

استخراج فلزات ۲ (فلزات غیر آهنی)



تعداد واحد: ۲

نوع واحد: نظری

پیشنیاز: استخراج فلزات ۱

سرفصل دروس:

اصول تولید فلزات غیر آهنی بروشهای پیرومتالورژی - مبانی ترمودینامیک و سینتیک تولید فلزات
فرآیندهای تشویه سنگهای سولفیدی - فرآیند تکلیس - نمودارهای منطقه پایداری ترکیبات.
تولید فلزات غیر آهنی مهم نظیر مس، سرب، روی و تولید سایر فلزات غیر آهنی بروشهای
پیرومتالورژی، اصول تولید فلزات غیر آهنی بروشهای هیدرومتالورژی، مبانی تهیه و تصفیه الکترولیزی،
قوانین فاراده - معادله ترنسنت، تهیه مس در هیدرومتالورژی - تصفیه الکترولیزی مس، تهیه روی بروش
هیدرومتالورژی، الکترولیز نمکهای مذاب، تولید آلومینیم و منیزیم - تهیه فلزات قیمتی.

1

• منابع درسی:

- 1- Non ferrous extractive metallurgy, By: C.B. Gill
- 2- Principles of extractive metallurgy, by: [Terkel Rosenquist](#)
- 3- Extractive Metallurgy of Copper, By: BISWAS, DAVENPORT, KING, SCHLESINGER
- 4- Chemical metallurgy, By: J.J. Moore
- 5- Principles of pyrometallurgy, By: C.B. Alcock
- 6- A textbook of hydrometallurgy, by: F. Habashi

• ۷- استخراج فلزات، دکتر قاسم زاده

• ارزیابی:

- حضور در کلاس
- امتحان میان ترم: ۵۰ نمره، پایان ترم: ۵۰ نمره،

2

Extraction of metals

- **Definitions:**
- **Ore** = Metal mineral+Gangue
- **Minerals:** Oxides, Sulphides, Oxysalts, Elemental or Arsenides
- **Gangues:** Silicates Oxides, Sulphides

Concentration of ores why?

Facilitate the subsequent extraction process

3

Major steps in extraction of metal

- **Ore concentration**
 - Ore is purified and concentrated, unwanted rocks removed
- **Reduction to crude metal**
 - Metal oxides to be reduced to metals, resulting in a mixture of metals collected
- **Refining to obtain pure metal**
 - To obtain a specific metal, purify and remove unwanted metal impurities

4

Concentration

Scope: produce a mineral concentrate with approx. 25wt% of metal or more

- **Steps:**
- **Comminution (خرد کردن):**
 - crushing
 - grinding
- **Screening**
- **Separation process**

5

Comminution

- **Crushing ore into fine particles**
 - Reduction ratio(= entry size/exit size)= 3:1 to 4:1
- **Grinding /milling: finer particle (6 mm for sintering)**
- **Screening between each crusher to remove fine particle and avoid further size reduction**

6

Separation process

- **Classification process:** separation different particles based on different travelling rates through a fluid.
- **Separation: Froth flotation**
 - Based of surface energy difference
 - Introducing air bubbles into cells containing different minerals particles in water
 - Adsorption metal-bearing particles onto air bubbles
 - Rising bubbles results in separation from gangue particles

7

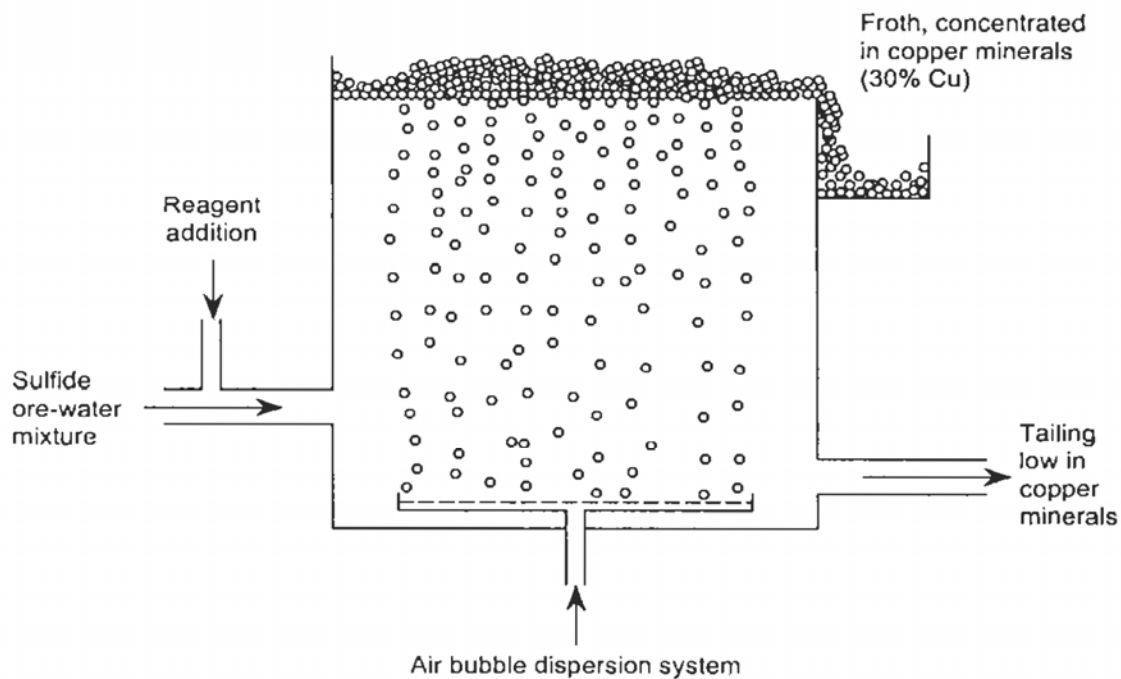


Fig. 1.3. Schematic view of flotation cell. Reagents cause Cu-Fe sulfide and Cu sulfide minerals in the ore to attach to rising air bubbles, which are then collected in a short-lived froth. This froth is de-watered to become concentrate. The un-floated waste passes through several cells before being discarded as a final tailing. Many types and sizes (up to 100 m³) of cell are used, Chapter 3.

Agglomeration

- If particles are too fine
- Very dense ore
- **Agglomeration routes:**
 - **High temperature methods:**
 - **Sintering**
 - **Nodulising**
 - **Room temperature:**
 - **Pelletising and briquetting**

9

Ways of Extraction

Extraction by electrolysis of molten Al_2O_3 dissolved in cryolite	• Potassium <i>K</i> • Sodium <i>Na</i> • Calcium <i>Ca</i> • Magnesium <i>Mg</i> • Aluminium <i>Al</i>	Extracted by electrolysis of molten chlorides
	• Zinc <i>Zn</i> • Iron <i>Fe</i> • Tin <i>Sn</i> • Lead <i>Pb</i> • Copper <i>Cu</i>	Extraction by Pyrometallurgy
	• Mercury <i>Hg</i> • Silver <i>Ag</i> • Gold <i>Au</i> • Platinum <i>Pt</i>	Roasting ore by heating alone

10

the extraction of metals

Metals at the top of the reactivity series are very reactive:

- bonds in their compounds are very strong
- must be extracted by decomposing their compounds with electricity in an expensive process called electrolysis
- aluminium is extracted from aluminium oxide by passing an electric current through it



11

Minerals of metals

Iron

- Hematite Fe_2O_3 در حدود ۷۰٪ آهن
- Fe_3O_4 Magnetite در حدود ۷۲٪ آهن
- Limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ در حدود ۵۹-۶۳٪ آهن
- Siderite FeCO_3 در حدود ۴۸٪ آهن

• Aluminium:

- Bauxite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Gibbsite
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Diaspor
- Al_2O_3 Corundum

12

• Copper (Sulphide and Oxide)

Chalcopyrite: CuFeS_2	Malachite: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
Chalcocite: Cu_2S	Azurite: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
Covellite: CuS	Cuprite: Cu_2O
Bornite: Cu_3FeS_3	Tenorite: CuO
Enargite: Cu_3AsS_4	

• Lead

• **PbS** دارای رنگ خاکستری و براق

• **Cerussite** PbCO_3

• **Zinc:** **Splalerite** ZnS

• **Manganese:** **Pyrolusite** MnO_2 (40% Mn)

13

• Magnesium:

- **Dolomite** $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$
- **Magnesite** MgCO_3
- **Olivene (green)** $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$

• Titanium:

- **Rutile** TiO_2
- **Ilmenite** $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$

14

Metal extraction methods

- ❖ **Pyrometallurgy:** high temperature process (500-2000 C) near MP
 - ❖ Smelting, converting and fire refining
- ❖ **Hydrometallurgy:** extraction from aqueous solutions
 - ❖ Putting the metal values into solution (leaching)
 - ❖ Recovering the metal from solution (precipitation)
- ❖ **Electrometallurgy :** uses electrical energy for chemical reaction (electrowinning, electrorefining)

15

Electrometallurgy

- Electrowinning : extraction of metals from an electrolyte
- Electrorefining: refining of the impure metals from anode

Pyrometallurgy characteristic

- ❖ High temperature process(500-2000°C)
(thermodynamic and kinetic)
 - ❖ Accelerate reaction → Increase production rate(every 10°C double the rate of process)
 - ❖ Ability to change reaction direction
(equilibrium) with T
 - ❖ e.g. At 25°C $\text{Zn} + \text{CO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{C}$
 - ❖ At 1200°C $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{Co}$ i.e. Carbon can not reduce ZnO except at elevated T
 - ❖ Iodide refining of refractory metals(Zr, Ti)

17

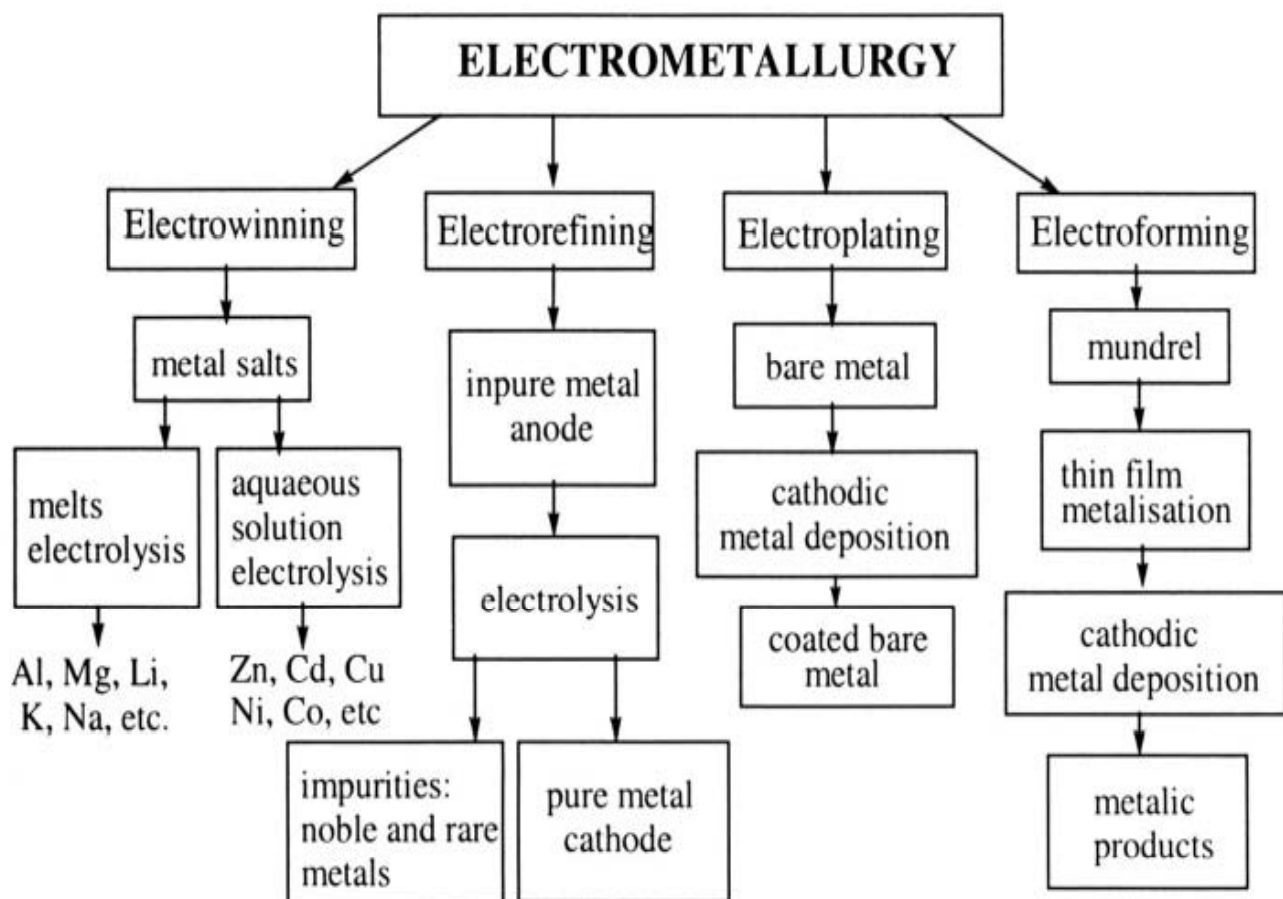
- Suitable for reactive metals like Ti and Zr
- Reaching equilibrium at High T
- Need to suitable purity ores → Ore dressing

18

Hydrometallurgy characteristic

- Low temperature process → more safe and low energy consumption
- Slow reaction → time consuming
- Environmental effect (gas contamination, dust, water, heavy metal like Hg)
- Thermal contamination is lower
- Cut off contamination
- High price solvent
- Recover precious metals as by-product

19



Preliminary process

- Convert metal bearing compounds into form that easily processed

Sulfides → Oxides, Sulfates and chlorides

Oxides → Sulfates and chlorides

Carbonates → oxides

Unit process: connection between different processes for overall extraction and refining

21

Method selection

- Kind of ore:
 - oxides and sulfates → leaching
 - Sulfides difficult to solve
- grade of purity required
 - E.g. Zinc produced by Pyrometallurgy from ZnS contains impurity like As, Fe, Pb → useful for galvanizing and brass producing
 - High pure Zn by electrolytically precipitation from a leach solution → for Zinc alloys manufacturing
- presence of precious metals
 - E.g. Blister copper without precious metals processed by inexpensive fire refining
 - With precious metals electrorefining

22

Nonferrous Extractive

- Reactive metals: Al, Ti, Mg, Zn, U
 - oxidation problem or Impossible to electrowining from an aqueous
 - need special equipment keep them exclude from Air atmosphere like Vacuum or inert gas sealed furnaces
- Nonreactive metals: Cu, Ni, Pb, Co, Au, Ag
 - Simply processed in an air atmosphere without any problem of oxidation during reduction of metals oxides by Carbon or precipitation from an aqueous solution

23

Nonferrous Extractive

- Reactive metals: Al, Ti, Mg, Zn, U
 - Pyrometallurgy treatments: Roast, Smelt, Refine
 - Hydrometallurgy treatments: Roast, Leach, Concentrate, purify, precipitate, refine
- Nonreactive metals: Cu, Ni, Pb, Co, Au, Ag
 - Pyrometallurgy treatments: Roast, Smelt, convert, Refine
 - Hydrometallurgy treatments: Roast, Leach, precipitate, refine

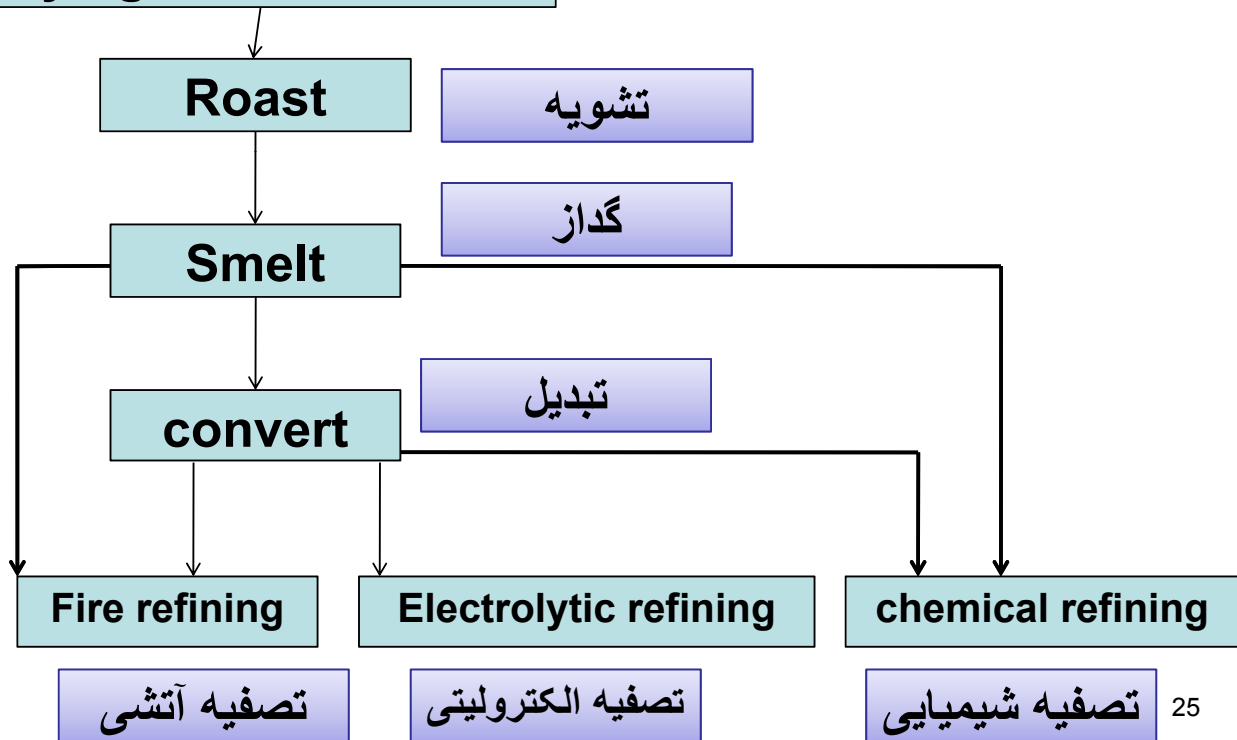
24

Nonreactive metals Pyrometallurgy

➤ Oldest and most frequently used method.

Drying and calcination

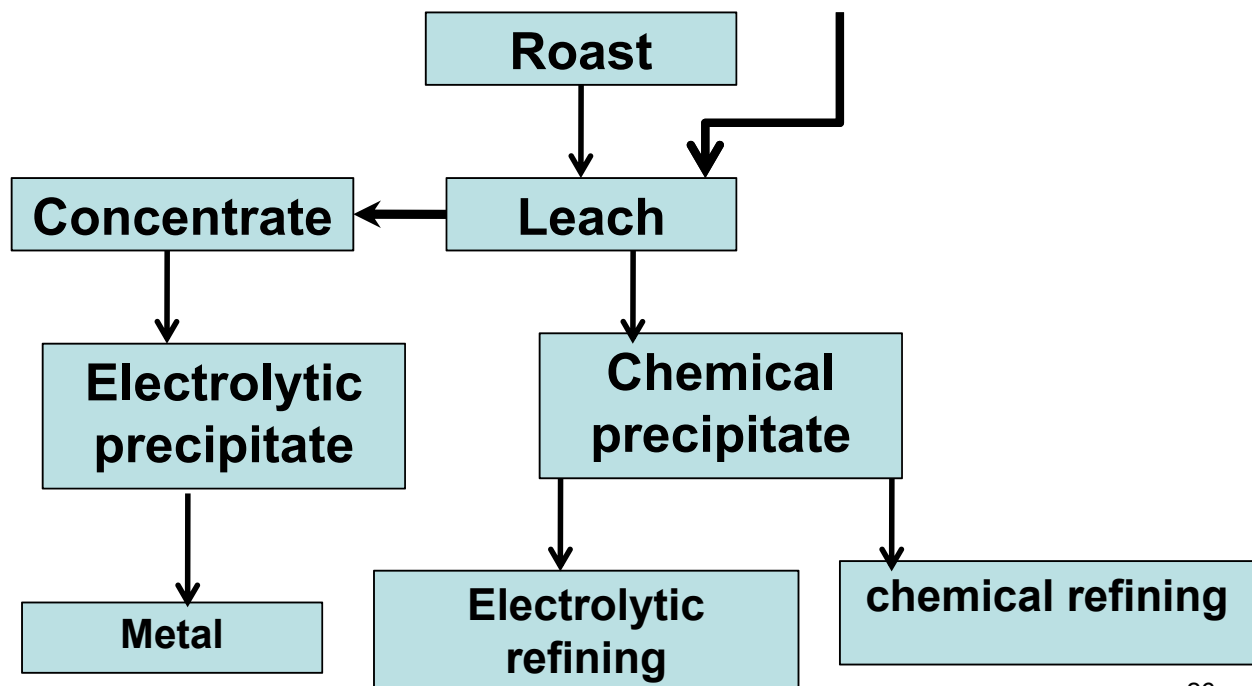
➤ Cu, Ni, Pb, Co



25

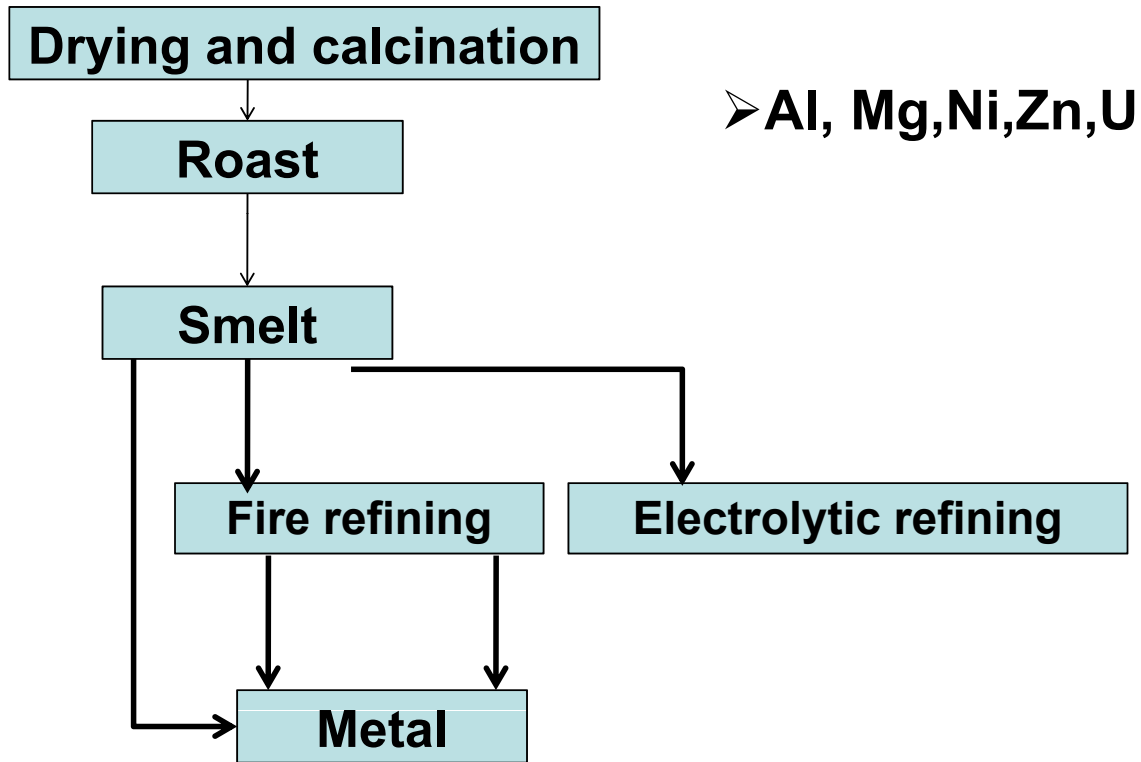
Nonreactive metals Hydrometallurgy

➤ Cu, Ni, Pb, Co



26

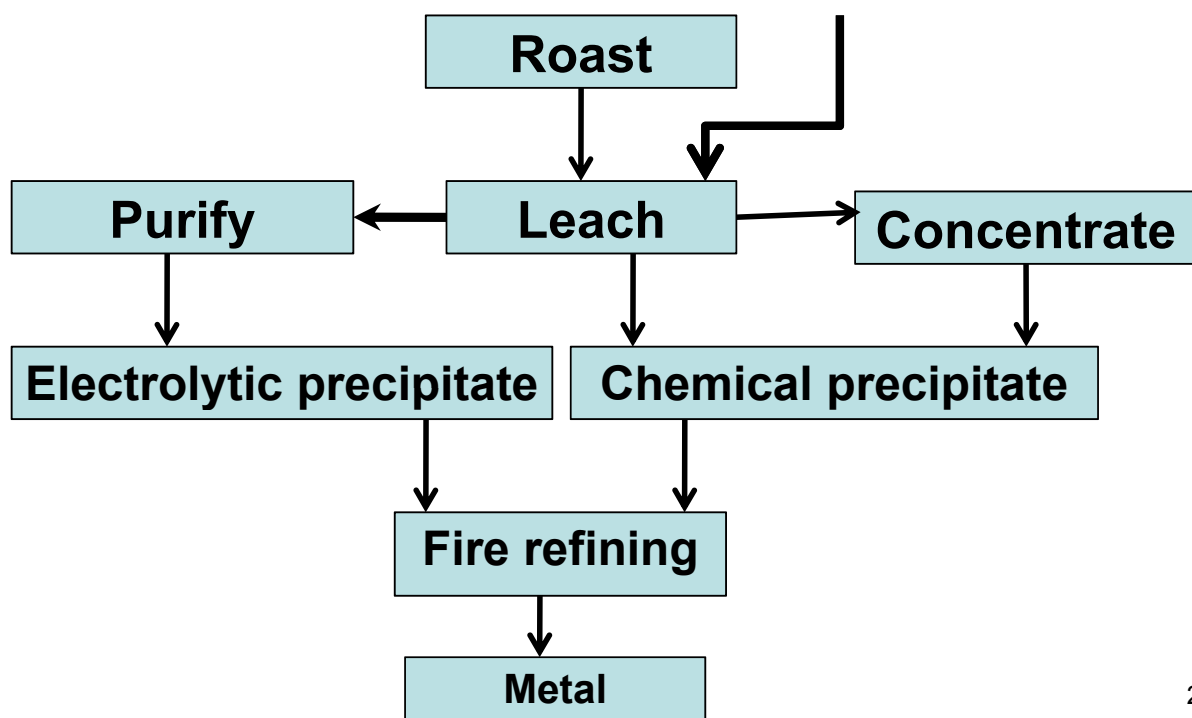
reactive metals, Pyrometallurgy



27

Reactive metals Hydrometallurgy

➤ Al, Mg, Ni, Zn, U



28

Drying: removing water from ores, concentrates and cokes at high T / room

T (decrease pressure of atmosphere below partial pressure of water)

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{air}} = \frac{V_{H_2O}}{V_{air}}$$

$$V_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{air}} \times V_{air}$$

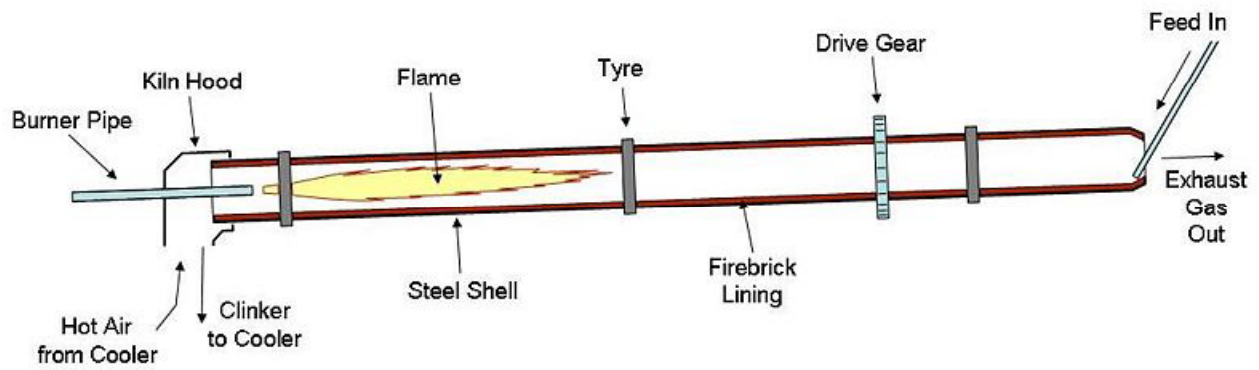
29

Calcination

- **Calcination:** Removal of chemically bound gasses: CO₂(**carbonates**) and H₂O, (**hydrates**)
- $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (at T=825°C $\Delta G^\circ=0$)- $\Delta H^\circ=161$ kJ/mol
- $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ گرماگیر $\Delta H^\circ=46$ kJ/mol
- **Decomposition T:** MgCO₃(417°C), MnCO₃(377°C), FeCO₃(400°C)

30

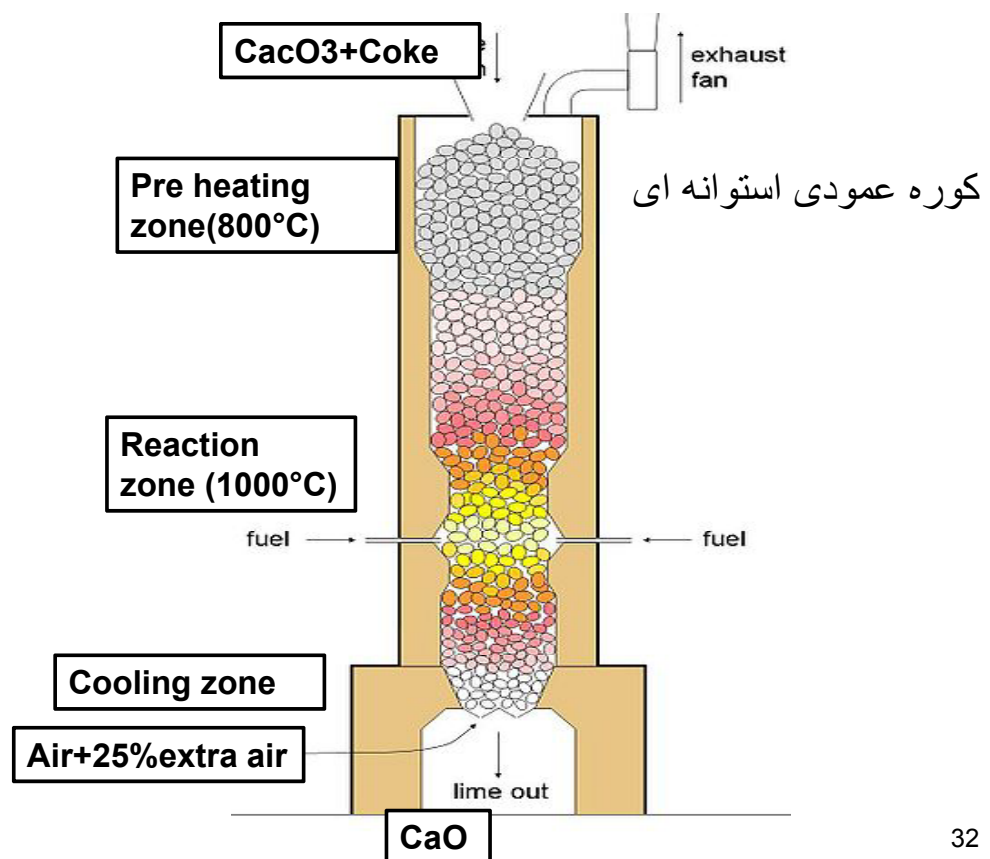
Calcination



Rotary kiln

31

calcination



32

Pyrometallurgy

Roasting

Oxidation of metal sulfides to give metal oxides and sulfur dioxide

- ❖ Change metallic compounds into forms
- ❖ Easily treated by following treatment
- ❖ Remove some volatile impurities in gas stream

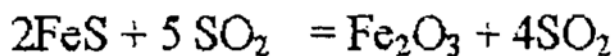
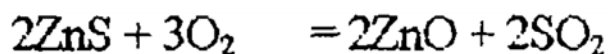
- Easily treated by following treatment
- Oxides reduced better than sulphides
- sulphates and chlorides by leaching

Roasting Vs. Calcination

انواع تشویه:
اکسیدان، کلریدی، سولفات، تبخیری، مغناطیسی، زینتر شدن و احیائی

33

Examples



Roasting :

1-below smelting Temperature of the sulfides and oxides involved, usually below 900-1000°C.

