

صنعت مس (بخش اول)

تاریخچه:

مس برای تعدادی از تمدنهای قدیمی ثبت شده، شناخته شده بود و تاریخ استفاده از آن حد اقل به ۱۰۰۰۰ سال پیش می‌رسد. یک آویزه مسی، متعلق به سال ۸۷۰۰ قبل از میلاد در شمال عراق کنونی پیدا شد. نشانه‌هایی مبنی بر ذوب و خالص کردن مس از اکسیدهای آن مانند مالاکیت و آزوریت تا سال ۵۰۰۰ قبل از میلاد وجود دارد. در عوض اولین نشانه‌های استفاده از طلا تقریباً " به ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد بر می‌گردد. مصنوعات مسی و برنزی که از شهرهای سومری و مصنوعات مصری که از مس و آلیاژ آن با قلع یافت شده تقریباً " متعلق به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد هستند. در یکی از اهرام یک سامانه لوله کشی با مس پیدا شده که مربوط به ۵۰۰۰ سال پیش است. مصریان دریافتند افزودن مقدار کمی قلع، قالب گیری مس را آسان تر می‌کند بنابراین آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می‌شوند تقریباً " قدمتی همانند مس دارند. استفاده از مس در چین باستان حداقل به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مربوط بوده و تا ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در این کشور برنز مرغوب ساخته می‌شده است. در نظر داشته باشید چون مس به راحتی برای استفاده و کاربرد مجدد ذوب می‌شود، دوران ذکر شده تحت تاثیر جنگها و کشورگشائیها قرار می‌گیرد. در اروپا مرد یخی Oetzi، مردی که به دقت نگهداری می‌شود و متعلق به ۳۲۰۰ سال قبل از میلاد است، تبری با نوک مسی در دست دارد که درجه خلوص فلز آن ۹۹/۷٪ می‌باشد. مقدار زیاد آرسنیک موجود در موهای او نشان دهنده سرو و کار او با پالایش مس می‌باشد. استفاده از برنز در مرحله‌ای از تمدن به قدری فراگیر بود که آن مرحله را عصر برنز می‌نامند. برنج برای یونانیان شناخته شده بود اما اولین بار بصورت گسترده توسط رومیان بکار رفت. به خاطر زیبایی درخشانش - بطوریکه در باستان برای ساخت آئینه از آن استفاده می‌شد - ونیز به دلیل ارتباط آن با قبرس که مربوط به الهه بود، در اسطوره‌شناسی و کیمیاگری فلز مس با الهه های آفرودیت و ونوس پیوند دارد. در کیمیاگری علامتی را که برای مس در نظر گرفته بودند، علامت سیاره ناهید نیز بود.

ترکیبات:

مس یکی از عناصر جدول تناوبی است که نماد آن Cu و عدد اتمی آن ۲۹ می‌باشد. آلیاژهای بسیاری از مس وجود دارد - برنج آلیاژ مس/روی و برنز آلیاژ مس/قلع است. متداولترین حالات اکسیداسیون مس شامل حالت مربوط به مس یک ظرفیتی cuprous، 1+Cu و حالت 2+Cu، cupric می‌باشد. کربنات مس به رنگ سبز است که بوسیله آن ظاهر منحصر به فرد بامها یا گنبدهای با پوشش مس روی بعضی ساختمانها ساخته می‌شوند.



اکسیدهای مس (مانند: اکسید مس ایتريم و باريم $\delta \text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ یا YBCO) پایه‌های بسیاری از ابر رساناهای غیر معمول را تشکیل می‌دهند.

