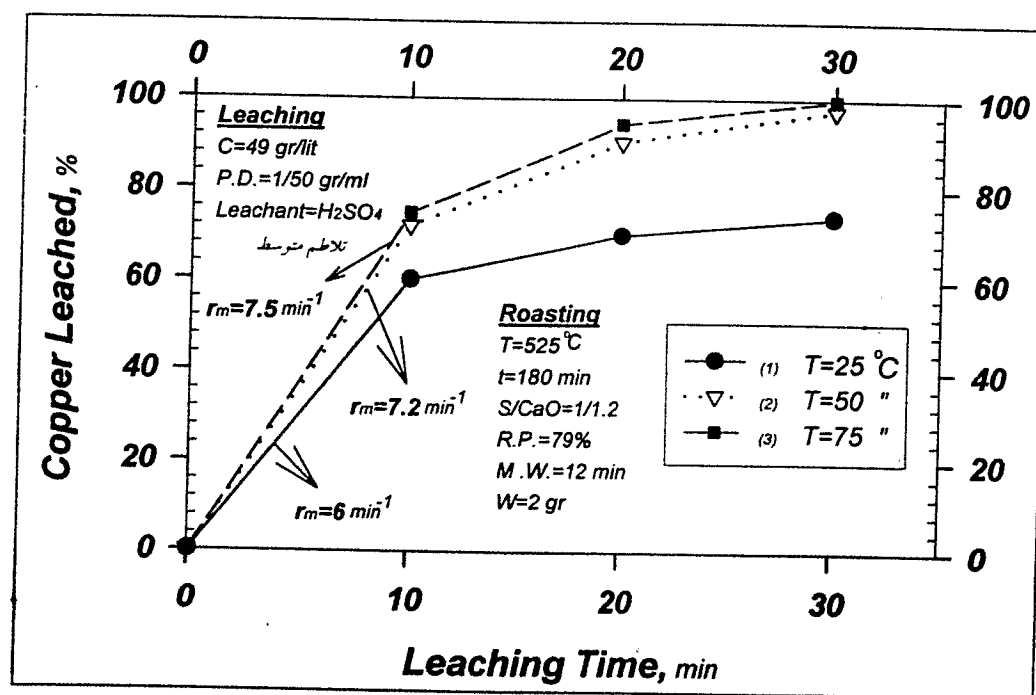
شکل ۶-۱۵- تأثیر زمان انحلال بر میزان بازیابی مس از کلسین تهیه شده در دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد

واکنش انحلال در ۳۰ دقیقه نخست با سرعت بالایی پیشرفت می کند، به نحوی که بخش اعظم بازیابی مس در همین فاصله صورت می گیرد. در ادامه سرعت نزول فاحشی کرده و تا



پایان انحلال تنها 4% به میزان بازیابی اضافه می شود. به منظور تعیین میزان انحلال در زمانهای کمتر از ۳۰ دقیقه، ۳ آزمایش دیگر تحت همان شرایط و در فواصل زمانی ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه انجام شد. به این ترتیب از منحنی بدست آمده استنباط می شود که حدود 94% از کل مس حل شده در ۲۵ دقیقه اولیه انحلال بدست آمده است.

در شکل ۱۶-۶ نتایج انحلال کلسینی که مشخصات تشویه و انحلال آن در تصویر مربوطه قید شده است دیده می شود. در اینجا نیز با گذشت زمان و نزدیک شدن به زمان ۳۰ دقیقه شیب منحنی ها به طور محسوسی کم شده است. به نحوی که در هر سه دما، در ۱۰ دقیقه نهایی انحلال تنها بین 4-7% به میزان بازیابی مس افزوده شده است و کسر بزرگی از انحلال (حدود 93-96%) در همان ۲۰ دقیقه اول انحلال انجام شده است. بنابراین زمان بهینه انحلال که در آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت برابر با ۳۰ دقیقه می باشد.



شکل ۱۶-۶ تغییرات میزان بازیابی مس با زمان در دماهای مختلف

## ۲-۲-۶- تأثیر دمای انحلال

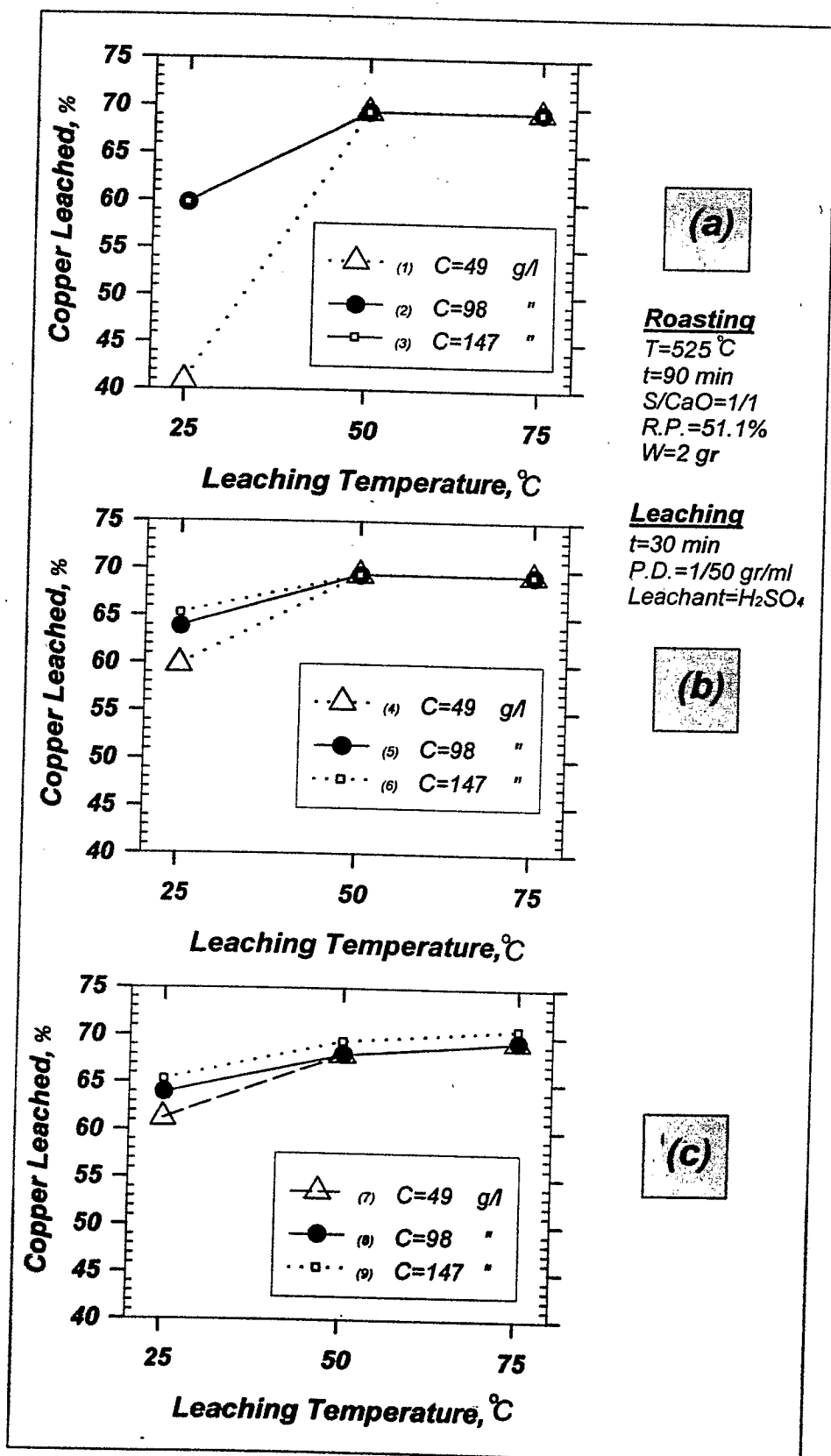
برای مشخص شدن تأثیر دما بر میزان بازیابی مس در محلول اسید آزمایشاتی در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی گراد طراحی شد. دلیل عدم استفاده از دماهای بالاتر از ۷۵ درجه

سانتیگراد تبخیر و پاشش شدید محلول اسید به بیرون از ظرف انحلال می باشد. مشخصات کلسین مورد استفاده و شرایط انحلال در شکل ۱۷-۶ قید شده است. در این بخش غلظت اسید و میزان تلاطم محلول با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای انحلال تغییر می کنند. به این ترتیب تأثیر دما در مقادیر مختلفی از غلظت و میزان تلاطم محلول بدست آمده است. نتایج در شکل ۱۷-۶ ارائه شده است.