2-on the other hand for kinetics of reaction temperature has to be above 500-600 °C. Thus the temp range of interest is between 500-1000°C.

34

تشویه Roasting

- اطلاق سنتی از تشویه حذف عناصری چون گوگرد، آرسنیک و تلوریم
- در گستره وسیعتر تشویه آماده سازی محصولات برای عملیات بعدی در فرآیند استخراج فلزات از طریق احیاء، سولفاته و کلرینه کردن در درجه حرارتهای کمتر از نقطه ذوب اجزاء

35

فرآیند پیرومتالورژی

- تشویه Roasting:
- تشویه اکسیدان Oxidizing roasting:
- معمول ترین روش تشویه که در آن گوگرد موجود در سنگ معدن (به شکل سولفید) با اکسیژن سوخته و به صورت ناقص یا کامل حذف می شود. واکنش گرمایز بوده و گاهی اوقات برای کنترل دما، کنسانتره مرطوب استفاده می کنند
- $MS(s) + 3/2O_2(g) = MO(s) + SO_2$
- تشویه ناقص partial roasting: در صورت وجود چند جزء سولفیدی در کنسانتره، ناخالصی های فلزی اکسیده شده و مقدار گوگرد موجود نیز کم می شود. اکسیدهای فلزی در مرحله ذوب جدا شده و در سرباره جداگانه جمع می گردند. لذا این نوع تشویه بر روی سولفید فلزات نجیب (میل ترکیبی کمتر با اکسیژن) انجام می شود تا ناخالصی های سولفیدی براحتی اکسید شوند.
- تشویه کامل Dead roast: هنگامی که قرار است اکسید فلز با C یا H_2 احیاء شود، ابتدا سولفید آن کامل به اکسید تبدیل شده و سپس آن را احیاء می کنند.

36

- تشویه کلریدی **Chloridising roasting**:
- تبدیل ترکیبات خاصی از فلزات به کلرید آنها در شرایط احیائی یا اکسیدی (U, Nb, Zr, Ti فلزاتی هستند که از کلریدشان تهیه می شوند).
- $2\text{NaCl} + \text{MS} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MCl}_2$ گرمازا
- $4\text{NaCl} + 2\text{MO} + \text{S}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MCl}_2$
- $\text{TiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$ (500C)
- علت افزودن کربن منفی کردن انرژی آزاد واکنش است، چون از نظر ترمودینامیکی TiCl_4 ناپایدارتر از TiO_2 است.
- تشویه سولفاته **Sulphating roasting**:
- تبدیل سولفید فلزات به سولفات که محصول به دست آمده در فرآیندهای هیدرومتالورژی در اسید سولفوریک حل می شود.
- $\text{MS(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{MSO}_4$
- تشویه سولفاتی انتخابی هم امکان پذیر است، مثلاً در خصوص $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-FeS}$ که در دمای ۸۵۰ درجه فقط FeS تجزیه می شود.

37

- تشویه تبخیری **Volatizing roasting**:
- اکسیدهای نظیر $\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ را می توان با این روش به صورت دود از کنسانتره خارج کرده و در جای دیگری به صورت ذرات فشرده جمع آوری نمود.
- تشویه مغناطیسی **Magnetising roasting**:
- تبدیل هماتیت Fe_2O_3 ، پیریت FeS_2 و سیدریت FeCO_3 در محیط کنترل شده به مگنتیت Fe_3O_4 است که می توان با توجه به خاصیت مغناطیسی آن را از گانگ جدا نمود.
- $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ (at 400-500C, time=15 min)

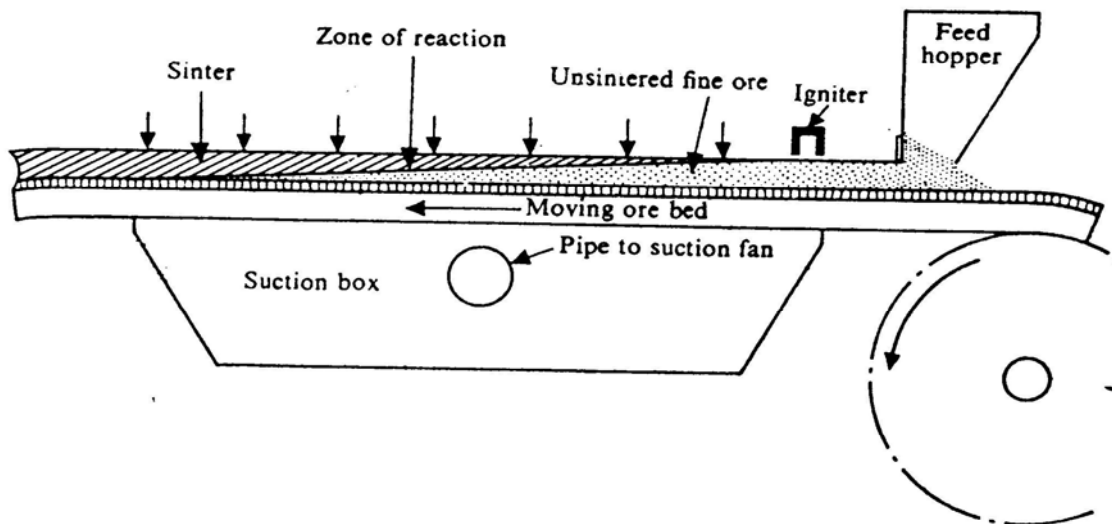
تشویه احیائی Reduction roasting:
در این نوع تشویه ترکیبات فلزی مستقیماً به فلز مربوطه احیا می شود. معمولاً به ندرت انجام می شود چون بایستی در فشار اکسیژن بسیار کم و درجه حرارت بالا انجام شود. برای ترکیبات دارای آرسنیک کاربرد دارد.

38

تشویه زینتر Sinter roasting:

- ذرات نرم سنگ معدن و کنسانتره را قبل از افزودن به کوره بلند باید بصورت توده ای زینتر شده درآورد، در غیر این صورت مقادیر زیادی از آن به شکل گردغبار از کوره بیرون ریخته میشود. این نوع تشویه در ماشینهای مخصوصی انجام می شود که تشویه و زینتر همزمان انجام میگردد.
- در مورد سنگ معدن سرب و گاهی هم روی از این روش استفاده می شود. ماشین مورد استفاده Dwight-Lloyd نام دارد. ذرات بسیار نرم کنسانتره به ضخامت ۵-۱۵ سانتیمتر بر روی تسمه نقاله ریخته می گردد و کنسانتره توسط مشعل گرم شده و با توجه به سیستم مکش هوا در وسط نوار محترق می شود. ذوب سطحی در مواد رخ داده و زینتر شدن مواد انجام می پذیرد. پس از سرد شده مواد زینتر شده دانه بندی می شوند. با توجه به وجود گوگرد در مواد شارژی این نوع تشویه نیازی به سوخت اضافی ندارد، البته در مورد سنگ معدنهای اکسیدی(سنگ آهن) باید سوخت اضافه کرد.
- برای تشویه سولفید روی هم می توان از این دستگاه و هم دستگاه تشویه چند طبقه استفاده کرد.

39



ماشین مخصوص زینتر کردن Dwight-Lloyd.

40

Roasting Objectives:

- Conversion to Oxides (for Pyrometallurgy)
- Formation of Sulphates (Hydrometallurgy)

Thermodynamics of Roasting represent which one can be attained (اجزای اصلی در فرایند تشویه اکسیژن، گوگرد و فلز)

Duration of roasting depends on **Kinetics**

Predominance area diagrams (Stability Diagrams):

Isothermal diagrams (ranges of gas composition that each phase can exist singly or in equilibrium with others)

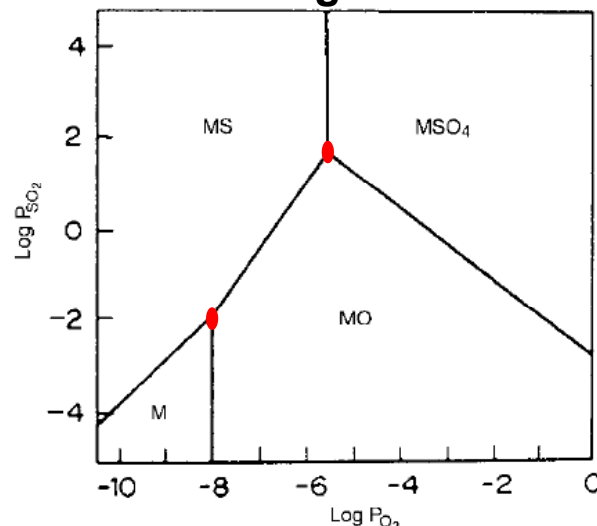
دیاگرامهای پایداری به ما نشان می دهند که در یک دمای خاص چه فاز جامدی با فاز گازی (و با ترکیب مشخص از اکسیژن و گوگرد) در تعادل قرار دارد.

This diagram shows the ranges of gas compositions (partial pressures of sulfur dioxide and oxygen) over which each phase (M, MS, MO, MSO₄) exists singly, or in equilibrium with another phase or phases.

41

Application of the phase rule to the three-component (ternary) system M–S–O shows that at a fixed temperature and a given total pressure of the gas phase, a maximum of three condensed phases can co-exist

This situation is indicated by the point of co-existence of M, MO and MS, as well as by the point at which MS, MO and MSO₄ co-exist in the figure.



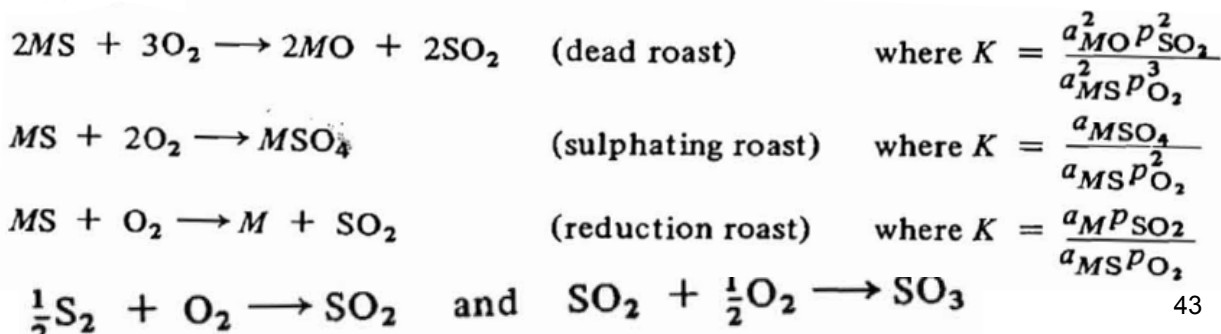
42

How to draw a diagram:

- 1- knowing phases (solid phases: MS, MO, MSO₄, M) gas phases(O₂, SO₂, S₂, SO₃) هر جامد یک فاز و مخلوط گازها هم یک فاز
- 2- writing possible reactions:
- 3- correlation between variables in equilibrium constant
- 4- draw in appropriate coordination

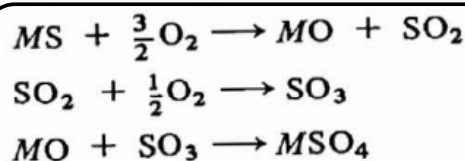
In Metal-Sulphur-Oxygen system maximum 5 phases
at given T and fixed total pressure → 3 condensed
phases and one gas phase(mixture of gases is one phase)

possible reactions:

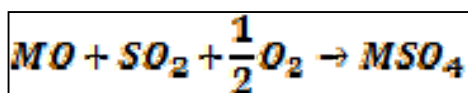
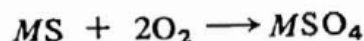


43

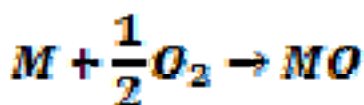
Thus, when p_{SO_2} is large and p_{O_2} is low, p_{S_2} becomes large. Also when p_{O_2} and p_{SO_2} are large p_{SO_3} becomes large which is the required condition for sulphating roasting; the sequence of reactions being,



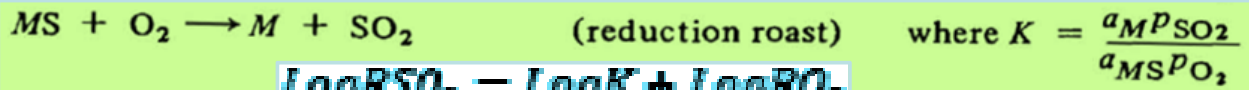
giving the overall sulphating reaction,



$$\text{Log } p_{SO_2} = -\text{Log } K - \frac{1}{2} \text{Log } p_{O_2}$$

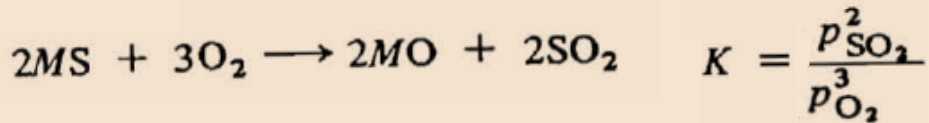


$$\text{Log } K = -\frac{1}{2} \text{Log } p_{O_2}$$

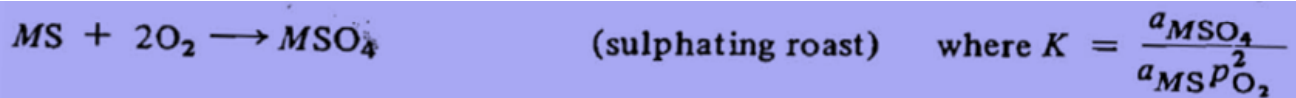


$$\text{Log } p_{SO_2} = \text{Log } K + \text{Log } p_{O_2}$$

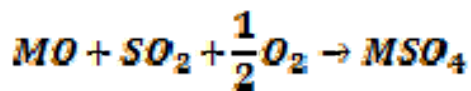
Line with slope 1



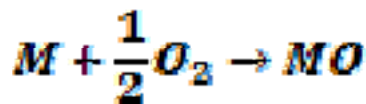
$$\text{Log } p_{SO_2} = \text{Log } K + \frac{3}{2} \text{Log } p_{O_2}$$



$$-2 \text{Log } p_{O_2} = \text{Log } K$$

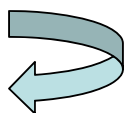
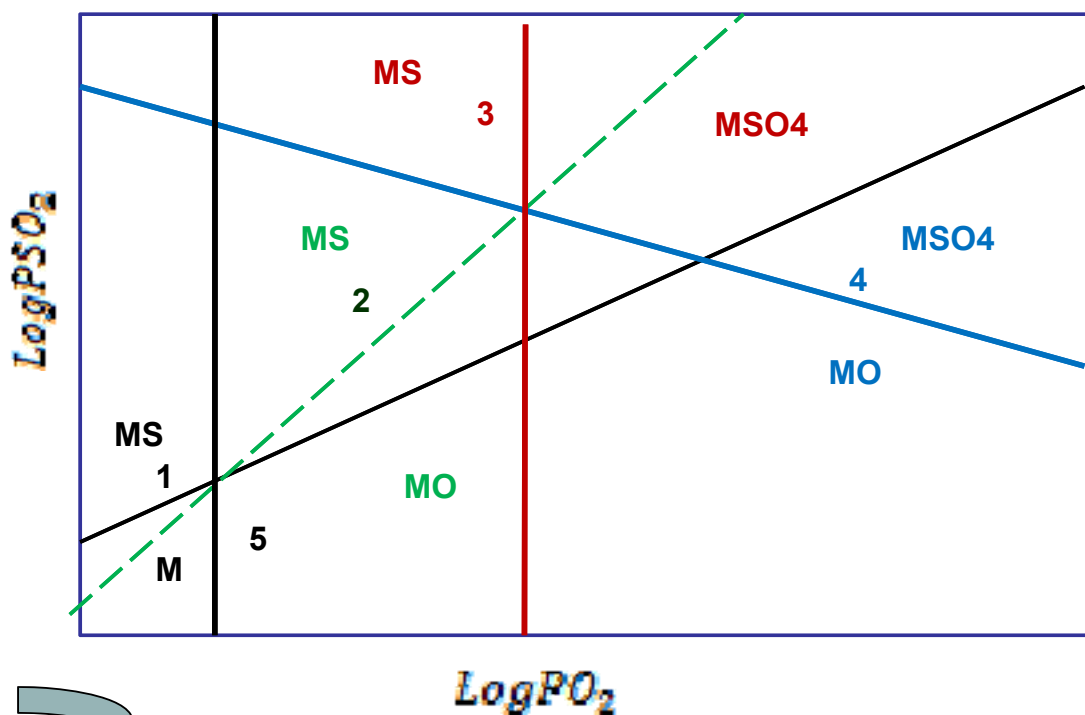


$$\text{Log } p_{SO_2} = -\text{Log } K - \frac{1}{2} \text{Log } p_{O_2}$$



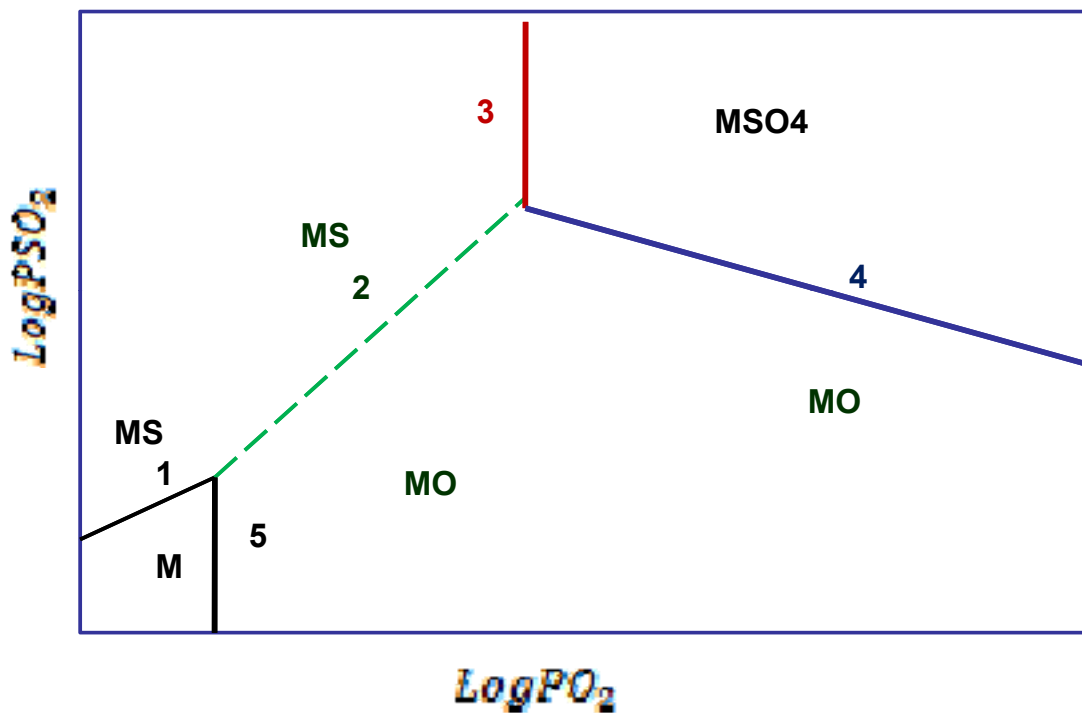
$$\text{Log } K = -\frac{1}{2} \text{Log } p_{O_2}$$

45



Constant Temperature

46



Constant Temperature

47

Application:

1- at different temperature and different kind of metals → same shape of diagram → only different slope of line and area

2- to attain proper phase → change T and Partial pressure of O_2 and SO_2

in practical. Instead of oxygen, **air** used for Roasting in industrial furnaces $PO_2=0.2 \text{ atm} \rightarrow PSO_2=0.2$

As a result, in roasting the best controlling factor is T

3- effect of activity:

Pure materials $a=1$, impure $a<1 \rightarrow$ same shape with small shifting of the lines → change the area

Decreasing activity of a phases → broadening the predominance area

48

کاربرد دیاگرام‌های پایداری

از آنجایی که مناطق پایداری فلزات مختلف دارای موقعیتهای متفاوتی هستند، در نتیجه واکنشها در سنگ معدن سولفیدی چند فلز مختلط برای تمام آن فلزها همزمان رخ نخواهد داد و و برخی از واکنشها ممکن است اصلا رخ ندهند.

مثلا در مورد مخلوط سولفیدی **Fe-Cu**، در ابتدا اکسید شدن سولفید آهن رخ داده و فاز Fe_3O_4 تشکیل می شود و مس بصورت ترکیب سولفیدی Cu_2S باقی می ماند. اکسیداسیون بیشتر سبب تبدیل Fe_3O_4 به Fe_2O_3 و Cu_2S به Cu_2O و CuO می شود. در دماهای زیر 700°C و در فشارهای تقریبا یکسان اکسیژن و دی اکسید گوگرد اکسید مس (CuO) ممکن است به $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ و CuSO_4 تبدیل شود، در حالیکه Fe_2O_3 در این شرایط سولفات تشکیل نخواهد داد.

49

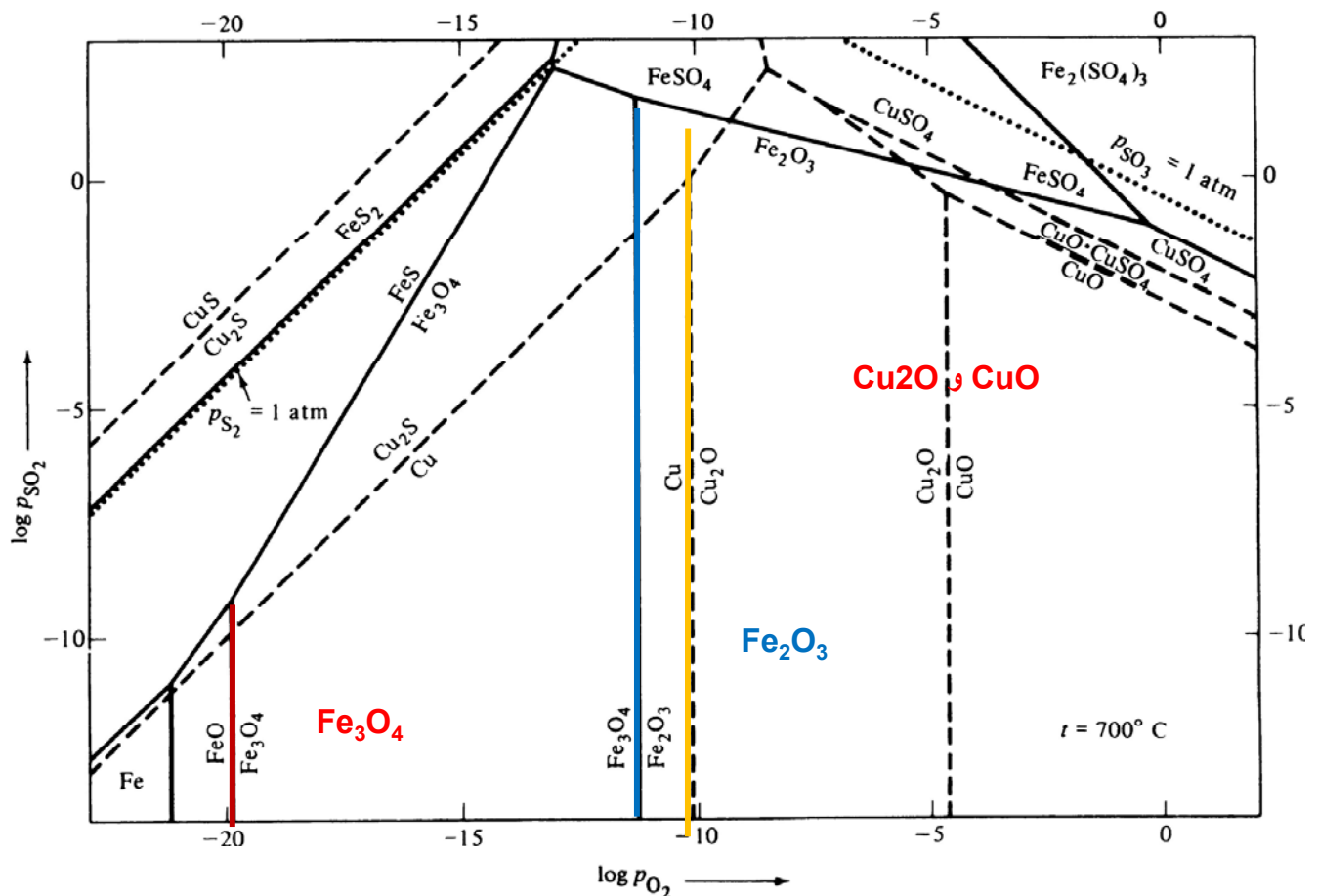


Figure 8-8 Kellogg diagram for the roasting of iron and copper sulfides at 700°C. Solid lines = Fe compounds, dashed

تأثیر دما

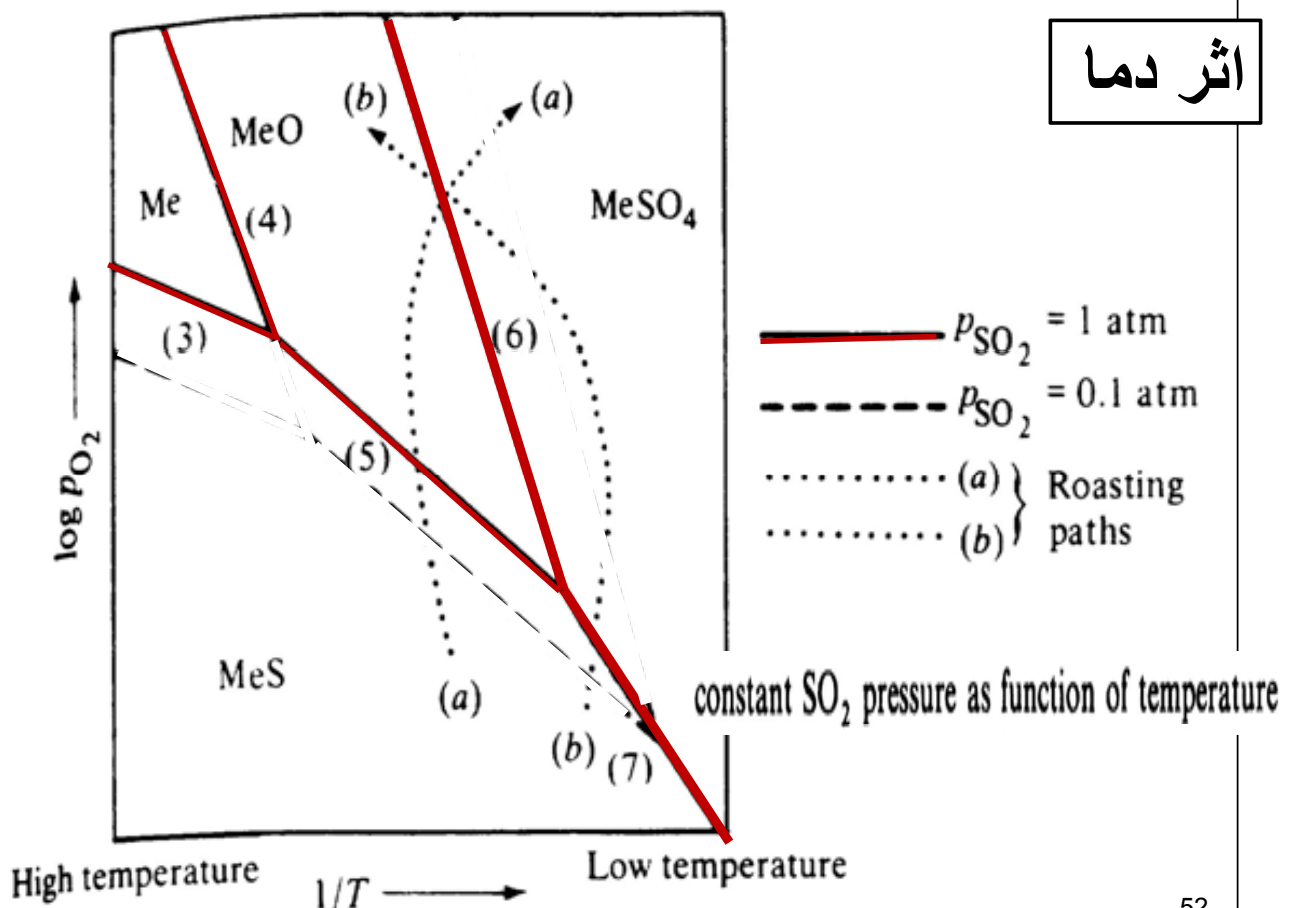
اثر دما (ثابت P_{SO_2})

طبق این شکل در دماهای متوسط هر دو فاز MeS و MeO می توانند همزمان وجود داشته باشند، در حالیکه در دماهای بالاتر با انجام واکنش Me و SO_2 حاصل خواهد شد. این دما برای فلزات مختلف متفاوت خواهد بود برای نمونه در مورد فلزاتی همانند مس، سرب دما زیر ۱۰۰۰ درجه خواهد بود، یعنی واکنش تحت شرایط تشویه به وقوع می پیوندد و در مورد فلزاتی چون نیکل، روی و آهن دمای واکنش بسیار بالاتر خواهد بود که از نقطه نظر عملی واکنش غیر ممکن خواهد بود.