ویژگیهای مهم فلز:

مس فلز نسبتاً "قرمز رنگی" است که از خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی برخوردار است. (در بین فلزات خالص، تنها خاصیت هدایت الکتریکی نقره در حرارت اطاق از مس بیشتر است) چون قدمت مصنوعات مسی کشف شده به سال ۸۷۰۰ قبل از میلاد برمی‌گردد، احتمالاً " این فلز قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده انسان می‌باشد. مس علاوه بر اینکه در سنگهای معدنی گوناگون وجود دارد، به حالت فلزی نیز یافت می‌شود. (مثلاً مس خالص در بعضی مناطق). این فلز را یونانیان تحت عنوان Chalkos می‌شناختند. چون مقدار بسیار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می‌شده و میان آن‌را aes Cyprium می‌نامیدند. بعدها این واژه به فرم ساده تر cuprum درآمد و در نهایت انگلیسی شده و به لغت Copper تبدیل شد.

کاربردها:

مس فلزی قابل انعطاف و چکش خوار است که کاربردهای زیادی مانند موارد زیر دارد: سیم‌های مسی لوله‌های مسی دستگیره‌های درب و سایر وسایل منزل (تندیسگری). مثلاً" مجسمه آزادی شامل ۱۷۹۰۰۰ پوند مس می‌باشد. آهنرباهای الکتریکی. موتورهای، مخصوص موتورهای الکترومغناطیسی. موتور بخار وات. کلیدها و تقویت کننده‌های الکتریکی. لامپهای خلاء، لامپهای پرتوی کاتدی و مگنترونهای (اجاقهای مایکروویو) هدایت کننده موج برای تشعشع مایکروویو. به علت خاصیت هدایت بهتر آن نسبت به آلومینیوم، کاربرد مس در IC ها به جای آلومینیوم رو به افزایش است. به عنوان جزئی از سکه‌ها. در وسایل آشپزی، از جمله ماهی‌تابه. بیشتر سرویسهای قاشق (چنگال) و چاقوها دارای مقادیری مس هستند (نقره نیکلی). اگر نقره استرلینگ در ظروف غذاخوری بکار رفته باشد، حتماً باید دارای درصد کمی مس باشد. به عنوان بخشی از لعاب سرامیکی و در رنگ آمیزی شیشه. وسایل موسیقی، بخصوص سازهای بادی. به عنوان یکا (بیواستاتک) در بیمارستانها و پوشاندن قسمت‌های مختلف کشتی برای حفاظت در برابر بارناکله‌ها و ماسله‌ها. ترکیباتی مانند محلول (فلینگ) که در شیمی کاربرد دارد. سولفات مس نیز به عنوان سم و تصفیه کننده آب کاربرد دارد.

استخراج مس:

به طور کلی مس از دو روش مهم استخراج می شود که شامل روش پیرومتالورژی (خشک) و روش هیدرومتالورژی (تر) می باشد. در حدود ۹۰٪ مس تولید شده در دنیا از کانه های سولفوری و از روش پیرومتالورژی حاصل می شود و روش هیدرومتالورژی برای استخراج مس از کانه های اکسیدی به خصوص کربناتها، سیلیکاتها و سولفاتها و همچنین دورریز کارخانه ها بکار می رود.

روش های الکتروشیمیایی نیز برای تولید مس خالص نهایی مورد استفاده قرار می گیرند که شامل تصفیه ی الکتریکی آندها در حالت استخراج از روش پیرومتالورژی و استخراج الکترولیزی از محلول در روش هیدرومتالورژی می باشد.

استخراج مس از کانه های سولفیدی (پیرومتالورژی):

تقریباً ۹۰٪ کانه ی مس اولیه ی دنیا به صورت کانه های سولفیدی است. سولفیدها به سهولت تحت عملیات هیدرومتالورژیکی قرار نمی گیرند، زیرا به راحتی حل نمی شوند. بنابراین قسمت اعظم استخراج مس توسط روش های پیرومتالورژی یا آتشی با کانی پرعیار شده ی مس انجام می شود. عمل استخراج شامل مراحل زیر می باشد:

- ۱- پرعیار کردن به روش فلوتاسیون، ۲- نشویه (مرحله ی اختیاری)، ۳- ذوب به صورت مات (در کوره های دمشی، شعله ای، الکتریکی یا تشعشی)، ۴- مرحله تبدیل به مس حفره دار.

