اصول تولید فلزات ۱

دکتر اکبر حیدرزاده
دانشیار گروه مهندسی مواد
دانشگاه شهید بهشتی

دروس تخصصی

عنوان درس: اصول تولید فلزات ۱	۳ واحد	پیش‌نیاز (هم‌نیاز): ترمودینامیک مواد
هدف: ۱- مبانی پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی تولید، تصفیه و بازیافت فلزات. ۲- آشنایی با فرایندهای تولید فلزات مهم		
رئوس مطالب: معرفی نمودارهای عملیاتی پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی تولید فلزات، تکنولوژی و ترمودینامیک فرآیندهای تشویه، تکلیس و احیاء، پالایش پیرومتالورژیکی فلزات، لیچینگ، رسوب‌دهی و سمنتاسیون، استخراج حلالی، اصول الکترومتالورژی در بازیابی و تصفیه فلزات، موازنه جرم و انرژی در فرآیندهای تولید فلزات		

مقدمه

آگلومراسیون

کلسیناسیون(تکلیس)

تشویه(Roasting)

گدازش(Smelting)

متالورژی هالیدی

تصفیه فلزات

Steps of a hydrometallurgical process:

1- Leaching (dissolution of the metal values from a solid feed)

2- Purification and concentration of the solution

3- Precipitation (recovery of metal as a compound or as an element)