در شکل دو مسیر ممکن برای فرآیند تشویه رسم شده است که مسیر معمول تشویه خط چین مشخص شده با حرف a می باشد. طبق این مسیر عمده عمل تشویه از طریق تبدیل سولفید به اکسید با افزایش دما رخ میدهد. با پیشرفت به سمت پایان فرآیند با افت دما و تشکیل مقداری سولفات همراه هستیم. طبق خط چین مسیر b ابتدا سولفات در دمای پائین شکل می گیرد. با ورود حرارت بیشتر، دما افزایش یافته و سولفات تجزیه می شود.

در نمودار $\log p_{O_2}$ بر حسب عکس دمای مطلق و برای دو فشار جزئی SO_2 (۱ و ۰/۱) اتمسفر مشاهده می شود که به غیر از واکنشهای ۴ و ۷، دیگر واکنشهای متأثر از تغییر PSO_2 هستند و با تغییر این مقدار به سمت بالا یا پائین منتقل می شوند.

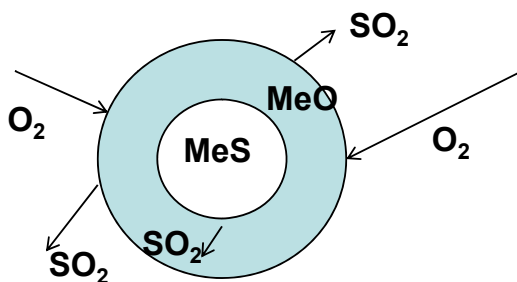
اثر دما



Kinetic of Roasting

Roasting is gas reduction of oxides (Solid+gas→Solid+gas)
Gas(O_2) should reach inner layer of ore to react.

e.g.: possibility of $CuSO_4$ presence in the core of ore



- 1- transfer O_2 to surface of particle
- 2- penetration of O_2 into oxide layer**
- 3- reaction between sulphide and O_2
- 4- leaving SO_2 the oxide layer**
- 5- removing SO_2 the surface

Problems: 1- size of particles: un-reacted parts in the core
Difficultly for Oxygen to reach the inner layer and for SO_2 to leave
Increase temperature (technical limitations)
2- Saturation of atmosphere with produced gas (SO_2): injection
fresh air

53

سینتیک تشویه

عمل تشویه عبارتست از واکنش یک جامد با یک فاز گازی و تشکیل یک جامد و گاز دیگر (به عبارتی احیاء گازی اکسیدها).

در تشویه FeS لایه های مرکزی از اکسید آهن شامل Fe_2O_3 و Fe_3O_4 خواهد بود و در مورد تشویه سولفید مس این لایه ها متشکل از لایه های Cu_2O و CuO و حتی $CuSO_4$ خواهد بود. بنابراین در در یک سنگ معدن که بخشی از آن تشویه شده است، امکان حضور سولفیدهای واکنش نداده و به فرم سولفات هنوز وجود داشته باشد. در عمل تشویه اکسیژن بایستی به ماده اولیه رسیده و گاز حاصله بایستی از محیط تخلیه شود. پس ضخامت مواد فاکتور موثری بر این فرآیند خواهد بود. هر چه ضخامت بیشتر باشد، رسیدن اکسیژن به مواد و همچنین خروج SO_2 مشکل تر خواهد بود و در نتیجه کاهش در سرعت انجام واکنش رخ می دهد.

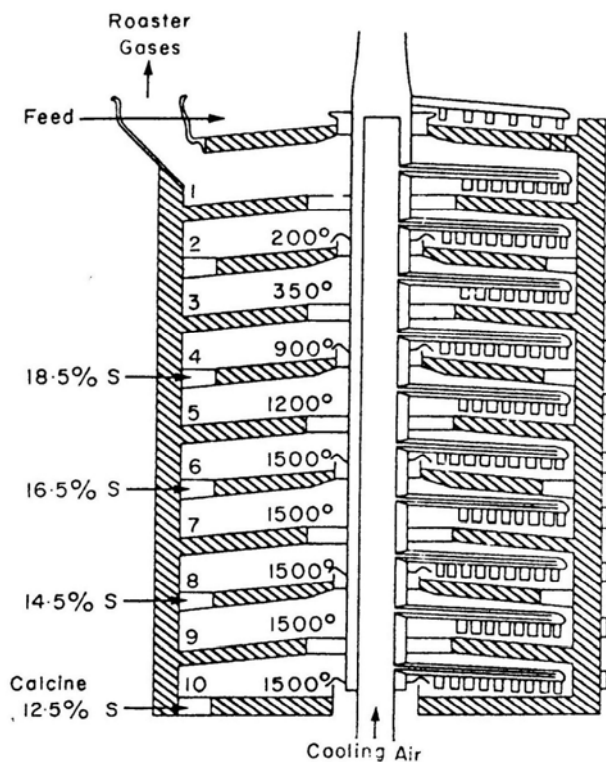
راه حل برای این مورد ریزدانه کردن مواد برای تماس بیشتر و آسانتر مواد با اکسیژن است. راه دوم خارج کردن SO_2 از محیط کاری است، زیرا با وجود SO_2 در اطراف محصولات فرآیند، سرعت واکنش کاهش می یابد. پس با دمیدن اکسیژن و هوای تازه می توان غلظت دی اکسید گوگرد را کاهش داده و سرعت واکنش را بالا ببریم.

درجه حرارت هم عامل موثری بر سرعت واکنش بوده، به نحوی که با افزایش دما سرعت افزایش می یابد.

روش های تشویه

- ۱- ساده ترین روش تشویه و قدیمی ترین آنها **heap roasting** بوده که در این روش مواد سولفیدی را به صورت تپه ای در آورده و زیر این توده با دادن انرژی روشن شده طی چند روز تشویه صورت می گرفته است.
- ۲- تشویه اجاقی **Klin roasting**: در این روش مواد روی صفحات مشبکی قرار گرفته و هوای گرم از زیر این صفحات دمیده شده و با مواد در تماس قرار می گیرند. به علت گرمازا بودن واکنشهای تشویه می توان با شروع واکنش دمش هوا را متوقف نمود، البته سرعت واکنش کم خواهد بود. این کوره ها تکبار بوده و مواد شارژ شده به آن درشت می باشد به همین دلیل مغز مواد تشویه نمی شود و حسن این روش سادگی آن است **batch roasting**
- ۳- کوره های دوار (**Rotary klin**): در این نوع کوره ها در حالیکه مواد از بالای استوانه وارد شده با هوای گرم حاصل از مشعل از پائین استوانه برخورد می کند. چرخش استوانه به حول محورش و شیبدار بودن آن به حرکت مواد به سمت پائین کمک می کند. این نوع کوره ها در پخت سیمان هم کاربرد دارند. کار کوره پیوسته بوده و مشکل اصلی خروج مواد به صورت گرد و غبار و همچنین سائیده شدن جداره استوانه در اثر تماس با مواد است و مزیت آن پیوسته بوده آن و سرعت تولید بالا می باشد.

55



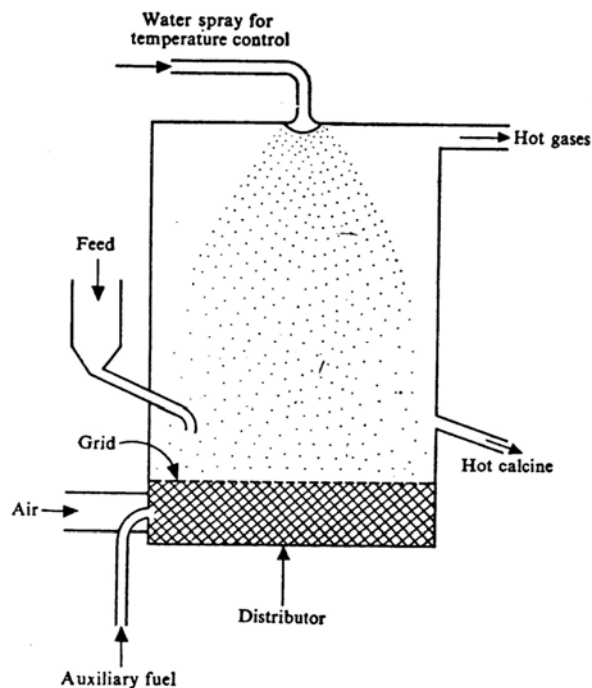
- دستگاه تشویه چند طبقه: متشکل از یک استوانه عمودی بوده که که حاوی طبقات مختلف و یک محور چرخش کننده می باشد. طبقه ها درون این استوانه قرار گرفته و کنسانتره از بالای کوره شارژ می شود. با حرکت بازو و چرخش آن حرکت مواد را در طبقات و به سمت پائین خواهیم داشت. هوا هم از پائین کوره و یا طبقات به داخل دمیده می شود. سرعت تشویه بستگی به سرعت نفوذ گازهای اکسید کننده به داخل و خروج گازهای ناشی از تشویه از درون توده به خارج آن دارد.

در این دستگاه می توان مقادیر بسیار زیادی از کنسانتره ریز و درشت را قرار داد. سرعت گازها در این سیستم بسیار کم بوده و خطر پاشیدن ذرات کنسانتره به خارج خیلی پائین است. اشکال این روش در تماس کم ذرات کنسانتره و گازهای اکسید کننده است که با کاهش تعداد طبقات و در نتیجه افزایش فاصله سقوط ذرات از یک طبقه به طبقه دیگر سعی در رفع این مشکل نموده اند. سرعت کم از دیگر محدودیتهای این روش است.

56

دستگاههای تشویه

دستگاه تشویه با بستر شناور:



شکل ۵-۲) دستگاه تشویه با بستر سیال.

در این دستگاه مواد پودری از دریچه وارد شده و با دمش هوا از پائین مواد در فضای داخلی دستگاه معلق شده و تشویه انجام می شود. سرعت تشویه بالاست. ذرات درشت تر از بخش پائینی کوره خارج می شوند. استفاده از غبارگیر لازم است. اندازه ذرات بین ۰/۰۰۵ و ۰/۰۵ سانتی متر است.

57

جدول (۴-۱) درجه حرارت احتراق ($^{\circ}\text{C}$) برای پاره ای از مواد معدنی سولفیدی.

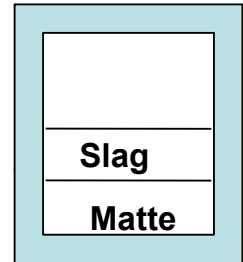
Mineral (%)	Formula	Size of grain (mm)		
		1	1-2	2
Pyrite	FeS_2	325	405	472
Pyrrhotite	$\text{Fe}_3\text{S}_6\text{-Fe}_{16}\text{S}_{17}$	430	525	590
	FeS		535	
Ni, 73.5; S, 26.7		700	802	886
Co, 66.37; S, 33.63		574	684	859
Co, 70.20; S, 29.80		514	751	60.9
Stibnite	Sb_2S_3	290		340
Molybdenite	MoS_2	240		508
Cinnabar	HgS	338		420
Chalcocite	Cu_2S	430		679
Bi, 83.3; S, 16.7		500		627
Mn, 61.01; S, 33.98; Fe, 2.02		355		700
Argentite	Ag_2S	605		875
Galena (in oxygen)	PbS	554		847
Millerite	NiS	573		616

عمل تشویه واکنشی **گرمای** است و برای شروع واکنش لازم است که انرژی اولیه به سیستم داده شود تا احتراق آغاز شده و بعد به صورت خودبخودی واکنش ادامه یافته و گرما هم آزاد می کند. درجه حرارت احتراق برای پاره ای از مواد معدنی سولفیدی در جدول آورده شده است. این درجه حرارت تا حد زیادی مبین درجه حرارت لازم برای تشویه در بستر سیال است.

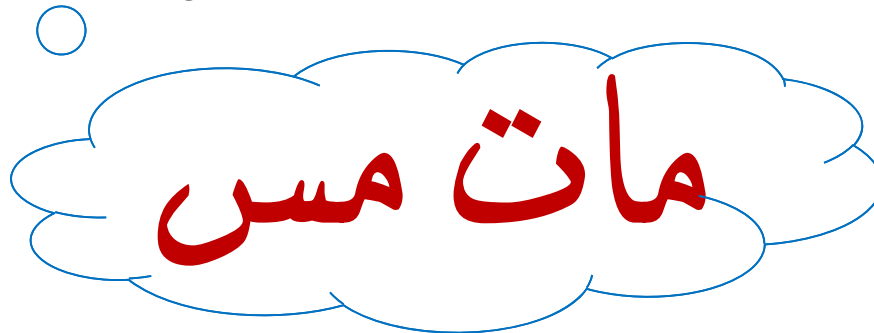
58

گداز Smelting

- Melting and separation of the charge into 2 immiscible liquid layers



Matte: Mixture of molten sulphides of heavy metals and produced on smelting of metal sulphide concentrates



59

گداز Smelting

- حرارت دهی جهت تولید فلز یا مات فلز. در حین ذوب مواد ناخواسته (گانگ) سنگ معدن کمتر ذوب می گردند (نقطه ذوب بالا)، در نتیجه با افزودن فلاکس مناسب به آن تولید سرباره انجام می شود که نقطه ذوب کمتری داشته و گانگ وارد آن می شود.

- **سرباره** نامی عمومی برای مشخص کردن ترکیبات معینی است که در فرآیند گداز به دست می آید و شامل **اکسیدها** و مخلوطی از **سیلیکاتها، فسفاتها** و یا **بورات فلزات** می تواند باشد.

- در فرآیند ذوب و استخراج فلزات می توان رابطه زیر را نوشت:

مواد معدنی + گانگ + مواد احیا کننده + فلاکس --> فلز / مات + سرباره + گاز

- از این فرآیند معمولاً برای جدایش دو مایع غیر قابل حل در هم (سرباره / فلز مذاب، سرباره / مات) استفاده می شود.

- مات مخلوطی از فلزات سنگین و گوگرد بصورت سولفیدهای مذاب است که معمولاً به همراه مقداری اکسید می باشد. مات از ذوب کردن سنگهای معدنی سولفوری حاصل میشود و نه در سرباره حل میشوند و نه در فلز مذاب بلکه با هر دو تبادل گوگرد دارند. از ماتها به دو منظور استفاده می شود: ۱- جمع آوری مینرالهای با ارزش در فرآیندهای گداز مانند Cu و Ni ۲- گاهی هم برای جمع آوری ناخالصی ها

- عملیات ذوب مات در شرایط خنثی و برخی اوقات اکسیدی انجام می پذیرد. در صورت حضور عناصری چون As و Sb فاز سومی در اثر ذوب حاصل می شود که **اشپایس** نام دارد (Speiss). اشپایس مخلوطی از آرسنیک، آنتیموان و فلزات مذاب مانند آهن، کبالت و نیکل است.

60

انواع فرآیندهای گداز

• * گداز احیائی Reduction smelting

• * گداز مات Matte smelting

• * گداز هالوژنه کننده

• * گداز جانشینی

- ذوب احیائی معمولاً در کوره بلند و ذوب مات در کوره انعکاسی Reverberatory و یا در کوره آتشی Flash Smelting انجام می شود. کوره الکتریکی توانایی انجام هر دو فرآیند را دارا می باشد. کوره بلند تولید آهن و کوره قائم برای تولید سرب دو مثال از این نوع کوره های مورد استفاده در گداز احیائی هستند.
- کوره های شعله ای در اندازه های مختلف وجود دارند که دو نوع مهم آن در تولید مس و کوره زیمنس مارتین است. در این نوع کوره ها شعله از کناره های کوره وارد شده و با سقف برخورد می کند و سبب گرم شدن آجرها می شود. در این کوره ها می توان از شارژ ریز و گرد و غبار جمع آوری شده در فیلترها استفاده کرد و مواد کم عیار را هم می توان در این نوع کوره ها شارژ کرد.⁶¹

- **گداز احیائی** بر روی اکسیدهای حاصل از تشویه انجام می شود عوامل احیا کننده کربن، CO، H₂ و موادی مانند Si، Al و Mg می باشند (احیا بوسیله اکسید فلز پایدارتر از فلز مورد نظر).
- در کوره بلند ذوب آهن سوخت مورد استفاده کک بوده و مواد از بالای کوره شارژ و با استفاده از هوای دمیده شده در بالای بوته واکنشها آغاز می شود.
- سنگ معدن سرب در کوره قائم تشویه شده و PbO حاصل را با کک در کوره شارژ می شود. معمولاً کک مورد استفاده در این کوره ها کیفیت پائین تری از کوره بلند ذوب آهن دارد چون دمای مورد نیاز کمتر است. عمل احیاء توسط CO و در بخشی از کوره (منطقه میانی) توسط خود کربن انجام می شود. در بخش پائینی کوره که دما در حدود ۷۰۰ درجه است سولفید سرب توسط آهن احیاء شده و تولید مات می کند.

گداز مات: گداز مات در خصوص مس و نیکل مهم است. اساس گداز مات بر پایه تشکیل فازهای مذاب قابل تفکیک از هم استوار است. در مورد مس مات حاصله دارای ۳۰ تا ۷۰ درصد مس بوده و مخلوطی از FeS و Cu₂S می باشد. با تشکیل مات مس در حقیقت عمل پرعیار کردن سنگ معدن انجام میگیرد. فاز دوم در فرآیند استخراج مس، سرباره (حاوی سیلیکات آهن و کلسیم) است که روی مات قرار می گیرد. دستیابی به مات مس مناسب مستلزم بررسی دیاگرامهای تعادلی Cu-S, Fe-S, Cu₂S-FeS و دیاگرام سه تایی Cu-Fe-S می باشد که با این بررسی می توانیم دریابیم چه فازهایی در چه دمایی پایدار هستند تا بهترین فاز را در بهترین نقطه ذوب داشته باشیم. تهیه مات مس در کوره های شعله ای انجام می گیرد و با توجه به⁶² گرد و غبار حاصله استفاده از غبار گیر الزامیست.

گداز مات: گداز مات در خصوص مس و نیکل مهم است. اساس گداز مات بر پایه تشکیل فازهای مذاب قابل تفکیک از هم استوار است. در مورد مس مات حاصله دارای ۳۰ تا ۷۰ درصد مس بوده و مخلوطی از FeS و Cu_2S می باشد. با تشکیل مات مس در حقیقت عمل پریعیار کردن سنگ معدن انجام میگیرد. فاز دوم در فرآیند استخراج مس، سرباره (حاوی سیلیکات آهن و کلسیم) است که روی مات قرار می گیرد. دستیابی به مات مس مناسب مستلزم بررسی دیاگرامهای تعادلی $\text{Cu-S, Fe-S, Cu}_2\text{S-FeS}$ و دیاگرام سه تایی Cu-Fe-S می باشد که با این بررسی می توانیم دریابیم چه فازهایی در چه دمایی پایدار هستند تا بهترین فاز را در بهترین نقطه ذوب داشته باشیم. تهیه مات مس در کوره های شعله ای انجام می گیرد و با توجه به گرد و غبار حاصله استفاده از غبارگیر الزامیست.

63

گداز جانشینی:

این نوع گداز از قدیمیترین روشهای استخراج فلز است که در آن عنصری جانشین عنصر دیگر در ترکیب سنگ معدن می شود. در این فرآیند فلزاتی مانند Al, Mg و Si جانشین فلز ما در ترکیب می شوند. به این روشها متالوترمی هم می گویند. استفاده از Al, Mg نیازی به حرارت دادن نیست و خودشان حرارت کافی تولید می کنند ولی Si نیاز به حرارت داشته و در کوره های قوس الکتریک عمل گداز جانشینی انجام می پذیرد.

گداز هالوژنه:

ترکیب با یکی از هالوژنها مانند Cl_2 و استخراج فلز مورد نظر از هالوژن حاصله (بوسیله کربن و یا ئیدروژن). با این روش امکان استخراج فلزات دیرگداز و همچنین فلزاتی چون Ti, Mg, Al وجود دارد. علت هالوژنه کردن:

- ۱- فشار بخار بالای هالوژنها امکان تخلیص با تقطیر را فراهم میکند.
- ۲- هالوژنها انحلال کمی در فلزات دارند و می توان فلز با خلوص بالا به دست آورد.
- ۳- حلالیت آنها در محلولهای آبی امکان تخلیص با کریستالیزاسیون را می دهد.
- ۴- نقطه ذوب کمی دارند و می توان احیای الکترولیتی را بکار برد.

64

Reduction smelting: reduction of Metal oxide concentrates under highly reducing conditions with carbon or some other suitable reducing agent

liquid slag-liquid metal separation.

Matte smelting: smelting metal sulphide concentrates under neutral or slightly reducing conditions

liquid slag-liquid matte separation.

liquid –liquid separation process

Slags: 1-collecting unwanted materials 2-formation of layer over the metal melt

Slag characteristics:

- ❖ Enough difference between slag and metal **density**
- ❖ **Good fluidity** to separate easily
- ❖ **Proper composition** to **lower gangue and inclusion activity** and to give the optimum balance of basicity and fluidity is extremely important so that maximum removal of impurities takes place

65

How to make slag

Adding Fluxes:

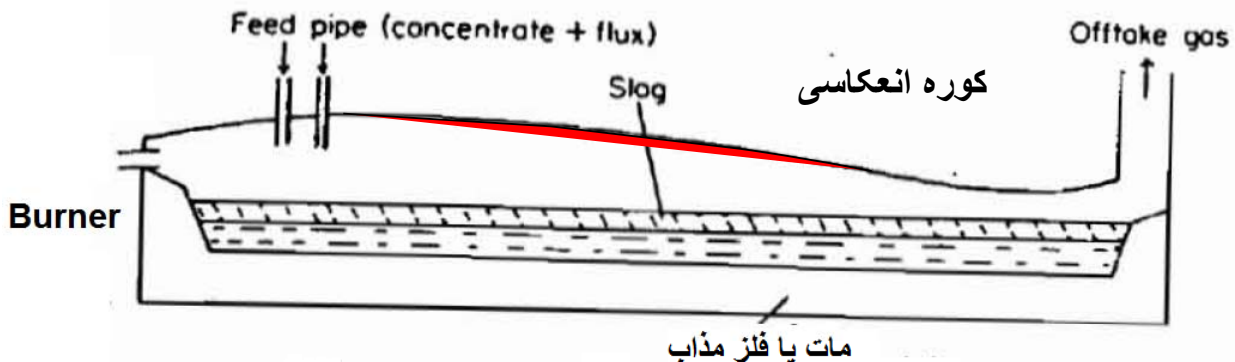
- Decrease melting point and Increase fluidity of slag
- Basic flux for Si gangues **CaO**
- Using flux as a coating layer over the melt **potassium and sodium carbonates**
- For precious metal **oxidant flux**(Na_2O_2 , NaNO_3 , KNO_3) **and reducing flux**(NaCN)

66

Smelting furnaces

lower melting points of Metal sulphides than metal oxides **matte smelting at lower temperatures**

Reverberatory furnaces: neutral or only a slightly reducing condition.



1-reflected or reverberated of combustion products of the fuel from inclined furnace roof

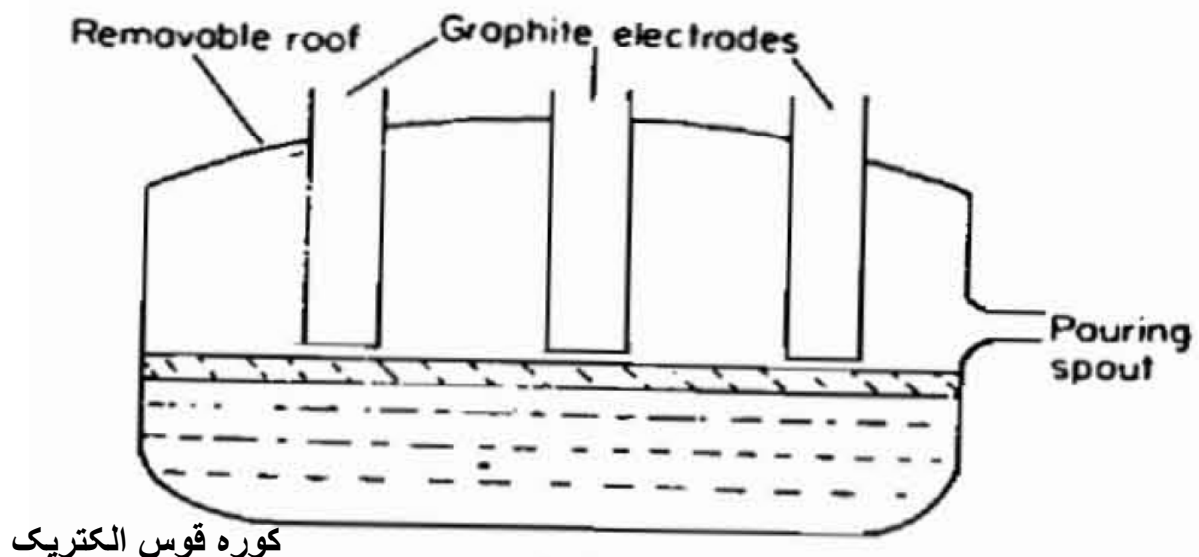
2- The long, wide hearth allows good slag-matte separation, but the process tends to be slow.

67

Electric arc furnaces:

for higher temperatures ($>1500^{\circ}\text{C}$)

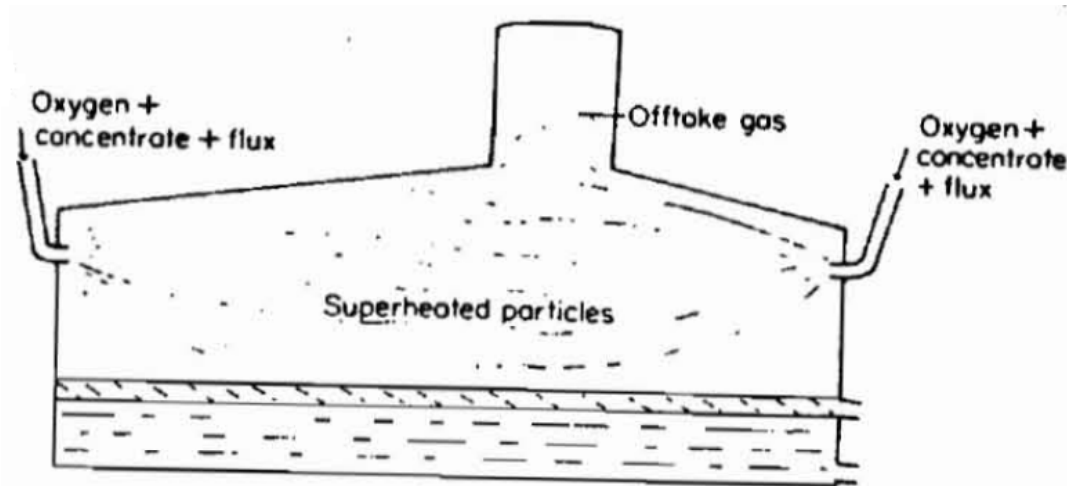
Main application :production of ferro-alloys, Ni_3S_2 smelting, and in ironmaking areas where electricity is cheap and production requirements are too low for the use of a blast furnace process.