در بخش (a) که مربوط به انحلال بدون تلاطم می باشد تأثیر دما بخصوص در غلظتهای کم مشهود می باشد. اگرچه با افزایش غلظت میزان حساسیت انحلال به دما کاهش یافته ولی همچنان دما بر میزان انحلال مس اثری محسوس دارد. با مشاهده بخشهای (b) و (c) مشخص می شود که تلاطم سیستم حساسیت انحلال به دما را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد، به نحوی که در غلظت ۴۹ گرم بر لیتر با افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتیگراد، میزان انحلال مس در سیستمی بدون تلاطم حدود ۳۰٪ و در سیستم های با تلاطم متوسط و سریع حدود ۱۰٪ افزایش یافته است. گرچه این رفتار در غلظتهای ۹۸ و ۱۴۷ گرم در لیتر نیز دیده می شود ولی به شدت قبل نمی باشد به نحوی که در تبدیل سیستم از حالت بدون تلاطم به متلاطم (متوسط یا سریع) و افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتیگراد، میزان انحلال مس در محلول اسید به ترتیب ۱۰٪ و ۵٪ افزایش می یابد.

افزایش دما بیش از ۵۰ درجه سانتیگراد تقریباً در تمام حالات بی تأثیر بوده است. تنها در سیستمی با تلاطم سریع در تمام غلظتهای آزمایش شده، با افزایش دما میزان بازیابی روندی صعودی را از خود نشان می دهد.

در شکل ۱۶-۶ نیز بوضوح تأثیر دما خصوصاً در تغییر از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتیگراد دیده می شود. ملاحظه می شود که با افزایش دما شیب منحنی در ۱۰ دقیقه نخست واکنش انحلال از ۶ درصد مس در دقیقه به حدود ۷.۲ در ۵۰ درجه سانتیگراد و ۷.۵ در ۷۵ درجه سانتیگراد رسیده است. علاوه بر این دیده می شود که با افزایش دما به ۵۰ درجه سانتیگراد میزان انحلال مس در ۳۰ دقیقه از ۷۴٪ به ۹۷.۵٪ رسیده است. میزان افزایش انحلال مس با افزایش دما به ۷۵ درجه سانتیگراد اگرچه در مقایسه با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تغییر کمی نموده است ولی منجر به بازیابی کامل مس گردیده است.



شکل ۱۷-۶ تاثیر دما بر انحلال مس در غلظتهای مختلف

(a) بدون تلاطم، (b) تلاطم متوسط، (c) تلاطم سریع

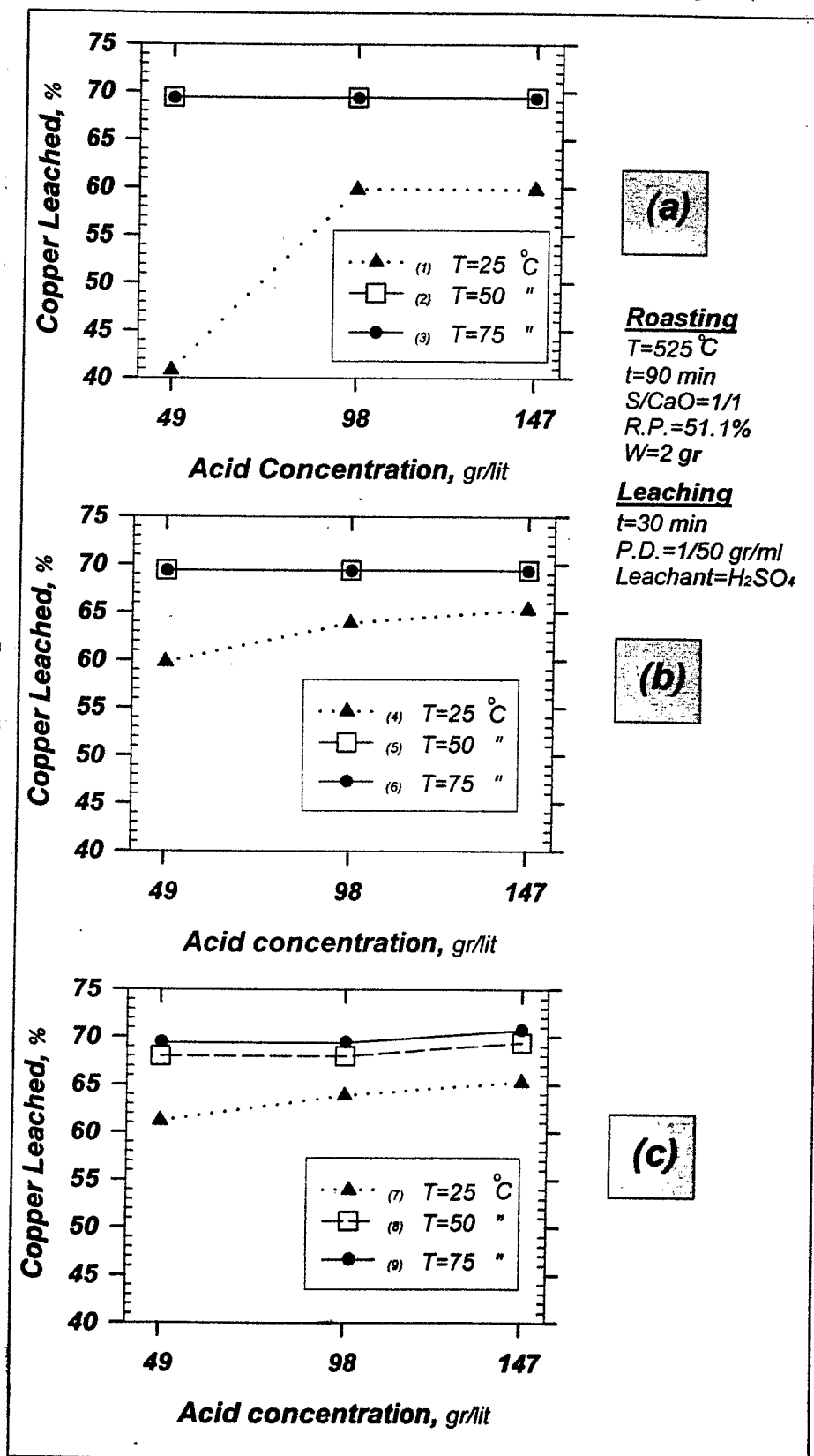
## ۶-۲-۳- تأثیر غلظت اسید

بررسی پارامتر غلظت بر اساس نتایج بدست آمده در بخش ۶-۲-۲ صورت می گیرد. به این منظور داده های آزمایش بر اساس تغییر غلظت در شکل ۶-۱۸ رسم شده است. همانطور که در شکل اخیر دیده می شود، تأثیر پذیری میزان انحلال مس از تغییر غلظت تنها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد می باشد. این حساسیت در سیستمی ساکن کاملاً محسوس بوده و با تغییر غلظت از ۱ به ۲ نرمال میزان انحلال ۱۹٪ افزایش می یابد. در محلولی متلاطم (متوسط یا سریع) این وابستگی کاهش یافته و با تغییر غلظت از ۱ به ۲ نرمال انحلال مس تنها ۳-۴٪ افزایش می یابد. با افزایش غلظت به ۳ نرمال در محلول ساکن انحلال مس ثابت باقی می ماند در حالیکه در محلولهای متلاطم افزایشی ناچیز در حدود ۱.۵٪ مشاهده می شود.