سرب

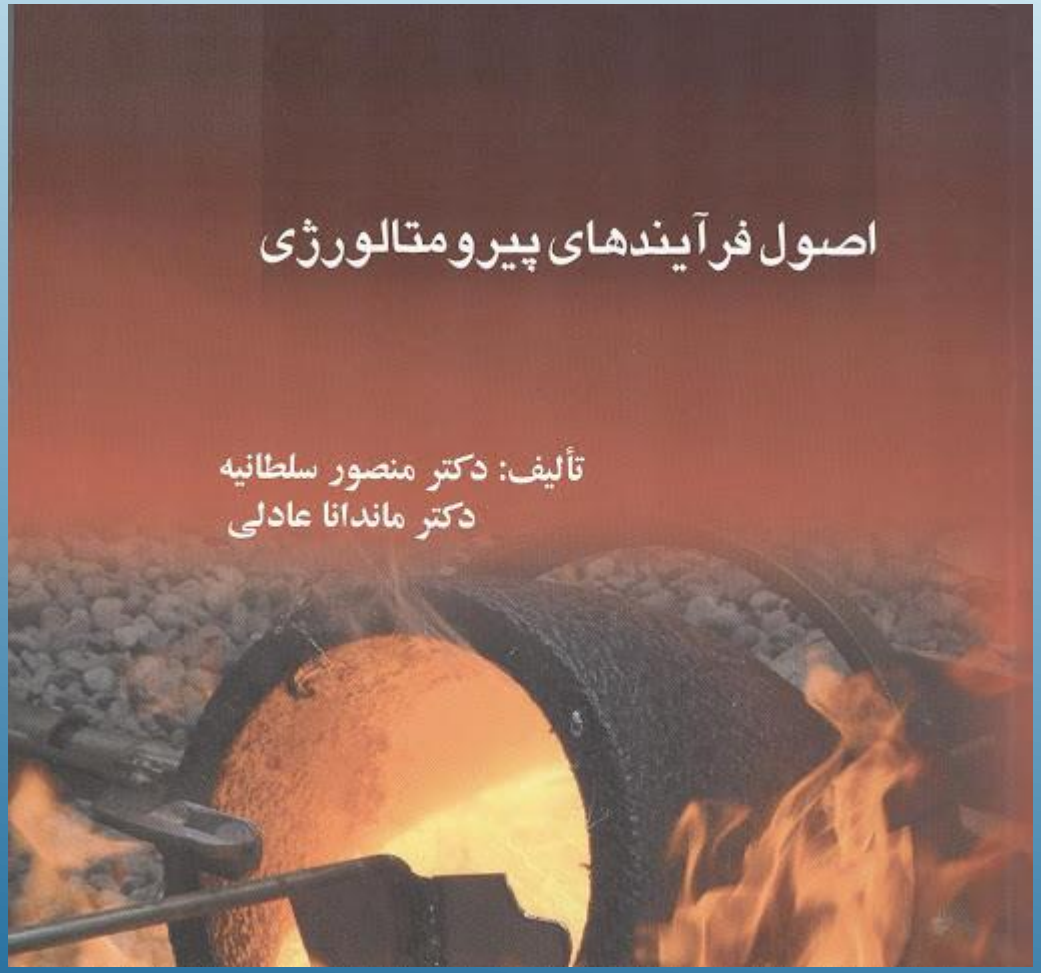
روی

آلومینیم

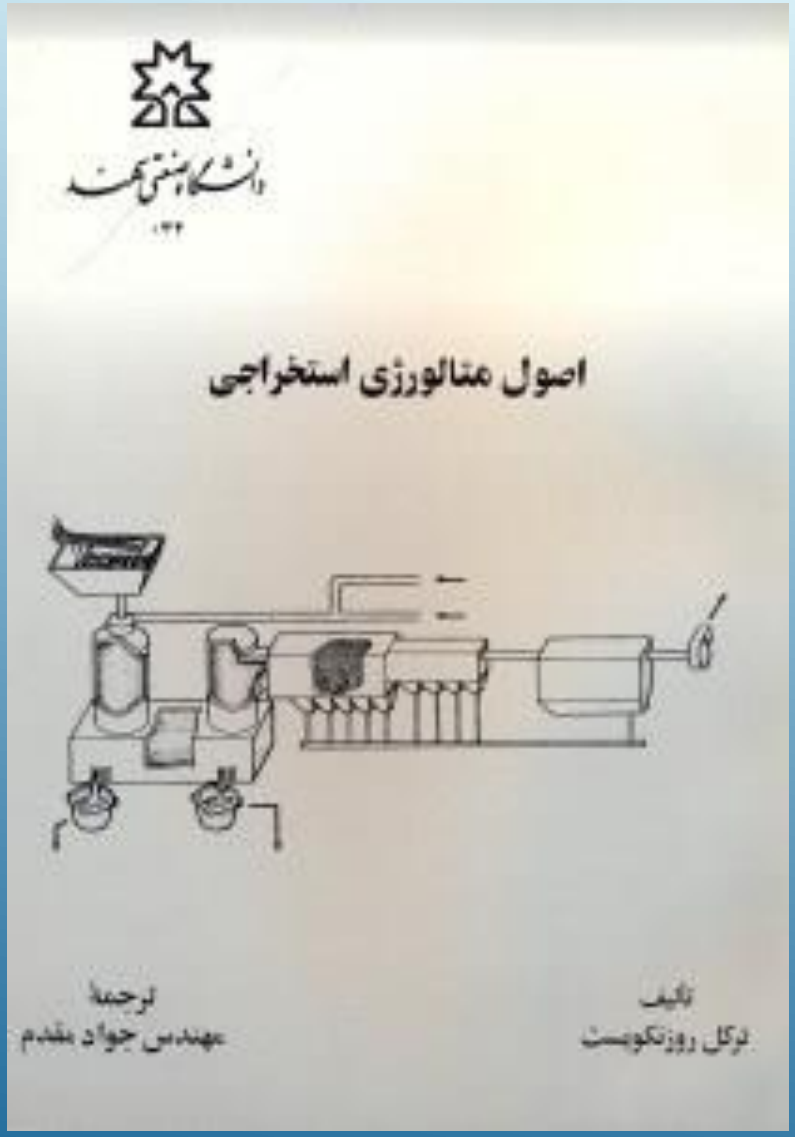
مس

آهن (چدن و فولاد)

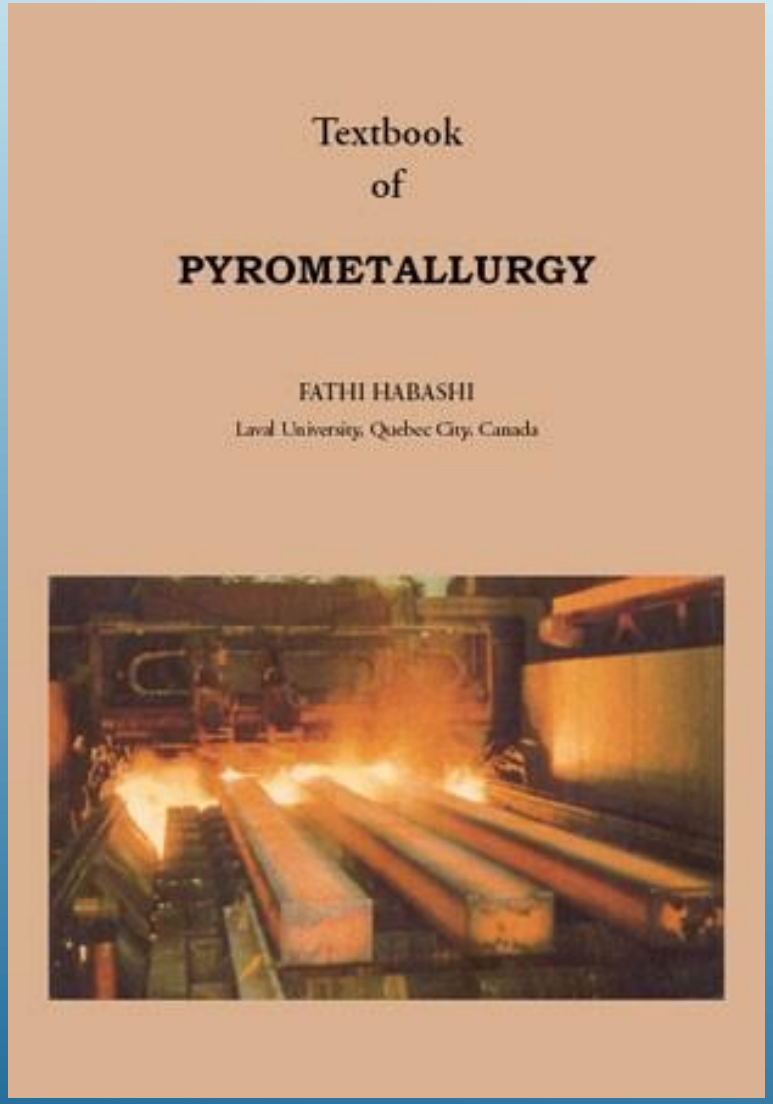
منابع و مراجع:



منابع و مراجع:

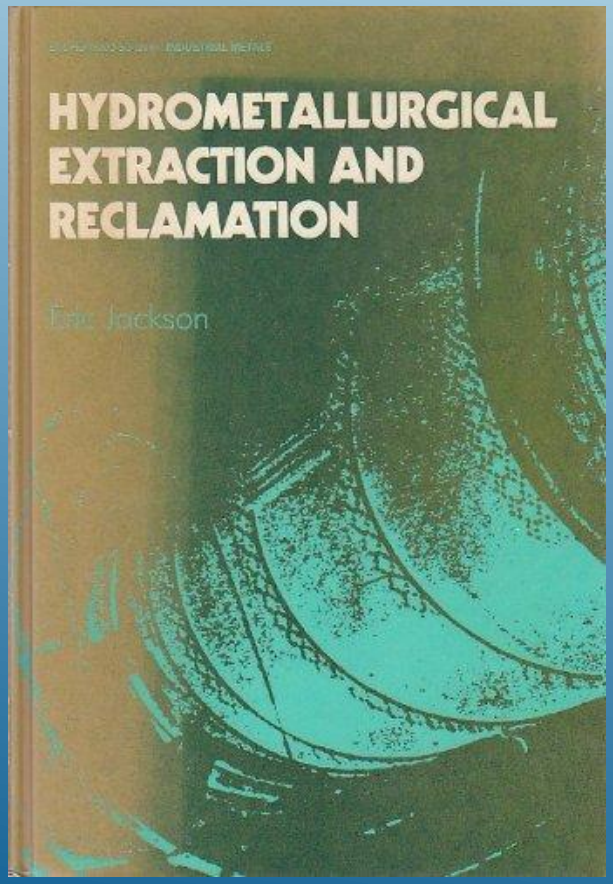


منابع و مراجع:



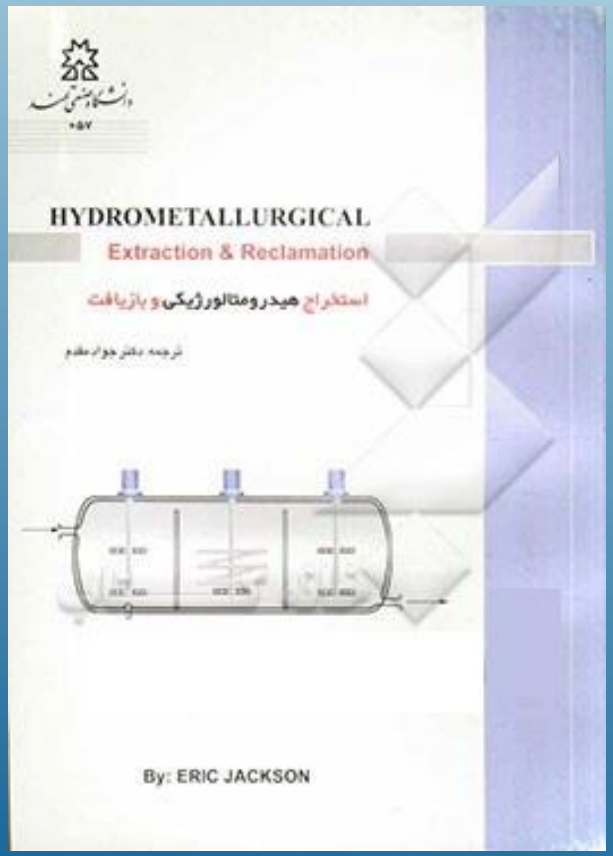
References:

Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Eric Jackson,1986



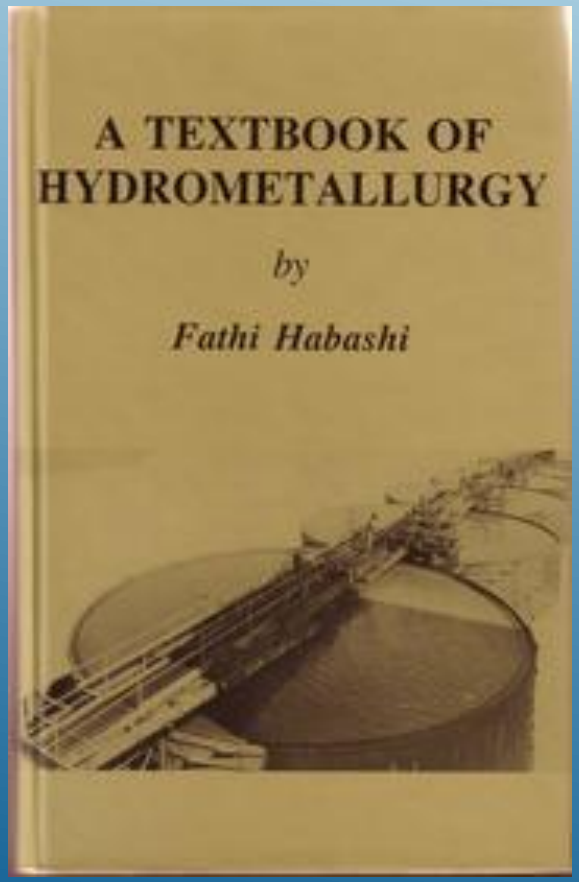
References:

استخراج هیدرومتالورژیکی و بازیافت، اریک جکسون، ترجمه دکتر جواد مقدم، ۱۳۸۵



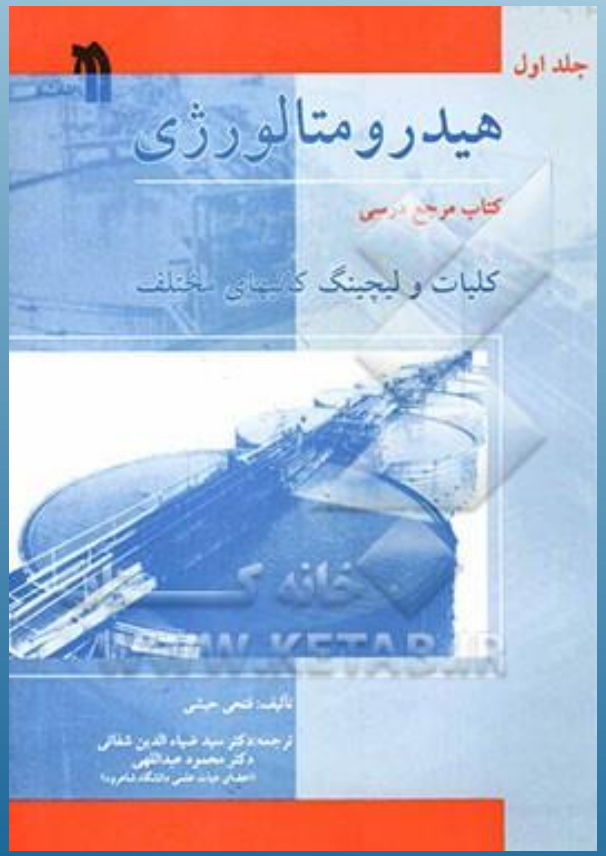
References:

A Textbook of Hydrometallurgy, Fathi Habashi, 1993



References:

هیدرومتالورژی: کتاب مرجع درسی، فتحی حبشی، ترجمه سیدضیاء الدین شفائی و محمود عبدالهی



References:

هیدرومتالورژی، دکتر رامز وقار، انتشارات شرکت ملی صنایع مس ایران، ۱۳۷۸

ارزیابی:

- پایان ترم ۱۵ نمره
- میان ترم ۵ نمره
- پروژه تشویقی (اختیاری) ۲ نمره

مقدمه:

متالورژی استخراجی:

- پیرومتالورژی
- هیدرومتالورژی
- الکترومتالورژی

انتخاب روش مناسب استخراج فلز بستگی دارد به:

- عیار فلز در ماده اولیه
- کانی شناسی ماده اولیه
- کیفیت و خلوص مورد نظر برای محصول
- تناژ تولید

تمامی آهن و فولاد، آلومینیوم، تیتانیوم، بخش عمده مس و سرب به روش پیرومتالورژی استخراج می شود و در بسیاری از فرایندهای هیدرومتالورژی هم یک مرحله پیش عملیات حرارتی استفاده می شود.

مقدمه:

برخی از اصطلاحات متالورژی استخراجی

- کانی (مینرال) mineral
- کانه (کانسنگ)ore
- گانگ gangue
- تغلیظ (کانه آرائی) mineral processing (concentration)
- کنسانتره concentrate
- باطله tailing

۱. کانی Mineral

کانی یا **مینرال** به هر ماده‌ی طبیعی، غیرآلی، و جامدی گفته می‌شود که در پوسته‌ی زمین وجود دارد و ساختار بلوری منظم و ترکیب شیمیایی مشخص دارد.