68

modern flash smelting

- 1-Higher production rate (incorporating the principles of **flash roasting with melting.**)
- 2-Injection of finely ground ore (**high areas of contact between the roasting gas, flux and concentrate**) + oxygen/preheated air + flux.
- 3- settlement of oxidized product and formation of a liquid slag-liquid matte separation.
- 4- it is an *autogenous process*

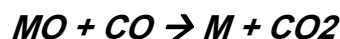


69

blast furnace

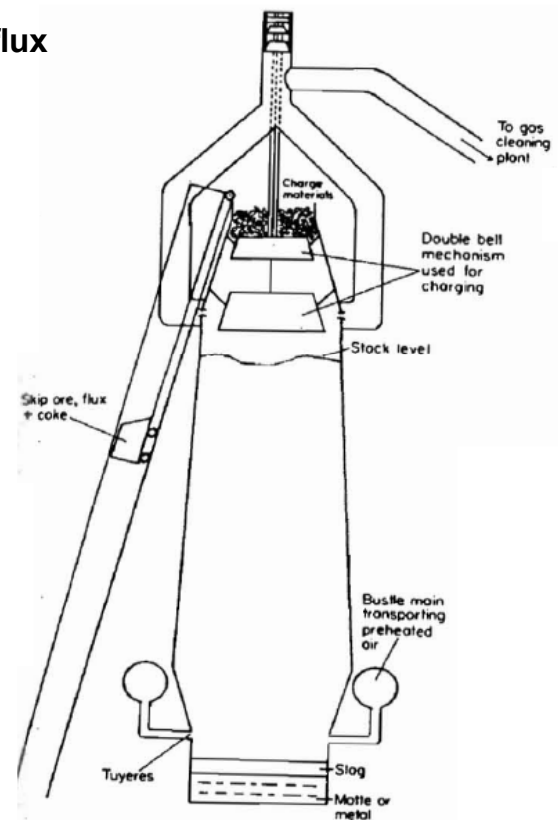
For lumpy form and/or when a high reduction potential is required

Charge: metal oxide smelting with coke and flux



Circular blast furnace for high melting point oxides

The CO/CO₂ ratio is used as a major control parameter in blast furnace smelting of metal oxides.



Rectangular blast furnace for lower boiling point metals such as Pb and Zn

Lower temperature decrease the danger of metal loss through volatilization of the low boiling point metals

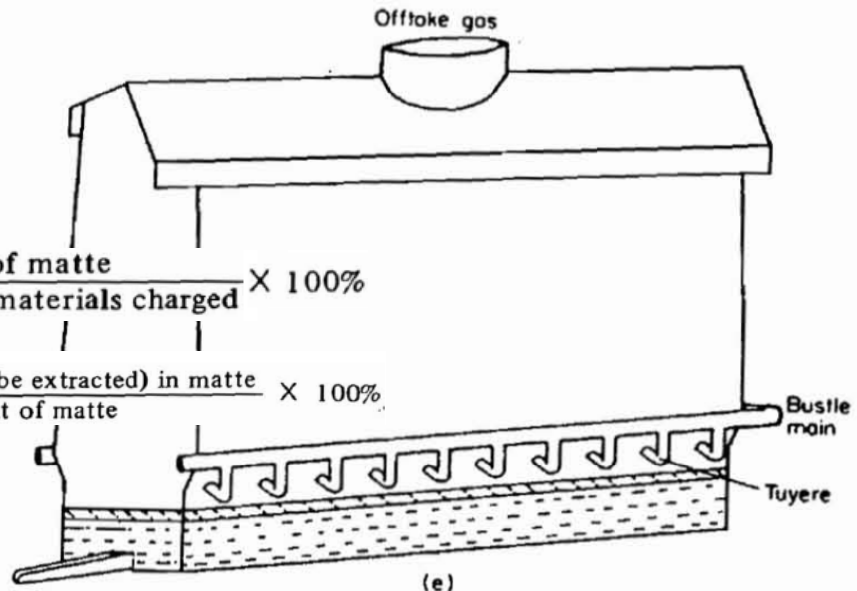
for matte smelting of metal sulphides only sufficient coke is charged to provide the necessary furnace atmosphere and heat since a reduction reaction is not required.

The success of the matte smelting operation is judged by the:

fall and grade of matte

$$\text{fall of matte} = \frac{\text{weight of matte}}{\text{total weight of materials charged}} \times 100\%$$

$$\text{grade of matte} = \frac{\text{weight of metal (to be extracted) in matte}}{\text{total weight of matte}} \times 100\%$$



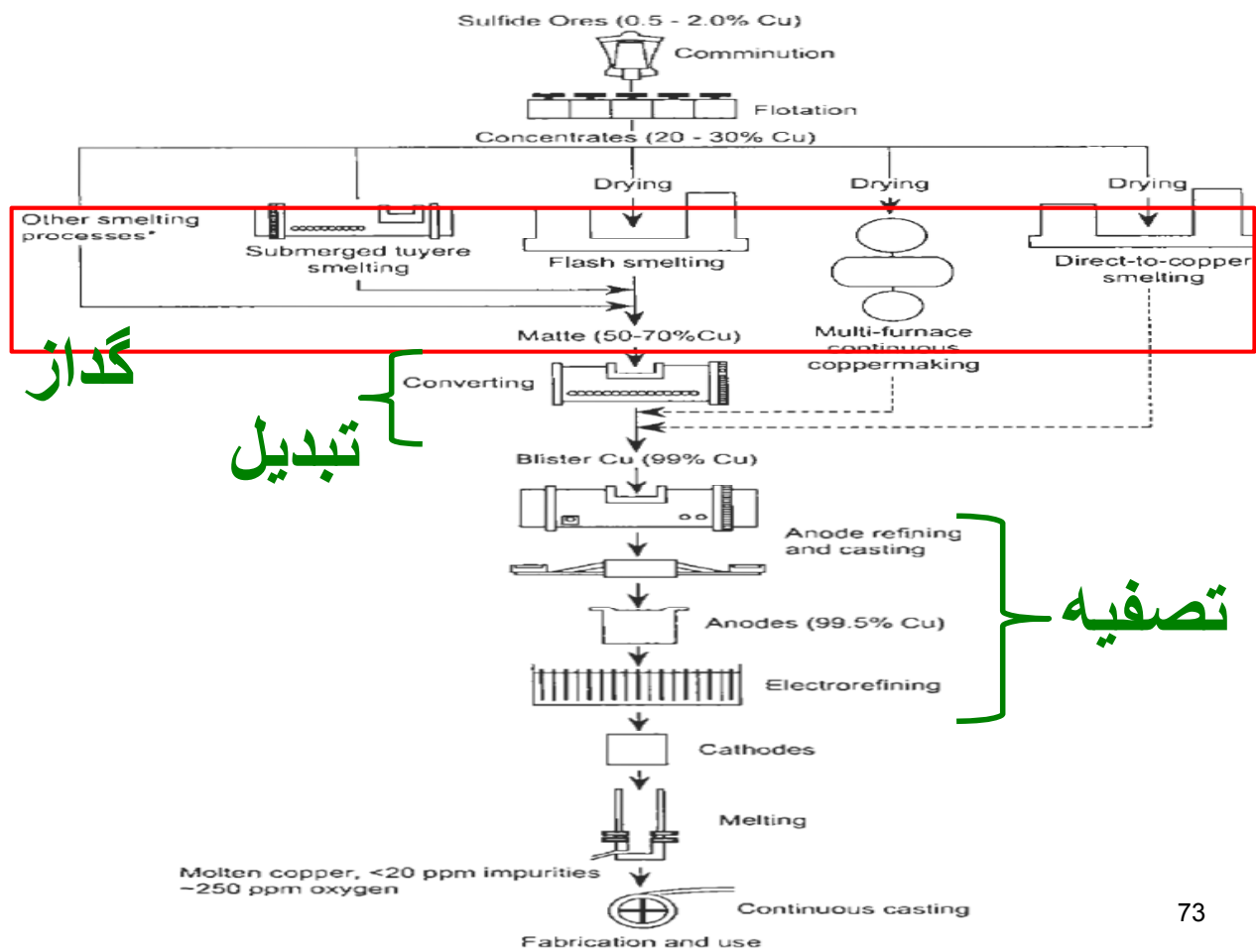
Copper:

➤ present in the earth's crust as copper-iron-sulfide and copper sulfide minerals, e.g. chalcopyrite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4) and chalcocite (Cu_2S).

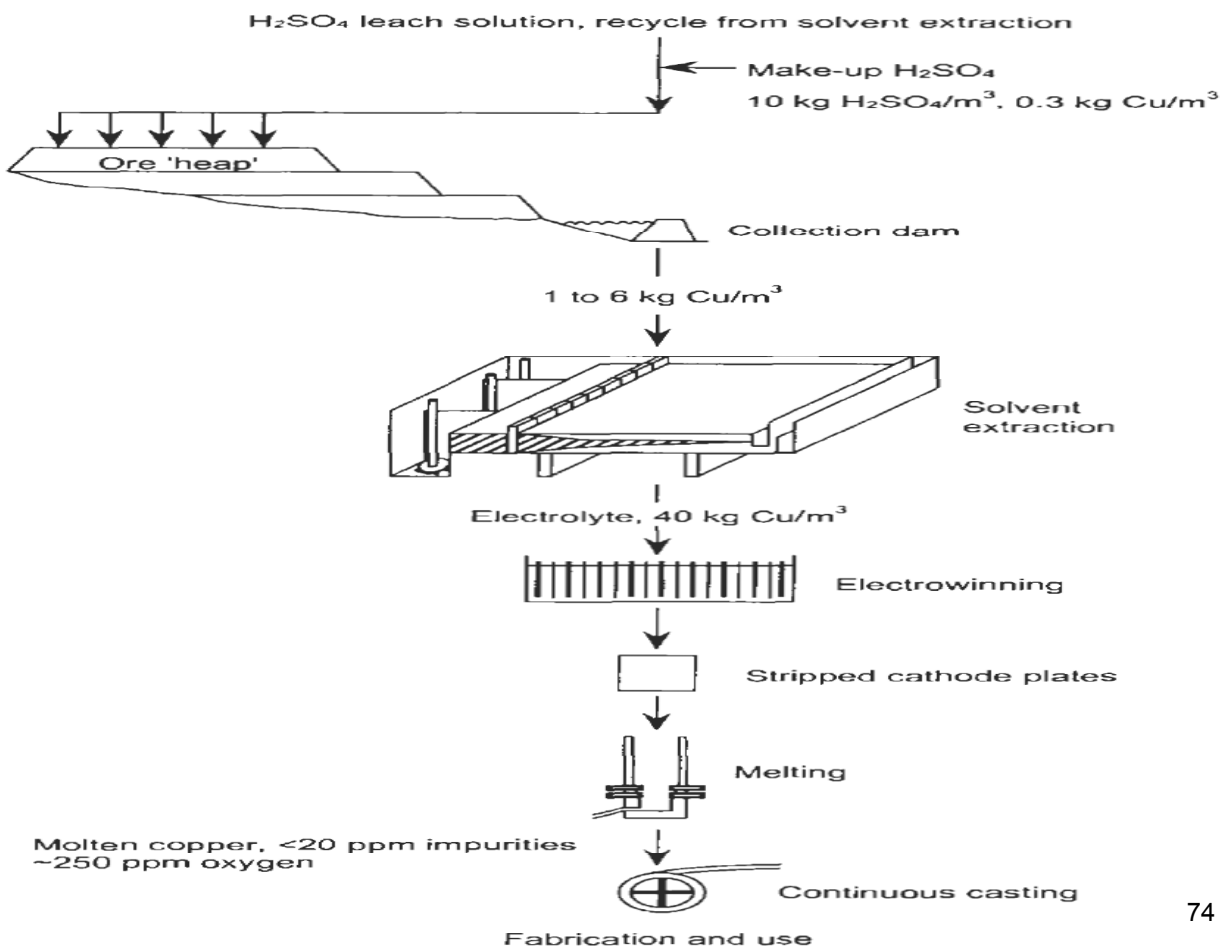
➤ Typical copper ores contain from 0.5% Cu (open pit mines) to 1 or 2% Cu (underground mines).

➤ Pure copper metal is produced from these ores by pyrometallurgical methods (concentration, smelting and refining). Copper also occurs in oxidized minerals (carbonates, oxides, hydroxy-silicates, sulfates), but to a lesser extent. Copper metal is usually produced from these minerals by hydrometallurgical methods. Hydrometallurgy is also used to produce copper metal from chalcocite, Cu_2S .

➤ Scrap copper and copper alloys is 10 or 15% of mine production. In addition, there is considerable re-melting/refining of scrap generated during fabrication and manufacture.



73



74

میزان های اصلی مس

Type	Common minerals	Chemical formulae	Theoretical % Cu	
<u>Primary sulfide minerals</u> (hypogene sulfides)	chalcopyrite	CuFeS_2	34.6	pyrometallurgy Hydrometallurgy
	bornite	Cu_5FeS_4	63.3	
<u>Secondary minerals</u>				
supergene sulfides	chalcocite	Cu_2S	79.9	
	covellite	CuS	66.5	
native copper	metal	Cu^0	100.0	
carbonates	malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	57.5	
	azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	55.3	
hydroxy-silicates	chrysocolla	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2	
hydroxy-chlorides	atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$	59.5	
	tenorite	CuO	79.9	
oxides	cuprite	Cu_2O	88.8	
	tenorite	CuO	79.9	
sulfates	antlerite	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$	53.7	
	brochantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$	56.2	

75

Extracting Copper from Copper-Iron-Sulfide Ores

- About 80% of the world's copper-from-ore originates in Cu-Fe-S ores (about 1% Cu).
- Cu-Fe-S minerals are not easily dissolved by aqueous solutions, so the vast majority of copper extraction from these minerals is pyrometallurgical.

The extraction entails:

- Concentration by froth flotation (isolating an ore's Cu-Fe-S (and Cu-S) mineral particles)- 20-30%Cu
- Roasting of sulfides
- Smelting the concentrate to molten high-Cu matte(50-70%)
- Converting the molten matte to impure molten copper (99%)
- Fire- and electrorefining impure copper to ultra-pure copper.

76

Roasting of sulfides

تولید فلزات از سولفید آنها:

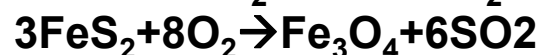
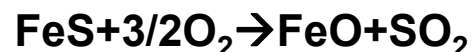
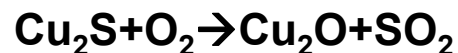
با توجه به انرژی آزاد تشکیل سولفیدهایی چون CS_2 , H_2S و COS ، این سولفیدها ناپایدار بوده و در نتیجه نمی توان از کربن، نیدروژن و یا مونو اکسید کربن به عنوان عامل احیائی برای احیائی ترکیبات سولفیدی استفاده کرد. پس راه حل حذف گوگرد از سنگهای سولفیدی چیست؟

Roasting: decrease sulfur content to an optimum level

- Drying the concentrates
- Oxidizing a part of the iron present
- Controlling the sulfur content
- Partially removing volatile impurities, especially arsenic
- Preheating the calcined feed with added fluxes, chiefly silica and limestone

77

Possible reactions during roasting :

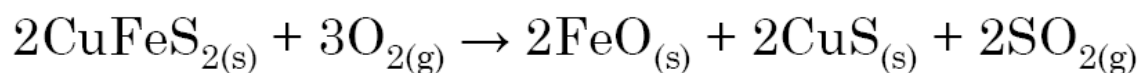


Cu_2S more stable than FeS

O_2 affinity for Fe higher than for Cu

Control of PO_2 to oxidize only Fe

Cu remains as sulfide



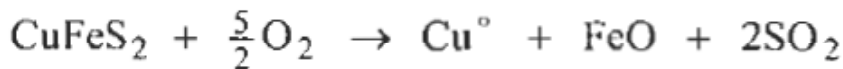
78

Smelting of Copper Ores

Concentrates :

- Sulfide minerals
- Gangue oxides (Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2)
- Metallic impurities (Lead, Zinc)
- Precious metals(Au, Ag, Cd, Ni, Mo)

Theoretically, this material could be directly reacted to produce metallic Cu by oxidizing the sulfides to elemental copper and ferrous oxide:



Exothermic

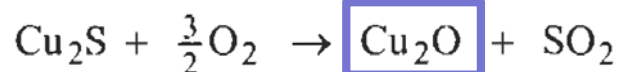
Smelting products should be:

molten copper

Molten slag(flux oxides, gangue oxides and FeO) 79

Smelting of copper ores

Under oxidizing conditions:



Slag (0.2 – 1%Cu)

More Fe in concentrate



More slag

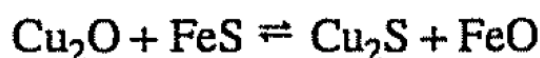


More Cu lost

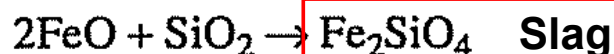


Decreasing Fe in roasting step is one solution

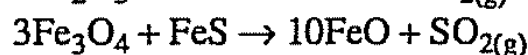
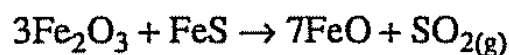
The most important equilibrium

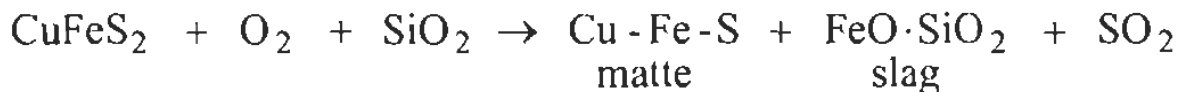


Adding Silica Fayalite (Ferrous silicate)



Molten FeS reduce more oxides





adding SiO_2 to an oxy-sulfide liquid causes it to split into matte and slag.

what happens when a mixture of FeO, FeS, and SiO_2 is heated to 1200 C?

Lines a, b, c and d represent the equilibrium compositions of the two liquids.

FeS and FeO

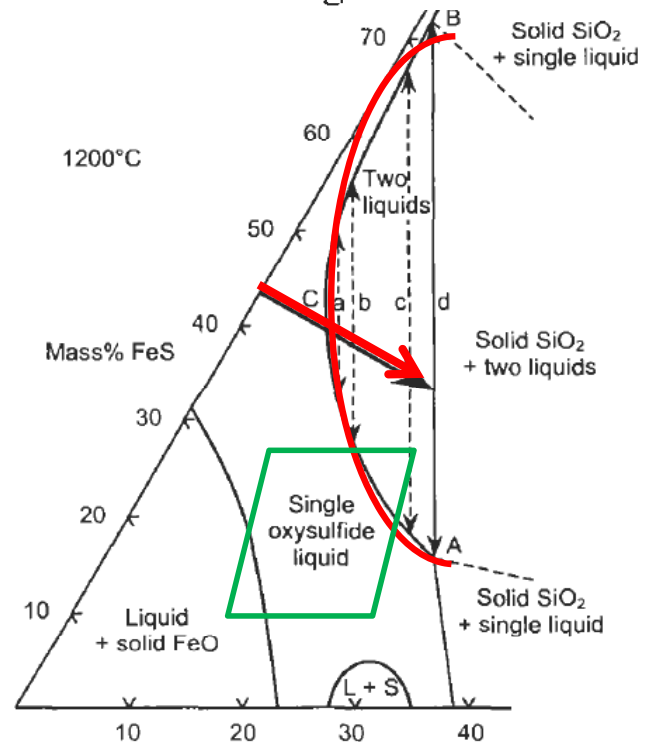


Fig. 4.1. Simplified partial phase diagram for the Fe-O-S- SiO_2 system showing liquid-liquid (slag-matte) immiscibility caused by SiO_2 (Yazawa and Kameda, 1953). The heavy arrow shows that adding SiO_2 to an oxy-sulfide liquid causes it to split into FeS-rich matte and FeS-lean slag. The compositions of points A and B (SiO_2 saturation) and

81

- در حدود ۲۰ عنصر دیگر بایستی با فرآیندهای بعدی از مات مس جداسازی شوند. فلزات باارزشی چون **طلا، نقره، پلاتینیوم و پالادیوم عمدتاً در مات مس** جمع شده در حالیکه **کلسیم، منیزیم و آلومینیوم به سرباره سیلیکاتی** مهاجرت می کنند.

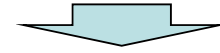
Element	Matte	Slag	Flue dust
Arsenic	35	55	10
Antimony	30	55	15
Bismuth	10	10	80
Selenium	40	—	60
Tellurium	40	—	60
Nickel	98	2	—
Cobalt	95	5	—
Lead	30	10	60
Zinc	40	50	10
Tin	10	50	40
Silver and gold	99	1	—

معادن مس سرچشمه: عیار ۰/۷۸٪ مس، ۰/۰۳٪ مولیبدن ۰/۲۷ ppm طلا، ۱/۱۴ ppm نقره، ۱/۲ ppm نیکل و ۰/۹ ppm کبالت است.

82

Slag: These oxides include FeO from Fe oxidation, SiO₂ from flux, and oxide impurities from concentrate.

solution of molten oxides like FeO, Fe₂O₃, SiO₂, **Al₂O₃, CaO**, MgO



Decrease sulfide solubility

Slags from Cu matte smelting: 30-40% Fe in the form of oxides
30-40% SiO₂

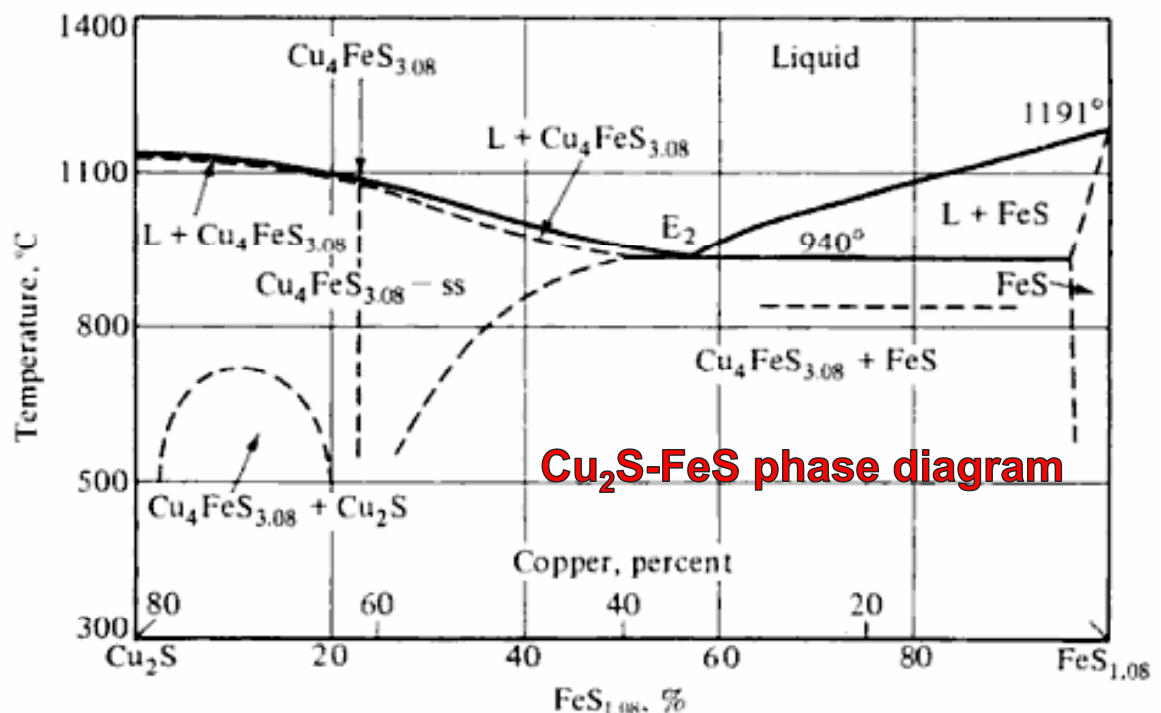
(Cu in matte/Cu in slag) should be between 50-100 wt%

High matte grade is not favourable why?

- ☐ high copper losses in slag
 - ☐ Copper in slags trapped in 3 forms: suspended matte, dissolved copper (II)sulfide, slagged copper(I) oxide
- Slags containing <0.8% Cu → discarded

۸۳

Matte



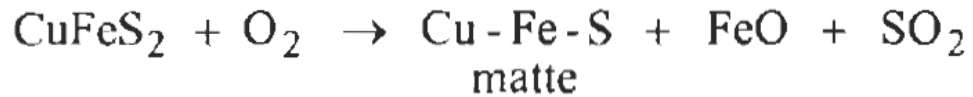
Matte vs. slag:

- 1- higher density (3.9 for pure FeS to 5.2 for pure Cu₂S)
- 2-lower melting points (1200°C of most slags)
- 3-lower viscosity (0.003 kg/m.s vs. 0.2-1 kg/m.s for typical slags)

84

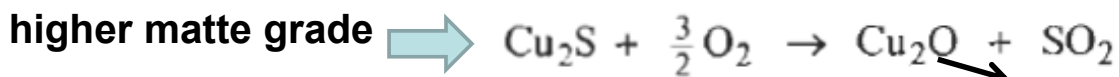
Reactions During Matte Smelting

Purpose of matte smelting: turn the sulfide minerals in solid copper concentrate into three products: molten matte, molten slag and offgas.



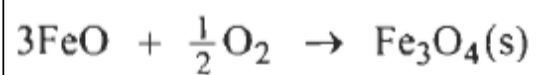
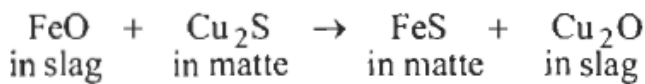
1- large amount of O_2 will oxidize more of the Fe in the concentrate.

higher matte grade



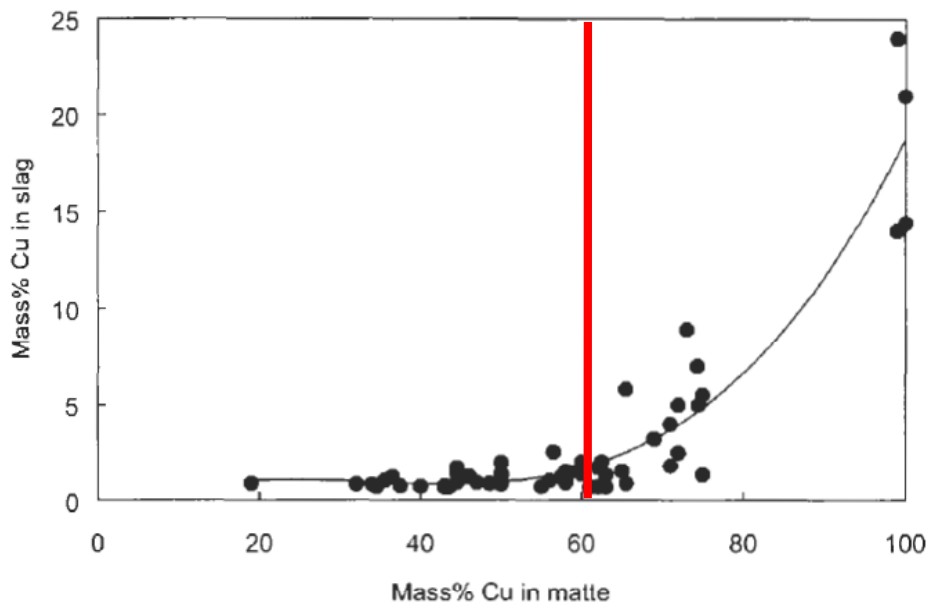
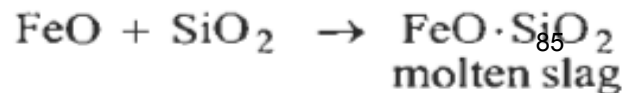
Copper loss in slag

2-FeO content of the slag → high activity of FeO



Solution

Lowering FeO activity
by adding SiO_2



SMELTING PRODUCTS: MATTE, SLAG AND OFFGAS

Matte smelting is the most common way of smelting Cu-Fe-S concentrates. It entails heating, oxidizing (almost always with oxygen-enriched air) and fluxing the concentrate at high temperatures, 1250°C. The products are:

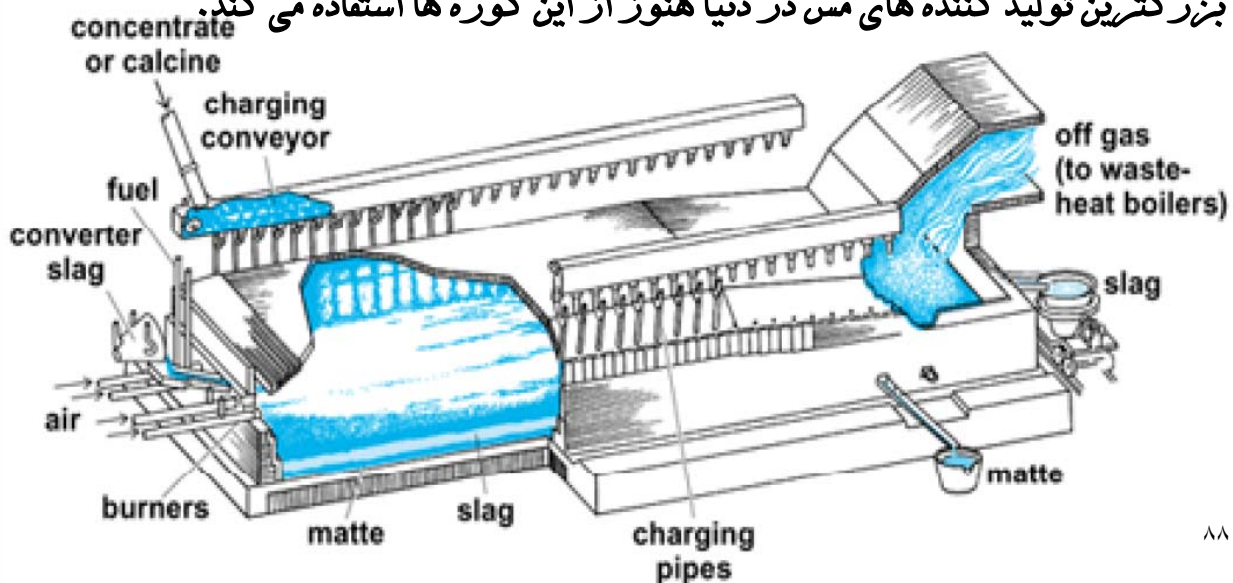
- (a) molten Cu-Fe-S matte, 45-75% Cu, which is sent to oxidation converting to molten metallic copper
- (b) molten Fe silicate slag, which is treated to recover Cu and then sold
- (c) SO₂ bearing offgas, which is cooled, cleaned and sent to sulfuric acidmaking.

