

دیرگدازهای مورد استفاده در صنعت مس (بخش اول)

نویسندگان :

علی حبیبی (کارشناس واحد تحقیقات شرکت فرآورده های نسوز پارس)
محسن امین (مدیر پژوهشهای کاربردی شرکت فرآورده های نسوز پارس)

چکیده

کوره های مورد استفاده جهت تولید مس مذاب از کنسانتره و قراضه (شامل کوره های فلش ، کنورتورها ، کوره های آند و تصفیه) هر کدام ویژگیهای خاصی دارند که روی عمر کاری نسوزها تاثیرگذار می باشند. سرباره های با نفوذ بالا، تنش های مکانیکی ، شرایط کاری و دماهای کاری زیاد همگی روی تخریب و فرسایش مواد دیرگداز تاثیرگذار هستند. در گذشته دیرگدازهای مصرفی در صنعت مس عمدتاً بر اساس سیستم $MgO-Cr_2O_3$ بود بطوریکه آجرهای مگ - کروم انحصاراً در این صنعت استفاده می شد هر چند ، مشکلات زیست محیطی اخیر باعث تکامل و جایگزینی دیرگدازهای بدون کروم در کوره های ذوب مس ، کنورتورها و کوره های تصفیه گردید.

مقدمه

هر ساله در دنیا حدود ۱۱-۱۰ میلیون تن مس تولید می گردد که ۶۰ درصد آن از سنگ معدن های اولیه و مابقی از قراضه ذوب شده به دست می آید. تقریباً تمامی این مس تولیدی به روش پیرومتالورژی فرآوری گردیده و در نتیجه صنعت مس از بزرگترین مصرف کنندگان نسوز به شمار می رود که بیشتر از ۲۵ هزار تن در سال مصرف نسوز صنایع مس می باشد. هر چند در مقایسه با صنایع آلومینیوم و فولاد، مصرف نسوز در صنعت مس کمتر گزارش شده است. در رابطه با بهبود کیفیت نسوزهای مصرفی با در نظر گرفتن مقررات زیست محیطی و تغییر مواد مورد استفاده جهت تولید و فرآوری مس مطالعات کمی انجام شده بود. شروع این مطالعات در دانشگاه Missouri - Rocca بود که مواردی از قبیل محیط هایی که این نوع نسوزها بکار می روند، تجربه های اخیر در صنعت مس و چشم انداز استفاده از مواد نسوز جدید با کارایی بیشتر و سازگار با محیط بررسی گردید.

کوره های تولید مس و محیط های آنها

Yoshino و همکارانش یک سیستم طبقه بندی ساده را جهت انواع کوره های مورد استفاده در صنعت مس ارائه کردند که بصورت زیر است:

- ۱- کوره های ذوب مات مس که کنسانتره های مس پایه سولفیدی ذوب شده و تا اندازه ای اکسید می شوند سپس سرباره سیلیکاتی و مات مذاب اولیه از مس و سولفیدهای آهن ساخته می شود.
- ۲- کنورتورهایی که در آن مات مذاب با هوای غنی از اکسیژن واکنش کرده و تولید سرباره ای شامل آهن باقیمانده و مس بلیستر مذاب می کند.
- ۳- کوره های آند که در آن مس بلیستر تا اندازه ای تصفیه گردیده و جهت تصفیه الکترولیتی بصورت آندهایی ریخته گری می شود.
- ۴- کوره های تصفیه که وظیفه ذوب و حذف ناخالصی ها را از مس قراضه برعهده دارد.

هر کوره ای محیط خاص خود را داشته و بنابراین دیرگداز مصرفی نیز متناسب با مکان مورد استفاده انتخاب می گردد. انواع کوره های ذوب مات مس نسبت به گذشته تغییراتی داشته اند، همچنین کوره های الکتریکی و مخصوصا کوره های فلش به طور فزاینده ای جایگزین کوره های مرسوم ریورب (بازتابی) شده اند اما وظیفه و کارکرد این کوره ها تغییری نداشته است. وظیفه این کوره ها ذوب کنسانتره مینرال های سولفیدی تولیدی از مس و اکسید کردن آهن و سولفور می باشد. در نتیجه این فرآیند چهار محصول تولید می گردد. اولین محصول یک نوع فازگازی است با درصدهای متغیری از SO_2 ، نیتروژن که از هوای مورد استفاده جهت اکسیداسیون کنسانتره حاصل می گردد و گازهای دیگر (O_2 ، H_2O ، N_2 ، CO_2) که از سوختن سوخت های کربن دار که جهت تامین انرژی کوره استفاده می شود به دست می آید. محصول دوم سرباره ای است با ترکیب شیمیایی نزدیک به فایالیت مذاب (Fe_2SiO_4)

