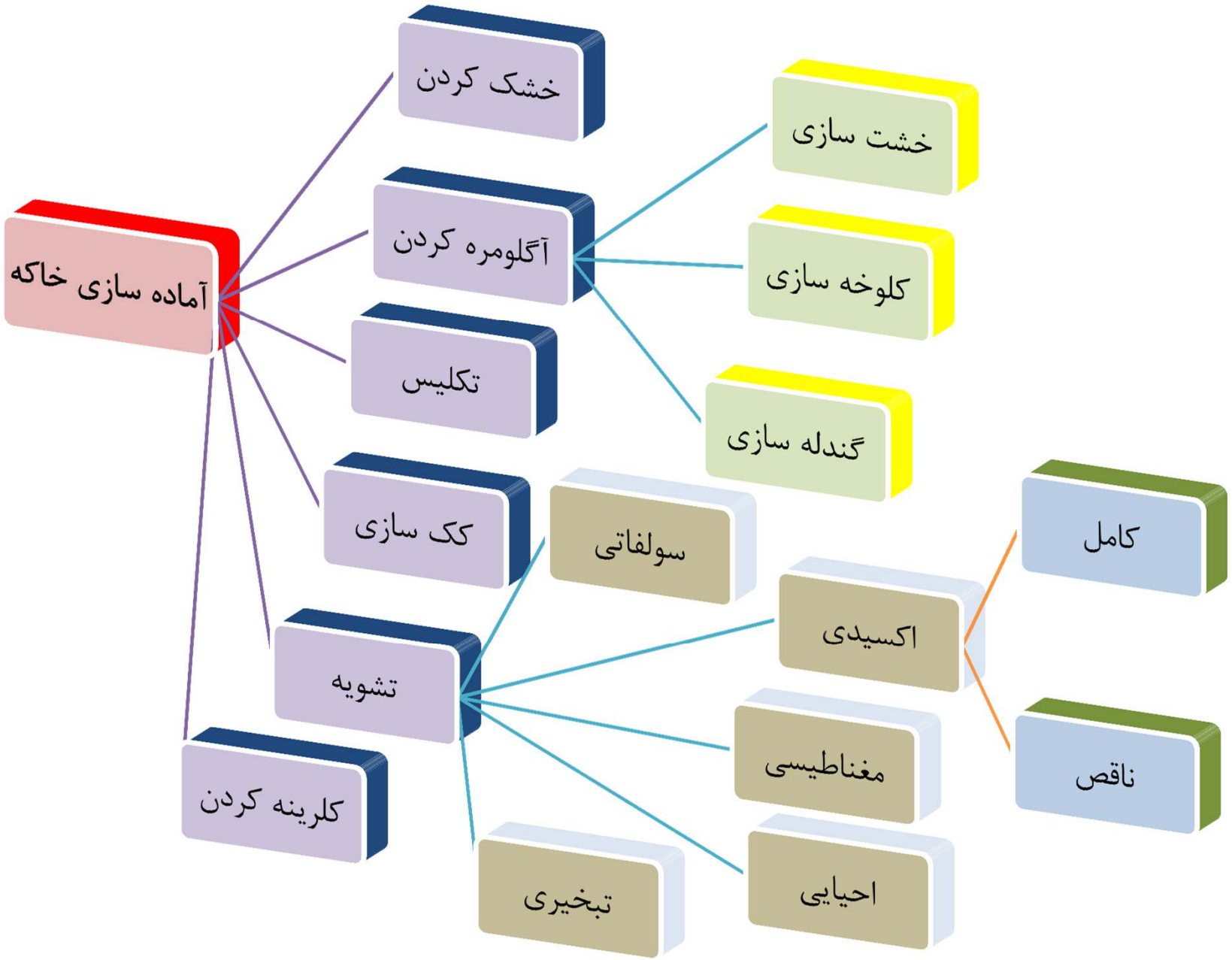
آماده سازی

آماده سازی خاکه:

شامل برخی فرآیندهای مهیا کردن مواد خام مورد نیاز در متالورژی است.

انواع فرآیندها؟؟


آماده سازی خاکه
خشک کردن
آگلومره کردن
خشت سازی
کلوخه سازی
گندله سازی
تکلیس
کک سازی
سولفاتی
تشویه
اکسیدی
کامل
ناقص
مغناطیسی
احیایی
تبخیری
کلرینه کردن

خشک کردن

خارج کردن آب از سنگ معدن،کک یا کنسانتره از طریق تبخیر.

چرا انجام می‌شود؟

- تبخیر آب فرآیندی گرماگیر است.
- حذف آب سبب کاهش وزن می‌شود (جابجایی راحتر انجام می‌شود).
- آزاد شدن ناگهانی مولکول‌های آب در دماهای بالا سبب پاشش مذاب به اطراف می‌شود.
- برخی مواقع حذف آب سبب واکنش‌پذیری بهتر مواد می‌شود.
- حضور آب ممکن است سبب ایجاد واکنش‌های ناخواسته و کاهش کیفیت و راندمان پروسه می‌شود.