87

کوره های مورد استفاده در عملیات گداز مس

انواع کوره های مورد استفاده عبارتند از:

۱- کوره شعله ای (Reverbratory): یکی از قدیمی ترین کوره های مورد استفاده در تولید مس است که امروزه استفاده از این کوره ها روبه کاهش است و کوره های شعله ای مورد استفاده در مس سرچشمه کرمان از آخرین کوره های تولید مس از این نوع می باشد. در ایالات متحده آخرین کوره شعله ای در سال ۱۹۹۵ متوقف شد. شیلی یکی از بزرگترین تولید کنندگان مس در دنیا هنوز از این کوره ها استفاده می کند.



۸۸

- ابعاد این کوره ها متفاوت است. طول ۳۳ متر، عرض ۱۰ متر و ارتفاع ۴ متر
- توانایی تولید ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ تن مات / ۴۵۰ تا ۸۰۰ تن سرباره در روز
- منبع تامین حرارت برای نگهداری دما در محدوده ۱۱۵۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد از احتراق گازوئیل، مازوت، گاز طبیعی و یا پودر زغال نرمه تامین می شود.
- حدود ۴ تا ۶ مشعل وظیفه انتقال و ایجاد شعله را بر عهده دارند. شعله به دیرگذاهای سقف کوره برخورد کرده و از طریق تشعشع از سقف کوره به کنسانتره منتقل می شود. دمای سقف نبایستی از ۱۵۰۰ درجه فراتر رود چون سبب تخریب نسوزها می شود.
- عملیات ذوب پیوسته بوده و مذاب مات و سرباره از مجراهای مجزا از درون کوره تخلیه می شوند. نوع شارژ مورد استفاده گستره ای از مواد به صورت ریز، کلوخه ای و تر و خشک را در بر می گیرد.
- دو مرحله برای ذوب در این کوره ها در نظر گرفته می شود:
- الف- ذوب شارژ و تشکیل لایه های مات و سرباره
- ب- ته نشینی مات در زیر لایه سرباره
- اتمسفر کوره شعله ای با توجه به نوع سوخت استفاده شده از خنثی تا اکسیدان متغیر است.
- مات حاصل از این نوع کوره ها دارای ۴۰ تا ۵۰٪ مس بوده که مات با عیار پائین محسوب می شود. به علت عدم مخلوط شدن مناسب کنسانتره با هوا و گاز حاصل از احتراق، واکنشها سرعت کمتری نسبت به دیگر روشها دارند.

- عمده واکنشهای انجام پذیرفته در کوره شعله ای به صورت زیر است :



- مس حاصل از واکنش اول با توجه به شرایط کوره و حضور FeS طبق واکنش زیر به سولفید مس تبدیل می شود:



- آهن حاصل از این واکنش به FeO تبدیل می شود:



- FeS باقیمانده سبب احیای Fe₂O₃ و Fe₃O₄ به FeO شده که این ترکیب با SiO₂ حاصل از مواد گداز آور تشکیل سرباره فایالیتی را می دهد. FeS و Cu₂S در کوره در یکدیگر کاملاً محلول بوده و فاز مات را تشکیل می دهند.

- سوالی که پیش می آید این است که تکلیف اکسیدهای مس حاصله چیست؟ زیرا هدف از تولید مات مس رسیدن به ترکیب سولفیدی از مس است و اکسید شدن مس مطلوب نیست .
- جواب این سوال را با بررسی تعدادی واکنش خواهیم داد:

- اختلاف میل ترکیبی آهن و مس با گوگرد و اکسیژن مبنای تشکیل مات مس می باشد.



- با توجه به تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنشهای ذکر شده مشخص است که در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد، Cu_2S پایدارتر از FeS و FeO پایدارتر از Cu_2O است و اگر مس به صورت اکسید در سرباره موجود باشد، طبق واکنش زیر به سولفید مس تبدیل می شود:



- بنابراین تا زمانی که FeS در محیط عملیات وجود داشته باشد، Cu_2O ناپایدار بوده و تبدیل به سولفید مس می گردد. بنابراین میل ترکیبی بیشتر مس با گوگرد و میل ترکیبی کمتر آن با اکسیژن مبنای تشکیل مات مس می باشد.

۹۱

• مشکلات کوره های شعله ای را می توان به این صورت نام برد که:

- ۱- عدم استفاده از انرژی موجود در سنگهای سولفیدی جهت ذوب، ما را ناگزیر به استفاده از سوخت می نماید که هزینه ها را افزایش می دهد.
- ۲- غلظت SO_2 تولیدی به حدی نیست که برای تهیه اسید سولفوریک استفاده شود و مقرون به صرفه نیست و از طرف دیگر رها کردن آن در اتمسفر هم سبب ایجاد آلودگی می شود.
- ۳- حضور مگنتیت در شارژ و یا سرباره برگشتی از کنورتور سبب می شود که در ته کوره ته نشین شده و ظرفیت مفید کوره را کاهش داده و همچنین سبب می شود که قرار گرفتن مگنتیت به صورت لایه ای بین سرباره و مات مانع از جدایش کامل این دو شود.

۹۲ شود.

Flash Smelting

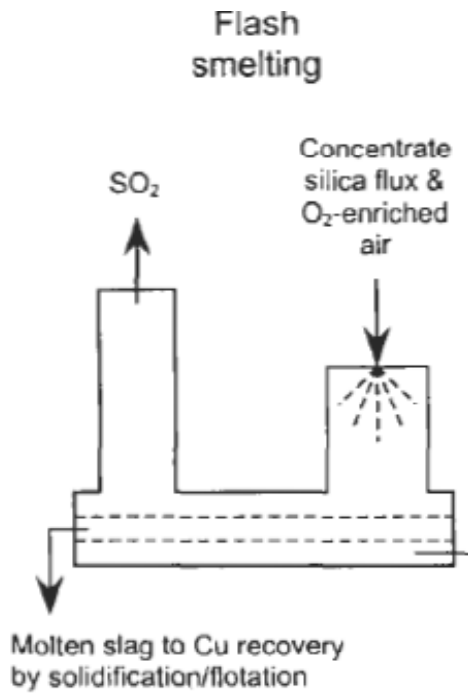
- There are two types of flash smelting: the **Outotec** process (~30 furnaces in operation) and the **Inco** process (four furnaces in operation).
- The Outotec process was formerly known as the **Outokumpu** process.

93

• ۲- روشهای ذوب تشعشعی :

- این روش برای ذوب کنسانتره سولفید مس و نیکل کاربرد دارد. در این روش کنسانتره سولفیدی ریز و خشک، مواد گداز آور به همراه هوای غنی از اکسیژن در دمایی حدود ۱۲۳۰ درجه سانتیگراد تزریق می شوند. ورود این مواد به داخل محفظه سبب واکنش کنسانتره سولفیدی با اکسیژن می گردد.
- محصول به دست آمده شامل مواد زیر است:
- ۱- مات مذاب غنی از مس (۴۵-۶۵٪ مس)
- ۲- سرباره مذاب شامل گانگ و اکسیدهای آهن حاصل از اکسیداسیون **FeS**، مواد گداز آور اکسیدی و تا ۵٪ مس
- ۳- گاز خروجی محتوی SO_2 (۱۰ تا ۸۰٪) بسته به میزان اکسیژن در هوای دمیده شده و واکنشهای انجام شده در این نوع کوره ها عبارتند از:
- $2CuFeS_2 + 13/2O_2 \rightarrow (Cu_2S.1/2FeS) + 3/2FeO + 5/2SO_2$
- $FeS_2 + 5/2O_2 = FeO + 2SO_2$
- $2FeO + SiO_2 = 2FeO.SiO_2$
- تمامی واکنشهای فوق گرمازا بوده و بخش عمده حرارت لازم برای گرم کردن، ذوب و فوق گداز مورد نیاز را فراهم می کنند. انواع کوره های تشعشعی **اوتوکمپو**، **اینکو** می باشند.

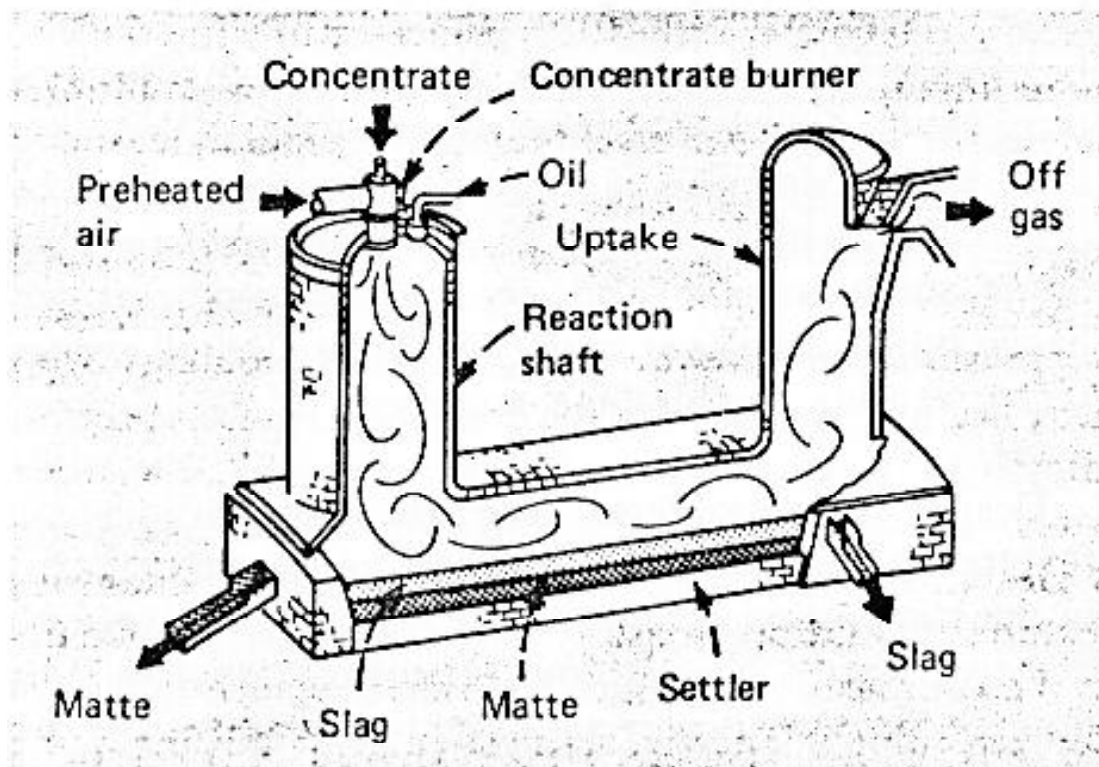
- کوره های تشعشعی اوتوکمپو: ویژگیهای عمده اوتوکمپو عبارتند از:
- الف- تزریق کنسانتره از طریق مشعل ها سقوط عمودی ذرات شارژ در محفظه عمودی واکنش
- ب- استفاده از هوای پیشگرم شده و غنی از اکسیژن برای انجام اکسیداسیون
- ج- استفاده کم از سوخت فسیلی



- در این کوره ها مواد خشک با هوای غنی شده از اکسیژن از طریق مشعل هایی به درون محفظه عمودی واکنش تزریق شده و در اثر واکنش بین کنسانتره و هوای غنی از اکسیژن تشویه، ذوب و تا حدی تبدیل انجام می پذیرد. عمل جدایش مات و سر باره در محفظه جدایش صورت پذیرفته و هر کدام از این اجزا از مجراهای خاص خود تخلیه می شوند. با توجه به اینکه گرمای حاصل از اکسیداسیون برای تامین حرارت لازم جهت ذوب، تثبیت دمای مذاب مات و سر باره در محفظه جدایش و تسریع عمل جدایش کافی نیست، مشعلهای کمکی احتراق که با سوخت فسیلی کار می کند نصب شده اند.

۹۵

Otokumpu smelter



۹۶

Outotec flash furnace

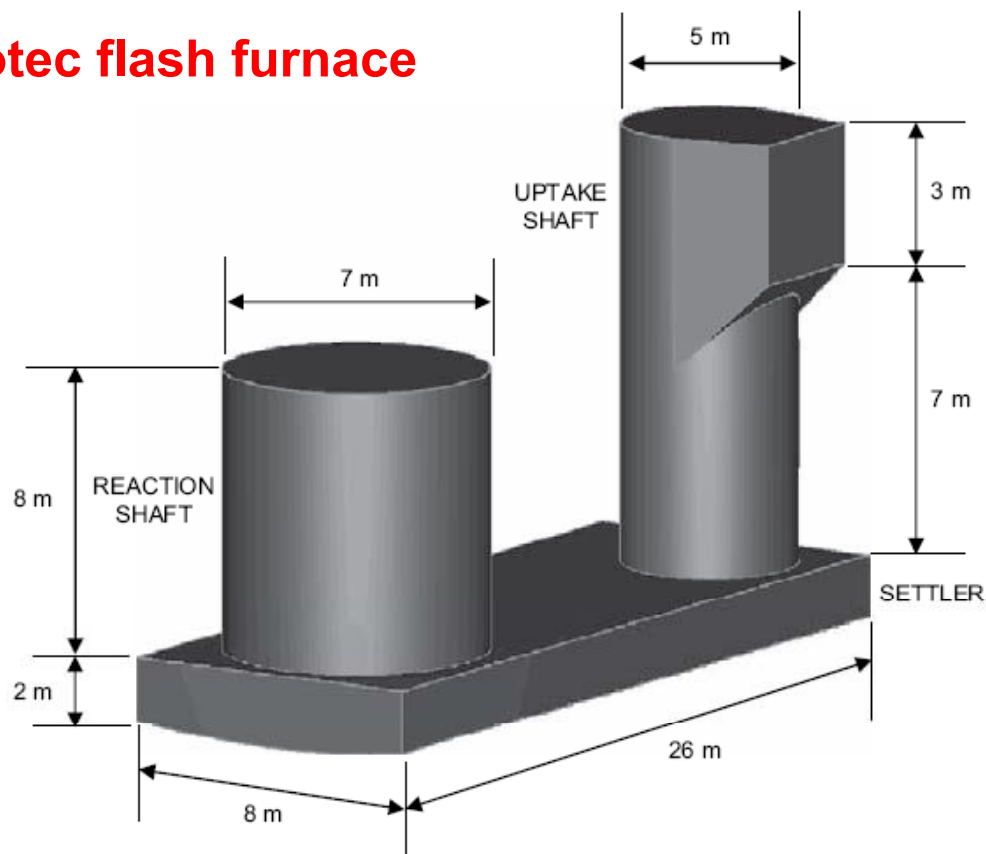


FIGURE 6.1 Schematic of a year 2010 Outotec flash furnace. This furnace is designed to smelt up to 4500 tonnes of concentrate per day. A concentrate burner is shown in Fig. 6.2. It sits atop the reaction shaft.

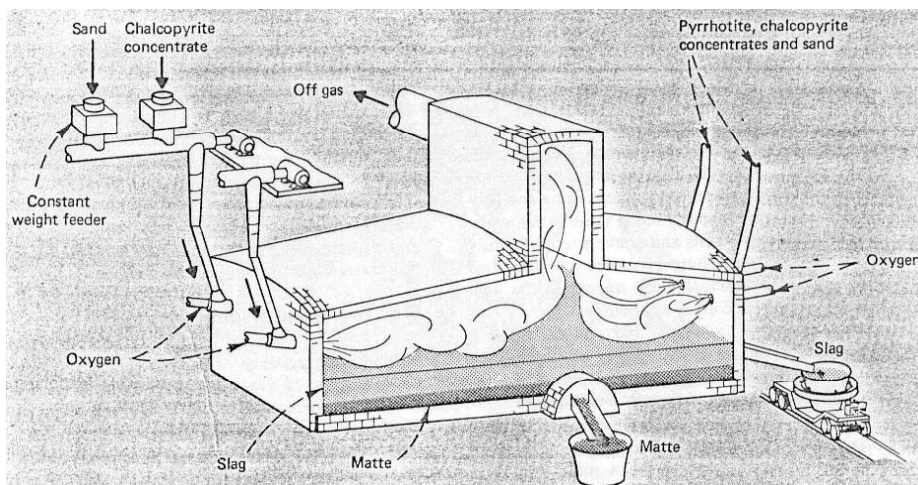
- **INCO:** در روش **Inco** کنسانتره خشک به همراه اکسیژن صنعتی به درون کوره به صورت افقی دمیده می شود. دمای کوره در حدود ۱۲۲۵ درجه سانتیگراد است. در اثر واکنش بین کنسانتره و اکسیژن موجود، واکنش تشویه آغاز شده و ذوب جزئی رخ می دهد. با این روش میتوان مات با عیار ۵۰٪ مس تولید کرد. سرباره هم در حدود ۱٪ مس دارد. حرارت لازم جهت تامین درجه حرارت از سوختن و اکسیداسیون سنگهای سولفیدی تامین می شود.

- **Noranda smelting furnace:** ایده استفاده از این نوع کوره ها انجام عملیات ذوب و تبدیل در یک کوره بود. مواد شارژ شامل کنسانتره، فلاکس، قراضه ها و زغال نرمه به صورت پیوسته از انتهای کوره به داخل حمام مذاب تزریق می شوند. دمیدن هوای غنی از اکسیژن از طریق تویرها به لایه مذاب مات انجام شده و گازهای حاصل از طریق لوله ها خارج می شود. جدایش سرباره و مات در محفظه صورت می پذیرد. در اثر واکنشهای احیائی تبدیل جزئی رخ می دهد.

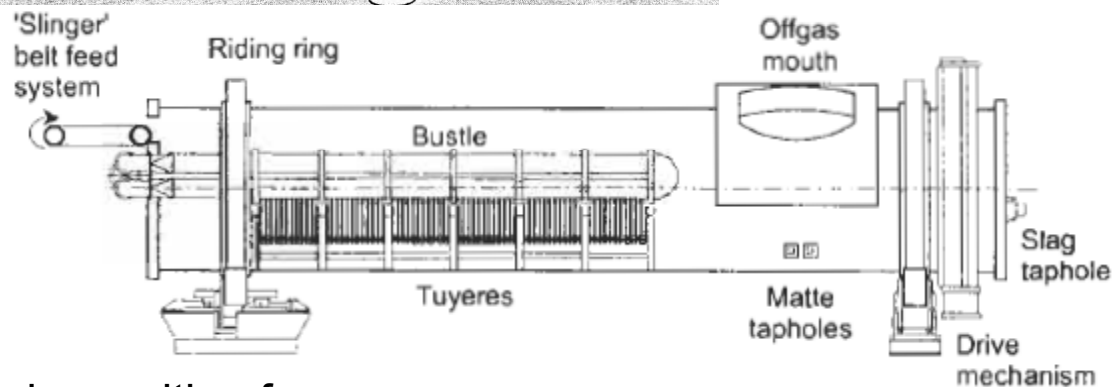
- اشکالات: با توجه به انجام واکنش ذوب و تبدیل در یک محفظه

- ۱- تلفات بالای مس در سرباره

- ۲- ناخالصی مس بلیستر تولیدی (در نتیجه بایستی از کنسانتره های با عیار بالا و سرباره غیر قابل دورریز استفاده کرد). با توجه به این اشکالات امروزه فقط تبدیل جزئی در این کوره ها انجام شده و مات پرعیار تولیدی (۷۰ تا ۷۵٪) در کنورتور پیرس- اسمیت فرآوری می شود.



Inco smelter



Noranda smelting furnace

99

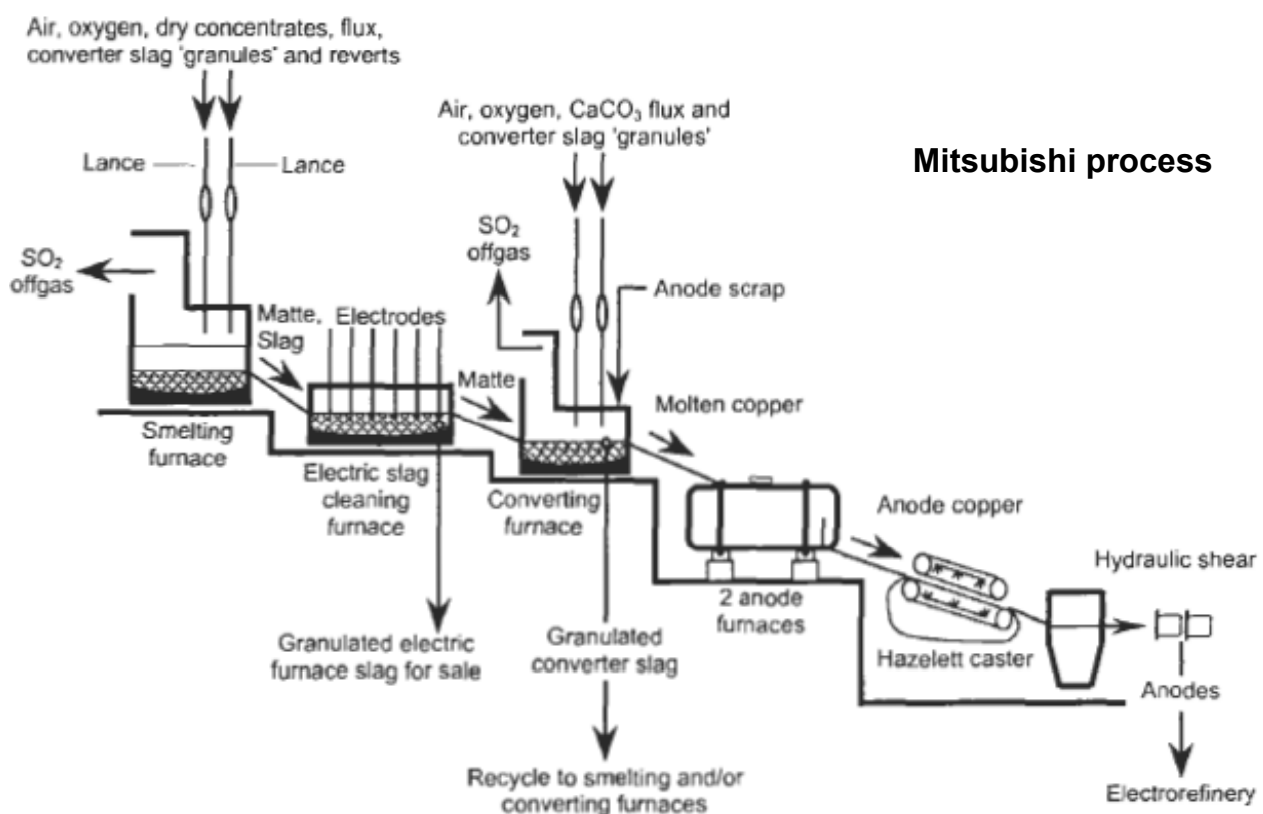
Inco flash furnaces

- At the start of 2010 there were four Inco flash furnaces in operation: 1-Almalyk,Uzbekistan
- 2-Hayden, Arizona
- 3,4-Sudbury, Ontario (two furnaces)
- **The Almalyk and Hayden furnaces smelt Cu-Fe-S concentrates.**
- The Sudbury furnaces smelt Ni-Cu-Co-Fe-S concentrates to produce ~45% Ni+Cu+Co matte and ~1% Ni+Cu+Co slag.

• **Mitsubishi process:** این فرآیند یک روش پیوسته برای انجام عمل ذوب و تبدیل در تهیه مات مس و مس بلیستر از آن می باشد. عملیات در سه مرحله و در حقیقت در ۳ محفظه انجام می شود:

- ۱- ذوب مواد خام با دمش هوای غنی از اکسیژن
- ۲- جدایش سرباره و مات مذاب در محفظه دوم
- ۳- تبدیل مات پرعیار مس به مس بلیستر
- مواد از بخش بالایی کوره اول و از طریق لانسهای دمشی به همراه هوای غنی از اکسیژن به داخل مذاب موجود دمیده و تزریق میشود. با انجام واکنشها و تولید سرباره و مات، انتقال به محفظه دوم انجام شده، با توجه به سیالیت دولایه و چگالی آنها عمل جدایش صورت می پذیرد. در نهایت با توجه به سیستم سه تایی $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ عمل تبدیل به مس بلیستر **Blister copper** رخ می دهد.

۱۰۱



۱۰۲

INCO VS. OUTOTEC FLASH SMELTING

- Outotec advantages:
- (a) Higher concentrate throughput rates (double that of the Inco flash furnace)
- (b) Single concentrate burner in place of four Inco burners
- (c) Recovery of offgas heat in a heat recovery boiler as useful steam
- (d) Dry dust recycle

103

Converting : Converting is oxidation of molten Cu-Fe-S matte to form molten 'blister' copper (99% Cu).

Oxidizing Fe and S from the matte with oxygen-enriched air or air 'blast'.
(in the Peirce-Smith converter with submerged tuyeres)

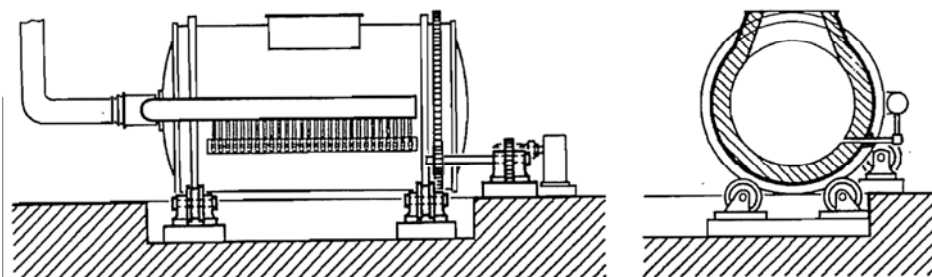


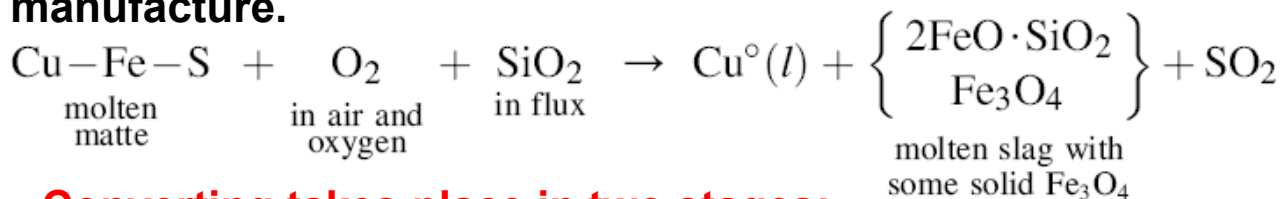
Figure 8.17: Schematic cross section and back view of a Peirce-Smith converter [45].

هدف از این مرحله خارج نمودن آهن و گوگرد و دیگر ناخالصیها از مات می باشد. برای انجام این عمل مات مذاب تهیه شده به کنورتورهای مجهز به سیستم دمشی از کنار شارژ می شوند. این محفظه استوانه ای با ظرفیت بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ تن مات می باشد. ابعاد در حدود ۴ متر قطر و ۹ متر طول بوده که با لایه ای از مواد نسوز کرم-منیزیم آستر کشی شده است.

در مرحله تبدیل، اتمسفر کوره در مقایسه با مرحله قبل (گداز) که خنثی و یا کمی اکسیدان بود، کاملاً اکسیدان است. از طریق دمنده ها هوای غنی از اکسیژن به داخل مات مذاب تزریق می شود و ماده حاصله به نام مس بلیستر معروف است که بواسطه محبوس شدن گاز دی اکسید گوگرد در محصول و قاول زدن سطح آن به این نام معروف است.