که در نتیجه واکنش سیلیکای کنسانتره با FeO حاصل از اکسیداسیون سولفیدهای آهن تشکیل می شود. سرباره شامل اکسیدهای دیگری نظیر MgO و Fe_2O_3 به مقدار کم نیز می باشد. سیلیکای اضافی اغلب به عنوان فلاکس (روانساز) اضافه می گردد. محصول سوم مات مس است که محلول مذابی شامل سولفیدهای FeS و Cu_2S ، همچنین مقدار کمی از سولفیدهای سرب، نیکل، قلع، روی، کادمیوم و چندین عنصر دیگر می باشد. مات مس با توجه به درصد مس طبقه بندی می گردد که معمولا در محدوده ۶۰-۳۰ درصد است. محصول چهارم گرد و غبار کشیده شده در گازهای خروجی است که شامل مقادیر قابل توجهی از مس، آرسنیک، آهن، بیسموت، روی، آنتیموان و عناصر دیگر است.

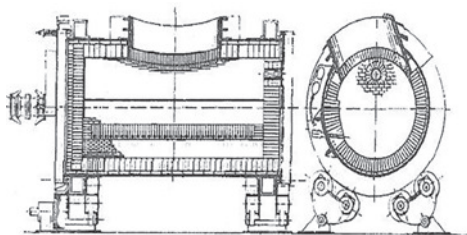
شکل ۱ خطراتی که عموما باعث کاهش عمر دیرگداز در کوره های فلش و ریورب می گردند را تشریح می کند. بیشترین نگرانی مربوط به سرباره است که تقریبا خاصیت بازی داشته و شامل مقادیر بالایی از اکسید FeO است که جهت قابلیت روانسازی استفاده می گردد.

furnace furnace section	reverberatory green concentrates		flash smelting furnace (Outokumpu)			uptake
	wall	roof	reactan shaft	settler matte	blister	
chemical						
liquid infiltration	○	○	●	○	○	○
• reaction products	○	○	○	○	○	○
• slag	●	○	○	○	○	○
• matte	○	○	○	○	○	○
SO_2 diffusion	○	○	○	○	○	○
reduction	○	○	○	○	○	○
hydration	○	○	○	○	○	○
thermal						
temperature level	○	○	○	○	○	○
temperature changes	○	○	○	○	○	○
copper infiltration	○	○	○	○	○	○
mechanical						
erosion through	○	○	○	○	○	○
• bath	○	○	○	○	○	○
• waste gas, aerosol	○	○	○	○	○	○
charging	○	○	○	○	○	○

stress ○ very low, ○ low, ○ medium, ○ high, ● very high

شکل ۱: عوامل موثر بر خوردگی دیرگدازها در کوره های ریورب و فلش، استخراج از کارخانه Barthel

" (سولفید مس مذاب خالص) است که سبب تولید مس بلیستر با آنالیز شیمیایی حدود ۲/۰ درصد سولفور و سرباره ثانویه می شود. مقادیر بالای PO_2 در محیط کنورتینگ، باعث می شود که سرباره ثانویه شامل درجات بالایی از کوپریت مذاب (Cu_2O) باشد که معمولاً از برگشتی های کوره ذوب بازیافت می گردد.