در دماهای ۵۰ و ۷۵ درجه سانتیگراد تغییر غلظت در محلولهای بدون تلاطم و تلاطم متوسط بی تأثیر می باشد. تنها در محلولی با تلاطم سریع، تغییر غلظت از ۲ به ۳ نرمال باعث افزایش ناچیز در انحلال مس به میزان ۱.۵٪ می شود. بنابراین مشاهده می شود که بهبود شرایط دما در کاهش وابستگی انحلال به تغییرات غلظت در مقایسه با تلاطم مؤثرتر می باشد.

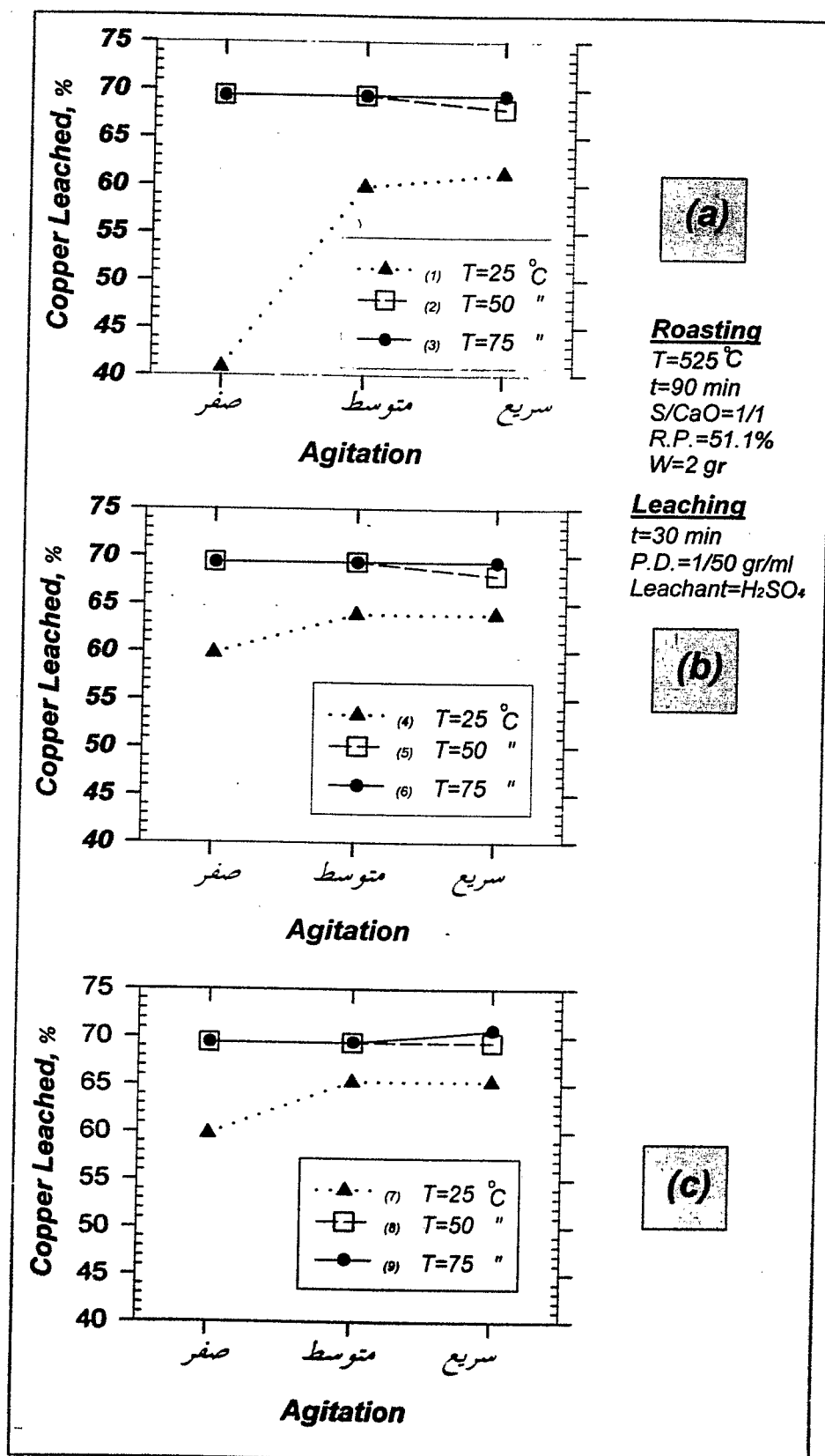
## ۶-۲-۴- تأثیر تلاطم محلول

مشابه با بررسی پارامتر غلظت در اینجا نیز از نتایج بدست آمده در بخش ۶-۲-۲ استفاده شده است. در تصویر ۶-۱۹ این نتایج بر اساس تغییر میزان تلاطم رسم شده است. با نگاه به شکل ۶-۱۹ دیده می شود که مشابه با پارامتر غلظت در اینجا نیز تلاطم خصوصاً در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مؤثر می باشد. این حساسیت بویژه در غلظت ۱ نرمال قابل توجه می باشد. در این دما و غلظت با برقرار کردن تلاطمی متوسط در محلول، میزان انحلال مس در مقایسه با زمانی که محلول ساکن بوده است ۱۹٪ بیشتر می باشد. در شرایطی که غلظت به میزان ۲ یا ۳ نرمال افزایش یافته است میزان انحلال مس، ناشی از تبدیل سیستم ساکن به سیستمی با تلاطم متوسط تنها ۴٪ - ۳ افزایش می یابد. با افزایش بیشتر میزان تلاطم و تبدیل سیستم به محلولی با تلاطم سریع تنها در غلظت ۱ نرمال تأثیری ناچیز و در حدود ۱.۵٪



شکل ۱۸-۶ تاثیر غلظت اسید بر انحلال مس در دماهای مختلف

(a) بدون تلاطم، (b) تلاطم متوسط، (c) تلاطم سریع



شکل ۱۹-۶ تاثیر میزان تلاطم محلول بر انحلال مس در دماهای مختلف

(a) غلظت اسید ۴۹ گرم بر لیتر

(b) غلظت اسید ۹۸ گرم بر لیتر

(c) غلظت اسید ۱۴۷ گرم بر لیتر

افزایش انحلال مس مشاهده می شود و در غلظت‌های دیگری تأثیر بوده است.

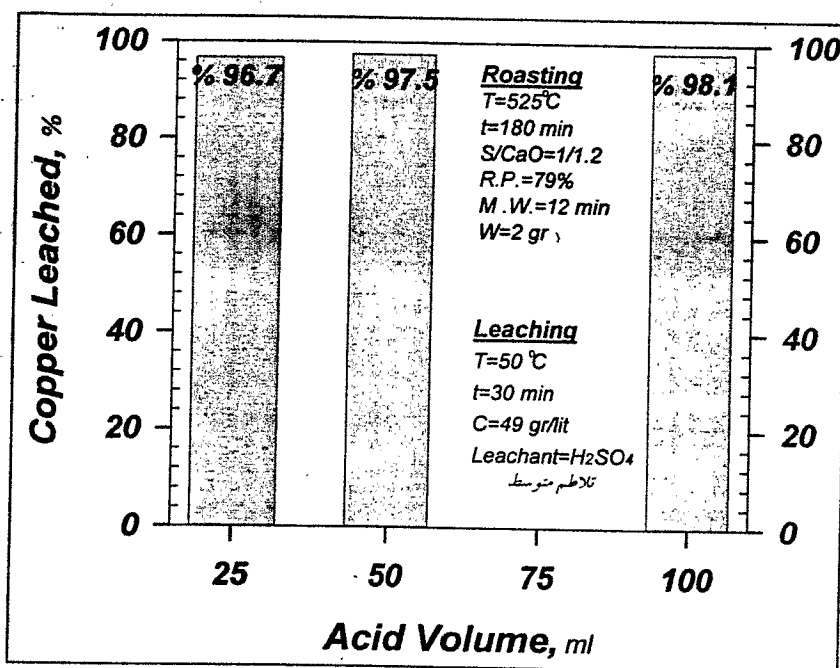
همانطور که از بخش‌های (a)، (b) و (c) تصویر ۱۹-۶ می توان دید، در دماهای ۵۰ و ۷۵ درجه سانتیگراد تلاطم نه تنها تأثیری بر میزان انحلال نداشته، بلکه در مواردی باعث کاهش بازیابی مس نیز شده است. در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و در شرایطی که غلظت اسید ۱ یا ۲ نرمال می باشد تغییر تلاطم سیستم از متوسط به سریع باعث کاهش بازیابی مس در حدود ۱.۵٪ شده است. البته احتمال می رود که این تغییر ناچیز ناشی از خطای آزمایشات باشد.