محصول نهایی این مراحل متوالی، مس ناخالص حفره دار است که باید قبل از ساخت و کاربرد، پالایش گرمایی (شعله ای) و الکترولیتی شود.

۱- پرعیار کردن به روش فلوتاسیون:

کانه های مس که امروزه استخراج می شوند، کم عیارتر از آنند که مستقیماً ذوب شوند. گرمایش و ذوب مقدار عظیمی مواد زائد، محتاج مقدار گزافی سوخت است. خوشبختانه، کانی های مس موجود در سنگ معدن را می توان توسط روش های فیزیکی پرعیار و به نحو اقتصادی ذوب کرد.

موثرترین روش پرعیار کردن، فلوتاسیون است، که در آن کانی های مس به شیوه ی انتخابی به حباب های هوایی که از میان پالپ آبی حاصل از کانه ی نرم شده بالا می آیند، متصل می شوند. انتخابی بودن فلوتاسیون ناشی از به کار بردن معرف هایی است که کانی های مس را آب ران می سازند، در حالی که کانی های باطله آب گیر باقی می مانند.

کانی های شناور شده در کف پایداری در بالای محفظه فلوتاسیون جمع آوری می شوند و به صورت کانه پرعیار شده درمی آیند. کانی پرعیار شده مس معمولاً حاوی ۳۰-۲۰٪ مس است.



خرد کردن و نرم کردن کانه به ذرات ریز، پیش از عمل فلوتاسیون الزامی است و کاربرد فلوتاسیون باعث تغییر شیوهی ذوب از کوره‌ی دمشی به کوره‌هایی از نوع اجاقی می‌شود، چرا که بار کوره‌ی قبلی فقط باید مواد تکه‌ای باشد

۲- نترویه:

عمل نترویه شامل اکسایش جزئی سولفیدهای پرعیار حاصل از فلوتاسیون و حذف جزئی گوگرد از آن‌ها به شکل SO_2 است. این کار توسط واکنش کانی پرعیار شده با هوا در دماهایی بین ۷۰۰-۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، در کوره‌های تشویه‌ی اجاقی یا نترویه‌کننده‌ی بستر سیال در شرایط کاملاً کنترل شده، انجام می‌گیرد. محصول کوره‌ی نترویه کلسین نامیده می‌شود که مخلوطی از اکسیدها، سولفات‌ها و سولفیدهاست و ترکیب شیمیایی آن توسط کنترل دمای فرآیند نترویه و نسبت هوا به کانی پرعیار شده، تغییر می‌کند. فرآیند تشویه معمولاً خودسوز است و جریان تغلیظ شده‌ای از گاز SO_2 حدود ۱۵-۵٪ تولید می‌کند.

از عمل تسویه اصولاً در کوره‌های ذوب شعله‌ای استفاده می‌شود که هدف اصلی از آن خشک کردن و گرمایش بار کوره‌ی شعله‌ای، با استفاده از حرارت واکنش‌های گرم‌زای تسویه، است. محصولات گرم کوره‌ی تسویه نسبت به کانی پرعیار شده‌ی خیس و سرد، به انرژی کمتری برای ذوب نیاز دارند، بطوری که عمل نترویه باعث صرفه‌جویی قابل ملاحظه‌ای در سوخت و افزایش آهنگ ذوب می‌شود. همچنین عمل نترویه باعث افزایش غلظت مس در مات $Fes : Cu_2S$ تولیدی در حین ذوب می‌شود، عاملی که مقدار تبدیل ناگزیر بعدی (حذف Fe و S) را کاهش می‌دهد.

۳- ذوب مات:

هدف از ذوب مات تهیه‌ی فلز سولفیدی مذاب (مات)، شامل تمامی مس موجود در بار و فاز سرباره‌ی مذاب بدون مس است. مات متعاقباً برای تشکیل مس حفره‌دار ناخالص اکسید می‌شود و سرباره‌ی مرحله‌ی ذوب مستقیماً یا بعد از مرحله‌ی بازیابی مس دور ریخته می‌شود.