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{298} = 43.9 \frac{kJ}{mol}$$

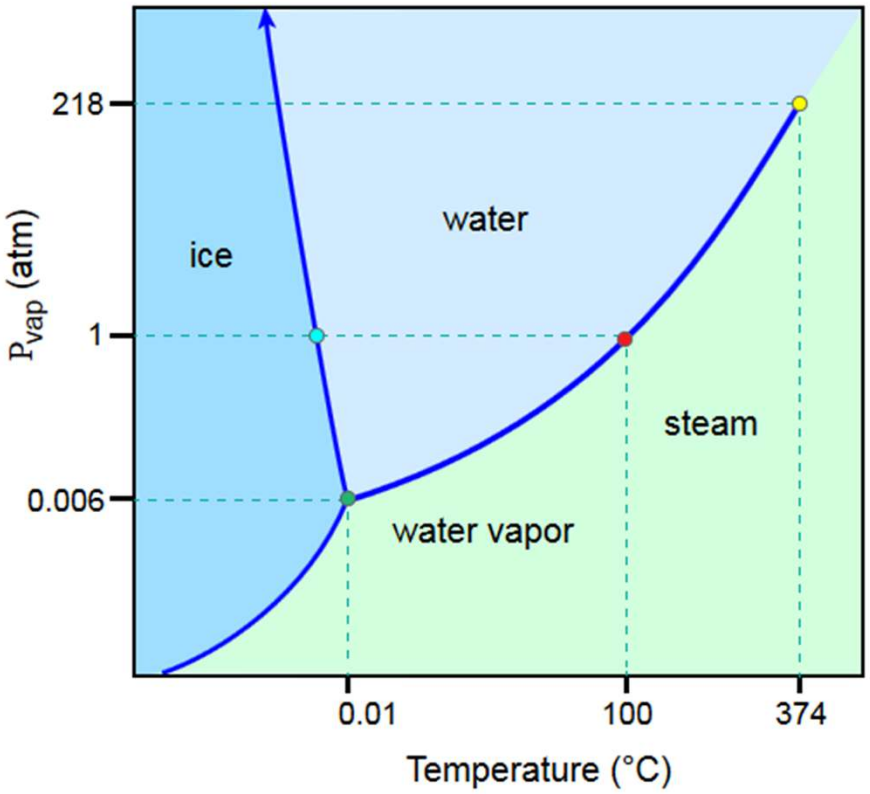
شرایط مورد نیاز خشک کردن؟؟

❖ باید فشار جزئی بخار آب در ماده از فشار جزئی آب در اتمسفر محیط بیشتر باشد.

بنابراین دو راه داریم:

۱- اعمال حرارت: هر چه دما بیشتر باشد سرعت خشک کردن بالاتر می‌رود. (برای مواد معدنی)

۲- کاهش فشار جزئی بخار آب در محیط

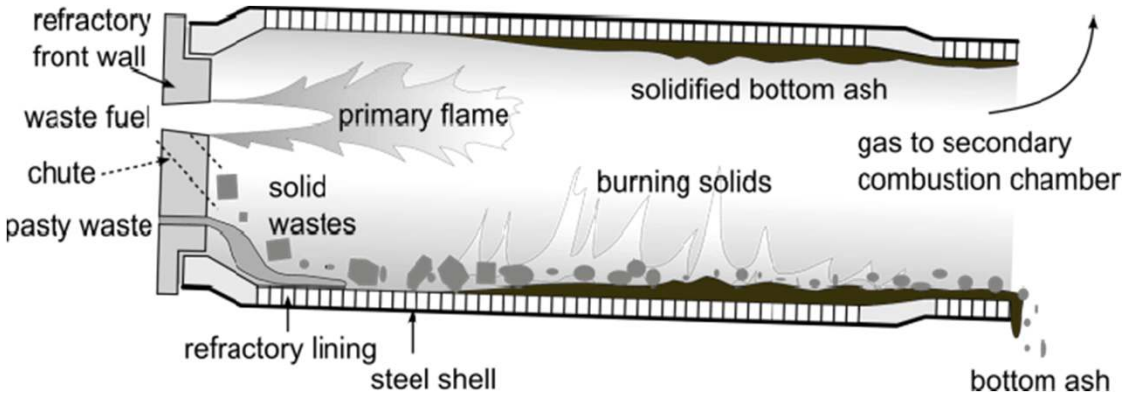


نکته: خشک کردن آهسته وکنترل شده در پیرومتالورژی بسیار مهم است.

حالت‌های مختلف: آب آزاد، آب تبلور، آب ترکیبی

نحوه خشک کردن

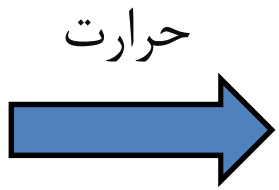
- با عبور دادن گازهای محصول احتراق از بین مواد یا از روی مواد
- استفاده از گازهای گرم خروجی از کارخانجات
- در کوره های دوار یا بستر سیال



تکلیس (کلیسنه کردن)
Calcination

تعریف: تجزیه حرارتی مواد جامد و خارج کردن آب یا دیگر مواد فرار (گازها) که با ماده مورد نظر پیوند شیمیایی دارند.