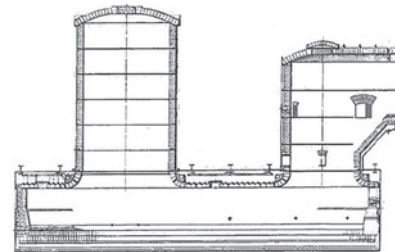
شکل ۳: شمایی از مقطع برشی کنورتور پیرس - اسمیت، استخراج از کارخانه Steyrleithner

شکل ۴ نیز فاکتورهای مختلفی که در کاهش عمر کاری نسوزها، (هم در کنورتورهای پیرس - اسمیت و هم در کنورتورهای دورانی دمش از بالا که هر دو جهت تولید مس اولیه و ثانویه استفاده می گردند)، می توانند تاثیرگذار باشند را نشان می دهد.

furnace furnace sektion	PS converter		TBRC
	luyere zone	other lining	
chemical			
liquid infiltration	●	●	●
*slag	○	○	○
*matte	○	○	○
SO_2 diffusion	○	○	○
redox reactions	—	—	—
thermal			
temperature level	●	○	○
temperature changes	●	○	○
copper infiltration	○	○	○
local overheating	—	—	○
thermal fatigue	—	—	○
mechanical			
erosion through	●	○	○
*bath	○	○	○
*waste gas, aerosol	○	○	○
*blowing/poling	○	○	○
charging	○	○	○
luyere punching	○	—	○
mechanical fatigue	—	—	○

stress: ○ very low, ● low, ○ medium, ● high, ● very high

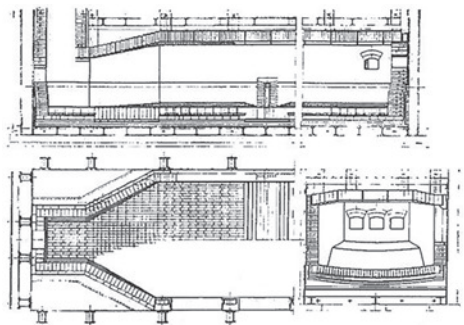
شکل ۵: عوامل موثر بر خوردگی دیرگذاها در کنورتورهای پیرس - اسمیت



شکل ۲: مقطع برشی یک کوره ذوب فلش Outokumpu، استخراج از کارخانه Steyrleithner

در کوره های فلش (شکل ۲) این سرباره تمایل دارد که با نسوز دیواره بویژه نزدیک به کف کوره واکنش کرده و خوردگی ایجاد کند. در بالای کوره دی اکسید فسفر (PO_2) به اندازه کافی وجود دارد تا با FeO موجود در سرباره واکنش کرده و تشکیل کوتینگ مگنتیت جامد دهد تا از لایه ایمنی دیواره محافظت به عمل آید. دمای بالای قطرات سرباره و مات مس تولیدی در کوره فلش ممکن است سبب انحلال مواد دیرگذا در مذاب شود. محور (شفت) کوره با آب خنک می گردد که وقفه یا قطع شدن جریان آب می تواند سبب آسیب های جدی به کوره گردد. در کوره های ریورب با اشتعال هوای غنی از اکسیژن در سقف و یا دیواره های جانبی و در نتیجه بالا رفتن بیش از حد دما، نسوزها در معرض آسیب قرار می گیرند. همچنین در طی فرآیند ذوب گازهای اضافی شامل مقادیر قابل توجهی بخار آب (SO_2) (میتواند سبب هیدراته شدن دیرگذاهای بازی شود) و (میتواند طی واکنش با نسوز سبب تولید سولفات هایی با نقطه ذوب پایین گردد) تولید می شود.

امروزه تقریباً تمامی مس تولیدی از کنورتور پیرس - اسمیت به دست می آید که معمولاً از دو مرحله فرآیند دمش استفاده می کند. در مرحله اول دمش، هوای غنی شده از میان لوله هایی در دیواره کوره دمیده می شود که با سولفید آهن نامحلول در مات و سیلیکای اضافه شده به عنوان روانساز (از بالا دمیده می شود) واکنش کرده و تولید سرباره فایالیتی می کند. دومین مرحله دمش، اکسیداسیون " فلز سفید

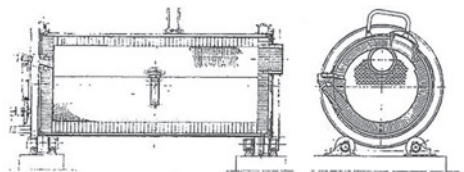


شکل ۵: نمایی از مقطع برشی کوره تصفیه حرارتی اجاقی، استخراج از کارخانه Steyrleithner

آخرین مرحله پیرومتالورژی در فرآیند تولید مس، احیاء فلز مذاب خلوص بالا با استفاده از گازهای هیدروکربن و یا گهگاهی پالت های چوبی است که این مورد معمولاً به عنوان مرحله دوم در کوره های تصفیه حرارتی انجام می شود.