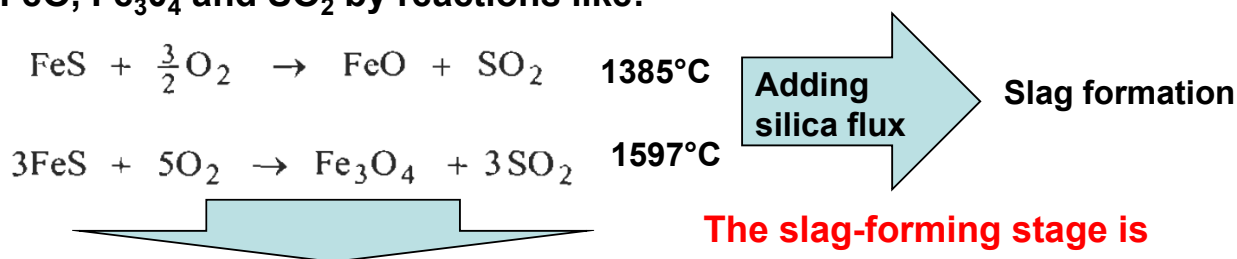
The products of converting (autothermal process) are:

- (a) **molten blister copper** which is sent to fire- and electrorefining
- (b) molten iron-silicate slag to Cu recovery, then discard
- (c) SO₂-bearing offgas cooling, dust removal and SO₄ manufacture.



Converting takes place in two stages:

(a) the **Slag-forming stage** when Fe and S are oxidized to FeO, Fe₃O₄ and SO₂ by reactions like:

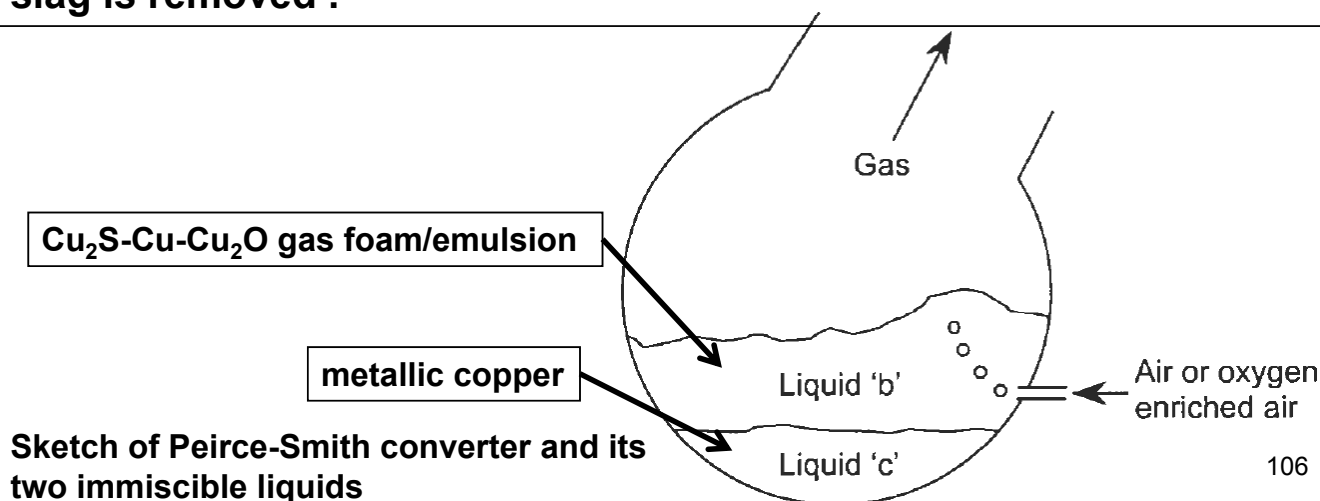


Product: white metal (75-80%Cu) and <1%Fe

The slag-forming stage is finished when the Fe in the matte has been lowered to about 1%.

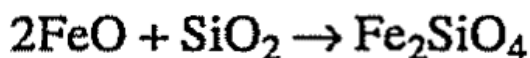
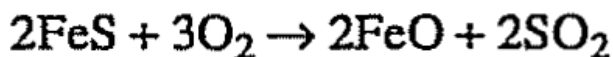
(b) **the copper-making stage:** Blowing air and oxygen into molten 'white metal' creates a turbulent Cu₂S copper mixture. sulfur in Cu₂S is oxidized to SO₂. Thus, the blister copper product of converting is low in **both S and Oxygen (0.001- 0.03% S, 0.1-0.8% O)**. Nevertheless, if this copper were cast, the S and O would form SO₂ bubbles or blisters.

Industrially, matte is charged to the converter in several steps.
 1-Oxidation of FeS 2-removing slag 3- adding new matte . 4- Reaching sufficient amount of Cu in the converter (100- 250 tonnes Cu as molten Cu₂S) 5- reaching less than 1% Fe in the matte 6-final slag is removed .

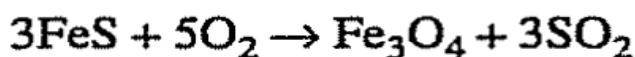


• ۱- تولید سرباره Slagging

- در این مرحله سولفید آهن موجود در مات اکسید شده و با افزودن فلاکس سیلیکاتی از کنورتور خارج می شود (تولید فاز فایالیت).



- تشکیل فاز مگنتیت در نزدیکی لوله های دمش هوا رخ می دهد:



- تولید سرباره در چند مرحله انجام میشود. در ابتدا با افزودن مات به کنورتور و دمش هوا به آن فرآیند آغاز شده و پس از آن با کج کردن کنورتور سرباره قرار گرفته روی مات که غیر قابل حل در مات است، تخلیه می شود. اکسید شدن سولفید آهن در مرحله کنورتینگ حرارت لازم برای جبران تلفات حرارتی و مذاب نگهداشتن مات و سرباره را تامین میکند. سرباره تولید شده در این مرحله دارای ۲-۹٪ مس، ۴۰-۵۰٪ آهن، ۲۰-۳۰٪ SiO_2 و ۱-۵٪ $\text{CaO} + \text{MgO}$ می باشد. با توجه وجود مس در سرباره به صورت (اکسید مس و یا مات مس محبوس شده در آن) دورریز آن منطقی به نظر نمی رسد و بایستی این مس بازیابی شود.

107

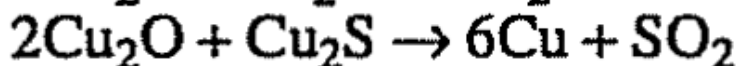
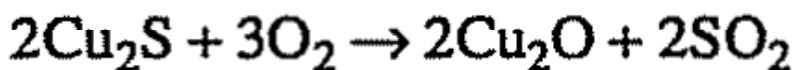
- یک راه برای بازیابی مس سرباره، برگرداندن آن به کنورتور است که با این عمل مس موجود در سرباره احیا شده و به مات برمی گردد. مشکلی که بوجود می آید به علت اتمسفر به شدت اکسیدان کنورتور احتمال حضور مگنتیت و هماتیت علاوه بر FeO وجود دارد که مگنتیت به ته کوره رفته و ته نشین می شود و سبب کاهش حجم مفید کنورتور می گردد. برای حل این مشکل می توان به دوروش عمل کرد:

- ۱- تزریق گاز خنثی از کف کنورتور و در نتیجه ممانعت از ته نشین شده مگنتیت و برگرداندن آن به سرباره

- ۲- افزودن مقداری کربن به همراه سرباره کنورتور و در نتیجه تبدیل Fe_3O_4 به FeO

۲- مرحله تشکیل مس بلیستر:

- پس از کامل شدن مرحله تولید سرباره کنورتور دارای Cu_2S است که به فلز سفید معروف است. ادامه اکسیداسیون سبب رخ دادن واکنشهایی از نوع تشویه می گردد:

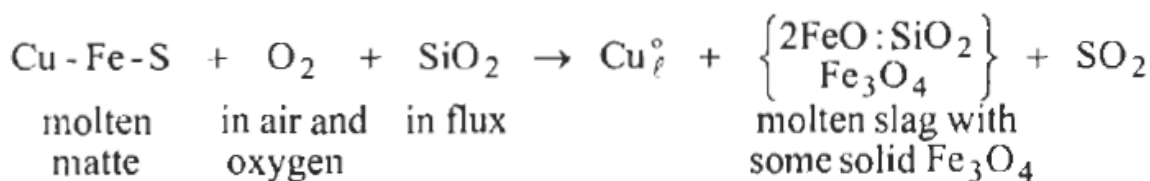


108

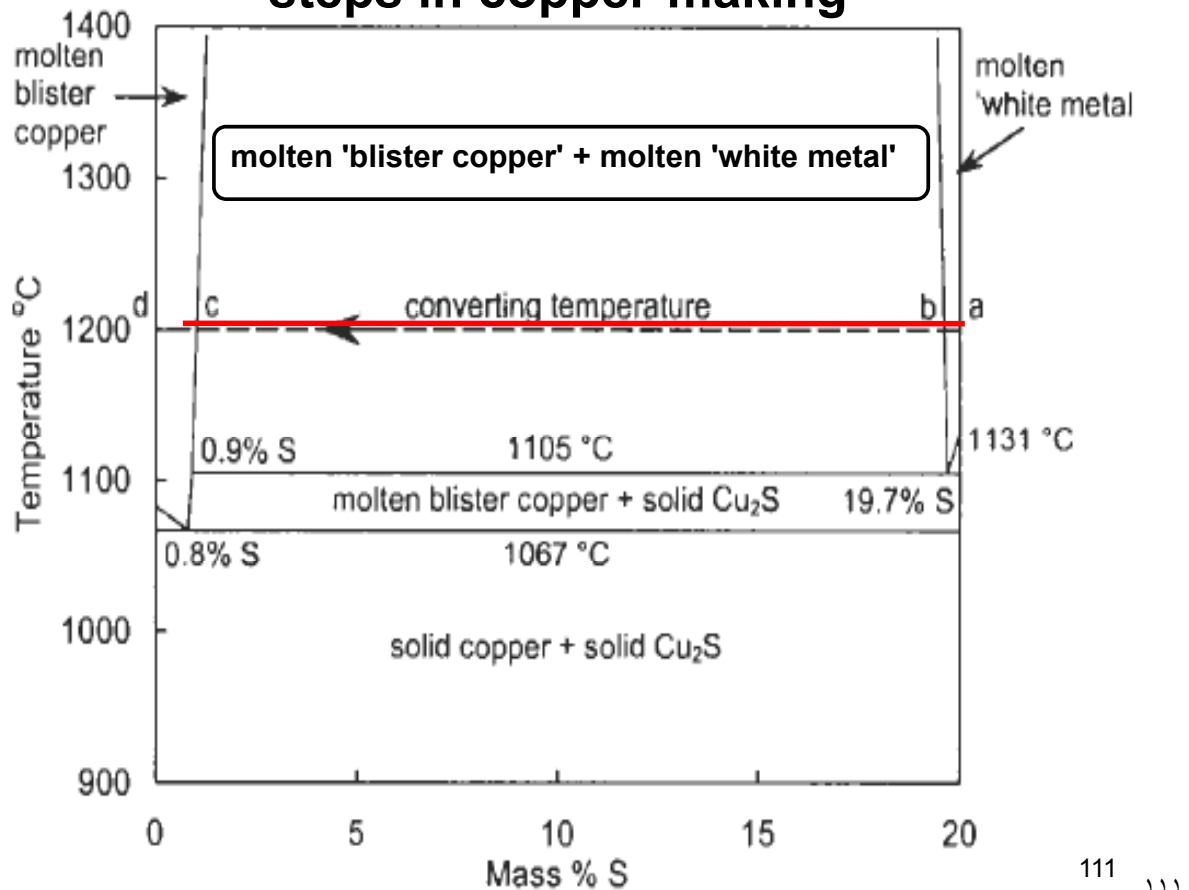
۱۰۸

- **مرحله تبدیل:** مذاب مات مس تولیدی در مرحله ذوب علاوه بر عناصر اصلی مس، آهن و گوگرد، دارای مقادیر جزئی عناصری مانند **As, Bi, Zn, Pb, Sn, Ni** و عناصر قیمتی است که دمایی در حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد دارد. این مذاب به کنورتور برای انجام عمل تبدیل شارژ می شود. هدف این مرحله حذف گوگرد و آهن و سایر ناخالصی ها و به دست آوردن مس بلیستر می باشد.
- فرآیند تبدیل با دمش هوا در دمای ۱۱۵۰-۱۲۵۰ درجه سانتیگراد به مذاب مات آغاز شده و طی دو مرحله انجام می شود:
- ۱- در مرحله اول تمامی آهن اکسید شده و فلز سفید (Cu_2S) به دست می آید.
- $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{FeS} + 3/2\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$
- با افزودن سیلیسیم به عنوان گداز آور در این مرحله امکان اکسید شدن جزئی سولفید مس وجود دارد، که به علت حضور اکسید آهن دوباره به سولفید مس تبدیل می شود.
- تشکیل Fe_3O_4 در کنار دمنده ها با توجه به وجود اکسیژن بالا ممکن است رخ بدهد.
- $\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$
- که با توجه به وجود **FeS** دوباره تبدیل به **FeO** می شود.

- ۲- در مرحله دوم دمش هوا سبب حذف گوگرد و تولید مس بلیستر می شود.
- با حذف آهن در مرحله قبل و ادامه دمش هوای غنی از اکسیژن، واکنشهای اکسیداسیون سولفید مس رخ می دهد:
- $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$
- $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{SO}_2$
- با ادامه دمش هوا مقدار **Cu₂S** کاهش یافته و در نهایت فاز مس مذاب حاوی یک درصد گوگرد محلول در آن (بلیستر) به دست می آید. مگنیتیت حاصل به صورت ذرات جامد معلق در سرباره تشکیل می شود.
- یکی از معمولترین کنورتورهای مورد استفاده در این مرحله کنورتور پیرس-اسمیت است.

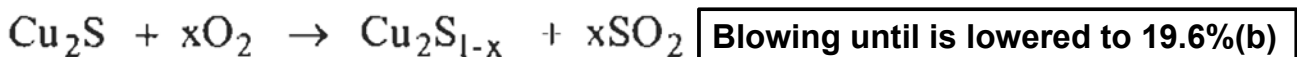


steps in copper-making



Cu-S equilibrium phase diagram

(a) Blowing of air and oxygen into the Cu₂S removes S as SO₂ to give S-deficient 'white metal', but no metallic copper. The reaction for this step is:



(b) blowing of air and oxygen causes formation of a second liquid phase(point

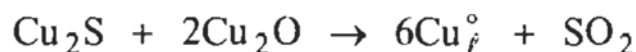
c): **metallic Cu containing 1%S** → Increasing **molten Cu** & decreasing **white metal**



(c) Disappearing of sulfide phase: no white metal anymore, only **metallic Cu containing 1%S** (point d)

Important note: Great care is taken from c to d that copper is not overoxidized to Cu₂O. Because Cu₂S is no longer available to reduce Cu₂O back to Cu

By:



In step c converter flame color from clear to **green** when metallic copper begins to be oxidized in front of the tuyeres.

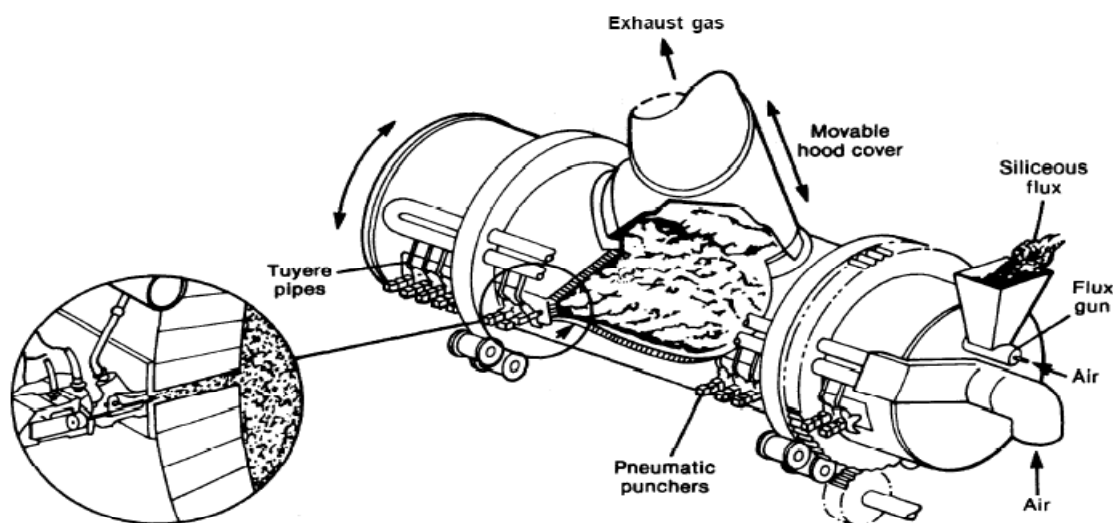
دیاگرام فازی Cu-Cu₂S نشان می دهد که فلز سفید (Cu₂S) اکسید شده و هنگامی که میزان گوگرد به حدود ۱۹/۵٪ می رسد یک شکاف حلالیت بوجود می آید که مذاب به دو لایه تقسیم می شود. در بالا لایه ای از سولفید با دانسیته کم و در پائین لایه ای از مس مذاب با دانسیته بیشتر که حاوی حدود ۱ تا ۱/۲٪ گوگرد می باشد، تشکیل می شود. با رسیدن به این مقدار گوگرد فقط فلز مس باقی می ماند و بایستی توجه داشت که دمش بیشتر اکسیژن سبب اکسید شدن مس می شود. **انتهای دمش را میتوان با ریخته گری قطعه کوچکی از مس و سپس شکستن قطعه و مشاهده سطح مقطع شکست مشخص نمود** که بایستی سطح مقطع شامل تاول باشد. در عمل مس بلیستر دارای ۰/۰۲ تا ۰/۵٪ گوگرد و ۰/۲ تا ۰/۵ اکسیژن است.

در ابتدا سعی شد که از کنورتور بسمر (فولاد) برای تبدیل مس استفاده شود که به شکست انجامید. چون دمش در این کنورتورها از کف انجام میشود در نتیجه اکسیژن در تماس با مس خواهد بود که با توجه به هدایت حرارتی بالای مس و دمای منطقه دمش که در حدود ۶۰۰ درجه است سبب مسدود شدن دمنده ها می شود.

- به همین علت کنورتورهایی با دمش از کناره ها برای مس ابداع گردید که سبب دمش هوا به داخل فاز سولفیدی می شود. سرباره حاصل در این مرحله نیز دارای ۲۰ تا ۴۰٪ مس به شکل اکسید یا سیلیکات می باشد که پس از جمع آوری دوباره به کنورتور مرحله اول برگردانده می شود.

۱۱۳

Figure 6-25.—Pierce Smith Converter



SOURCE: McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology

remove impurities during converting

1)The principal removed elements from matte: Fe and S.

2) Ag, Au and the Pt goes to **blister copper**

Element	54% Cu matte feed distribution %			70% Cu matte feed distribution %		
	to blister copper	to converter slag	to converter offgas	to blister copper	to converter slag	to converter offgas
As	28	13	58	50	32	18
Bi	13	17	67	55	23	22
Pb	4	48	46	5	49	46
Sb	29	7	64	59	26	15
Se	72	6	21	70	5	25
Zn	11	86	3	8	79	13

increasing matte grade impurity increases retention in the product

blister copper **less blast blown through them, and they form less slag.**

recycling of impurities in offgas by returning to the smelting furnace. such recycle returns all impurities to the circuit. then, some smelters treat the dusts for impurity removal before they are recycled.

Bismuth, in particular, is removed because it causes **brittleness** in the final copper anodes and it can be a valuable byproduct.

Temperature control during converting



Controlled heat by:

- (a) raising or lowering O₂ enrichment level, which raises or lowers the rate at which N₂ 'coolant' enters the converter
- (b) adjusting revert and scrap copper 'coolant' addition rates.

- **Slag and Flux Control**

- The chief objective of creating a slag in the converter is to **liquefy** newly formed solid FeO and Fe_3O_4 .
- **SiO_2 -bearing flux (e.g. quartz, quartzite, sand) is added.**
- An indicator of slag composition is the mass ratio of SiO_2 /total Fe.
- **Enough SiO_2 flux is added to produce an SiO_2 /Fe ratio of ~ 0.5 .**
- Acceptable Fe_3O_4 levels are typically 12-18%.
- **Some smelters use Au- and Ag-bearing siliceous material as converter flux. The Au and Ag dissolve in the matte and proceed with copper to the electrolyrefinery where they are profitably recovered. These smelters tend to maximize flux input.**
- Most smelters use just enough flux to obtain an appropriately fluid slag. minimizes flux cost, slag handling, and the expense of recovering Cu from the slag.

117

End Point Determinations

- **Slag Blow**

- The slag-forming stage is terminated and slag is poured from the converter when there is about **1% Fe left** in the matte.
- Further blowing causes excessive Cu and solid magnetite in slag.
- The blowing is terminated when:
 - (a) Metallic copper begins to appear in matte samples or when X-ray fluorescence shows 76-79% Cu in matte.
 - (b) The converter flame turns green from Cu vapor in the converter offgas
 - (c) PbS vapor (from Pb in the matte feed) concentration decreases and PbO vapor concentration increases.

118

Copper Blow

- The copper making stage is terminated the instant that copper oxide begins to appear in copper samples.
- Copper oxide attacks converter refractory, so it is avoided as much as possible.
- **The copper blow is ended and metallic copper is poured from the converter when:**
 - (a) Copper oxide begins to appear in the samples.
 - (b) SO_2 concentration in the offgas falls because S is nearly gone from the matte)
 - (c) PbO concentration in the offgas falls and CuOH concentration increases (H from moisture in the air blast).

119

Alternatives to Peirce-Smith Converting:

- **Problems with Pierce-smith:**
- (a) Leak of SO_2 -bearing gas into the workplace during charging and pouring
- (b) it leaks air into its offgas between its mouth and gas-collection hood, producing a relatively weak SO_2 gas
- c) **Batchwise operation** → uneven flow of SO_2 offgas into the sulfuric acid plant

120

Alternatives to Peirce-Smith Converting:

Solutions:

- (a) Hoboken or siphon converter (Peirce-Smith converter with an improved gas-collection system), 10 units in 2002 and 4 in 2010
- (b) Mitsubishi top-blown converter(blows oxygen enriched blast onto The molten matte surface via vertical lances), 4 units in 2010
- (c) Outokumpu flash converting (oxidizes solidified crushed matte in a small Outokumpu flash furnace), 2 units in 2010
- (d) Noranda continuous converting (uses submerged tuyeres to blow oxygen-enriched air into matte in a Noranda-type furnace), 1 unit in 2010

121

Summary of converting

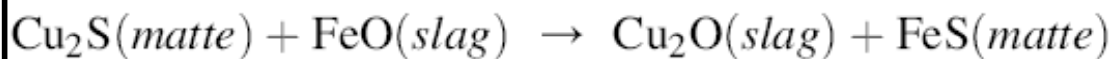
The products of converting process ;

- (a) molten blister copper (99%Cu, 0.02% S and 0.6% O)
→fire refining for final **S** and **O** removal, then anode casting.
- (b) molten Fe-silicate slag (4 to 8% Cu) which is sent to **Cu recovery**, then Discard.
- (c) SO_2 -bearing offgas which is treated for heat, dust and SO_2 capture. *All of the heat for converting comes from Fe and S oxidation*

122

Copper Loss in Slag

- Smelting furnace slag :1-2%Cu
- Converter slag: 4-8% Cu (**The percentage increases as matte grade increases**)
- The Cu in smelting and converting slags is present either as
 - (a) dissolved Cu, present mostly as Cu ions(Cu_2O or Cu_2S)
 - **(b) entrained droplets of matte.**
- matte grades above 70% Cu $\rightarrow$ Cu_2O becomes the dominant form of dissolved Cu (why? Because of increasing the activity of Cu_2S in the matte. Higher Cu_2S activity pushes the reaction, to the right.



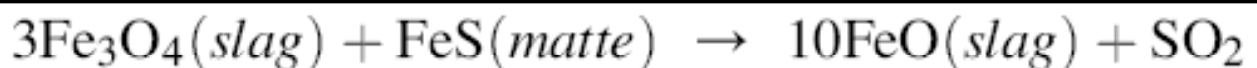
- The solubility of sulfur in slags is also lower in contact with higher-grade mattes. As a result, dissolved Cu in converter slags is present mostly as Cu_2O .
- Conversely, the dissolved Cu in smelting slags is present mostly as Cu_2S . This is due to the lower matte grades and oxygen potentials in the smelting furnace.

123

Entrained droplets of matte

The most obvious sources of entrained matte in slags are droplets of matte that have failed to settle completely through the slag layer during smelting.

- Matte droplets can become suspended in smelter slags by several other mechanisms. Some are carried upwards from the molten matte layer by gas bubbles generated by the reaction



Copper Loss in Slag

strategies for minimizing the amount of Cu lost:

minimizing the mass of slag generated

minimizing the percentage of Cu in the slags

processing the slags to recover as much Cu as possible.

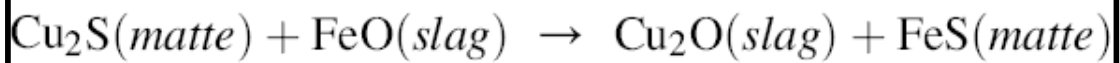
Hydrometallurgy

pyrometallurgy

1- Minimizing Slag Generation:

adding less flux → less slag but increase the a_{FeO} in the slag

→ more dissolved Cu_2O by Reaction and more magnetite



❖ maximizing concentrate grades means less gangue and less slag

125

2-Minimizing Cu Concentration in Slag

- Maximizing slag fluidity, principally by avoiding excessive Fe_3O_4 (s) in the slag and by keeping the slag hot
- Providing enough SiO_2 to form distinct matte and slag phases
- Providing a large quiet zone in the smelting furnace
- avoiding an excessively thick layer of slag
- Reduce Fe_3O_4 (s) to FeO (l) by adding coal or coke

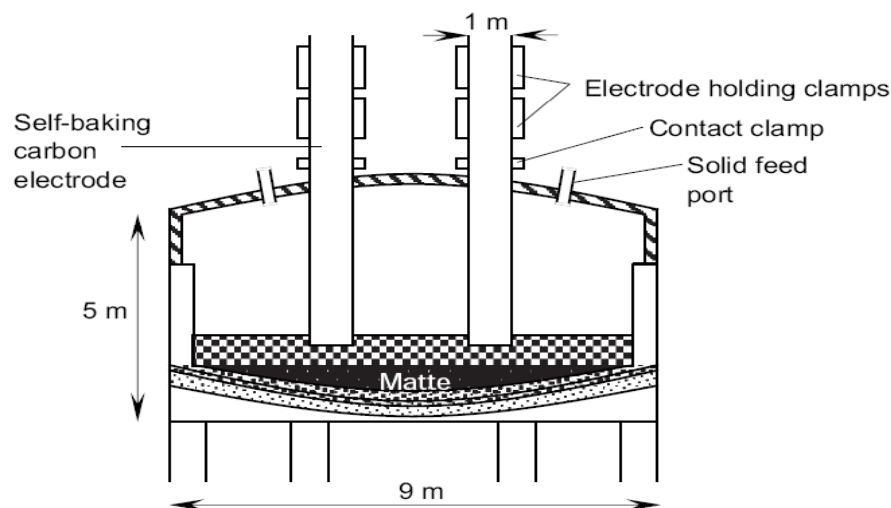
126

3-pyrometallurgical slag settling/reduction

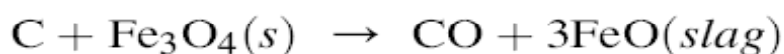
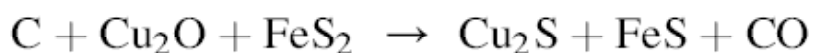
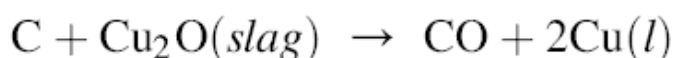
Conditions that encourage suspended matte droplets to settle to a matte layer are low viscosity slag, low turbulence, a long residence time, and a thin slag layer.

- These conditions are difficult to obtain in a smelting vessel, particularly the necessary residence time.
- **Solution:** constructed separate furnaces specifically for cleaning smelting an
- These furnaces have two purposes: (a) allowing suspended matte droplets to finish settling to the molten matte layer, and (b) facilitating the reduction of dissolved Cu oxide to suspended Cu sulfide drops.d converting slags.
- electric slag-cleaning furnace with three carbon electrodes(to providing a reducing atmosphere, adding coke helps reduce electrode loss)

127



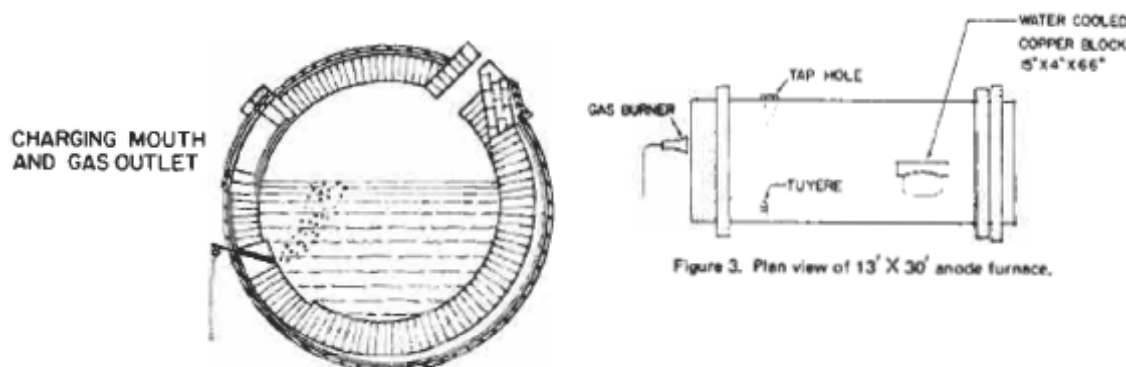
Electric slag-cleaning furnace. (1000~1500 tonnes of slag per day).