مثال: هیدرات‌ها و کربنات‌ها

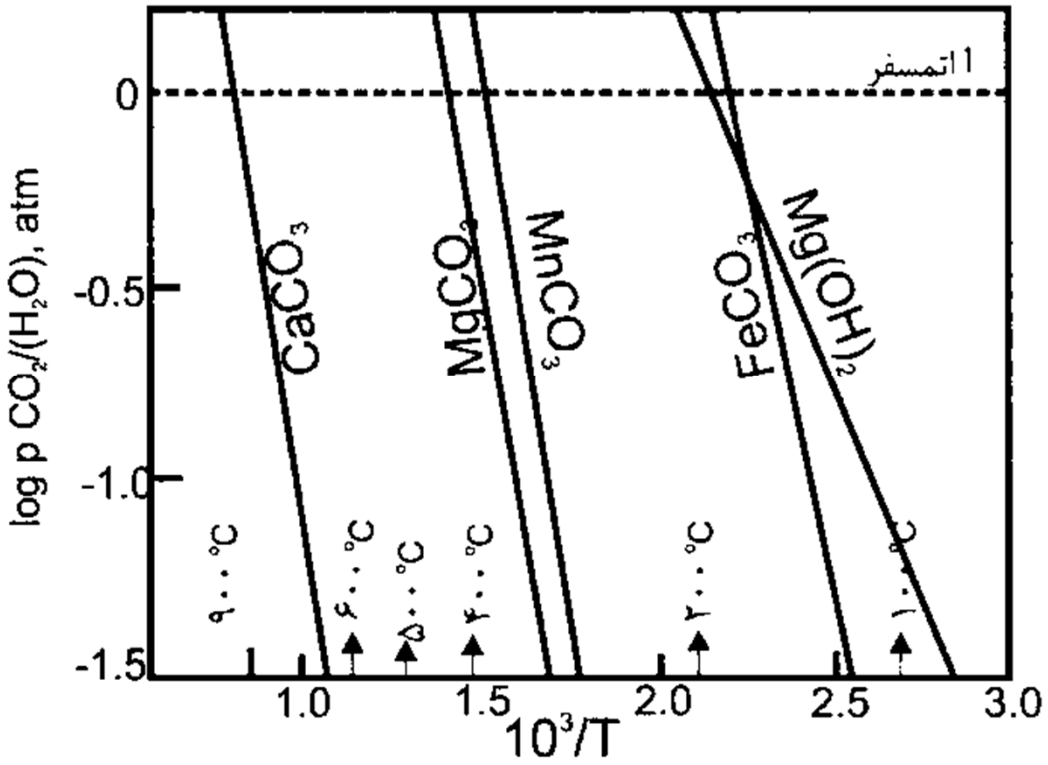


گاز + جامد۲ ⇨ جامد۱

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O_{(g)} \quad \Delta H = +148 \frac{kJ}{mol}$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O_{(g)} \quad \Delta H^0 = +46 \frac{kJ}{mol}$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_{2(g)} \quad \Delta G^0 = 177800 - 158T \frac{J}{mol} \quad \Delta H^0 = +177.8 \frac{kJ}{mol}$$



لگاریتم فشار لازم برای تجزیه مواد بر حسب دما

اهداف:

- تجزیه حرارتی
- تغییر فاز
- حذف مواد فرار مانند CO_2 و H_2O

نکته مهم: تکلیس در زیر دمای ذوب

کوره های مورد استفاده:

- **کوره دوار، بستر سیال، چند طبقه، استوانه‌ای عمودی**

نحوه تعیین دمای تکلیس؟؟؟

- از رابطه بین انرژی آزاد و دما
- باید دما بیشتر شود و یا فشار کم شود
- پس، به علت گرماگیر بودن، تکلیس با تأمین حرارت انجام می‌شود.

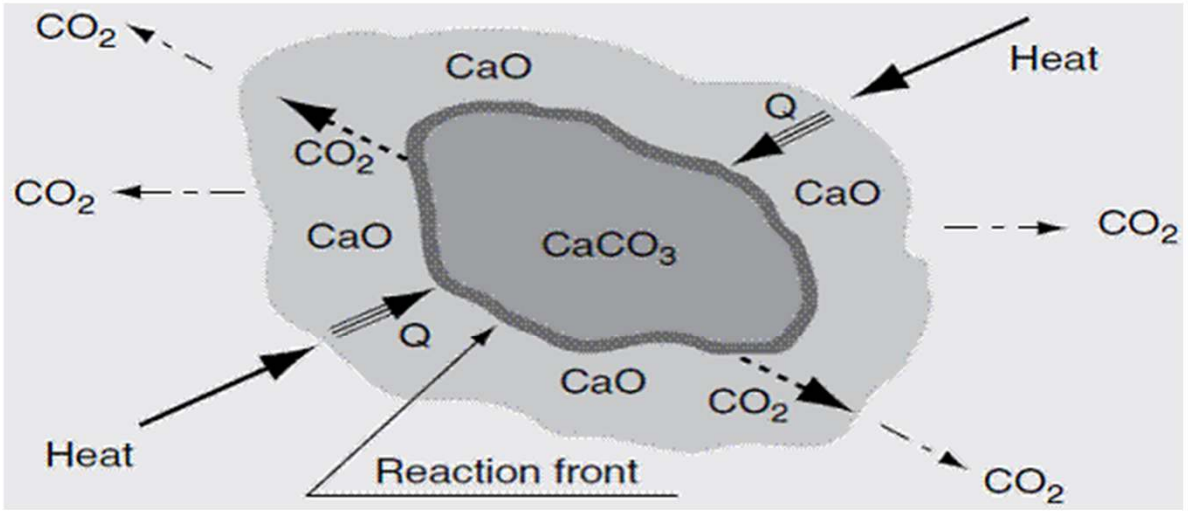
سینتیک تکلیس:

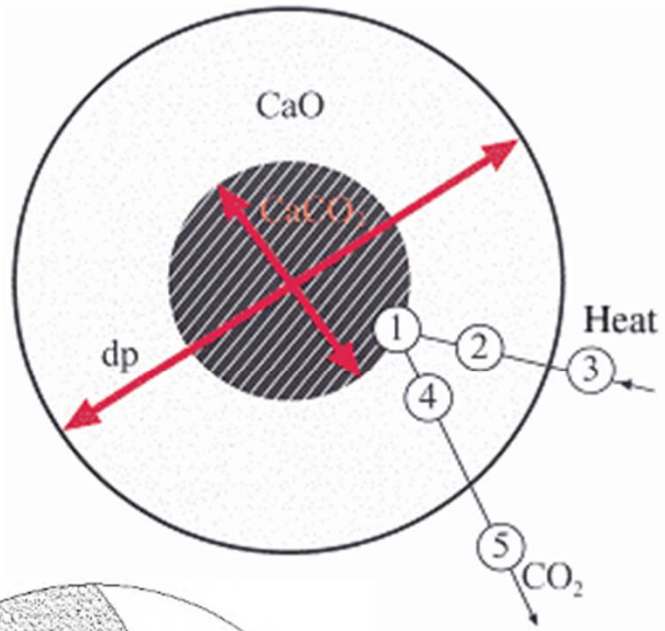
- برای تکلیس ذره‌ای (مانند کلسیم کربنات)، باید ابتدا حرارت به ماده نفوذ کند.
- با تجزیه، گاز تولید شده (CO_2) باید خارج شود. در غیر اینصورت واکنش متوقف شده و یا برمی‌گردد.

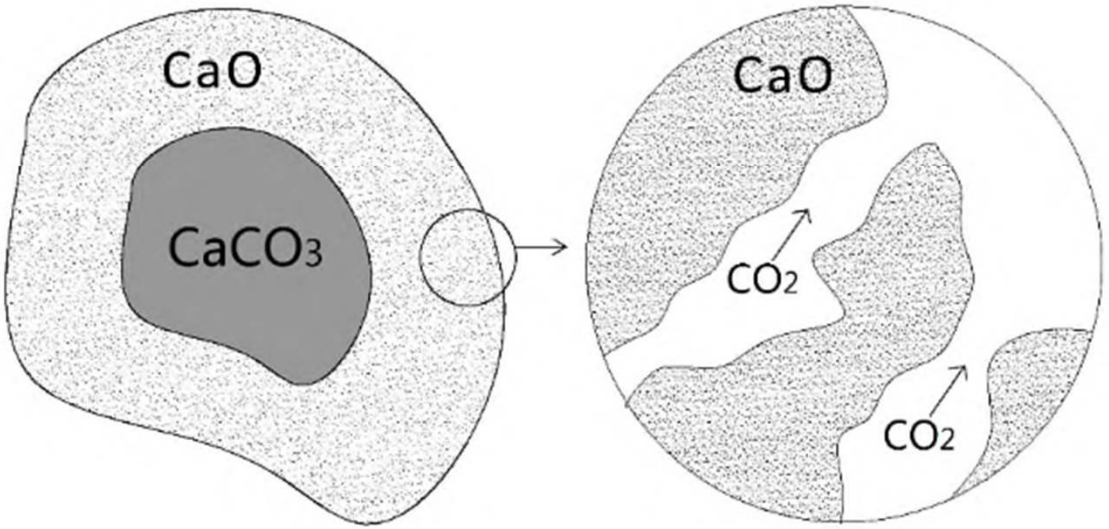
بنابراین: هر چه ذرات کوچکتر باشد شعاع کمتر شده پس حرارت زودتر می‌رسد و حرارت و خروج گاز سریع‌تر می‌شود.

عوامل:

- غلظت CO_2
- اندازه ذرات
- کاتالیست/ممانعت کننده توسط ناخالصی‌ها







$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g), \Delta H^{o}_{850\,^{\circ}C} = +169\,kJ\,mol^{-1}$$

نکات:

- ممکن است دمای مرکز ذره چند صد درجه پایین‌تر از دمای سطح ذره باشد.
- از شروع تکلیس دو منطقه در ذره وجود خواهد داشت: منطقه بیرونی و منطقه داخلی
- مثال: در تکلیس آهک منطقه بیرونی CaO و منطقه داخلی $CaCO_3$
- محصول جامد دارای چگالی کمتری از سنگ اولیه است و در برابر نفوذ گاز حاصل (مثلاً CO_2) مقاومت کمتری نشان می‌دهد.
- جبهه واکنش با سرعت معینی از سطح به سمت مرکز پیشروی می‌کند.
- سرعت حرکت جبهه به انتقال حرارت لازم و تأمین انرژی برای واکنش بستگی دارد.
- سرعت پیشروی جبهه واکنش تکلیس (فورناس):

- R سرعت پیشروی cm/h و T دمای محیط °C

$$\log R = 0.003145T - 3.3085$$

تغییر ترکیب خاکه؟؟؟

علت:

- مقدار بسیار کمی از سنگهای معدنی یا کنسانتره‌ها بطور مستقیم برای تولید فلز استفاده می‌شوند.
- اکسید فلزات آسانتر از سولفید فلزات احیاء و یا حل می‌شود.
- در برخی مواقع نیاز به کلرید، فلورید و یا سولفات فلز وجود دارد.

تشویه (Roasting):

تعاریف:

- به حذف گوگرد یا عناصری مانند آرسنیک و تلوریوم به شکل اکسید از سنگ معدن اطلاق می‌شود.
- به عملیاتی نظیر احیاء، سولفاته کردن و کلرینه کردن در درجه حرارت‌های پایین‌تر از نقطه ذوب اجراء تشکیل دهنده سنگ معدن اطلاق می‌شود.