در کوره های تصفیه حرارتی بر خلاف مورد قبل وجود گاز SO_2 مشکل چرانی ایجاد نمی کند، از طرف دیگر سرباره های کوره تصفیه حرارتی نسبت به کنورتورها بازیسیته بالاتری دارند که مقادیر بالاتر Cu_2O این مطلب را تایید می کند.

کوره های تصفیه حرارتی بصورت نیمه پیوسته کار می کنند و بنابراین نسبت به شوک حرارتی حساسیت کمتری دارند درحالیکه کوره های ذوب مس ثانویه اغلب بصورت پیوسته نبوده و در نتیجه در سیکل های حرارتی یکسان شوک می بینند. در کوره های دوار تنش های مکانیکی همراه با فرسایش، همچنین عوامل شیمیایی بر عمر مفید نسوز تاثیر منفی می گذارند.



شکل ۶: نمایی از مقطع برشی کوره تصفیه حرارتی دوار، استخراج از کارخانه Steyrleithner

و کنورتورهای دورانی دمش از بالا، استخراج از کارخانه Barthel

همانگونه که مشخص است لیستی از خطرات و معضلات هر دو کوره لیست شده است. خوردگی شیمیایی توسط سرباره مذاب هنوز یک معضل است و این مشکل با حضور مقادیر بالاتری از کوپریت حل نشده تشدید می گردد و تاثیر زیادی روی خاصیت جریان پذیری می گذارد. یک ویژگی که کنورتورها را از سایر کوره های ذوب متمایز می کند عملیات ویژه ای است که روی مات مس انجام می گیرد به این صورت که داخل مخزن ریخته شده، عملیات دمش جهت تولید سرباره و مس انجام می گیرد، سپس مخزن کاملاً تخلیه شده تا سیکل بعدی شروع گردد. در این پروسه تنش های مکانیکی ناشی از ضربه ناگهانی مات مس، همچنین اختلاف دمایی زیاد و در نتیجه تنش های حرارتی سبب تشدید فرسایش دیرگداز می شود.

علاوه بر این نفوذ مس مذاب در کف کوره و انجمادهای آن در هر دو کنورتور باعث اعمال تنش مکانیکی زیادی روی نسوز می گردد. مس بلیستر به دست آمده از کنورتورها شامل مقادیر متفاوتی از ناخالصی های فلزی و غیرفلزی است. جهت حذف این ناخالصی ها چند رویکرد وجود دارد. یک رویکرد رایج استفاده از تصفیه حرارتی است که ناخالصی هایی نظیر آرسنیک، آنتیموان و سرب به وسیله اکسیداسیون ترجیحی از مس مذاب حذف می شوند. گاهی نیز جهت حذف حداکثری ناخالصی ها از روانسازهای قلیایی استفاده می گردد (البته ظرفیت اکسیژن بالایی مورد نیاز است) تا غلظت بالایی از کوپریت در سرباره تصفیه حرارتی شده به دست آید. برای این منظور از کوره های دوار و اجاقی استفاده می گردد که شماتیک آنها در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. ذوب قراضه مس در این کوره ها از الگوی مشابهی پیروی می کند.

های کرومیت بعنوان اساس دیرگدازهای مگ - کروم ابتدا در معادن آفریقای جنوبی و سپس به مقدار کمتر در برزیل، فیلیپین، یونان و ترکیه یافت شدند. جدول ۱ لیستی از ترکیب شیمیایی سنگ های کرومیت مختلف را نشان می دهد که علاوه بر MgO و Cr₂O₃ شامل درصدهایی از SiO₂، Al₂O₃، Fe₂O₃ نیز هستند.