عمل ذوب توسط ذوب تمامی بار کوره در دمایی حدود ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد معمولاً همراه با روان‌ساز سیلیسی، انجام می‌گیرد. سیلیس، آلومین، اکسیدهای آهن، آهک و سایر اکسیدهای جزئی، سرباره‌ی مذاب را تشکیل داده و مس، گوگرد، آهن اکسید نشده و فلزات قیمتی، مات را تشکیل می‌دهند. سرباره سبک‌تر از مات و در آن تقریباً غیر قابل حل است و به سهولت از آن جدا می‌شود.

یکی از هدف‌های مهم ذوب مات، تولید سرباره‌ای جداشدنی شامل حداقل میزان مس است. این کار توسط اشباع تقریبی سرباره از سیلیس، از طریق گرم نگه‌داشتن کوره به حد کافی بطوری که سرباره مذاب و سیال باشد، و با اجتناب از شرایط اکسیدی اضافی، عملی است.

این شرایط اخیر برای کاهش هر چه بیشتر تشکیل منیتیت جامد الزامی است چراکه شرایط چسبنده‌ای ایجاد می‌کند و مانع جدا شدن مات از سرباره می‌شود.

عمل ذوب اغلب اوقات در کوره‌های شعله‌ای سنتی انجام می‌گیرد. کوره‌های دمشی هنوز در برخی نقاط، به‌ویژه در جاهایی که کانه‌ها به صورت تکه‌ای در دسترس باشند، به کار می‌روند، و کوره‌های الکتریکی در بعضی مناطق که نیروی برق آسان است مورد استفاده قرار می‌گیرند. یک فرآیند جدیدتر به نام ذوب تشعشعی از واکنش‌های تشویبه به عنوان منبع گرمایی جهت ذوب استفاده می‌کند که به علت نیاز کم آن به سوخت در تعدادی از کارخانه‌های جدید به کار گرفته شده است.

مداول‌ترین روش‌های ذوب به شرح زیر می‌باشند:

الف- کوره‌ی دمشی:

اگر چه استفاده گسترده از روش فلوتاسیون جهت تهیه کانی پرعیار شده باعث کاهش استفاده از کوره‌ی دمشی (بلند) شده است، اما هنوز تعدادی از کارخانه‌ها به‌ویژه در ژاپن و آفریقا از آن استفاده می‌کنند. کوره‌ی دمشی دستگاهی است که به طور مداوم کار می‌کند و در آن بار سرد از یک تنوره‌ی عمودی، هم‌زمان با صعود گازهای گرم (حاصل از سوختن کک و سولفیدهای موجود در بار با هوایی که از نزدیک کف کوره بدان دمیده می‌شود) پایین می‌آید. نتیجه‌ی این عمل خشک‌شدن، گرمایش و ذوب بسیار موثر بار، هم‌زمان با نزول آن برای تشکیل مات و سرباره در کف کوره است.

ذوب مواد سولفیدی مس در کوره‌ی دمشی توسط کلوخه‌هایی از کک متالورژی (که از تخریب زغال سنگ قیری بدست می‌آید) و مقدار آن به ۱۰-۵٪ شارژ می‌رسد. کک به عنوان قسمتی از سوخت مورد نیاز بوده و از طرفی باعث ایجاد قابلیت نفوذ و نگهداری بار می‌شود. بقیه‌ی مواد تشکیل دهنده‌ی بار نیز باید کلوخه‌ای باشند تا گازهای داغ بتوانند از میان فضاها‌ی موجود در بار بالا روند. بنابراین، مواد حاوی مس باید از تکه‌های درشت سنگ معدن یا کانی پرعیار شده‌ای که هم‌جوشی شده، تشکیل شده باشند.