- **تعریف جامع:** حرارت دادن ماده در اتمسفر مشخص به نحویکه آن ماده با برخی مواد موجود در اتمسفر ترکیب شود.

مقایسه با تکلیس:

- در دمایی کمتر از دمای ذوب خاکه
- در تکلیس بر اثر حرارت ماده تجزیه می‌شود ولی در تشویه ماده مورد نظر با اتمسفر ترکیب می‌شود.

- بیشترین حالت تشویه، تشویه سولفیدهاست.
- انواع روش‌های تشویه:
  - تشویه اکسیدان
  - تشویه کلریدی
  - تشویه سولفاتی
  - تشویه تبخیری
  - تشویه مغناطیسی
  - تشویه زینتر شده
  - تشویه احیایی

تشویه اکسیدان (Oxidizing Roasting)

گوگرد موجود در سنگ معدن بصورت سولفید وجود دارد و در واکنش با اکسیژن سوخته و بصورت ناقص یا کامل حذف می‌شود.

- تشویه ناقص (**partial**)
- تشویه کامل (**dead**)

تشویه ناقص (partial)

- کنسانتره اکسید شده و در اثر سوختن، بخشی از گوگرد کم می‌شود.
- بطور معمول تشویه ناقص روی سولفید فلزات نجیب‌تر (میل ترکیبی کمتر به اکسیژن دارند) انجام می‌شود تا ناخالصی‌های سولفیدی به راحتی اکسید شوند.

$$FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2$$
$$2CuS + O_2 = Cu_2S + SO_2$$
$$Cu_2S.Fe_2S_3 + O_2 = Cu_2S.2FeS + SO_2$$

در دمایی مشخص و مقادیر محدود هوا

تشویه کامل (dead)

- هدف: حذف کامل گوگرد و تبدیل سولفید فلز به اکسید آن
- اکسید حاصل یا با روش هیدرومتالورژی در اسید حل شده و یا با یک عامل احیا کننده مناسب احیا می‌شود.
- معمولاً در دمای بالاتر انجام می‌شود

$$MS_{(S)} + {}^{3}\!/_{2}\, O_{2(g)} \rightarrow MO_{(s)} + SO_{2(g)}$$

مثال:

- (اکسیداسیون پیریت)

$$FeS_{(S)} + {}^{7}\!/_{2}\, O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} + 2SO_{2(g)}$$

- (اکسیداسیون سولفیدهای سرب و روی)

$$2\ ZnS + 3\ O_2 = 2\ ZnO + 2\ SO_2$$

$$2\ PbS + 3\ O_2 = 2\ PbO + 2\ SO_2$$

تشویه کلریدی (Chloridizing Roasting)

- تبدیل ترکیبات خاصی از فلزات به کلرید آنها در شرایط احیایی یا اکسیدان
- تبدیل سولفیدها یا اکسیدها به کلریدهای قابل حل در آب در حضور گاز کلر یا دیگر کلریدها

- مثال:

$$MeS + 2NaCl + 2O_2 \rightarrow MeCl_2 + Na_2SO_4$$

$$MeO + Cl_2 \rightarrow MeCl_2 + \frac{1}{2} O_2$$

- بسیاری از فلزات مانند اورانیوم، زیرکونیوم و تیتانیوم از کلریدها تهیه می‌شوند.

- برای کلرینه کردن سنگ معدن، حضور گوگرد مناسب‌تر است و ممکن است به شدت گرمازا باشد.

$$4NaCl + 2MeO + S_2 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2MeCl_2$$

- برخی سولفیدها یا سیلیکات‌ها ممکن است مستقیماً با کلرید واکنش داده و بدون گوگرد، کلرید فلز تولید شود. مانند:

$$TiO_2 + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + O_2 \quad \Delta G^0_{500} = 97kJ$$

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + CO_2 \quad \Delta G^0_{500} = -295kJ$$

تشویه سولفاتی (Sulfating Roasting)

- تبدیل سولفید فلزات به سولفات آنها
- زمانی اجرا می‌شود که قرار باشد محصول در فرآیندهای هیدرومتالورژی در اسید سولفوریک رقیق حل شود.

برای تشکیل سولفاتها باید P_{SO3} زیاد باشد.

$$\frac{1}{2} S_2 + O_2 = SO_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$$

- چون سولفات‌های فلزات در دمای پایین تجزیه می‌شوند (۶۰۰-۸۰۰°C) معمولاً تشویه سولفاتی پایین‌تر از دمای تجزیه سولفات‌ها و در مقدار کمی هوا انجام می‌شود.

- درحالیکه تشویه اکسیدان در دمای بالاتر (۸۰۰-۹۰۰°C) و در حضور هوای اضافی انجام می‌شود.

- مثال:

$$MS + \tfrac{3}{2} O_2 = MO + SO_2$$
$$MO + SO_3 = MSO_4$$

- واکنش کلی:

$$MS + 2O_2 = MSO_4$$

- مثال صنعتی: بازیافت کبالت از پیریت (FeS_2) و بدست آوردن $CoSO_4$. به گونه ای که کبالت به $CoSO_4$ و آهن به Fe_2O_3 تبدیل شود.