در مقابل در شرایطی که دما ۷۵ درجه سانتیگراد و غلظت ۳ نرمال می باشد افزایش تلاطم محلول از متوسط به سریع منجر به ۱.۵٪ افزایش شده است.

در اینجا نیز مشاهده می شود که افزایش دما در کاهش وابستگی انحلال به تغییرات تلاطم محلول در مقایسه با غلظت مؤثرتر می باشد. به این ترتیب با مشاهده تأثیر دما، غلظت و تلاطم بر میزان بازیابی مس، میزان بهینه دما، غلظت و تلاطم محلول به ترتیب  $50^{\circ}\text{C}$ ، ۱ نرمال (۴۹ گرم بر لیتر) و متوسط اختیار شد.

### ۵-۶-۲- تأثیر نسبت وزن مواد جامد به حجم اسید

جهت بررسی تأثیر حجم اسید سولفوریک بر میزان بازیابی مس از مقدار معینی کلسین، سه حجم متفاوت از اسید برابر با ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ سی سی مورد استفاده قرار گرفت. شرایط تشویه کلسین مورد استفاده و انحلال در شکل ۲۰-۶ قید شده است. همانطور که در این تصویر دیده می شود تأثیر حجم اسید بسیار ناچیز است. با ۴ برابر شدن حجم اسید و ثابت ماندن وزن کلسین، تنها ۱.۴٪ در میزان انحلال افزایش رخ داده است.



شکل ۲۰-۶ تاثیر حجم اسید سولفوریک بر میزان انحلال مس

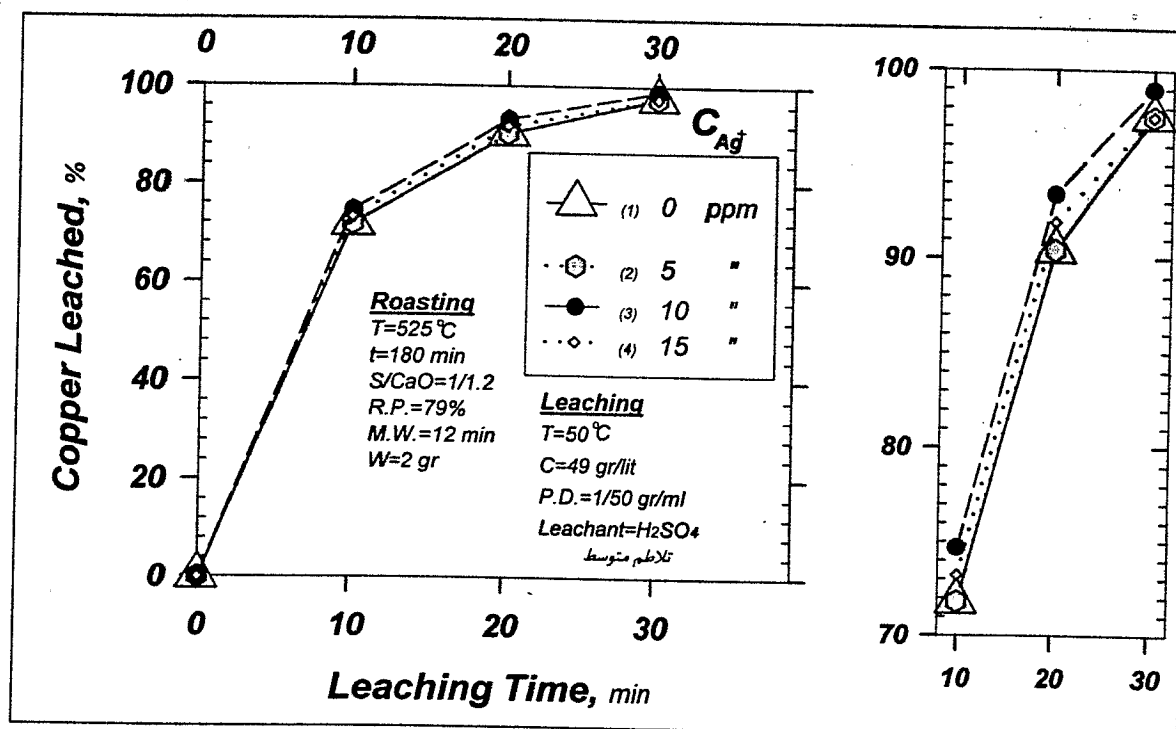
#### ۶-۲-۶- تاثیر افزودن یون نقره

جهت بررسی تاثیر کاتالیستی یون نقره بر میزان بازیابی مس آزمایشاتی در دو مسیر مجزا انجام شد. در مسیر اول نمونه هایی تشویه شده در محلول اسید به همراهی یون نقره تحت انحلال قرار گرفته و در مسیر دوم نمونه هایی که هیچگونه تشویه ای بر روی آنها صورت نگرفته و تنها پیش از انحلال بمدت ۲ تا ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شده اند به همراهی یون نقره تحت انحلال قرار گرفتند.

#### الف - تاثیر یون نقره بر انحلال نمونه های تشویه شده

به این منظور ۴ سری آزمایش انحلال که شرایط آن در شکل ۶-۲۱ قید شده است طراحی گردید. همانطور که در تصویر ۶-۲۱ و جدول ۵-۱۶ دیده می شود، تاثیر یون نقره در بهترین شرایط (10ppm) و در مقایسه با انحلالی بدون حضور یون نقره در حدود 3% می باشد. حضور یون نقره با غلظت 5ppm بر انحلال بی تاثیر بوده و در 15ppm نیز نتایج اگرچه از حالت اخیر بهتر می باشد ولی در مقایسه با زمانی که غلظت یون نقره 10ppm می باشد، میزان بازیابی کمتر شده است.





شکل ۲۱-۶: تأثیر زمان بر میزان بازیابی مس از نمونه های تشویه شده در غلظتهای مختلف یون نقره

مکانیزم کاتالیز کردن  $\text{Ag}^+$  به تشکیل یک لایه کمپلکس متخلخل روی ذرات کانه نسبت داده می شود. در مقابل تحت شرایطی که واکنش کاتالیز نشده است لایه ای محافظ از  $\text{S}^0$  روی ذرات کانه را می پوشاند و به این ترتیب میزان انحلال کمتر می شود. [۳۰]

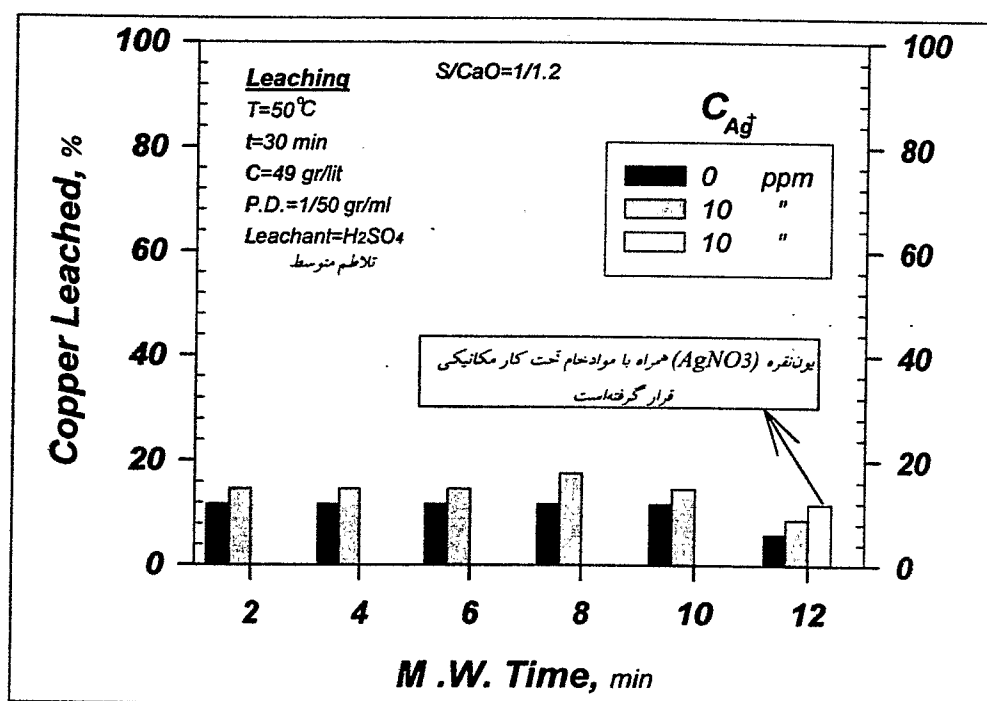
#### ب - تأثیر یون نقره بر انحلال نمونه های خام