مثلاً:

- کوارتز SiO_2
- هماتیت Fe_2O_3
- کالکوپیریت $CuFeS_2$

نکته: هر کانی الزاماً از نظر اقتصادی ارزش استخراج ندارد.

۲. کانه یا کانسنگ Ore

کانه به کانی‌هایی گفته می‌شود که مقدار فلز در آن‌ها به‌حدی هست که استخراجش از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه باشد.

مثلاً: سنگ آهن (حاوی هماتیت یا مگنتیت) سنگ مس (حاوی کالکوپیریت یا کالکوسیت)

یعنی هر "کانه" شامل دو بخش است: فلز باارزش + مواد بی‌ارزش (گانگ)

۳. گانگ Gangue

گانگ بخش بی‌ارزش یا مزاحم سنگ معدن است که همراه کانه وجود دارد. مثلاً سیلیس SiO_2، آهک $CaCO_3$، یا رس‌ها.

در فرآیند استخراج، تلاش می‌کنیم گانگ رو جدا کنیم تا فقط بخش فلزدار (کنسانتره) باقی بماند.

۴. تغلیظ یا کانه‌آرایی Mineral Processing/Concentration

تغلیظ یعنی جدا کردن کانه‌ی مفید از گانگ با روش‌های فیزیکی یا شیمیایی، بدون اینکه ماهیت شیمیایی ماده تغییر کند.
مثلاً: خردایش و آسیاب، فلوتاسیون (شناورسازی)، جداکننده مغناطیسی، جدایش ثقلی
هدف: بالا بردن درصد فلز در ماده‌ی نهایی قبل از مرحله‌ی ذوب یا انحلال.

۵. کنسانتره Concentrate

محصول نهایی مرحله‌ی تغلیظ هست. یعنی بخش غنی‌شده از فلز که آماده‌ی ورود به فرآیندهای استخراج (پیرومتالورژی یا هیدرومتالورژی) میشود.
مثلاً:کنسانتره‌ی مس معمولاً حدود ۲۰ تا ۳۰٪ مس دارد (در حالی که سنگ اولیه فقط ۱٪ مس داره).

۶. باطله Tailing

باقیمانده‌ی مواد بی‌ارزش بعد از جداسازی کانه مفید رو باطله می‌گویند. این مواد معمولاً شامل گانگ و مقدار کمی از فلز باقیمانده هستند.
نکته مهم زیست‌محیطی: دفع یا بازیافت باطله‌ها یکی از چالش‌های مهم متالورژی و محیطزیست هست.

مقدمه:

مساله ۱ اگر یک تن کانسنگ مس با عیار ۰.۷ درصد مس با عملیات تغلیظ به کنسانتره ای با عیار ۲۳ درصد مس تبدیل شود و مقدار مس منتقل شده به باطله ناچیز باشد وزن کنسانتره و باطله را محاسبه نمایید.

مساله ۲ مساله قبلی را با فرض اینکه ۰.۱ درصد مس در باطله باقی بماند دوباره حل کنید.

مساله ۳ از هر تن کانسنگ آهن با عیار ۳۰ درصد آهن ، ۴۰۰ کیلوگرم کنسانتره با عیار ۵۳ درصد آهن به دست می آید. وزن باطله و عیار آهن در باطله را محاسبه کنید.

مقدمه:

در پیرومتالورژی مهمترین عامل موثر، حرارت است.

- تولید فروواناديوم و فروکروم در ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد
- تولید فولاد ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد
- فرایند کربونیل برای تولید پودر نیکل حداکثر در ۲۰۰ درجه سانتیگراد

مهمترین مشکل در پیرومتالورژی اتلاف زیاد انرژی حرارتی است:

Heat Transfer Mechanism	Governing Equation
Conduction	$Q = kA\frac{T_2 - T_1}{L}$
Convection	$Q = hA(T_2 - T_1)$
Radiation	$Q = \varepsilon\sigma A(T_2^4 - T_1^4)$
Heat Absorbed	$Q = mc_p(T_2 - T_1)$

- اتلاف حرارت کوره از طریق هدایت بستگی به ΔT دارد.
- اتلاف حرارت کوره از طریق جابجایی بستگی به ΔT دارد.
- اتلاف حرارت کوره از طریق تابش بستگی به T^4 دارد.
- اتلاف حرارت محصولات داغ به ΔT بستگی دارد.

برای کاهش اتلاف حرارت، **طراحی صحیح کوره ها** و **استفاده از انرژی حرارتی گازها و مواد خروجی** اهمیت زیادی دارد.

مقدمه:

از مشکلات دیگر پیرومتالورژی تولید **گازهای گلخانه ای** و **غبار** می باشد.

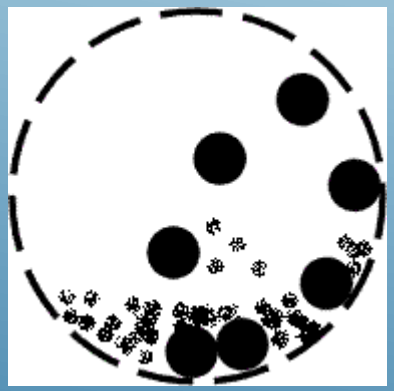
برخی از مزایای فرایندهای پیرومتالورژی:

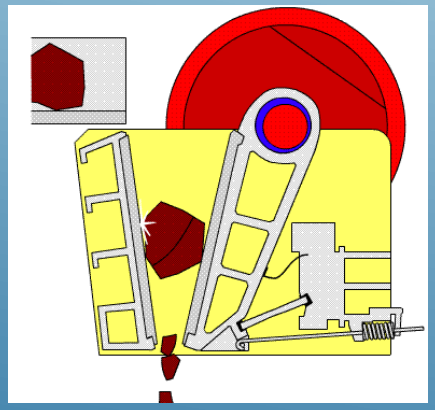
- سرعت بالای واکنش های شیمیایی و انتقال جرم در دماهای بالا
- نیاز به فضای کوچک تر(نسبت به هیدرومتالورژی) برای داشتن تناژ معین تولید.
- امکان استفاده از جدایش های فازی مانند مذاب- سرباره، مذاب۱-مذاب۲ ، گاز – مذاب و ...