- **reducing roasts**, which lower the oxide state or even completely reduce an oxide to a metal. reducing roasts are exothermic.
  - تشویه مستقیم ترکیبات فلزی به فلز مربوطه
- **volatilizing roasts**, which eliminate easily volatilized oxides by converting them to gases.
  - افزایش دما و تبخیر اکسیدهایی با نقطه جوش پایین، مانند As_2O_3 و Sb_2O_3
- **Magnetic roasting,** involves controlled roasting of the ore to convert it into a magnetic form, thus enabling easy separation and processing in subsequent steps. For example, controlled reduction of hamatite (non magnetic Fe_2O_3) to magnetite (magnetic Fe_3O_4).

سینتیک تشویه؟؟؟

- **<u>roasting depends on following factors:</u>**

- Time
- temperature
- avaibility of O_2 or air
- physical condition

فازها: جامد + گاز ⟵ جامد + گاز

سولفید فلز + اکسیژن ⟵ اکسید فلز + SO_2

- تماس جامد با گاز باید به نحو احسن باشد.
- اگر اکسیژن در لایه های داخلی فلز نفوذ نکند واکنش انجام نمی شود.
- خروج SO_2 به بیرون ذره مهم است.
- یکی از راهها کاهش اندازه ذره است (برای خروج). ذره هرچه ریزتر، مسافت نفوذ کمتر و سینتیک سریع تر است.

ترمودینامیک تشویه؟؟

دیاگرام های پایداری:

بررسی دیاگرام های پایداری برای فلزات + $SO_2 + O_2$:

واکنش تشکیل SO_3: $SO_2 + 0.5\ O_2 = SO_3$

تعادل سولفات-اکسید: $MSO_4 = MO + SO_3$

تعادل فلز-سولفید: $MS + O_2 = M + SO_3$

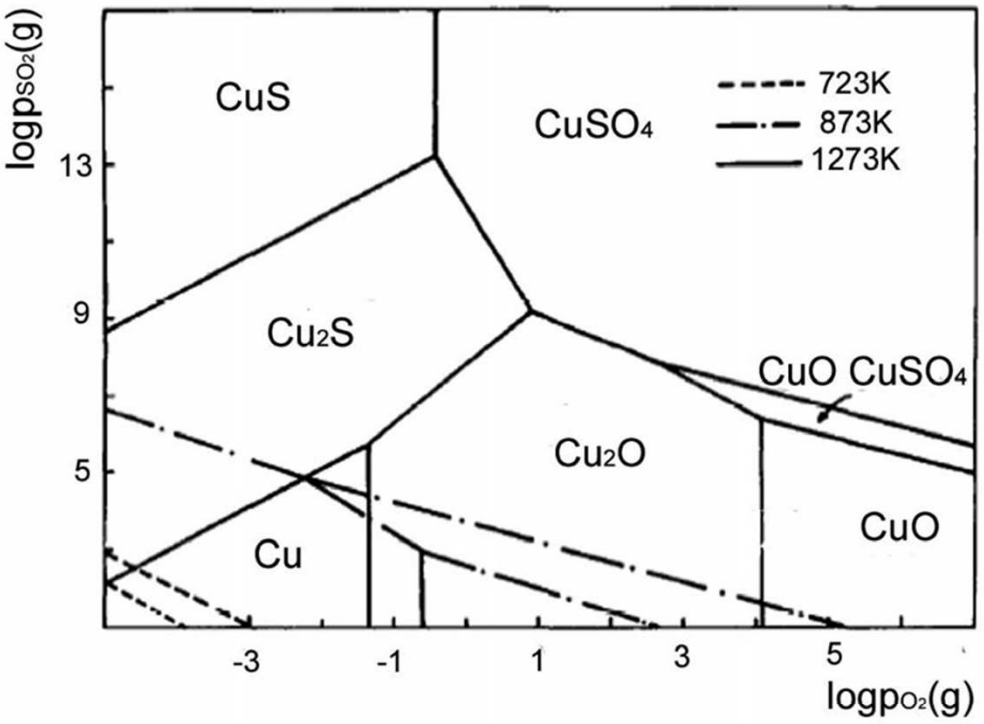
درجه آزادی **F=C+2-P**

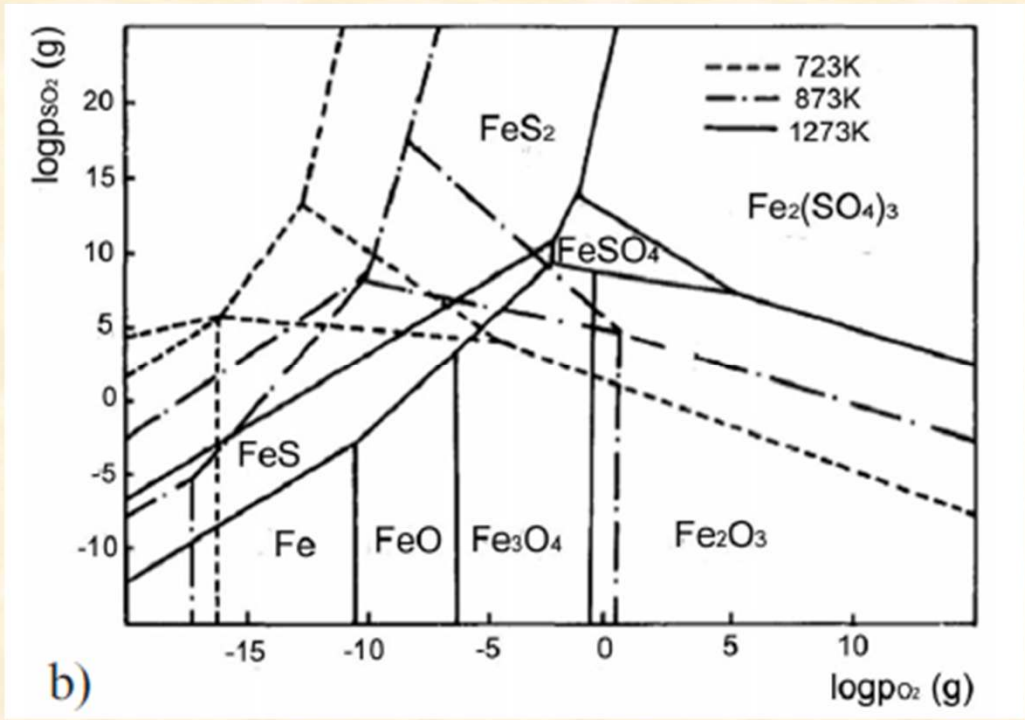
اجزاء: ۳

درجه آزادی: ۲

فازهای در حال تعادل: حداکثر ۳

متغیرها: T، P_{SO2}، P_{O2}، P_{S2}، P_{SO3}


logpSO2(g)
CuS
CuSO4
723K
873K
1273K
13
9
Cu2S
CuO CuSO4
Cu2O
5
Cu
CuO
-3
-1
1
3
5
logpO2(g)


logpSO2 (g)
723K
873K
1273K
FeS2
Fe2(SO4)3
20
15
10
FeSO4
5
0
-5
FeS
-10
Fe
FeO
Fe3O4
Fe2O3
-15
-10
-5
0
5
10
logpO2 (g)
b)

نحوه رسم دیاگرام پایداری؟؟

الف) دیاگرام پایداری برحسب متغیرهای P_{O2} و P_{SO2}

ب) دیاگرام پایداری برحسب متغیرهای P_{O2} و $1/T$

الف– رسم دیاگرام پایداری برحسب متغیرهای P_{O2} و P_{SO2}

این دو متغیر قابل تغییر هستند و بقیه را ثابت در نظر می گیریم. مراحل:

- ✓ درنظر گرفتن کلیه فازها متراکم در دمای مورد نظر
- ✓ بدست آوردن واکنشهای تشکیل ترکیبات کندانس
- ✓ نوشتن واکنش بین فازهای متراکم به گونه ایی که در هر طرف واکنش فقط و فقط یک فاز کندانس وجود داشته باشد و توسط O_2 و SO_2 موازنه شود.
- ✓ با توجه به پایداری هر فاز، مناطق پایداری مربوط به آن در دیاگرام مشخص شود.

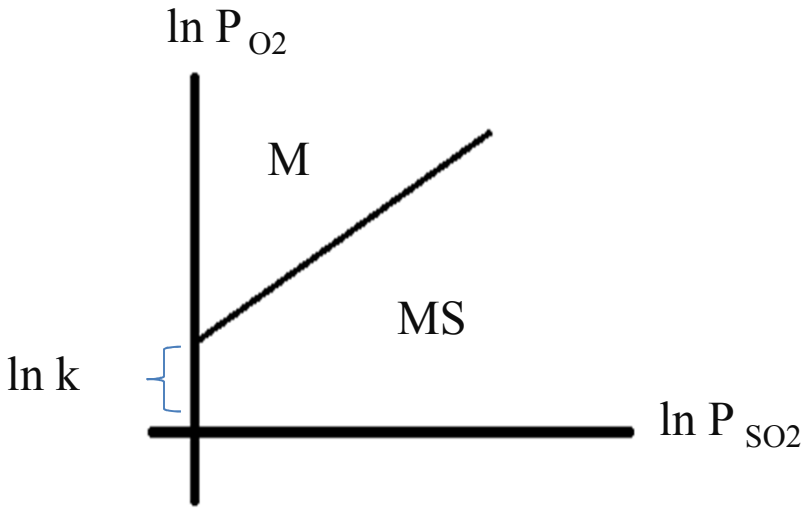
تعادل M – MS:

$$M + SO_2 \leftrightarrow MS + O_2$$

$$k = \frac{P_{O2}.a_{MS}}{P_{SO2}.a_M}$$

$$\ln k = \ln P_{O_2} - \ln P_{SO_2} \Rightarrow \ln P_{O_2} = \ln P_{SO_2} + \ln k$$

$$y = m\ x + c$$



دیاگرام **Zn-S-O**:

- تعادل Zn-ZnS

$$Zn + SO_2 \leftrightarrow ZnS + O_2$$

$$\boxed{\ln P_{O_2} = \ln P_{SO_2} + \ln k}$$

- تعادل ZnS-ZnO

$$2ZnS + 3O_2 \leftrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$\ln k = 2\ln P_{SO_2} - 3\ln P_{O_2}$$