محصولات کوره‌ی دمشی سرباره و مات مذاب است که پس از جمع‌آوری به تناوب خارج می‌شوند. گرمای لازم برای ذوب توسط احتراق کک و گوگرد تولید می‌شود. می‌توان جهت تامین گرمای اضافی برای فرآیند، سوخت‌های مایع (مازوت) یا گازی (گاز طبیعی) را از طریق زنبورک‌ها به کوره تزریق کرد



ب- کوره‌ی شعله‌ای: -

کوره‌ی شعله‌ای در حقیقت کوره‌ای اجاقی است که در آن بار جامد شامل کانی پرعیار شده، کلسین (ماده تشویه شده) و روان‌سازهای همراه با سرباره‌ی حاوی مس برگشتی از کنورتر و گرد و غبار، تا ۱۲۰۰ یا ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد توسط گازهای احتراقی داغ که در سرتاسر حمام در حرکت‌اند، گرما می‌بیند. این کوره شامل یک اجاق است که توسط مواد دیرگداز (معمولاً منیزیت یا کروم - منیزیت) آسترشده و سقف آن از نوع قوس‌دار ثابت (سیلیسی) یا آویزان (منیزیتی) است. کوره‌ی شعله‌ای توسط سوختن پودر زغال، سوخت نفتی یا گاز طبیعی در یک انتها گرم می‌شود و گازهای داغی را به وجود می‌آورد که در سرتاسر کوره حرکت کرده و بار را ذوب می‌کنند. محصولات کوره‌ی شعله‌ای عبارتند از سرباره‌ی مذاب که جدا می‌شود و مات مذاب که برای اکسید شدن و تبدیل به مس حفره‌دار یا بلیستر به کنورتر فرستاده می‌شود. مات و سرباره در کوره جمع و جداگانه از آن خارج می‌شوند.

کوره‌ی شعله‌ای دو اشکال اساسی دارد: یکی این که در مقایسه با سایر واحدهای ذوب‌کننده انرژی قابل ملاحظه‌ای مصرف می‌کند (به شکل سوخت‌های هیدروکربنی) و دیگر این که حجم زیادی از گازهای احتراقی تولید می‌کند که دارای اندکی SO_2 هستند. جداسازی موثر SO_2 از گازها با چنین غلظت کمی مشکل است و بنابراین کوره‌های شعله‌ای باعث بروز مسائلی در زمینه‌ی آلودگی هوا می‌شوند. به همین دلیل فرآیند شعله‌ای در آینده بتدریج توسط روش‌های ذوب دیگر نظیر روش‌های ذوب تشعشعی، الکتریکی یا پیوسته جایگزین خواهد شد. پیشنهاد ممکن دیگر بازیابی هیدرومتالورژیکی مستقیم مس از کانی‌های پرعیار شده‌ی سولفیدی است اما این روش هنوز در مراحل تحقیقاتی و تاسیس واحدهای پیشاهنگ قرار دارد.

ج- کوره‌ی الکتریکی:

ذوب در کوره‌ی الکتریکی مشابه ذوب در کوره‌ی شعله‌ای است، با این تفاوت که هیچ‌گونه سوخت خارجی به کار برده نمی‌شود. گرمای لازم جهت ذوب، ناشی از مقاومت سرباره است در برابر عبور جریان با آمپر بالا بین الکترودهای کربنی سنگینی که در سرباره فروبرده شده‌اند. استفاده از کوره‌ی الکتریکی مقرون به صرفه است، زیرا مقدار گرمایی که توسط گازها خصوصاً SO_2 خارج می‌شود، نسبتاً کم است. به هر حال، انرژی الکتریکی گران است و استفاده از کوره‌ی الکتریکی تنها به مناطقی که برق فراوان و نسبتاً ارزان باشد، محدود می‌شود. کوره‌ی الکتریکی دارای مزایای کنترل و تنظیم‌پذیری دماست و چون فاقد محصولات احتراق است، کنترل شرایط اکسایش در آن به خوبی انجام می‌شود. این دو عامل باعث کنترل عالی خواص سرباره نظیر غلظت منیتیت و ویسکوزیته می‌شود و در نتیجه اتلاف مس در سرباره‌های مرحله‌ی ذوب کاهش می‌یابد.