آگلومراسیون:

ماده معدنی مورد استفاده به عنوان خوراک، در هر فرایند استخراجی باید دارای اندازه ذرات مناسب آن فرایند باشد:

- درشت تر بودن ماده معدنی از اندازه دلخواه ⇦ خردایش





ریزتر بودن ماده معدنی از اندازه دلخواه ⇦ آگلومره کردن (agglomeration)

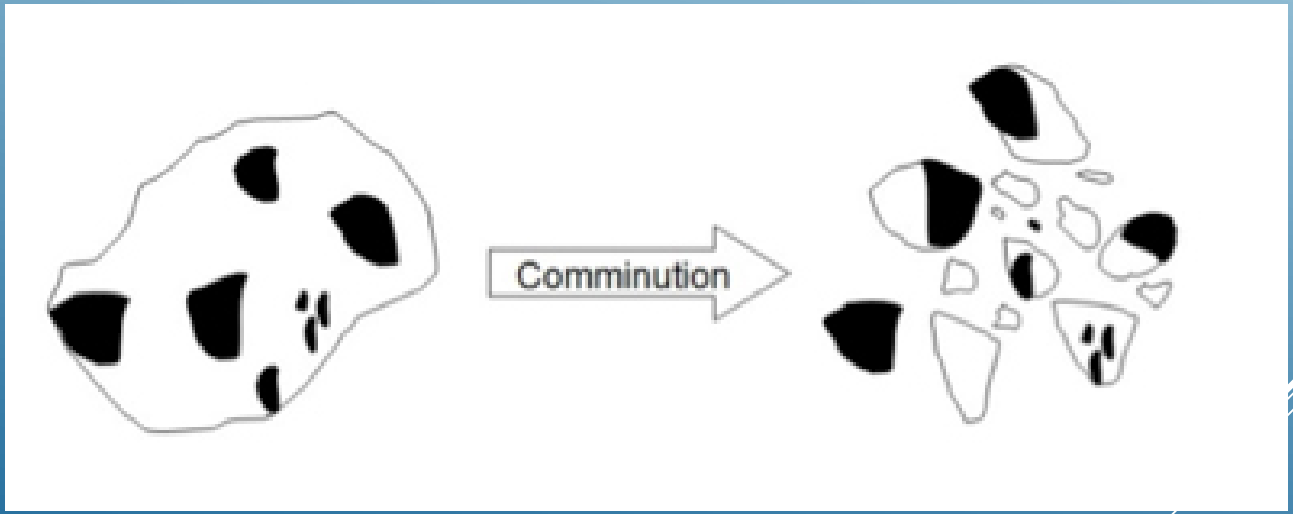
آگلومراسیون:

- آگلومراسیون به معنی پیوستن ذرات کوچک تر به هم برای تشکیل یک جسم بزرگتر هست.

آگلومراسیون:

چرا مواد معدنی اغلب ریز تر از حد انتظار هستند؟

- اغلب مواد معدنی پس از استخراج از معدن نیاز به **تغلیظ** دارند. برای تغلیظ لازم است کانی حاوی فلز از کانی های باطله جدا شود یا به اصطلاح **آزاد سازی** شود. ذرات کانی حاوی فلز پس از خردایش تا یک حد معین (درجه آزادسازی) می توانند آزاد شده و به روشهای مختلف جدا شوند به مجموعه این فعالیت ها **کانه آرایی** می گویند.



آگلومراسیون:

روشهای آگلومراسیون:

نام روش	نام محصول	شکل محصول
کلوخه سازی (زینتر کردن)	کلوخه(زینتر)	بی شکل
گندله سازی(پلت سازی)	گندله (پلت)	گرد
خشته سازی(بریکت سازی)	خشته (بریکت)	مکعبی، تخم مرغی، استوانه ای(شکل هندسی معین)

آگلومراسیون:

کلوخه سازی:

- در فرایند کلوخه سازی آگلومره شدن ذرات کانه با ذوب سطحی ذرات (زینتر شدن) در اثر سوختن یک سوخت جامد که به مخلوط بار افزوده می شود حاصل می شود.
- به دلیل عدم نیاز به چسب فرایندی نسبتاً اقتصادی است.
- کلوخه عمدتاً در کوره بلند تولید آهن و کوره بلند سرب استفاده می شود.

مواد اولیه کلوخه سنگ آهن

- ذرات کانه با ابعاد زیر 12 mm و درشت تر از 150 µm .
- سوخت جامد معمولا خرده کک با اندازه حدود 3mm و گاهی آنتراسیت.
- غبارهای خروجی از کوره بلند و ذرات ریز تولید شده در خود کلوخه سازی
- فلاکس(آهک و دولومیت) با اندازه زیر 3mm

آگلومراسیون:

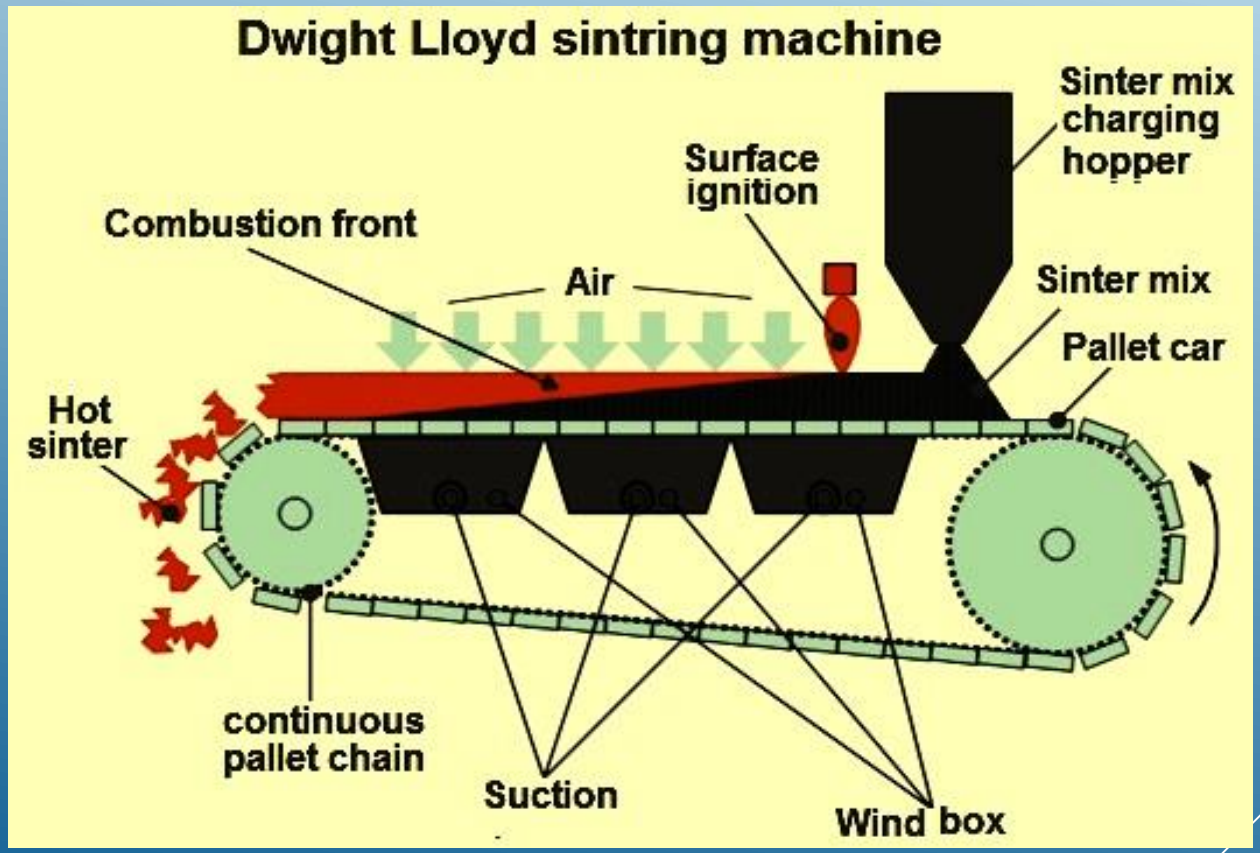
کلوخه سازی:
در بار کوره بلند نیاز به آهک داریم. اضافه کردن بخشی از آهک در مرحله کلوخه سازی به جای اضافه کردن مستقیم به خود کوره بلند باعث افزایش بازدهی می شود. زیرا:

- تجزیه آهک که فرایندی گرماگیر است در کوره بلند با سوخت گران قیمت (کک متالورژیکی) انجام می شود اما در کلوخه سازی با سوخت ارزان تر(خرده کک و یا آنتراسیت)

- تولید CO_2 ناشی از تجزیه آهک در داخل کوره بلند نسبت CO_2/CO را افزایش داده و در نتیجه قدرت احیا کنندگی گاز کوره بلند کم می شود.

آگلومراسیون:

کلوخه سازی:
تجهیزات کلوخه سازی



آگلومراسیون:

مراحل فرایند کلوخه سازی:

- مخلوط کردن مواد اولیه با نسبت مناسب و یکنواختی کامل

مواد در بونکرها نگهداری و با نسبت معین بوسیله نوارنقاله حمل شده، به داخل یک استوانه دوار ریخته می شوند و از استوانه به ماشین کلوخه ساز منتقل می شوند.

بار خام کلوخه سنگ آهن بکار رفته توسط شرکت MINITEC

مواد بار کلوخه	اندازه	مقدار لازم (Kg) برای تولید یک تن
ذرات ریز سنگ آهن	-۸mm	۹۳۰
سنگ آهک	-۳mm	۱۰۰
نرمه کک	-۴mm	۵۰-۶۰
زغال چوب ریز	-۴mm	۷۰-۹۰
گرد و غبار دودکش	----	<۳۰
کلوخه‌های برگشتی	-۶mm	۴۲۰

آگلومراسیون:

مراحل فرایند کلوخه سازی:

- باررریزی مواد روی نوار متحرک

برای جلوگیری از بالارفتن شدید دمای کف و جهت حفاظت از میله های سازنده کف شبکه، و نیز برای جلوگیری از ریزش بار ریز از میان میله های شبکه، یک لایه کلوخه برگشتی سرد (طبیعتاً بدون کک) و درشت به ضخامت حدود 5cm بر روی شبکه ریخته می شود. سپس مخلوط آماده شده روی لایه کلوخه برگشتی ریخته می شود.

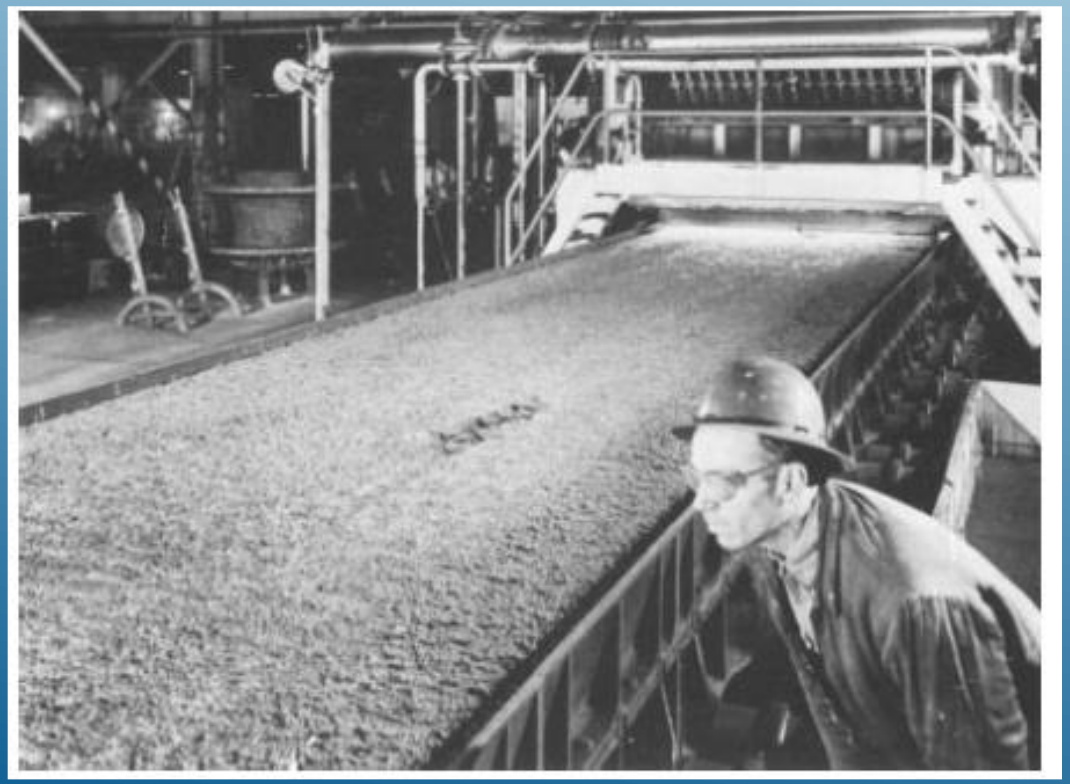
مهمترین نکته در این مرحله فراهم کردن **بستری یکنواخت** و بدون جدا شدن ذرات ریز و درشت از هم و با **ضخامت ثابت** (بستر هموار) در طول شبکه هست.