128

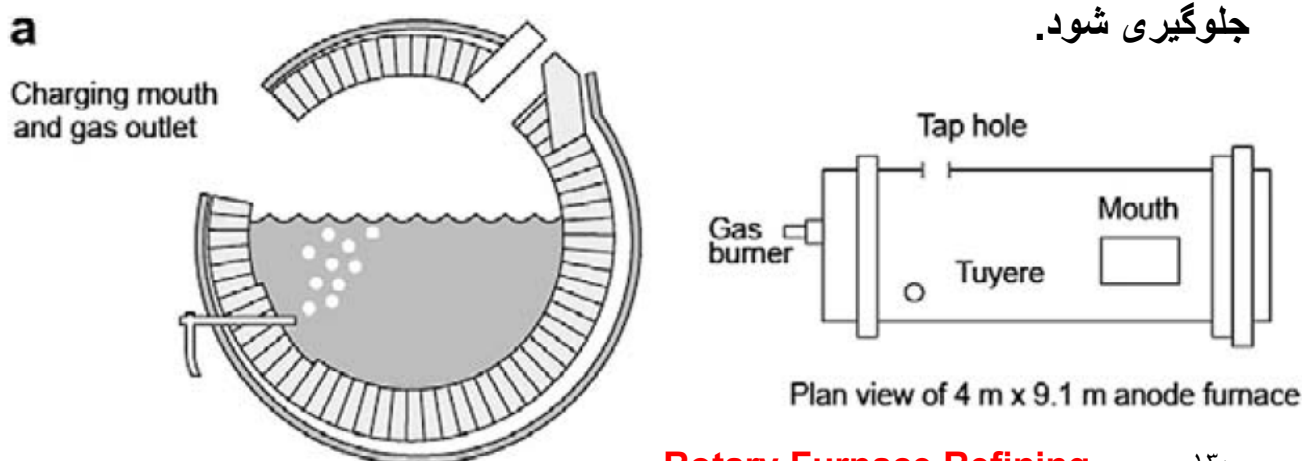
• تصفیه Refining:

- تقریباً تمام مس تولید شده به روش ذوب مات و تبدیل، پالایش الکترولیتی می شود. در این مرحله مقادیر بیشتری از گوگرد و اکسیژن موجود در مس بلیستر بایستی زدوده شوند تا بتوان عملیات ریخته گری آن را انجام داد.
- مس بلیستر حاصل از مراحل قبل (پیرس اسمیت) دارای حدود ۰/۰۵٪ گوگرد و ۰/۵٪ اکسیژن است. حضور این عناصر به صورت محلول سبب تشکیل حبابهای SO_2 در حین ریخته گری و ایجاد حفرات گازی در قطعه می شوند. هدف اولیه پالایش گرمایی، گوگردزدایی از مس بلیستر است که در دو مرحله انجام میشود:
- ۱- اکسایش گوگرد (به SO_2) با هوا تا اینکه میزان گوگرد تا ۰/۰۱ تا ۰/۰۰۳٪ برسد.
- ۲- حذف اکسیژن موجود در مس در خلال تبدیل و پالایش مرحله ۱
- مس حاصل از این مرحله به صورت آندهایی ریخته گری شده و برای مرحله بعدی که تصفیه الکترولیتی است به کار میرود. پالایش گرمایی در کوره های دوار شبیه به پیرس اسمیت انجام میشود.



۱۲۹

- پالایش گرمایی در کوره های دوار طی مراحل زیر انجام می شود:
- ۱- شارژ مس بلیستر تولید شده در مرحله قبل به میزان ۱۵۰ تا ۳۰۰ تن به کوره دوار
- ۲- دمش هوا از طریق تویرها و کاهش گوگرد موجود تا مقدار ۰/۰۰۱٪ که میزان کاهش گوگرد با ریخته گری یک نمونه کوچک مشخص می شود. اکسیژن موجود در انتهای این مرحله در حدود ۰/۶٪ می باشد.
- ۳- دمش گاز طبیعی پروپان از طریق تویرها به داخل مس تولید شده و کاهش میزان اکسیژن را تا ۰/۰۵٪. در این مرحله سطح قطعه ریخته شده صاف و مسطح خواهد بود. سطح مذاب حاصله بوسیله یک کم گوگرد پوشانده می شود تا از اکسایش مجدد آن جلوگیری شود.



Rotary Furnace Refining

۱۳۰

Fire Refining

- Fire refining removes sulfur and oxygen from liquid blister copper by:
- (a) air oxidation removal of sulfur as $\text{SO}_2(\text{g})$ down to $\sim 0.003\%$ S
- (b) hydrocarbon reduction removal of oxygen as $\text{CO}(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ down to 0.16% O.
- Sulfur and oxygen contents at the various stages of fire refining are summarized in Table 13.1.

131

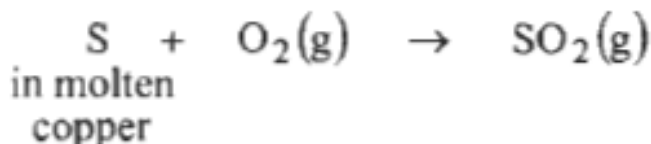
TABLE 13.1 Sulfur and Oxygen Contents at Various Stages of Fire Refining

Stage of process	Mass% S	Mass% O
Blister copper ^a	0.01–0.05 (Ramachandran et al., 2003)	0.1–0.8
After oxidation	0.002–0.005	0.3–1
After reduction (poling)	0.001–0.004	0.05–0.2
Cast anodes	0.003 ± 0.002 (Moats et al., 2007)	0.16 ± 0.04 (Moats et al., 2007)

^aFrom Peirce–Smith and Hoboken converters. The blister copper from direct-to-copper smelting and continuous converting contains 0.2–1% S and 0.2–0.4% O.

• شیمی پالایش گرمایی :

- فرآیند های پالایش گرمایی دارای دو دسته واکنش هستند: ۱- سیستم Cu-O-S (گوگردزدایی) ۲- سیستم Cu-H-O (اکسیژن زدایی)
- ۱-گوگردزدایی: واکنش اصلی به صورت زیر است:



- در همان زمان اکسیژن بواسطه حل شدن در مذاب مس به صورت محلول در آن باقی می ماند. واکنش تعادلی بین گوگرد و اکسیژن به صورت زیر است:

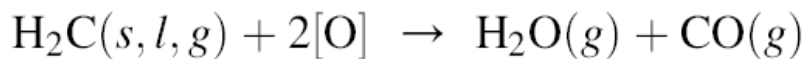


$$K = \frac{p\text{SO}_2}{[\text{mass}\% \text{S}] \times p\text{O}_2} \quad \text{where } K \text{ is about } 10^6 \text{ at } 1200 \text{ C}$$

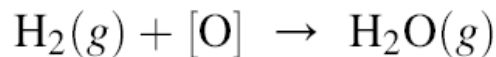
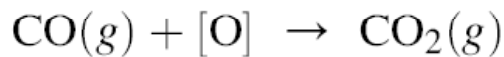
۱۳۳

این مقدار بالای ثابت تعادل نشان می دهد حتی در پایان مرحله گوگردزدایی که میزان گوگرد به ۰/۰۰۲٪ می رسد، هنوز هم تمایل به گوگردزدایی و تشکیل گاز SO₂ وجود دارد و اکسیژن هم تمایل به حل شدن در مذاب را دارد.

۲- اکسیژن زدایی: غلظت اکسیژن در پایان مرحله گوگردزدایی به حدود ۰/۳ - ۰/۶٪ وزنی می رسد. این اکسیژن به همراه مس ذرات جامد Cu₂O را تشکیل می دهد که در حین ریخته گری به صورت ناخالصی در قطعه باقی می ماند و با حذف اکسیژن می توان این ناخالصی را نیز کاهش داد. عمل اکسیژن زدایی را می توان با استفاده از هیدروکربنهایی چون گاز طبیعی و پروپان انجام داد



• واکنشها عبارتند از:



- هیدروژن تا حدی در مذاب حل می شود. با کاهش دما، حلالیت اکسیژن در مذاب کاهش یافته و تشکیل بخار آب می دهد. این بخار موجود می تواند به جبران انقباض ناشی از انجماد تا حدی کمک کند و سبب می شود که سطح مس ریخته شده صاف و مناسب باشد.

• CHOICE OF HYDROCARBON FOR DEOXIDATION

- Many different hydrocarbons are used for O removal, but natural gas, oil, liquid petroleum gas, and propane/butane are favored
- Oxygen removal typically requires ~5 kg of gas or liquid hydrocarbons per tonne of copper.

- بهترین گاز برای اکسیژن زدایی گاز طبیعی اصلاح شده ($\text{CO} + \text{H}_2$) است که مشکل تولید دوده مانند گازهای طبیعی و پروپان را ندارد.

۱۳۵

CASTING ANODES

- The final product of fire refining is molten copper, ~0.003% S, 0.16% O, 1200 C, ready for casting as anodes.
- 16 to 32 such molds are placed on a large horizontal rotating wheel
- Cooling the anodes by spraying water on the tops and bottoms of the molds while the wheel rotates.
- Stripping anodes from their molds (usually by an automatic raising pin and lifting machine) after a 270 rotation.

CASTING ANODES

- Spraying the empty molds with a barite/water wash (30 vol.-% barite, 70% water) to prevent sticking of the next anode
- Casting rates are ~50-100 tonnes of anodes/h

137

CASTING ANODES







141

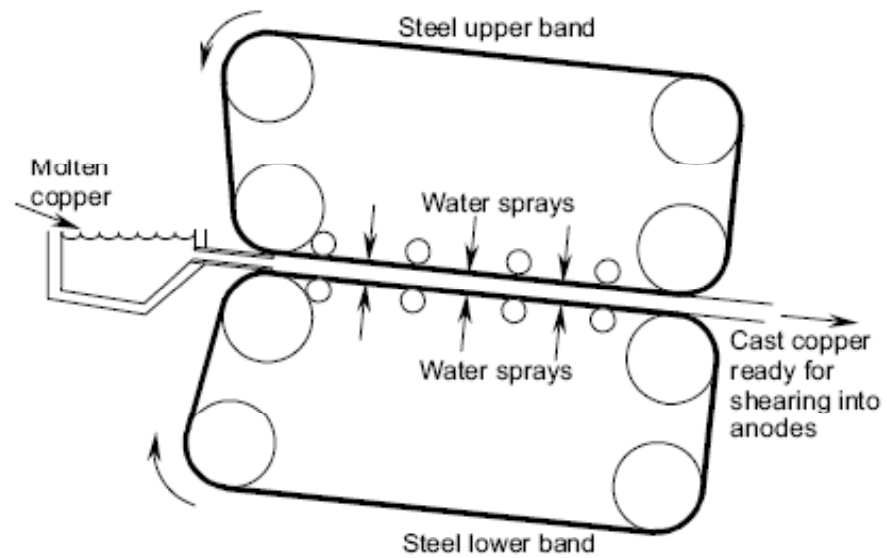
Anode characteristics

- The most important aspect of anode casting, besides **flat surfaces**, is **uniformity of thickness**.
- This uniformity ensures that all the anodes in an electrowinning cell reach the end of their useful life at the same time.
- Anode mass is normally 360~410 kg.
- Recent anode designs:
 - A) knife-edged lugs, which make the anode hang vertically in the electrolytic cell
 - (b) thin tops where the anode is not submerged (i.e. where it remains undissolved during refining). The latter feature decreases the amount of un-dissolved anode scrap that must be recycled when the anode is electrowined

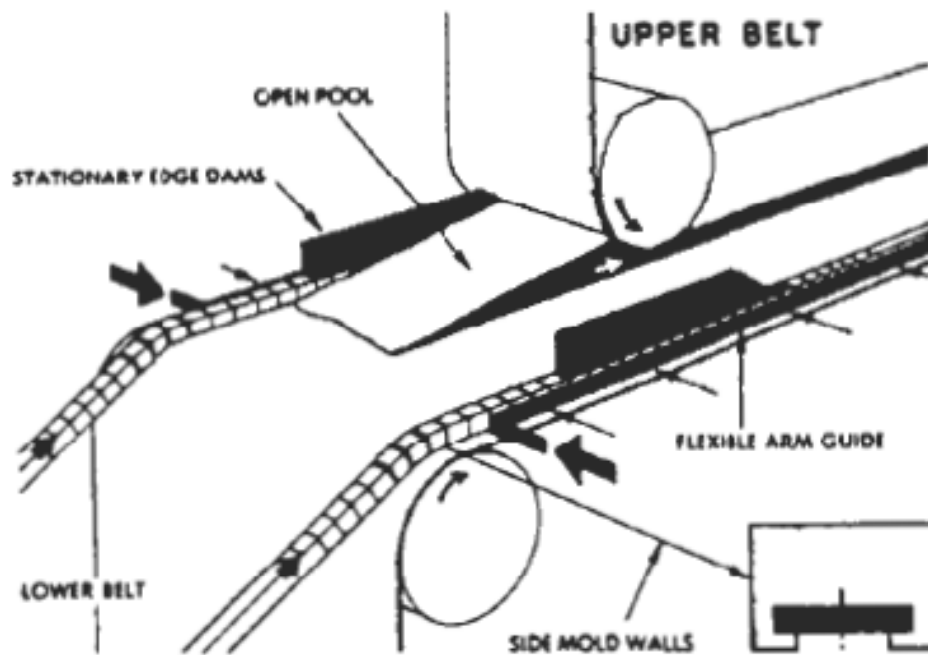
142

CONTINUOUS ANODE CASTING

- Continuous casting of anodes in a Hazlett twin-belt type caster

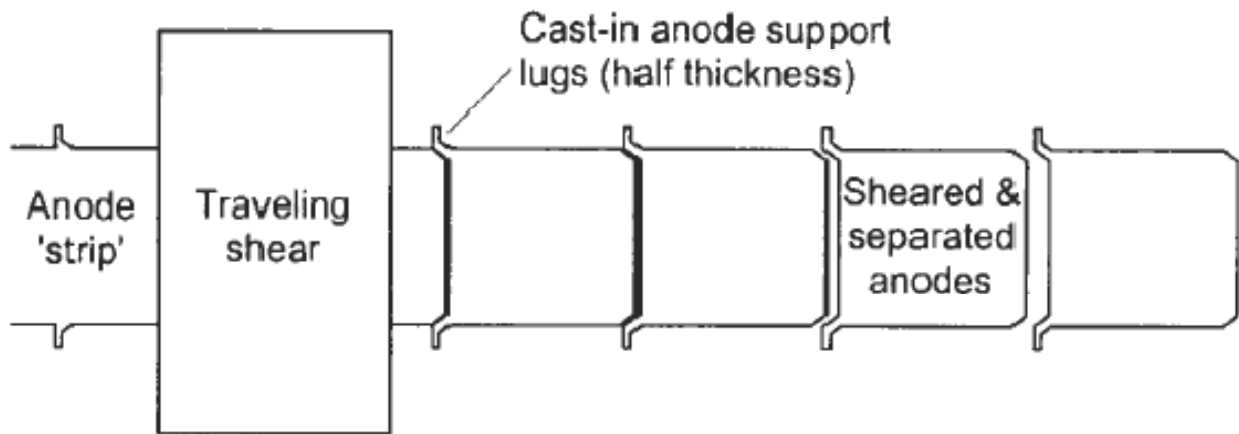


143



(b) Details of dam blocks

144



Sketch of system for shearing anodes from Hazelett-cast copper strip

140

Removal of Impurities During Fire Refining

- Low levels of impurities in the anodes, electrorefining and electrolyte purification keep the impurities in the cathode copper product at low levels.
- With excessively impure blister copper, it can be advantageous to eliminate a portion of the impurities during fire refining

The process entails adding appropriate fluxes during the oxidation stage of fire refining.

The flux may be blown into the copper through the refining furnace tuyeres or it may be added prior to charging the copper into the furnace.

Removal of Impurities During Fire Refining

- **Antimony and arsenic removal:** blowing basic flux (56% CaCO_3 , 11% CaO , 33% Na_2CO_3) into the copper during the oxidation stage (for 1 tonne of copper; 7 kg of flux)
- **90% As and 70% Sb are removed to slag**
- **Lead removal:** charging silica flux and solid electric furnace slag to its rotary anode furnace prior to adding the molten copper

147

Electrolytic Refining

- **Electrochemically dissolving copper from impure copper anodes (98.5~99.5% Cu) into $\text{Cu}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ electrolyte**
(انحلال مس از آند ناخالص به داخل الکترولیت) ➤
- **Selectively electroplating pure copper from this electrolyte without the anode impurities.**
رسوب ترجیحی مس از الکترولیت روی کاتد ➤
- **Products: A) copper free of harmful impurities (purity of >99.997% Cu)**
- **B) Valuable impurities (e.g. gold and silver) from copper for recovery as byproducts.**
با این فرایند ۱) مس عاری از ناخالصی ۲) فلزات گرانبها نظیر طلا و نقره به صورت محصول جانبی به دست می آید.
➤ میزان ناخالصی در مس تصفیه الکترولیتی شده کمتر از ۲۰ ppm و میزان اکسیژن بین ۰/۰۱۸ تا ۰/۰۲۵ % است

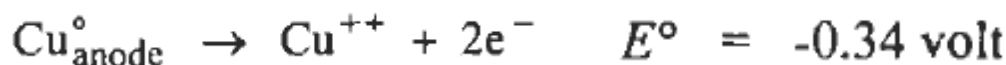
148

TABLE 14.1 Industrial Range of Copper Anode and Cathode Compositions (Moats et al., 2007)

Element	Anodes, %	Cathodes, %
Cu	98.2–99.8	Up to 99.998
Ag	0.01–0.75	0.0005–0.0025
As	Up to 0.25	<0.0005
Au	Up to 0.03	Trace
Bi	Up to 0.06	<0.0003
Fe	0.001–0.030	<0.0003
O	0.035–0.35	Not determined
Ni	0.003–0.6	<0.00001–0.002
Pb	0.001–0.9	<0.00001–0.001
S	0.001–0.018	0.0002–0.013000
Sb	Up to 0.13	<0.00050
Se	0.002–0.12	<0.0002
Te	0.001–0.065	<0.0002

Principles of Electrolytic Refining

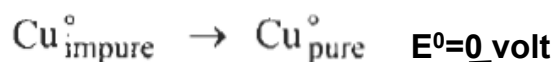
- Application of an electrical potential between a copper anode and a metal cathode in $\text{Cu}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ electrolyte causes the following:
- 1) Copper is electrochemically dissolved from the anode into the electrolyte producing copper cations plus electrons:



- 2) The electrons produced are conducted towards the cathode through the external circuit and power supply
- 3) The Cu^{++} cations in the electrolyte migrate to the cathode by convection and diffusion.
- 4) The electrons and Cu^{++} ions recombine at the cathode surface to form copper metal (without the anode impurities):



Overall copper electrorefining:



Overcome to this and wire and electrolyte resistance we need 0.25-0.3 volt

← Reversible reaction

Behavior of Anode Impurities During Electrorefining

- Ag, As, Au, Bi, Co, Fe, Ni, Pb, S, Sb, Se and Te
- Their behavior is governed by their position in the electrochemical series

At the anode, elements with less positive reduction potentials than Cu dissolve under the applied potential, while elements with more positive reduction potentials remain in solid form.

At the cathode, elements with more positive reduction potentials deposit preferentially, while elements with more negative potentials remain in solution.

151

Electrochemical reaction	Standard reduction potential (25°C), volts
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^\circ$	1.5
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^\circ$	0.80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^\circ$	0.34
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^\circ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	0.21
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.0000
(pH = 0; $p\text{H}_2 = 1$ atmosphere)	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^\circ$	-0.13
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^\circ$	-0.26
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^\circ$	-0.28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^\circ$	-0.45

Dissolve into electrolyte

Behavior of Anode Impurities During Electrorefining

- **Au and Pt** : not dissolve in sulfate electrolyte. form solid 'slimes' which adhere to the anode surface or fall to the bottom of the electrolytic cell.

Se and Te: present in anodes as compounds with copper and silver. They also enter the slimes in these bound forms, e.g. Cu_2Se , Ag_2Se , Ag_2Te

Pb and Sn: form solid PbSO_4 and SnO_2 . Both join the slimes

Co, Fe, Ni, S and Cd: dissolve extensively in the electrolyte. Excessive buildup in the electrolyte and contamination of the cathodes is prevented by continuously removing them from an electrolyte bleed stream.

As, Bi and Sb: dissolve in the electrolyte. **As is most harmful element dissolve in electrolyte and electroplate in the cathode:**

Solution: adding HCl and NaCl delay as deposition on cathode.

Ag dissolve in the electrolyte but adding Cl ions prevent of it.

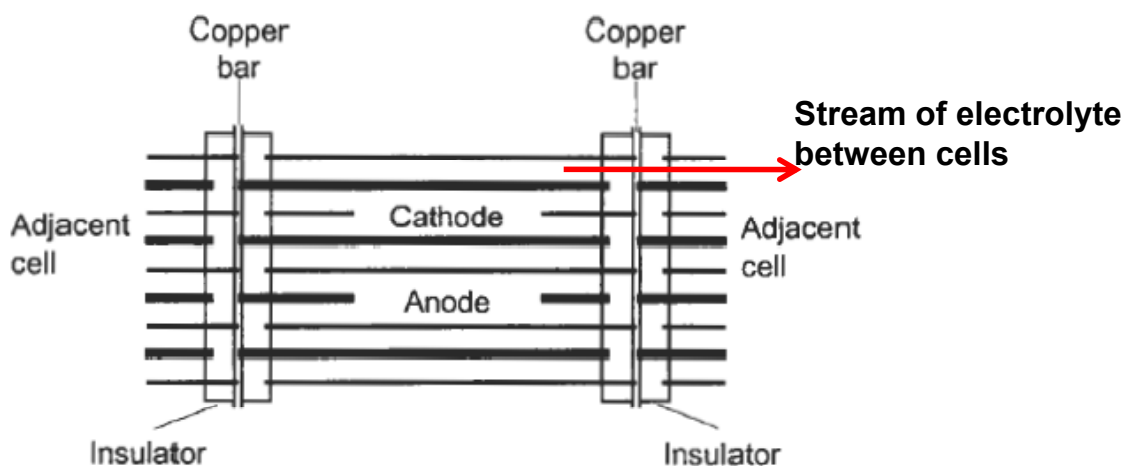
153

Electrorefining cells:

Anodes: large (1 m x 1 m), thin (0.04-0.05 m)

Cathodes (lower potentials): thin (0.001 to 0.003 m) stainless steel plates interleaved about 50 mm apart in a cell filled with electrolyte

Electrolyte containing CuSO_4 and H_2SO_4 continuously enters at the bottom end of each cell.



Anodes removed from the cell (and replaced with new anodes) before they are in danger of breaking and falling.

154

Anodes

They are typically 4~5 cm thick, with a mass of 300~400 kg.

The anodes slowly become thinner as the copper dissolves into the electrolyte.

Once they reach 15~20% of their original mass (after a typical electrorefining time of 21 days), removed from the cell before they break up and fall into the cell.

This anode scrap is washed free of slimes, dried, remelted, and cast into new anodes.

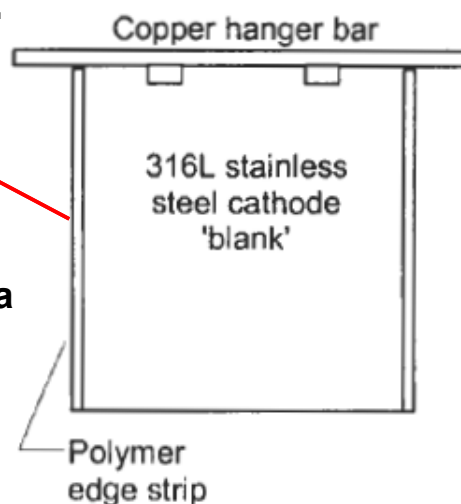
100

Cathodes

Copper is electrodeposited onto these cathodes for 7 to 10 days. The copper-plated cathodes are washed in hot-water sprays and their copper 'plates' (50 to 80 kg, each side) are machine-stripped from the stainless steel.

- **These strips prevent copper from depositing completely around the cathode.**

The cathode is about 1 m² in area



Electrolyte

Electrolytes: 40 to 50 g Cu/L, 170~200 g/L H_2SO_4 , 0.02 to 0.05 kg Cl/m³ and impurities (mainly Ni, As and Fe).

1 to 10 ppm organic leveling and grain refining addition agents (60-65°C working T).

Why electrolyte circulation is essential?

1- bring warm, purified electrolyte into the cell

2- ensure uniform Cu^{++} and leveling/grain-refining agent concentrations across all cathode surfaces

3- remove dissolving impurities from the cell.

157

Removal of impurities and dissolved Cu from the electrolyte:

Soluble anode impurities are removed in three main sequential steps:

1) electrowinning copper using Pb-Sn-Ca anodes and stainless steel or copper starter sheets

2) electrowinning As, Bi and Sb from Cu-depleted electrolyte into an impure Cu-As-Bi-Sb cathode deposit

3) evaporation of water from the Cu-depleted electrolyte and precipitation of Ni sulfate crystals from the concentrated solution.

Adding organic agents (bone glues) why?

Deposition of smooth, dense, pure copper is promoted by adding leveling and grain-refining agents to the electrolyte. Without these, the cathode deposits would be dendritic and soft. They would entrap electrolyte and anode slimes.

Mechanism:

bone glues are protein colloid that electrodeposition of large protein molecules at the tips of protruding, rapidly growing copper grains creates an electrically resistant barrier, encouraging sideways crystal growth. 0.05 to 0.12 kg/tonne of cathode copper.

159

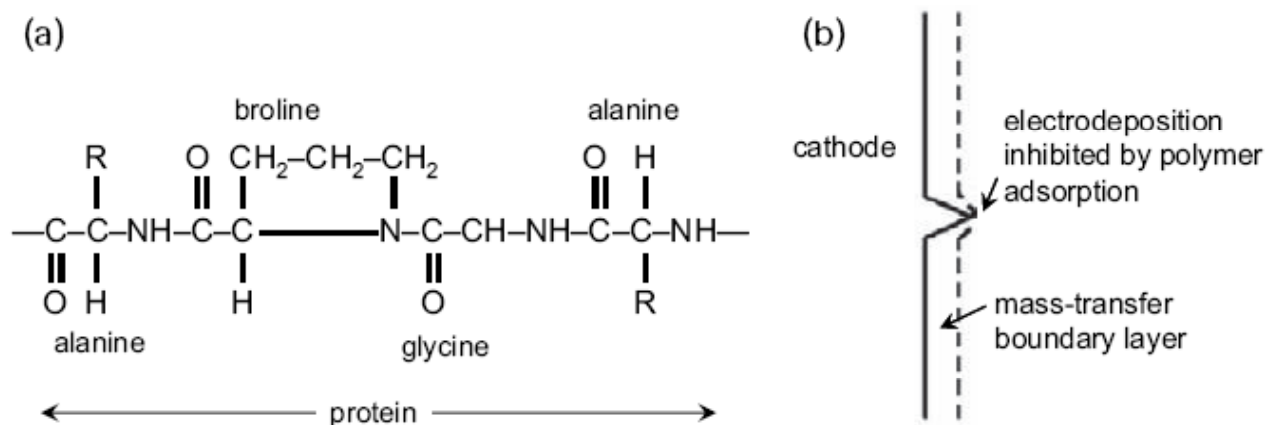


FIGURE 14.7 (a) Structure of glue molecules, comprising a series of amino acids linked together into a large protein structure, and (b) mechanism of action of glue as a leveling agent.

Summary

- ❑ The copper from electrefining, melted and cast, contains less than 20 ppm impurities + oxygen (0.018 to 0.025%.)
- ❑ Electrefining :1) electrochemically dissolving copper from impure copper anodes into $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ electrolyte, 2) electrochemically plating pure copper from the electrolyte onto stainless steel or copper cathodes. The process is continuous.
- ❑ Impurities :**Insoluble impurities** in the anode adhere to the anode or fall to the bottom of the refining cell. They are removed and sent to a Cu and byproduct metal recovery plant. **Soluble impurities** depart the cell in continuously flowing electrolyte to bleeding process.
- ❑ The critical objective of electrefining is to produce high purity cathode copper. It is attained with:
 - (a) precisely spaced, flat, vertical anodes and cathodes
 - (b) a constant, gently flowing supply of warm, high Cu^{++} electrolyte across all cathode faces
 - (c) provision of a constant, controlled supply of leveling and grain-refining agents.