در این بخش جهت بررسی تأثیر یون نقره، نمونه هایی که در زمانهای متفاوت در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شده اند تحت شرایطی مشابه با قبل در اسید حل شدند. غلظت یون نقره در این آزمایشات 10ppm می باشد. (شکل ۲۲-۶)

همانطور که در این تصویر دیده می شود حضور یون نقره در این شرایط نیز مؤثر بوده و در تمام نمونه ها حدود 3% افزایش در بازیابی مس را باعث شده است. در ادامه آزمایش دیگری با استفاده از نمونه ای خام که ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده است انجام شد با این تفاوت که در این آزمایش یون نقره در شروع مرحله انحلال به محلول افزوده نگردید بلکه پیش از انجام کار

مکانیکی به میزان 10ppm به مخلوط مواد خام افزوده شده و پس از خشک کردن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، مجموعه که حاوی یون نقره می باشد تحت کار مکانیکی قرار گرفت.

پس از انحلال مشاهده می شود که میزان بازیابی مس از این نمونه در مقایسه با زمانی که یون نقره با شروع انحلال به محلول افزوده شده است، ۳٪ افزایش را نشان می دهد.



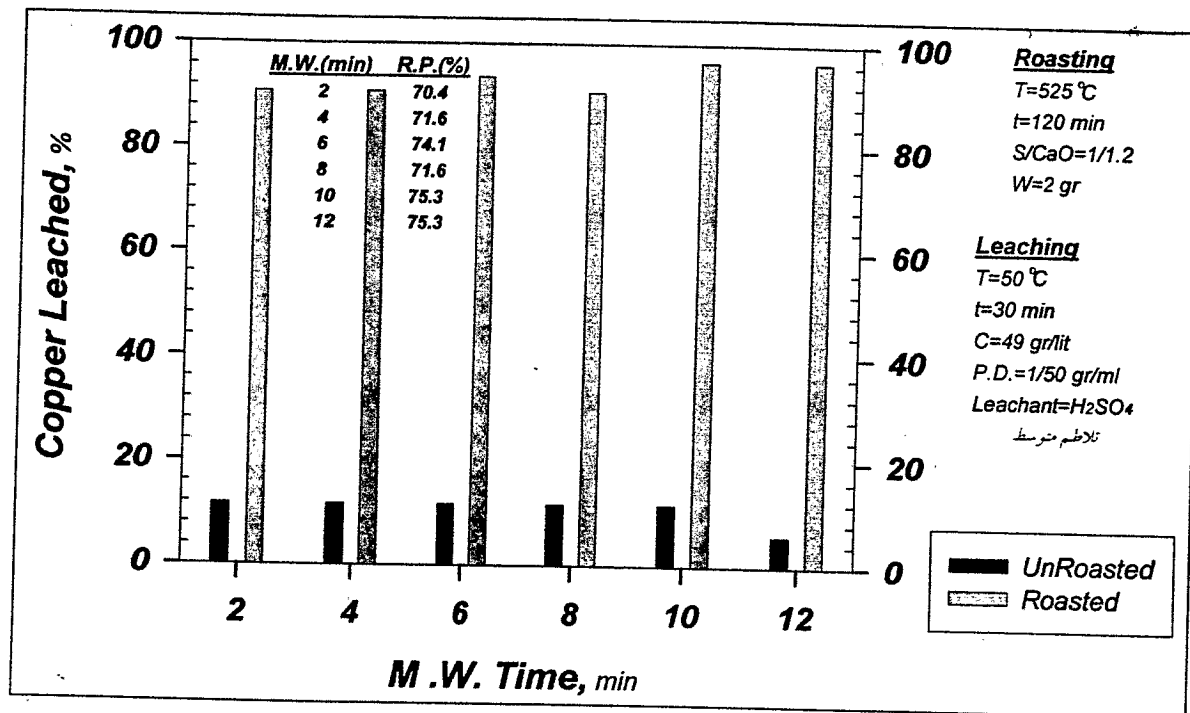
شکل ۶-۲۲ تاثیر زمان بر میزان بازیابی مس از نمونه های تشویه نشده در غلظتهای مختلف یون نقره

#### ۶-۲-۷- تاثیر فرآیند تشویه

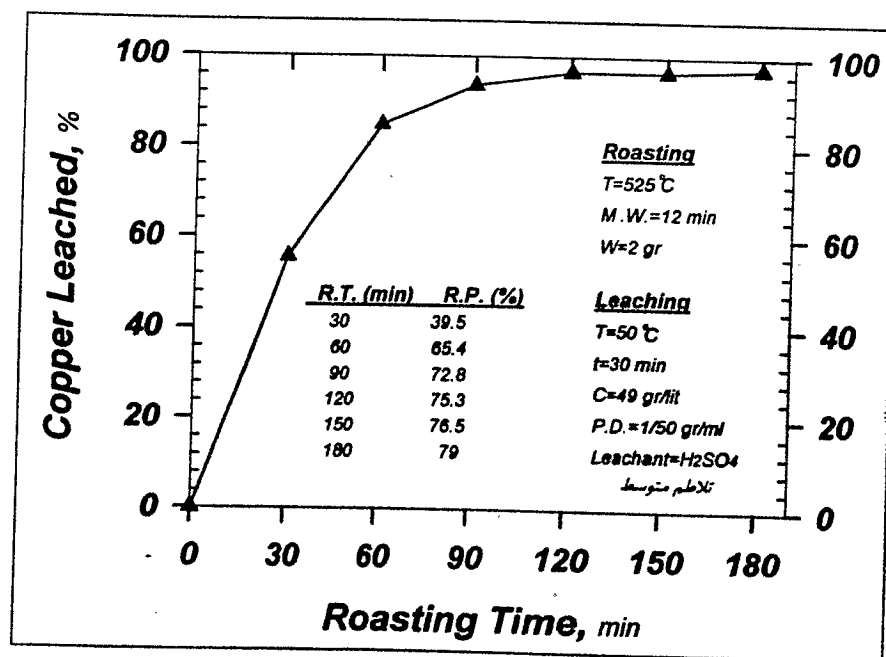
نمونه که در زمانهای ۲ تا ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده اند مستقیماً در اسید سولفوریک حل گردیدند. سپس نمونه مشابه با نمونه های فوق پس از کار مکانیکی، در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  بمدت ۲ ساعت تشویه شده و سپس تحت شرایطی مشابه با نمونه های قبلی که در شکل ۶-۲۳ قید شده است تحت انحلال قرار گرفتند.

مشاهده می شود که فرآیند تشویه تاثیر بسیار شدیدی بر بازیابی مس در محلول اسید سولفوریک دارد به نحویکه در تمام موارد تنها با ۲ ساعت تشویه در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  میزان بازیابی مس ۸۵ - ۹۰٪ افزایش یافته است.