د- کوره‌ی تشعشی:

تمامی کوره‌های دمشی، شعله‌ای و الکتریکی، مقدار قابل توجهی سوخت هیدروکربنی یا انرژی الکتریکی جهت ذوب مصرف می‌کنند در حالی که می‌توان انرژی قابل ملاحظه‌ای از اکسایش بار سولفیدی آن‌ها بدست آورد. به عبارت دیگر، ذوب در کوره‌های تشعشی باعث استفاده‌ی قابل ملاحظه‌ای از انرژی احتراق سولفیدها توسط اکسید کردن قسمتی از بار سولفیدی و استفاده از گرمای آزاد شده برای ذوب بار و سرباره می‌شود. مزایای اساسی فرآیندهای کوره‌ی تشعشی عبارت است از: نیاز اندک به سوخت هیدروکربنی و سهولت حذف SO₂ از گازهای خروجی این کوره‌ها. تنها عیب این کوره، اتلاف نسبتاً بالای مس در سرباره و گردوغبار خروجی از دودکش است اما مقدار بیشتر این مس بازیابی می‌شود.

۴- تبدیل:

تبدیل (کنورتور) مس شامل اکسید کردن مات مذاب بدست آمده از مرحله‌ی ذوب (توسط هوا) است. عمل تبدیل، آهن و گوگرد را از مات جدا کرده و مس حفره‌دار خام ۹۹٪ تولید می‌کند. این فرآیند عموماً در یک کنورتور افقی استوان‌های پیریس-اسمیت که با آجرهای دیرگداز آستر شده انجام می‌گیرد. گاهی اوقات کنورتور دارای یک سیستم پیشرفته جمع‌آوری گاز است.

مات مذاب از طریق یک دهانه‌ی مرکزی بزرگ به داخل کنورتور ریخته می‌شود و هوای اکسنده از طریق یک ردیف زنبورک که در طول کنورتور قرار دارند، دمیده می‌شود. مات بادمای حدود ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزوده می‌شود و گرمای تولید شده در کنورتور که ناشی از اکسایش آهن و گوگرد است برای خودسوز کردن فرآیند کافی است. محصول فرآیند تبدیل، مس حفره‌دار است که ۰.۱-۰.۲٪ گوگرد دارد. تا زمانی که مقدار گوگرد به کمتر از ۰.۲٪ کاهش نیابد اکسید مس به نحو چشمگیری تشکیل نمی‌شود، بنابراین اکسایش مس مسئله‌ساز نیست.

تولید پیوسته و تک مرحله‌ای مس:

با توجه به آن‌چه گفته شد، هر سه مرحله‌ی استخراج پیرومتالورژیکی، یعنی تهیه ذوب و تبدیل، کنترل کننده‌ی فرآیند اکسایش می‌باشند که بطور متوالی دی‌اکسید گوگرد، اکسید آهن (که به همراه مواد باطله روان‌ساز به صورت سرباره درمی‌آید) و نهایتاً مس فلزی تولید می‌کنند. این روش ترکیبی، با روش تشویه و ذوب بطور توأم در کوره تشعشی شروع شده و با ذوب مقداری کلفی پرعیار شده در کنورتورها و بلحضوراکسیژن فراوان ادامه می‌یابد. در سال‌های اخیر، مرحله‌ی سوم یا اکسایش Cu₂S به مس حفره‌دار بطور موفقیت آمیزی به صورت روش مداوم درآمده است که تولید مس بلیستر یا حفره‌دار را در یک مرحله امکان‌پذیر می‌سازد. از جمله فرآیندهای مهم در تولید پیوسته مس می‌توان به فرآیندهای نورندا، وراومیتسویچی اشاره نمود.