161

Hydrometallurgical Copper Extraction

- 20% of primary copper production
- For low grade ore(<0.25% cu) → low grade Cu-'oxide' and chalcocite ores
- In 2010, about 4.5 million tonnes per year of metallic copper were

Type	Common minerals	
<u>Secondary minerals</u>		
carbonates	azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
hydroxy-chlorides	atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
hydroxy-silicates	chrysocolla	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
native copper	metal	Cu^0
oxides	cuprite	Cu_2O
	tenorite	CuO
sulfates	antlerite	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
	brochantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
supergene sulfides	chalcocite	Cu_2S
	covellite	CuS
<u>Primary sulfide minerals</u>		
(hypogene sulfides)	chalcopyrite	CuFeS_2
	bornite	Cu_5FeS_4
	pyrite, source of Fe^{++} , Fe^{+++} and H_2SO_4	FeS_2

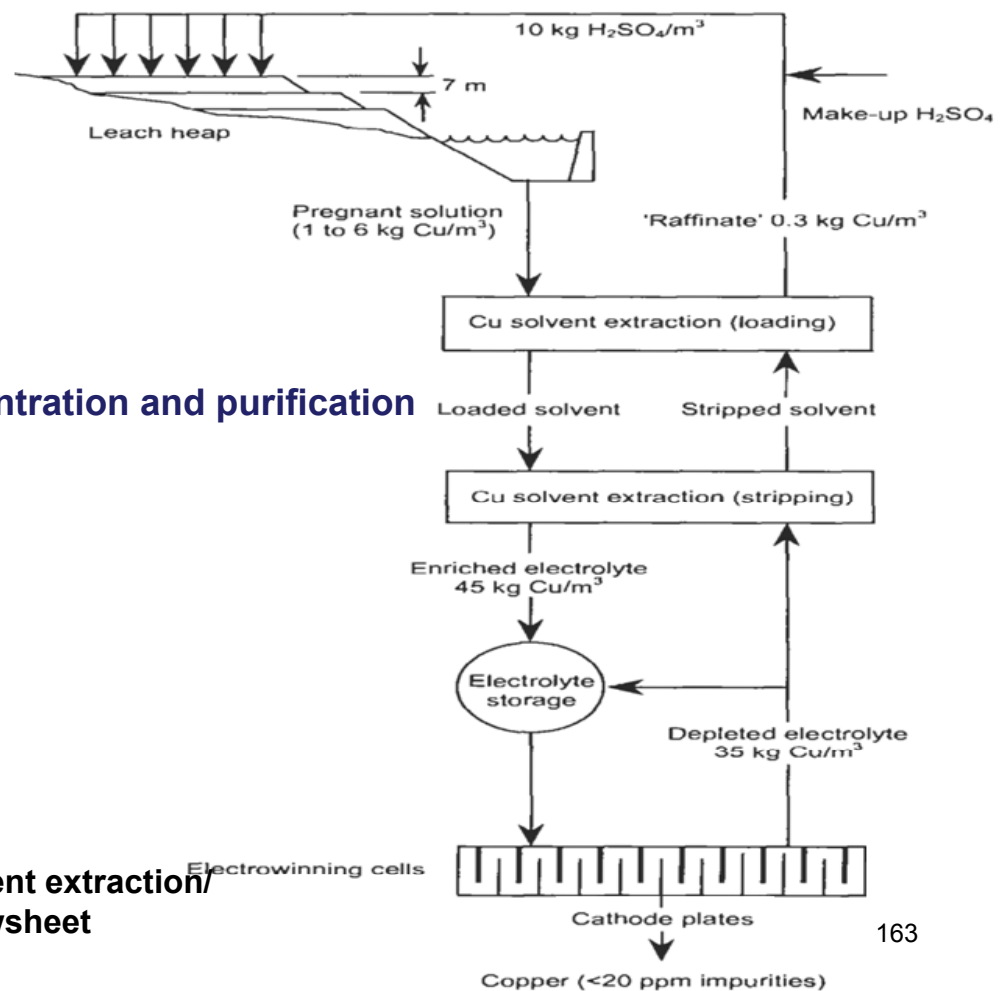
Leachs quickly

Not leached

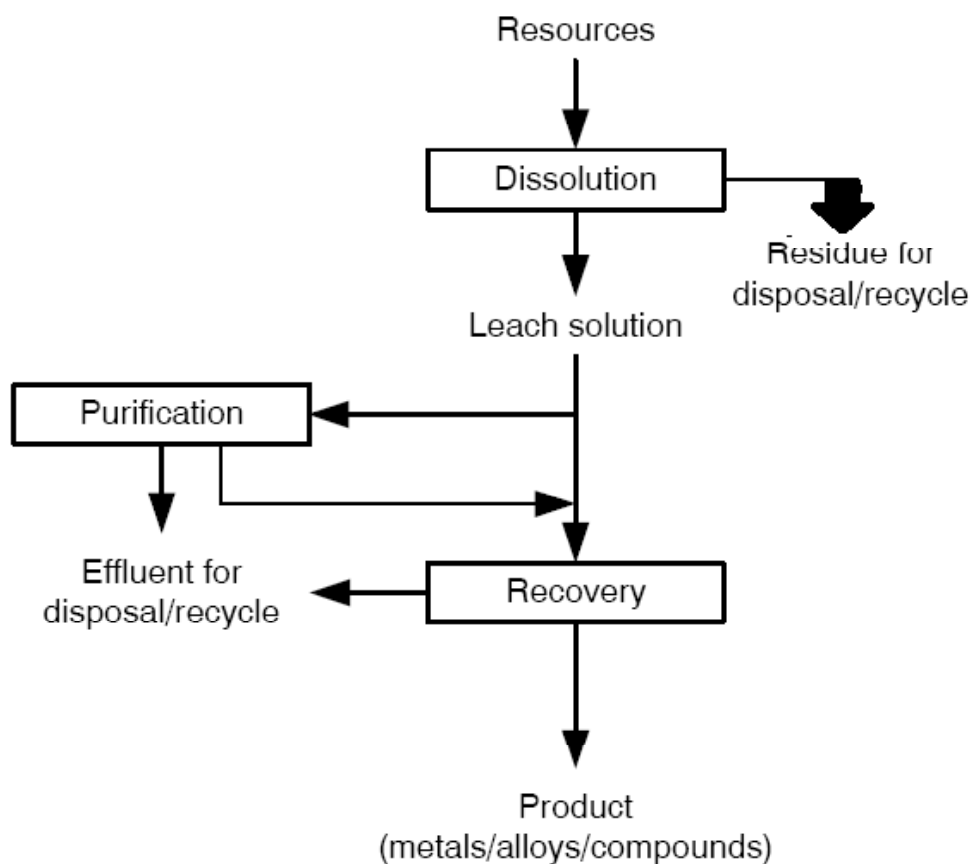
Hydrometallurgy:

- 1- Leaching
- 2- Solution concentration and purification
- 3- Metal recovery

Cu heap leach/solvent extraction/ electrowinning flowsheet

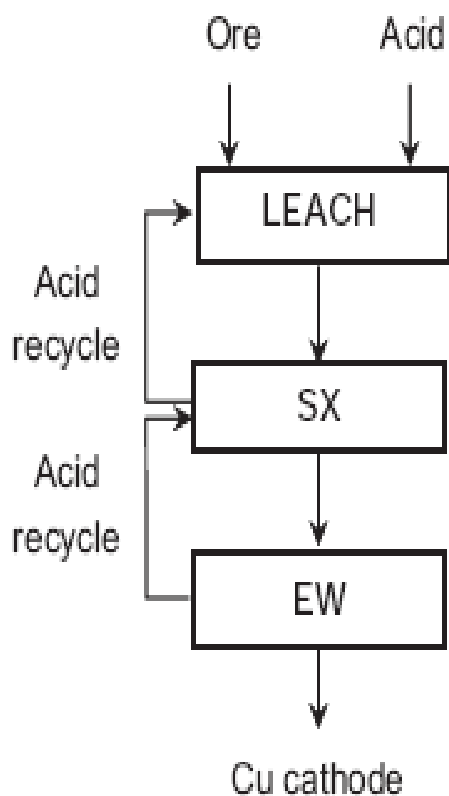


163



Basic unit processes in hydrometallurgy.

164

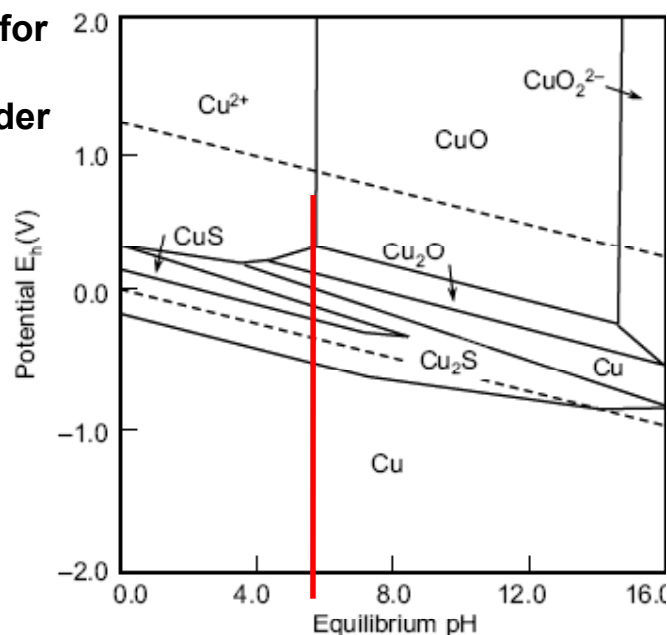


165

Leaching of Copper Oxide Minerals

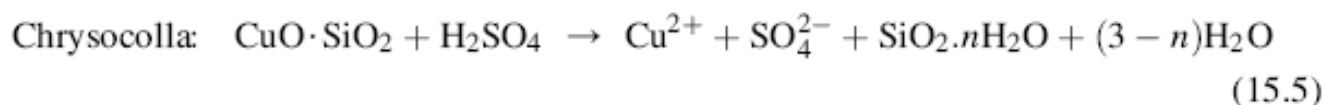
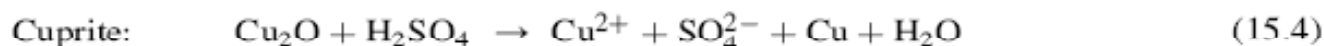
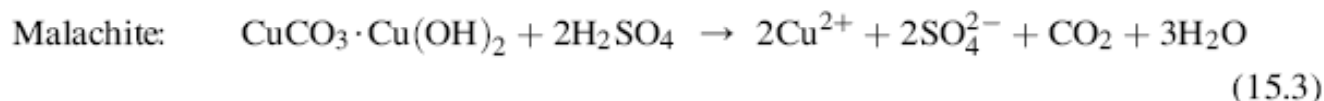
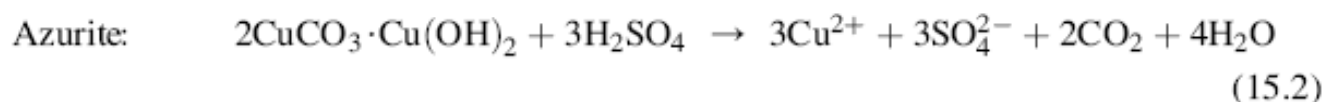
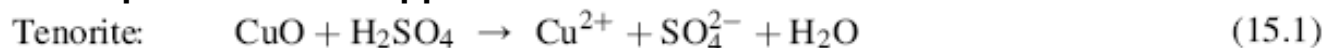
the Pourbaix (potential-pH) diagram for the Cu-O-S system.

Copper can be dissolved as Cu^{2+} under mildly acidic conditions ($\text{pH} < 5$).



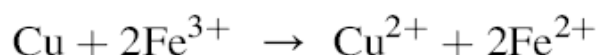
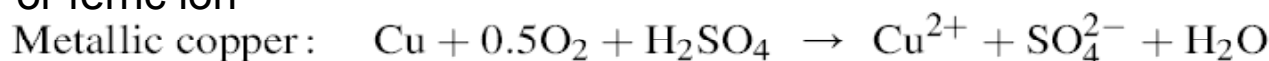
166

Examples of some copper minerals that leach in this manner are:



Copper sulfide minerals require the use of acid and an oxidizing agent to break the mineral lattice and release Cu^{2+} into solution

Elemental copper found in nature can be leached by either oxygen or ferric ion



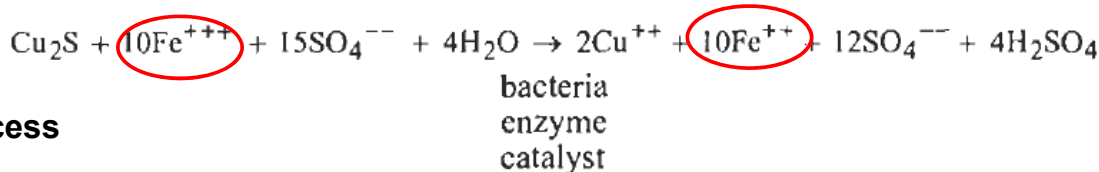
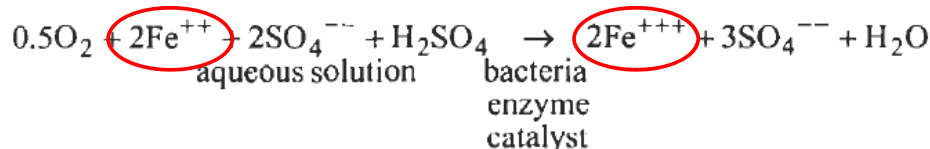
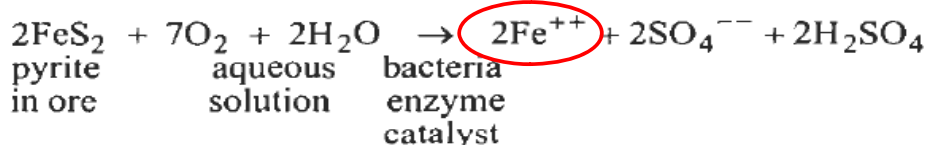
All copper sulfides require the presence of Fe^{3+} and O_2 as oxidizing agents for leaching to occur.

167

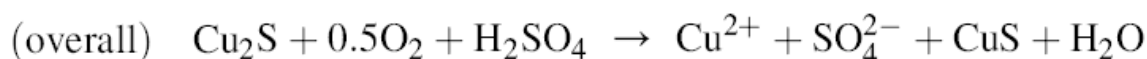
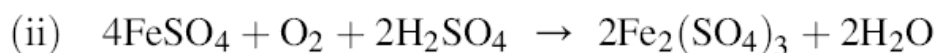
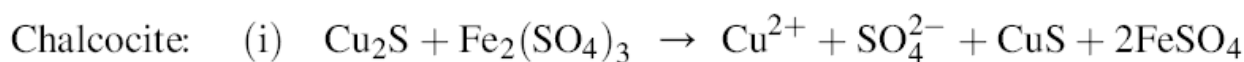
The copper sulfide is oxidized by Fe^{3+} . The resulting Fe^{2+} is reoxidized to Fe^{3+} by O_2 . The Fe(II)/Fe(III) redox couple acts in a catalytic manner in these reactions

Oxidation by Fe^{3+}

Fe is a requirement for rapid leaching

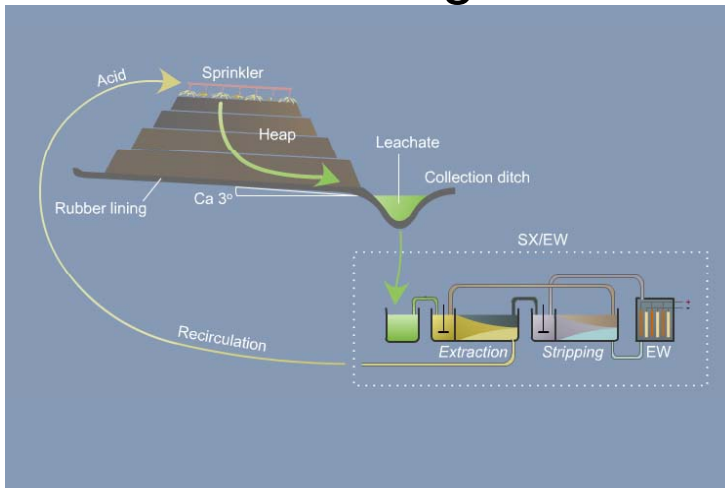
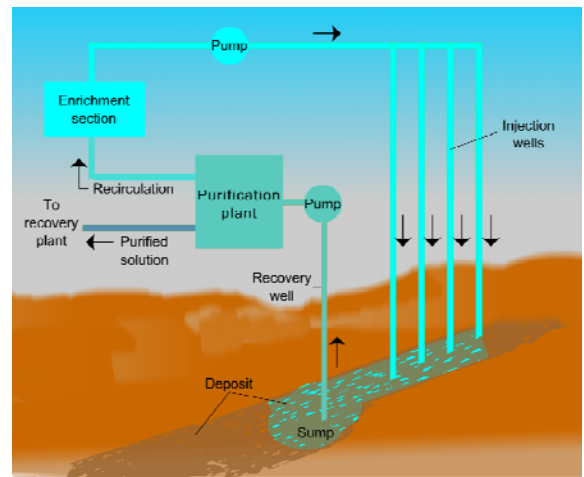


Cyclic process



LEACHING METHODS

- In-situ leaching
- Heap/dump leaching
- turbulent leaching
- Tank leaching



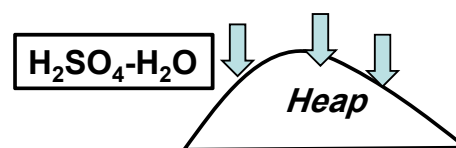
1- Oxide' ores are leached quickly by H_2SO_4 without oxidation.

2-Chalcocite (and to a much lesser extent bornite and covelite) are oxidized and leached by $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}^{3+}$ solutions.

169

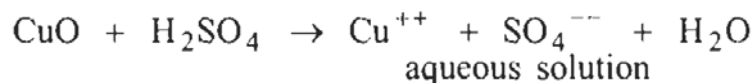
Heap Leaching (حل کردن توده ای)

Copper leaching is dissolving Cu from minerals into an aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ solution. *Heap leaching is trickling the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ solution through large 'heaps' of ore under normal atmospheric conditions*

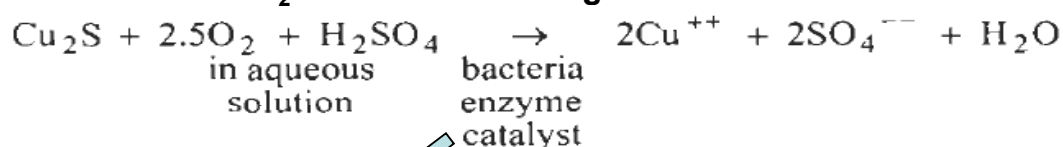


Chemistry of heap leaching

Non-sulfide Cu minerals are leached directly by $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ solutions :



Leaching of sulfide minerals need oxidant as well as H_2SO_4 that oxidant is dissolved O_2 from air. According to:



speed up leaching

170

Bacterial action

- **thiobacillus ferrooxidans** **فرواكسیدان تیو باسیلیوس**
- **leptosprillum ferrooxidans**
- **thiobacillus thiooxidans**
- They are present in leach heaps In order of 10^{12} bacteria per tonne of ore Mine water and moistening of the ore provides them to the leach solutions

Optimum bacterial action:

- ☐ pH between 1.5 and 6 (optimum -2)
- ☐ temperature between 5 and 45°C (optimum -30°C)
- ☐ an adequate O_2 supply

The product of heap leaching is pregnant solution containing 1 to 6 kg Cu^{++}/m^3 .

It is sent to solvent extraction/electrowinning for copper production

171

Solvent Extraction

Solvent extraction (SX) purifies and upgrades the pregnant leach solution (PLS) produced by the leaching operation to generate an electrolyte from which high quality copper cathode can be electrowon.

172

Solution concentration and purification

- Solvent Extraction Transfer of Cu from Leach Solution to Electrolyte why?
- The pregnant leach solutions by leaching are:
 - (a) too dilute in Cu ($1-6 \text{ kg Cu/m}^3$)
 - (b) too impure ($1 - 10 \text{ kg Fe/m}^3$)

Industrial electrowinning requires pure, Cu-rich electrolytes with $>35 \text{ kg Cu/m}^3$.

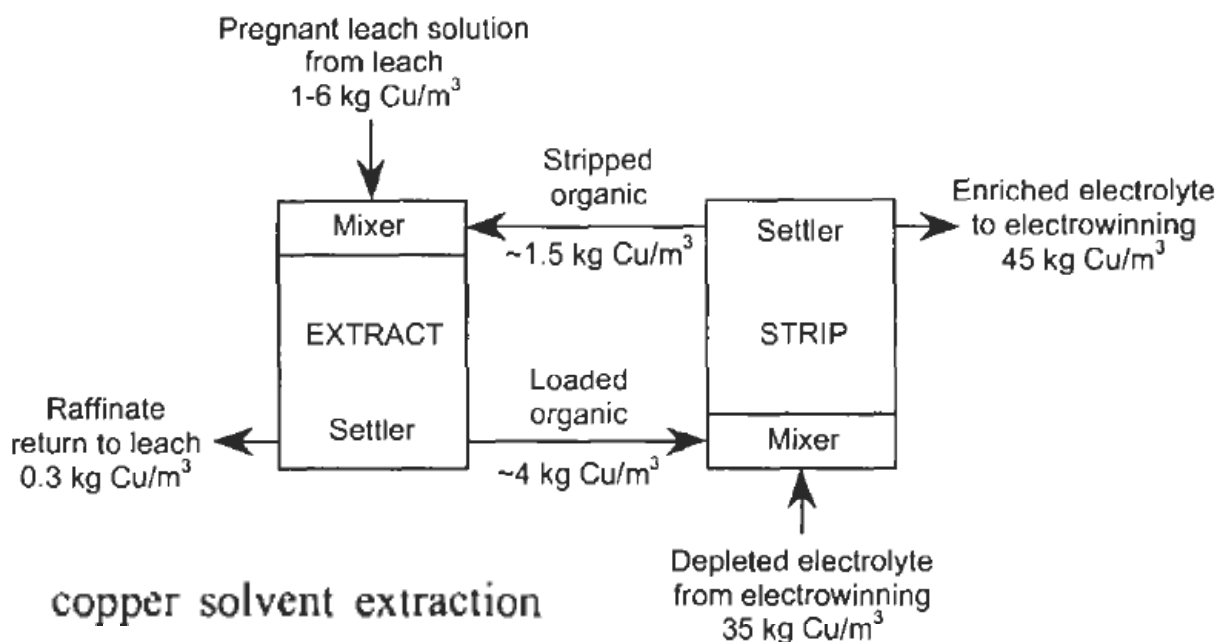
This high concentration of Cu:

(a) ensures that Cu^{++} ions are always available for plating at the cathode surface

(b) gives smooth, dense, high purity, readily marketable cathode copper.

Solvent extraction provides the means for producing pure, high Cu^{++} electrolytes from dilute, impure pregnant leach solutions. ¹⁷³

extraction and stripping,

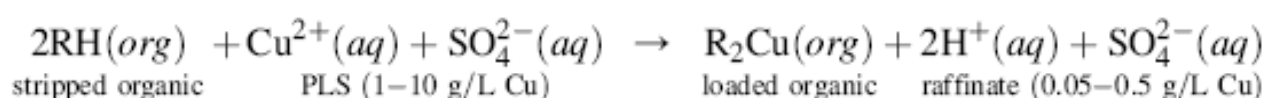


- (a) In the extraction process, the PLS is contacted with an organic phase containing a Cu-specific organic extractant. The extractant complexes with Cu^{2+} , resulting in the transfer of the metal ion from the aqueous phase into the organic phase, leaving all other impurity species present in the PLS in the aqueous phase.
- (b) The organic phase, now loaded with Cu, and the depleted aqueous phase (raffinate), are separated by gravity.
- (c) The raffinate is recycled back to the leach circuit where the acid generated in the extraction process can be used.
- (d) In the stripping process, the Cu-loaded organic phase is contacted with a strong acid spent electrolyte (175-190 g/L H_2SO_4) from the EW circuit, which strips Cu from the organic into the electrolyte.
- (e) The Cu-depleted organic phase (known as the stripped organic) and the Cu-enriched aqueous phase are separated by gravity.
- (f) The stripped organic phase is recycled back to the extraction circuit for renewed contact with fresh PLS.
- (g) The advance electrolyte is sent to EW where Cu^{2+} is reduced and electrodeposited on the cathode as pure metallic copper.

175

CHEMISTRY OF COPPER SOLVENT EXTRACTION

The organic extractant removes Cu^{2+} from the PLS by the extraction reaction:



COMPOSITION OF THE ORGANIC PHASE

The organic phase comprises two essential components:

- (a) The extractant is the active molecule that complexes with Cu^{2+} , enabling it to be transferred from the aqueous to the organic phase;
- (b) The diluent is an inert hydrocarbon carrier for the extractant, which reduces the viscosity of the organic phase (so that it can be easily mixed with the aqueous phases to allow mass transfer to occur) and reduces the density of the organic phase (to allow for gravity separation of the two phases).

The organic phase should be immiscible with $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solutions and fluid enough (viscosity=2-10 cP) for pumping, continuous mixing, and gravity separation.

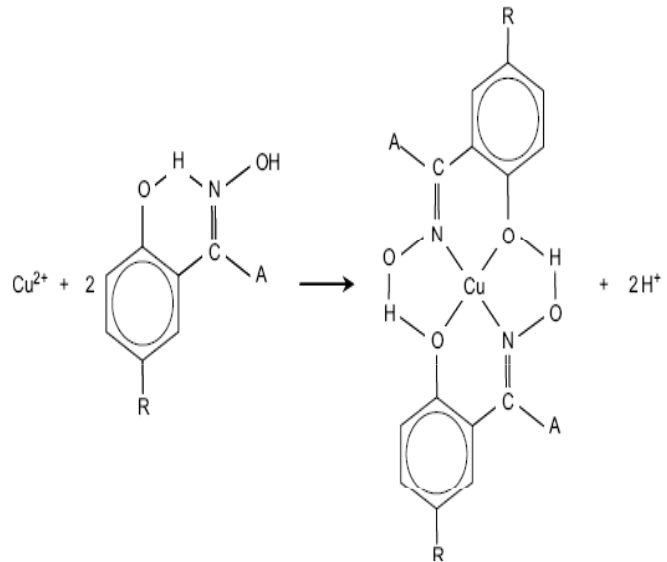
176

Extractants

Modern copper extractants are based on the oxime functionality. These molecules complex with the Cu^{2+} ion in a process known as **chelation**. It is the nature of this chelating reaction that allows these extractants to react very selectively with Cu^{2+} , rejecting other species in the PLS to the raffinate.

Diluents:

Oximes are thick viscous liquids that are unsuitable for pumping, mixing, and phase separation. The extractants are therefore formulated to make them fluid and then added to a **diluent** at concentrations of 5-35 vol.-% for use. The extractant concentration chosen depends on the copper concentration of the PLS.



THE ELECTROWINNING PROCESS

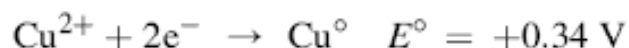
- Immersing metal cathodes and inert (but conductive) anodes into a purified electrolyte containing CuSO_4 and H_2SO_4
- Applying a direct electrical current from an external source such as a rectifier, which causes current to flow through the electrolyte between the cathodes and anodes;
- Plating pure metallic copper from the electrolyte onto the cathodes using the energy provided by the electrical current to drive the reduction of the Cu^{2+} ions to Cu metal.

The cathodes are usually stainless steel blanks. The anodes are usually rolled Pb-alloy sheets.

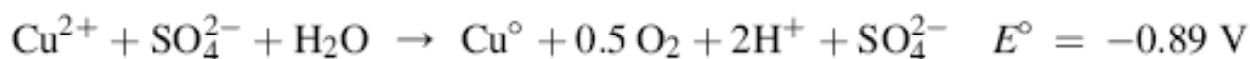
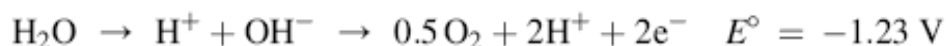
Copper is electroplated onto the cathodes for 6-7 days, after which the plated copper is machine-stripped from the stainless steel cathode blanks, washed and packed.

CHEMISTRY OF COPPER ELECTROWINNING

- The EW cathode reaction is the same as for electrorefining:



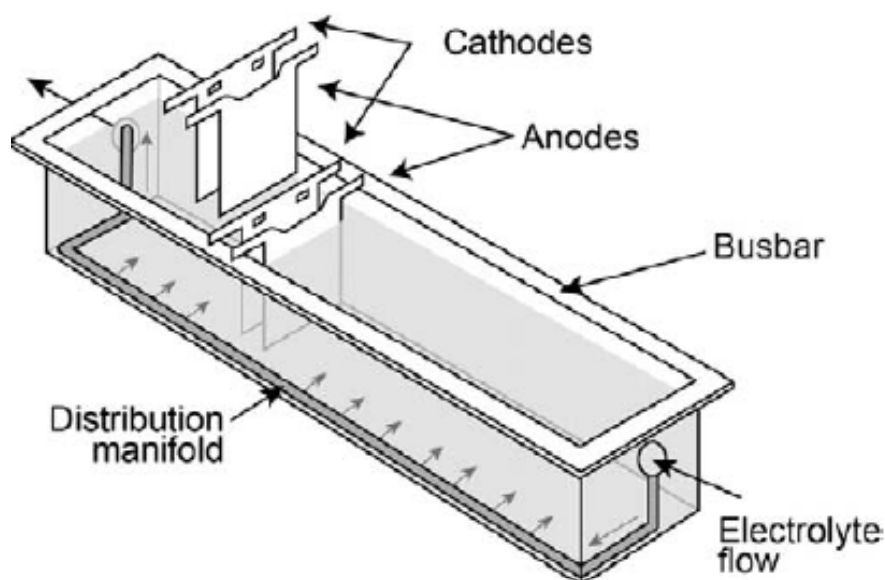
The anode reaction is, however, completely different. Water is decomposed at the inert anode to form oxygen gas and release protons:



The EW products are:

- (a) Pure copper metal at the cathode;
- (b) Oxygen gas at the anode;
- (c) Regenerated sulfuric acid in the electrolyte.

179



Schematic view of an electrowinning cell.

180