در شکل ۶-۲۴ نیز منحنی میزان بازیابی مس در مقابل زمان تشویه رسم شده است. نمونه‌هایی از کنسانتره و آهک با نسبت  $S:CaO=1:1.2$  که بمدت ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده‌اند



شکل ۶-۲۳ تاثیر فرآیند تشویه و مدت زمان کار مکانیکی توسط آسیاب ماهواره ای بر میزان بازیابی مس



شکل ۶-۲۴ تغییرات میزان بازیابی مس بر حسب زمان تشویه در نمونه ای

با نسبت  $S/CaO=1/1.2$

در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  و فاصله زمانی 180 - 30 دقیقه تشویه شده و در ادامه در شرایطی یکسان که در تصویر مربوطه قید شده است تحت انحلال قرار گرفته اند. مشاهده می شود که با پیشرفت واکنش تشویه میزان انحلال نیز افزایش یافته است. در واقع رفتار منحنی فوق مشابه با منحنی پیشرفت واکنش نمونه مربوطه (منحنی ۵ از تصویر ۹-۶) بوده و میزان بازیابی مس ارتباطی مستقیم با میزان پیشرفت واکنش تشویه دارد. همانطور که در ۱ ساعت پایانی تشویه سرعت پیشرفت واکنش نزدیک به صفر می باشد، میزان انحلال آنها نیز تقریباً بدون هیچ تغییری ثابت مانده است.

#### ۸-۲-۶- تأثیر کار مکانیکی

برای مشخص شدن وابستگی میزان بازیابی مس در محلول اسید به زمان کار مکانیکی انجام شده بر مواد اولیه دو سری آزمایش که نتایج آن در شکل ۲۳-۶ دیده می شود، انجام گرفت. در بخش اول ۶ نمونه مرکب از کنسانتره و آهک با نسبت  $\text{S:CaO}=1:12$  پس از ۱۲-۲ دقیقه کار مکانیکی در محلولی از اسید سولفوریک حل شدند. در بخش دوم ۶ نمونه مشابه نمونه های قبل پس از کار مکانیکی و تشویه در دمای  $525^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد در همان محلول حل شدند.

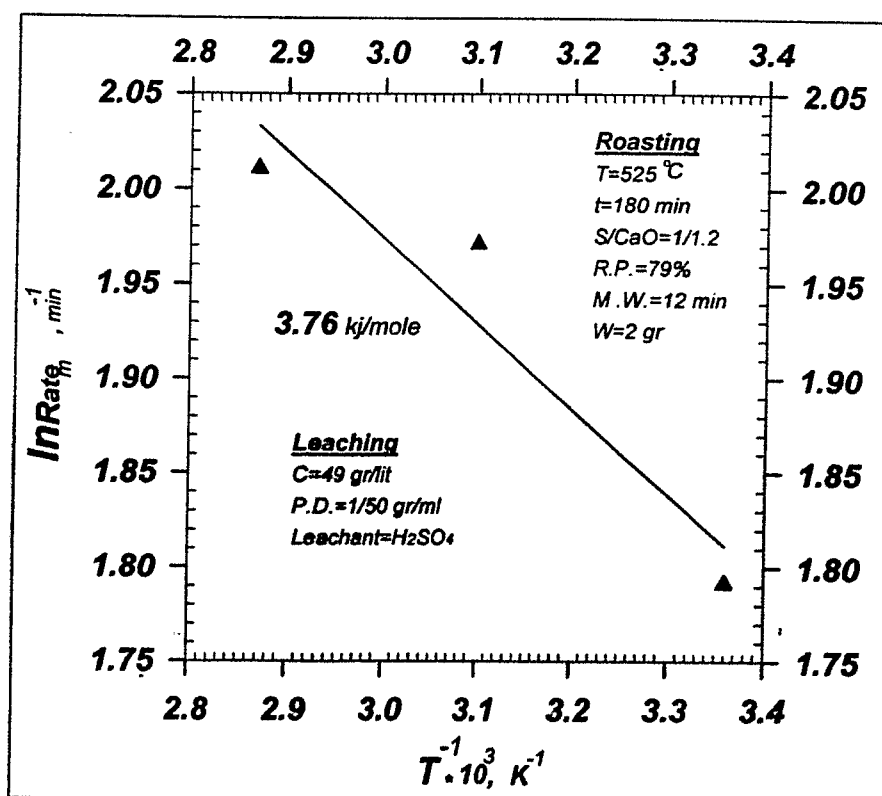
در نمونه هایی که پس از تشویه حل شده اند، میزان بازیابی مس با افزایش کار مکانیکی تا ۸ دقیقه تقریباً ثابت مانده و پس از آن با افزایش زمان کار مکانیکی میزان بازیابی حدود ۶٪ افزایش یافته است. همانطور که در شکل ۲۳-۶ نیز دیده می شود این رفتار به احتمال زیاد ناشی از این می باشد که در این نمونه ها میزان پیشرفت واکنش بدست آمده بعد از تشویه نسبت به سایر نمونه ها بیشتر می باشد. ( $\text{R.P.} = 75.3\%$ ) در واقع در این حالت کار مکانیکی با بهبود شرایط تشویه و حصول پیشرفت واکنشی بیشتر، نتایج مرحله انحلال را بهبود بخشیده است.

در نمونه هایی که بصورت تشویه نشده حل شده اند، میزان بازیابی مس با افزایش کار مکانیکی تا ۱۰ دقیقه تغییری نکرده است ولی در نمونه ای که بمدت ۱۲ دقیقه کار مکانیکی شده

است میزان بازیابی حدود ۶٪ کاهش یافته است. برای مشخص شدن دقیق تأثیر کارمکانیکی بر میزان انحلال نمونه های خام بایستی نمونه هایی در زمانهای طولانی تحت کار مکانیکی قرار گرفته و سپس در اسید حل شوند. علاوه بر این همانطور که عنوان شد افزایش زمان کار مکانیکی منجر به تغییر رنگ مخلوط اولیه از خاکستری روشن به سیاه می شود. بنابراین باید این نمونه ها تحت آنالیز XRD قرار گرفته و نوع فازها و تغییرات ایجاد شده در فازهای موجود بدلیل انجام کار مکانیکی بطور دقیق مشخص شود.

#### ۹-۲-۶- بررسی انرژی اکتیواسیون انحلال کلسین حاصل از تشویه در محلول اسید سولفوریک

در شکل ۱۶-۶ نتایج انحلال در دماها و زمانهای مختلف رسم شده است. با توجه به رفتار غیر خطی منحنی های درصد بازیابی مس - زمان، بدست آمده در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتیگراد، برای تعیین انرژی اکتیواسیون از داده های انحلال در ۱۰ دقیقه نخست که منحنی ها رفتاری خطی دارند استفاده شده است. در شکل ۲۵-۶، مشابه بخش ۷-۱-۶ با استفاده از رابطه آرنیوس، نمودار آرنیوسی سرعت انحلال در محلولی از اسید سولفوریک با غلظت انرمال رسم شده است. سایر مشخصات انحلال و تشویه کلسین در تصویر ۲۵-۶ قید شده است.



شکل ۲۵-۶ وابستگی نرخ بازیابی مس به معکوس دما در ۱۰ دقیقه نخست انحلال

بر اساس محاسبات انرژی اکتیواسیون برای ۱۰ دقیقه نخست انحلال برابر با 3.76 کیلوژول بر مول می باشد.

## نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از آزمایشات متعدد تشویه و انحلال به شرح زیر می باشد:

در بخش آزمایشات تشویه:

- ۱- ارتفاع بستر بهینه برای دستیابی به جذب بالای  $SO_2$  و زمان کوتاه تکمیل واکنش در توده مواد در حدود ۶ میلیمتر میباشد که در بوتله مورد استفاده، از مخلوط اولیه ای به وزن ۲ گرم حاصل شده است.
- ۲- در تمام نمونه ها منحنی درصد پیشرفت واکنش - زمان از دو بخش تشکیل شده است: بخش اول با رفتاری تقریباً خطی و ماکزیمم سرعت تشویه، و بخش دوم با رفتاری سهمی گون. تقریباً در تمام نمونه ها تأثیر گذشت زمان بعد از ۹۰ - ۶۰ دقیقه از شروع واکنش، بر میزان پیشرفت واکنش ناچیز بوده است.
- ۳- دمای بهینه تشویه برای تشویه مخلوط کنسانتره سولفیدی مس - آهک ۵۲۵ درجه سانتیگراد می باشد تا علاوه بر حصول سرعتی بالا از پدیده کلوخه ای شدن نیز جلوگیری بعمل آید.
- ۴- با کاهش نسبت مولی  $S/CaO$  (افزایش درصد آهک در مخلوط اولیه) تا نسبت ۱:۱.۲ (در آسیاب ماهواره ای) و نسبت ۱:۱.۱ (در آسیاب گلوله ای) تأثیری مثبت بر سرعت واکنش در مراحل اولیه و میزان نهایی پیشرفت واکنش مشاهده می شود. با کاهش بیشتر نسبتهای فوق مقادیر بدست آمده نزول نموده است.
- ۵- اختلاط مناسب و توزیع یکنواخت ذرات آهک و کنسانتره در کنار یکدیگر تأثیری شدید بر میزان پیشرفت واکنش دارد به نحوی که با اختلاط مناسب نتایج در تمام دماها ۲۵%-۲۰% بهبود می یابد.
- ۶- در استفاده از آسیاب ماهواره ای (سیستم با انرژی بالا) و گلوله ای (سیستم با انرژی پایین) به ترتیب بهترین نتایج پیشرفت واکنش در ۱۲ و ۶۰ دقیقه کارمکانیکی بدست آمده است.

۷- انجام کار مکانیکی در زمانهای طولانی منجر به بروز واکنشی بین اجزای مخلوط اولیه می شود که به احتمال از انجام واکنش تشویه جلوگیری بعمل می آورد. نمونه ای که ۱۶ ساعت در آسیاب گلوله ای کار مکانیکی شده است پس از گذشت ۱۵ دقیقه از شروع واکنش افزایش وزنی را نشان نمیدهد. این امر نیاز به تحقیقات بیشتری دارد.

۸- در محدوده ۱۰-۲٪ وزنی رطوبت، افزایش درصد رطوبت باعث افزایش سرعت تشویه در مراحل اولیه و کاهش مقادیر نهایی پیشرفت واکنش می شود. این رفتار به دلیل حضور بخار آب بعنوان عامل اکسید کننده و ترویج ترکیباتی مانند CaS به جای  $\text{CaSO}_4$  می باشد.

۹- بیشترین میزان پیشرفت واکنش (79%) در نمونه ای با نسبت  $\text{S: CaO} = 1:1.2$  بوده که بمدت ۱۲ دقیقه در آسیاب ماهواره ای کار مکانیکی شده و سپس در دمای  $525^\circ\text{C}$  به مدت ۱۸۰ دقیقه تشویه شده است.

۱۰- انرژی اکتیواسیون مربوط به ۶۰ دقیقه ابتدایی تشویه کنسانتره مس با آهک بسته به نحوه اختلاط و اعمال کار مکانیکی بر مخلوط اولیه بین ۵.۲ - ۱ کیلوژول بر مول می باشد.

۱۱- نتایج بدست آمده مشخص می کند که واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت نمی باشد بلکه انتقال جرم و نفوذ اکسیژن از لایه متراکم محصول کنترل کننده فرآیند میباشد. این امر نیاز به تحقیقات و بررسیهای بیشتری دارد.

### در بخش آزمایشات انحلال:

۱- بخش اعظم بازیابی مس در ۲۰ دقیقه نخست صورت می گیرد و افزایش زمان حتی تا ۴ ساعت تأثیری ناچیز بر بازیابی مس دارد. به این ترتیب علاوه بر کوتاه شدن زمان عملیات، احتمال انحلال اجزای نامطلوبی چون آهن و آلومینیوم کاهش میابد.

۲- دمای محلول، غلظت اسید و میزان تلاطم محلول بر میزان بازیابی مؤثر بوده و در ارتباطی متقابل با یکدیگر می باشند. بهبود هر یک از عوامل فوق از شدت وابستگی میزان انحلال



مس به عوامل دیگر می‌کاهد. در این بین تأثیر دما بویژه در غلظت و تلاطم کم محلول به خوبی نمایان است. مقادیر بهینه عوامل فوق به ترتیب ۵۰ درجه سانتیگراد، ۴۹ گرم بر لیتر و تلاطمی آرام بدست آمده است.

۳- افزایش حجم محلول اسید تأثیر چندانی ندارد. با ۴ برابر شدن حجم محلول، تنها ۱.۴٪ به میزان بازیابی مس افزوده شده است.

۴- علاوه بر عوامل فوق، میزان پیشرفت واکنش در مرحله تشویه تأثیری مستقیم بر میزان بازیابی مس در مرحله انحلال دارد. تحت شرایط ثابت تشویه و انحلال، افزایش پیشرفت واکنش منجر به بالا رفتن میزان بازیابی مس شده است.

۵- حضور یون نقره در انحلال نمونه های تشویه شده و خام مؤثر می باشد. بهترین غلظت در آزمایشات انجام شده 10 ppm بوده و در استفاده از غلظتهای کمتر یا بیشتر، نتایج انحلال نزول نموده است.

۶- از یک گرم کلسینی با ۷۹٪ پیشرفت واکنش در مرحله تشویه، میزان بازیابی مس در محلولی از اسید سولفوریک به حجم ۵۰ سی سی، دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، غلظت ۱ نرمال و تلاطمی آرام در مدت ۳۰ دقیقه ۹۷/۵٪ می باشد. با افزایش دما به ۷۵ درجه سانتیگراد و حفظ سایر شرایط انحلال میزان بازیابی به ۱۰۰٪ رسیده است.

۷- انرژی اکتیواسیون مربوط به ۱۰ دقیقه نخست انحلال برابر با ۳/۷۶ کیلوژول بر مول

می باشد.

## پیشنهادهای برای ادامه پروژه

- ۱- بررسی آنالیز XRD نمونه های کار مکانیکی شده در زمانهای طولانی (بدون تشویه) جهت تعیین نوع فازها و مکانیزم واکنش.
- ۲- بررسی آنالیز XRD نمونه هایی که حاوی رطوبت بوده (پس از تشویه) و همچنین تعیین میزان بازیابی مس این نمونه ها در مرحله انحلال.
- ۳- استفاده از دمش هوا یا اکسیژن در مرحله تشویه و بررسی تأثیر آن بر سرعت پیشرفت واکنش تشویه.
- ۴- بکارگیری موادی که در حین فرآیند تشویه تخریب بستر مواد را افزایش می دهند.
- ۵- بررسی تأثیر افزودنیهای کاتالیستی در مرحله تشویه، بعنوان نمونه در مخلوط مواد مقادیر کمی سولفات کلسیم بکار گرفته شود.
- ۶- استفاده از چندین اکسید بازی (CaO و BaO و ...) بطور همزمان در مرحله تشویه و بررسی تأثیر آن بر نتایج حاصل از تشویه.

- [1] H. Ahmadzai, S. Blaris, B. Harris, and L - I. Staffansson, "Oxidation Aspects of Lime - Concentrate - Pellet Roasting Process", Metall. Trans. B, Vol. 14B, NO. 4, pp. 589 - 604, 1983.
- [2] B. S. Terry, G. Riveros, M. Sanchez, and H. E. Jeffes, "Lime - Concentrate Process for roasting of copper - bearing sulphides - Part 1: analysis of optimum roasting conditions", Trans. Instn Min. Metall (sect - c), Vol. 103, pp. C193 - C200, 1994 (Sep - Dec).
- [3] R. W. Bartlett, and H. H. Haung, "The Lime - concentrate - pellet roast process for treating copper sulfide concentrates", J.O.M, Vol. 25, NO. 12, pp. 28 - 34, 1973.
- [4] R.W.Bartlett, "Pollution - free Process for treating copper sulfide flotation concentrates and recovering copper", U.S.Patent NO. 3, 915, 689, oct. 28, 1975.
- [5] H.L.Falkenberry, and A.V.Slack, "SO<sub>2</sub> Removal by Limestone injection", Chem. Eng. Prog., Vol. 65, NO. 12, PP. 61 - 66, 1969.
- [6] شریف، حسن - و قرنفلی، هادی، "فرآوری حرارتی مس"، انتشارات دانشگاه امام حسین (ع)، ص ۵۳-۳۵۱، ۱۳۷۶.
- [7] L.J.Friedman, "SO<sub>2</sub> Emission Control: the problem and Solution", J.O.M, Vol. 33, NO. 3, PP. 44 - 50, 1981.
- [8] F.Habashi, "Principles of Extractive Metallurgy", Gordon and Brach, Vol. 3 (Pyrometallurgy), PP. 353 - 57, 1986.