آگلومراسیون:

مراحل فرایند کلوخه سازی:

- اشتعال

کمی بعد از محل تغذیه مواد اولیه، سطح بستر بوسیله مشعل های گازی مشتعل میشود و جبهه اشتعال همزمان با حرکت شبکه، در اثر جریان هوا از بالا به پایین به سمت کف پیشروی می کند.
اشتعال ضعیف باعث باقی ماندن مناطق زینتر نشده و اشتعال بیش از حد قوی باعث ذوب (سرباره ای شدن) مواد می شود.



آگلومراسیون:

مراحل فرایند کلوخه سازی:

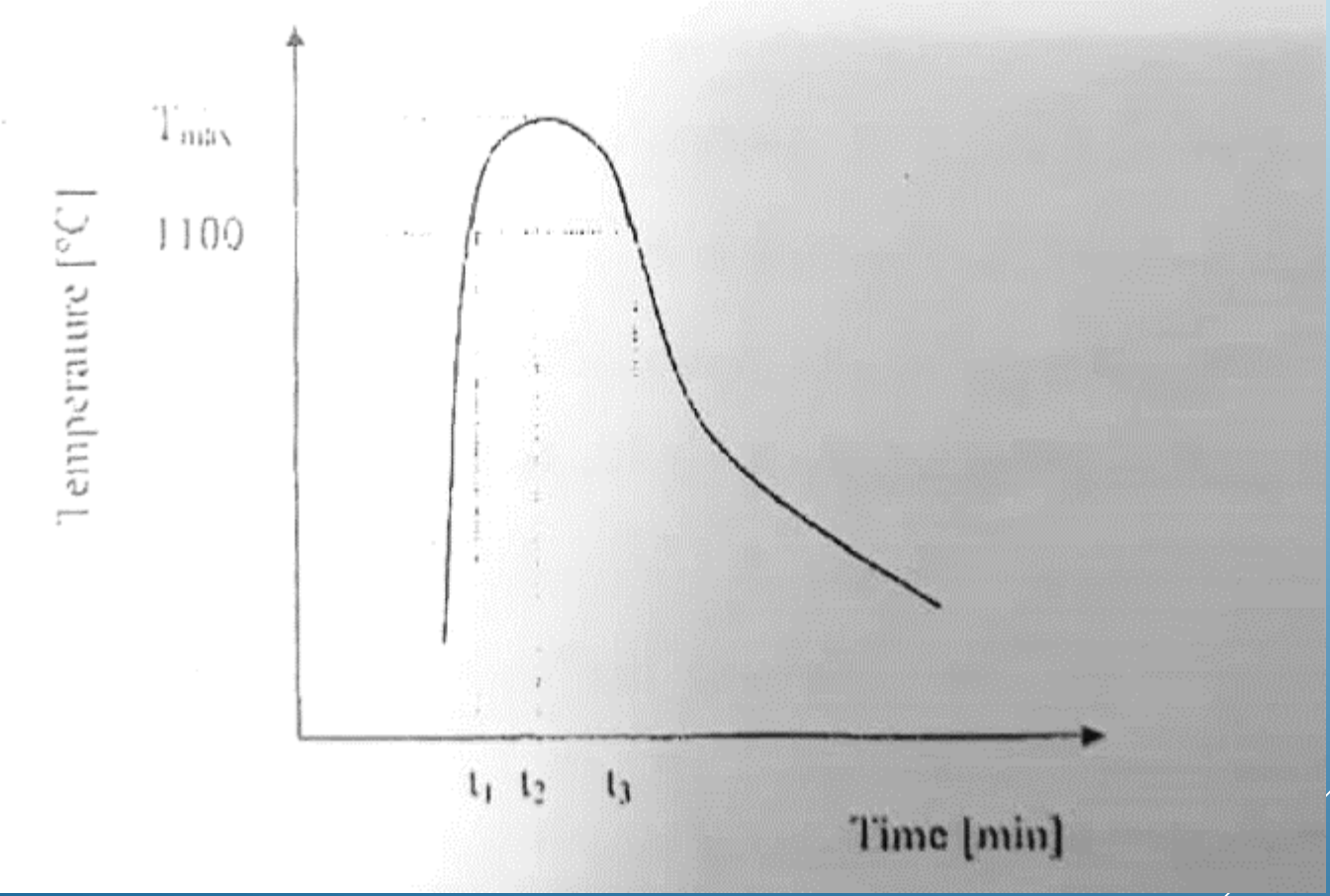
- زینتر کردن

با مکش هوا به پایین، جبهه احتراق با سرعت معینی به پایین جابه جا می شود و در بالای خود بار زینتر شده را به جا می گذارد. این در حالی است که نوار متحرک با سرعت حدود ۳ متر بر دقیقه به جلو حرکت می کند. سرعت حرکت نوار طوری است که در پایان مسیر کل بستر زینتر می شود.

در کلوخه سازی کانسنگ آهن، دمای بستر تا ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد بالا می رود. زینتر شدن در دماهای بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام می شود و دلیل آن ذوب شدن برخی از کانی ها و نیز ایجاد فازهای جدید با لیکوئیدوس پایین و سپس انجماد این فازها ضمن سرد شدن می باشد.

آگلومراسیون:

مراحل فرایند کلوخه سازی:



آگلومراسیون:

مراحل فرایند کلوخه سازی:

- تخلیه، خردایش و دانه بندی

کلوخه های داغ پس از تخلیه در انتهای نوار به صورت داغ وارد یک سنگ شکن چکشی می شوند و سپس وارد یک سرند می شوند.
پس از سنگ شکنی اولیه عملیات خنک کردن کلوخه با جریان هوا انجام می شود.

کلوخه های خنک شده وارد یک سرند دو طبقه شده و به ۳ بخش تقسیم می شود:

1. بخش مناسب برای استفاده در کوره بلند ۶ تا ۱۵ میلیمتر
2. بخش درشت که بخشی از آن به عنوان لایه زیرین بستر ماشین کلوخه ساز استفاده می شود و بخشی وارد سنگ شکن می شود تا خرد و مجدداً سرند شود.
3. بخش ریز به عنوان بخشی از مخلوط خوراک کلوخه سازی مجددا وارد ماشین کلوخه سازی می شود.