	Turkish (1)	Turkish (2)	Grecian	Iranian	Rhodesian	Transaal (1)	Transaal (2)	Philippine	Russian (1)	Russian (2)
SiO ₂ (%)	2.71	3.52	5.52	3.25	3.48	0.86	1.08	4.43	2.96	2.94
TiO ₂ (%)	0.14	0.24	0.17	0.37	0.37	0.92	0.45	0.22	0.26	0.17
Al ₂ O ₃ (%)	9.57	22.48	19.42	12.84	13.45	13.87	12.77	27.16	28.99	8.67
FeO (%)	13.23	14.62	17.59	14.23	21.00	26.15	23.40	14.71	14.40	12.96
Cr ₂ O ₃ (%)	56.31	40.79	34.94	51.34	43.42	45.66	50.56	33.64	34.96	57.76
CaO (%)	0.10	0.39	0.84	0.32	tr	0.42	0.01	0.14	0.05	0.82
MgO (%)	17.30	17.02	18.15	16.68	16.68	12.29	11.09	18.38	17.99	15.34

جدول ۱: ترکیب شیمیایی سنگ های کرومیت

زمانیکه سنگ معدن خرد شده این ترکیب های شیمیایی (با یا بدون منیزیای اضافه شده) در دماهای پایین حرارت داده می شود (کمتر از ۱۵۵۰°C) ریزساختاری با دانه های ساختاری پایه اسپینلی [Mg,Fe](Al,Fe,Cr)₂O₄ به وجود می آید که توسط دانه های لبه تیز فورستریت (Mg₂SiO₄) و سیلیکات های مشابه احاطه شده اند. از این نظر مواد باند سیلیکاتی اولین دیرگدازهای نوع مگ - کروم تولید شده بودند که امروزه نیز استفاده می گردند. هرچند نقطه ذوب پایین فازهای سیلیکاتی (در حدود ۱۲۰۰°C) معضل اصلی این مواد است.

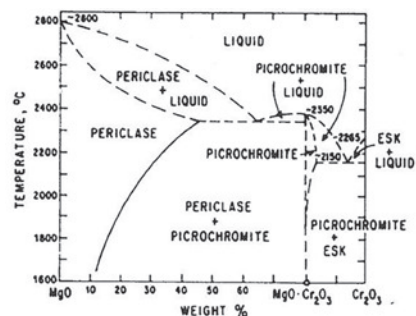
مراجع

- [1] Marvin, C. G. (1993). Ceram. Eng. Sci. Proc., 14. 468
- [2] Yoshino, S., Nishio, h., Fujiwara, T. and Tokio, J. (1981). Inter-ceram, 30, 271
- [3] Barthel, H. (1981). Inter-ceram. 30. 250
- [4] Lindkvist, G. (1981). Inter-ceram. 30. 256
- [5] Kramlick, E. S. ed., (1968). J. Met., 20 (10), 43.

متناسب با پیشرفت فرآیندهای تولید مس بایستی توجه ویژه ای به دیرگدازهای مصرفی نیز گردد. پیش بینی می گردد که کنورتورهای پیرس - اسمیت رایج با کوره های جدید جایگزین گردد. پیشرفت های اخیر در زمینه تولید کوره هایی با فرآیند تولید پیوسته از قبیل کنورتور فلش Outokumpu نوید تغییرات بزرگی را در صنعت مس داده است. در کنورتورهای عملیات پیوسته مشکل شوک حرارتی به حداقل رسیده است. با توجه به اینکه اکثر تولید کنندگان مس هنوز از کنورتورهای پیرس - اسمیت استفاده می کنند افزایش عمر کاری نسوزهای مورد استفاده در این کنورتورها هدفی است که همواره دنبال شده است.

دیرگدازهای خانواده مگ - کروم

هر ساله نزدیک به ۲۵ هزار تن از انواع مواد نسوز در کوره های تصفیه، ذوب کننده ها و کنورتورهای صنعت مس استفاده می گردد. شکل ۷ دیاگرام فازی MgO - Cr₂O₃ را نشان می دهد که اهمیت ویژه ای برای نسوزهای نوع مگ - کروم دارد. این نوع دیرگدازها در سالهای ۱۹۶۰ - ۱۹۵۰ بیشترین استفاده را در صنعت مس داشته اند. ترکیب شیمیایی این نوع دیرگدازها نقش اصلی را در انتخاب محل مصرف نسوز در قسمت های مختلف کوره بازی می کند.



شکل ۷: دیاگرام فازی MgO - Cr₂O₃

این نوع دیرگدازها می توانند از نظر نوع پیوند، ترکیب شیمیایی و درجه خلوص با یکدیگر متفاوت باشند. سنگ