[۹] سلمان حاجی سلیمانی، پایان نامه کارشناسی ارشد، احیا مستقیم کنسانتره سولفیدی

مس با کربن در حضور آهنک، دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۷۷.

- [10] H.Y.Sohn, "Process for treating sulfide - bearing ores", U.S.Patent NO. 4, 376, 647, March 15, 1983.
- [11] H.Y.Sohn, and D.Kim, "Kinetics of zinc oxide formation from zinc sulfide by reaction with lime in the presence of water vapor", Metall. Trans. B., Vol. 18B, No. 4, PP. 727 - 32, 1987.
- [12] S.Soepryanto, F.A.Olson, and H.Y.Sohn, "The Selective oxidation of mixed metal sulfides with lime in the presence of steam without emitting sulfur - containing pollutants"; Metall. Trans. B, Vol. 20B, NO. 2, PP. 237 - 42, 1989.
- [13] S.Won, and H.Y.Sohn, "Kinetics of the reaction between Hydrogen sulfide and lime particles", Metall. Trans. B, Vol. 16B, NO. 1, PP. 163 - 168, 1985.
- [14] T.Rosenqvist, "Principles of Extractive Metallurgy", Mc Graw - Hill, PP. 226 - 27, 1983.
- [15] M.Hartman, and R.W.Coughlin, "Reaction of sulfur dioxide with limestone and the Grain Model", A.I.C.H.E.J., Vol. 22, NO. 3, PP. 490 - 98, 1976.
- [16] R.H.Borgwardt, and R.D.Harvey, "Properties of carbonate Rocks related to SO<sub>2</sub> Reactivity", Environ. Sci. Technol., Vol. 6, NO. 4, PP. 350 - 60, 1972.
- [17] K.S.Murthi, D.Harrison, and R.K.Chan, "Reaction of sulfur Dioxide with Calcined Limestones and Dolomites", Environ. Sci. Technol., Vol. 5, NO. 9, PP. 776 - 81, 1971.
- [18] F.Habashi, "Principles of Extractive Metallurgy", Gordon and Breach, Vol. 3 (Pyrometallurgy), P. 151, 1980.

- [19] R.K.Chan, K.S.Murthi, and D.Harrison, "Thermogravimetric analysis of ontario limestones and dolomites I.Calcination, Surface area, and Porosity", Can. J. Chem, Vol. 48, PP. 2972 – 78, 1970.
- [20] R.H.Borgwardt, "Kinetics of the reaction of  $\text{SO}_2$  with Calcined limestone". Environ. Sci. Technol, Vol. 4, NO. 1, PP. 59 – 63, 1970.
- [21] R.K.Chan, K.S.Murthi, and D.Harrison, "Thermogravimetric analysis of ontario limestones and dolomites II. Reactivity of sulfur dioxide with Calcined samples", Can. J. Chem, Vol. 48, PP. 2979 – 82, 1970.
- [22] C.Y.Wen, and M.Ishida, "Reaction rate of sulfur dioxide with particles containing calcium oxide", Environ. Sci. Technol, Vol. 7, NO. 8, PP. 703 – 708, 1973.
- [23] F.P.Harvey, and M.M.Wong, "Making Copper without pollution", Min. Eng., Vol. 24, No. 6, PP. 52 – 53, 1972.
- [24] H.H.Haung. and R.W.Bartlett, "Oxidation Kinetics of a lime – copper – concentrate pellet", Metall. Trans. B, Vol. 7B, NO. 9, PP. 369 – 74, 1976.
- [25] B.S.Terry, G.Riveros, and J.H.E. Jeffes, "Lime – concentrate process for roasting of copper – bearing sulphides – part 3: mechanisms of roasting reactions", Trans. Instn Min. Metall (sect –c), Vol. 103, PP. C210 – C216, 1994 (Sep – Dec).
- [26] B.S.Terry, G.Riveros, and J.H.E. Jeffes, "Lime-concentrate process for roasting of copper – bearing sulphides – part 2: effect of sulphide: Lime ratio, air flow rate, pellet size and porosity on reaction kinetics", Trans Instn Min. Metall (sect – c), Vol. 103, PP. C201-C209, 1994 (Sep – Dec).

- [27] T.Rosenqvist, "Phase Equilibria in the pyrometallurgy of sulfide ores", Metall. Trans. B, Vol. 9B, NO. 3, PP. 337 – 51, 1978.
- [28] K.Rajamani, and H.Y.Sohn, "Kinetics and sulfur fixation in the reduction or oxidation of Metall sulfides mixed with lime", Metall. Trans. B, Vol. 14B, No. 2, PP. 175 – 80, 1983.
- [29] R.W.Bartlett, and H.H.Haung, "Fluidized bed roasting of lime copper concentrate pellets", Metall. Trans B, Vol. 7B, NO. 9, PP. 489 – 90, 1976.
- [30] P.C.Banerjee, B.K.Chakrabarti, S.Bhattacharya, and A.Das, "Silver – Catalysed hydrometallurgical extraction of copper from sulfide ores from indian mines", Hydrometallurgy, Vol. 25, PP. 349 – 55, 1990.

## **Abstract,**

The object of this study is to reduce environmental problems and air pollution in copper extraction process from sulfide concentrate by sulfur fixation. The present research consists of two steps: roasting in the presence of lime and leaching of the product in the sulfuric acid.

In order to studying the roasting reaction, roasting experiments were done over temperature range of 623 to 873 K for maximum 3 hours. It has found that there are two separate stages in the roasting process. At the first stage, which last 60 to 90 minutes, the changing of reaction progress with time is linear. At the second stage, this dependency is most probably parabolic, and the rate of the reaction decreases rapidly.

The results of the roasting experiments show that the effect of temperature in the studied range is not considerable. These results also show that in the milled samples for 1 to 15 minutes in a satellite mill, the roasting progress is 20-25% more than that in mixed samples for 30 minutes in a hand mixer.

Adding water to the samples increases the rate of the reaction at the initial stages, but decreases the total amount of the reaction progress.

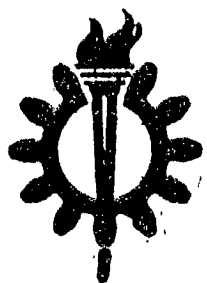
The kinetic study suggests that the overall rate of the roasting reaction in air is controlled by mass transfer through the solid product layers formed during the roasting process. An apparent activation energy of  $1-5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  was obtained for the roasting reaction of sulfide concentrate in air.

At the second part of this study, leaching experiments were done in sulfuric acid with concentrations between 49 to  $147 \text{ g lit}^{-1}$  as leachant. These experiments have been conducted at temperatures between 298 to 348 K for 15 to 240 minutes.

For a calcined sample with 79 % roasting progress after 30 minutes leaching all the copper goes to the solution, and the majority of the copper goes to the solution at the initial 20 minutes.

Among the effecting factors of temperature, concentration, and agitation of the solution, temperature has the most significant effect on the leaching process. More over it has to be mentioned that these three parameters has mutual effects on each other.

In the leaching process, it has found that adding silver ion by amount of 10 ppm to the leachant can increase recovery of the copper from the calcined samples.



*Iran University of Science and Technology*

*Department of Material and Metallurgical Engineering*

*Subject:*

***Extraction of Copper from Sar-cheshmeh Sulfide  
Concentrate through Roasting in the Presence of Lime  
followed by Leaching in Sulphuric Acid***

*by:*

***Hamed Mehrandish***

*A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement  
For the Degree of Master of Science  
in Material Engineering*

*Supervisors:*

***Dr.J.Vahdati Khaki***

***Dr.M.Goodarzi***

*March 2002*