آگلومراسیون:

گندله سازی

در این روش ذرات ریز به کمک رطوبت و عامل چسباننده و با غلتیدن در یک استوانه و یا دیسک چرخان به گلوله های کوچکی تبدیل می شود که گندله خام نامیده می شود. در مرحله بعدی گندله ها با حرارت دادن (پخت) استحکام لازم را به دست می آورند.

دیسک گندله ساز:

از سال ۱۹۵۰ توسط شرکت Lurgi وارد صنعت شد.

قطر دیسک ۶ تا ۱۰ متر.

زاویه دیسک با افق ۴۰ تا ۵۰ درجه.

سرعت چرخش ۱۰۰ الی ۲۵۰ دور در ساعت.

ارتفاع لبه دیسک بستگی به نوع ماده اولیه و قطر مورد نظر برای گندله دارد.

آگلومراسیون:

گندله سازی

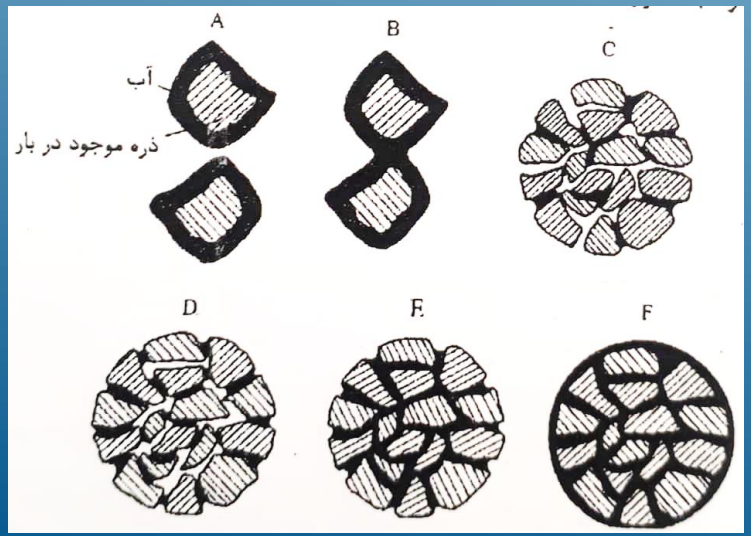
مراحل تولید گندله خام بر روی دیسک:

- تشکیل جوانه

در محل تغذیه بار خشک، آب به صورت اسپری پاشیده می شود. ذراتی که فیلمی از آب در دور آنها ایجاد می شود، جوانه ها را بوجود می آورند

- رشد جوانه ها

رشد جوانه ها یا بزرگ شدن گندله ها در اثر غلتیدن ذرات و برخورد با سایر ذرات صورت می گیرد (اثر گلوله برفی). در اثر غلتیدن هوای محبوس بین ذرات یک گندله به مرور خارج شده و گلوله متراکم تر و مستحکم تر و کروی تر می شود.



آگلومراسیون:

گندله سازی
سخت کردن گندله:
۱- خشک کردن
خشک شدن شامل تبخیر آب سطحی، آب لوله های مویینه و آب ترکیبی است.خشک شدن در سه مرحله انجام می شود: ۱- گرم شدن گندله تا دمایی که رطوبت تبخیر گردد. ۲- تبخیر رطوبت در سطح خارجی گندله ها. ۳- انتقال رطوبت از درون گندله ها به سطح خارجی و ادامه تبخیر.
هرچه تخلخل گندله بیشتر باشد، امکان ایجاد ترک کمتر می شود.
اگر سرعت تبخیر آب سطحی بیش از سرعت انتقال آب از درون به سطح گندله باشد امکان ایجاد ترک بیشتر می شود.
دمای هوای گرم که برای خشک کردن استفاده می شود برای گندله های هماتیتی حداکثر ۲۵۰ درجه سانتیگراد است.
استحکام گندله پس از خشک شدن موقتاً به حداقل میزان خود می رسد.

آگلومراسیون:

گندله سازی
سخت کردن گندله:
۲- پخت
پس از خشک کردن دمای گندله برای پیشگرم کردن به حدود ۱۰۰۰ و برای پختن تا حدود ۱۳۰۰ درجه ساتیگراد افزایش داده می شود.
دو تغییر ساختار اساسی در مرحله پخت اتفاق می افتد که باعث ایجاد اتصال سرامیکی با استحکام بالا می شود.

- تغییر ساختار بلوری ناشی از اکسایش مگنتیت به هماتیت و رشد بلورهای آن.
- واکنش بین اجزای تشکیل دهنده سرباره یعنی سیلیس، آلومینا و آهک و خود اکسیدآهن.

تولید گندله بوسیله سیمان، باعث حذف مرحله پخت می شود. به این گندله ها گندله سرد می گویند.

آگلومراسیون:

گندله سازی

مواد اولیه:

کنسانتره سنگ آهن زیر ۴۵ میکرون

بنتونیت مناسب ترین عامل پیونددهنده ذرات گندله خام بوده و بعد از پخت نیز با اکسید آهن واکنش داده و ترکیب سرباره ای ایجاد می کند که باعث پیوند سرامیکی ذرات می شود.

مواد آلی مانند نشاسته و ملاس باعث استحکام گندله خام شده و در جریان پخت سوخته و لذا ترکیب گندله را تغییر نمی دهند و تخلخل را هم زیاد می کنند.

آهک و شیرآهک برای ایجاد چسبندگی و افزایش بازیسیته گندله استفاده می شود. آهک به صورت پخته شده با سایز زیر ۵۰۰ میکرون استفاده می شود.

سیمان در گندله سرد.

آب. مهمترین ماده افزودنی بوده و درصد آن بسیار مهم است. و مقدار لازم آن بستگی به نوع ماده معدنی و ابعاد ذرات دارد.

آگلومراسیون:

بریکت سازی:

- آگلومره کردن از طریق فشردن به روشهای مختلف مانند پرس کردن، عبور دادن از میان دو غلتک، اکستروژن
- می تواند با چسب و یا بدون چسب باشد.
- شکل منظم و وزن مساوی، دانسیته نسبی بالا و امکان استفاده از انواع مواد معدنی و غیر معدنی