$$\boxed{\ln P_{O_2} = \frac{2}{3}\ln P_{SO_2} - \frac{1}{3}\ln k}$$

- تعادل Zn-ZnO

$$2Zn + O_2 \leftrightarrow 2ZnO$$

$$\ln P_{O_2} = -\ln k$$

$$\boxed{\ln P_{O_2} = -\ln k}$$

$$Zn + SO_2 \leftrightarrow ZnS + O_2$$

$$\ln P_{O_2} = \ln P_{SO_2} + \ln k$$

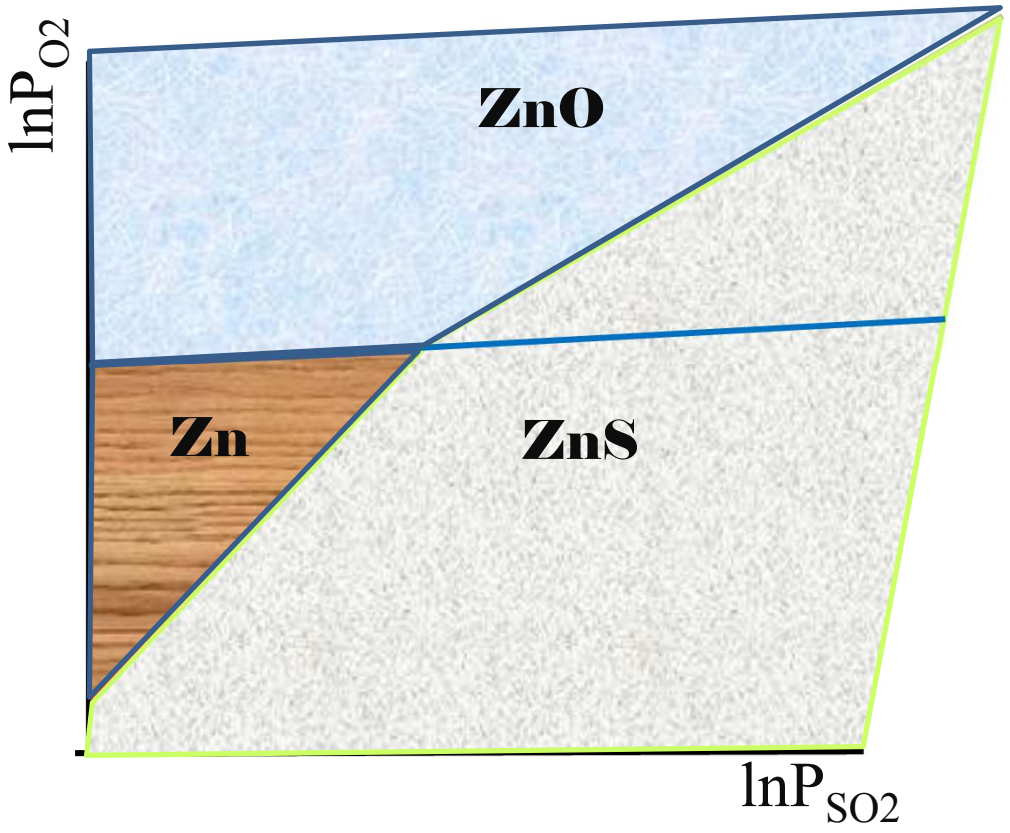
$$2ZnS + 3O_2 \leftrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

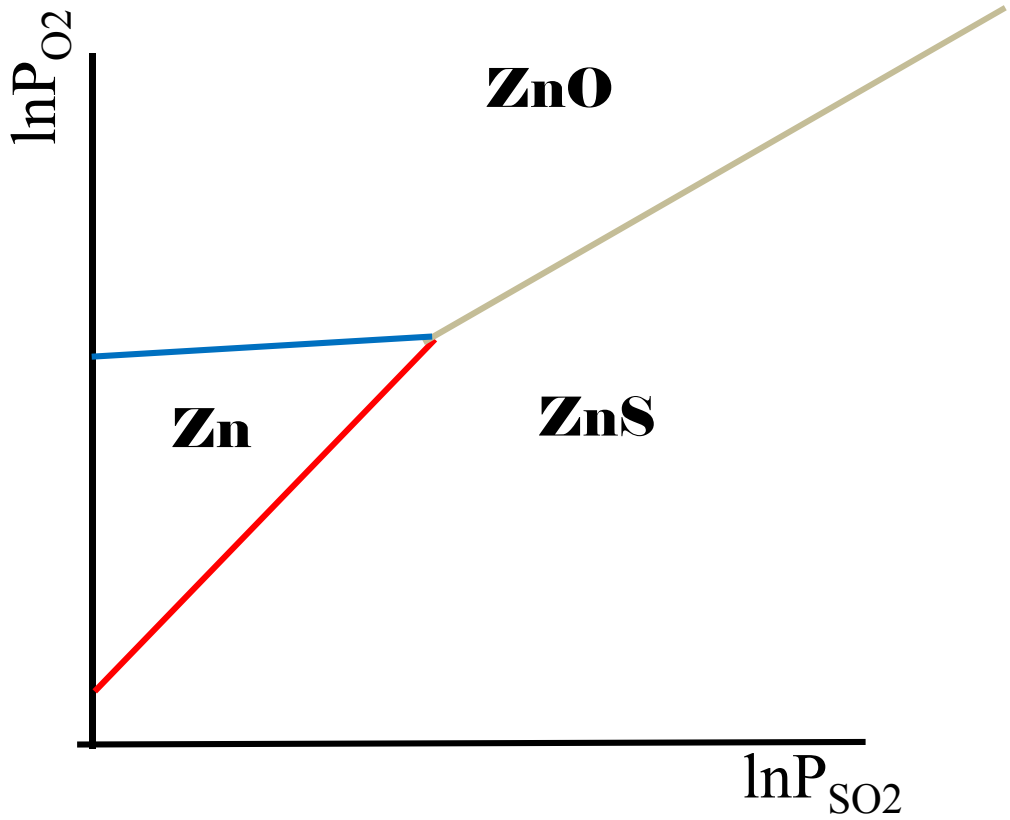
$$\ln P_{O_2} = \frac{2}{3}\ln P_{SO_2} - \frac{1}{3}\ln k$$

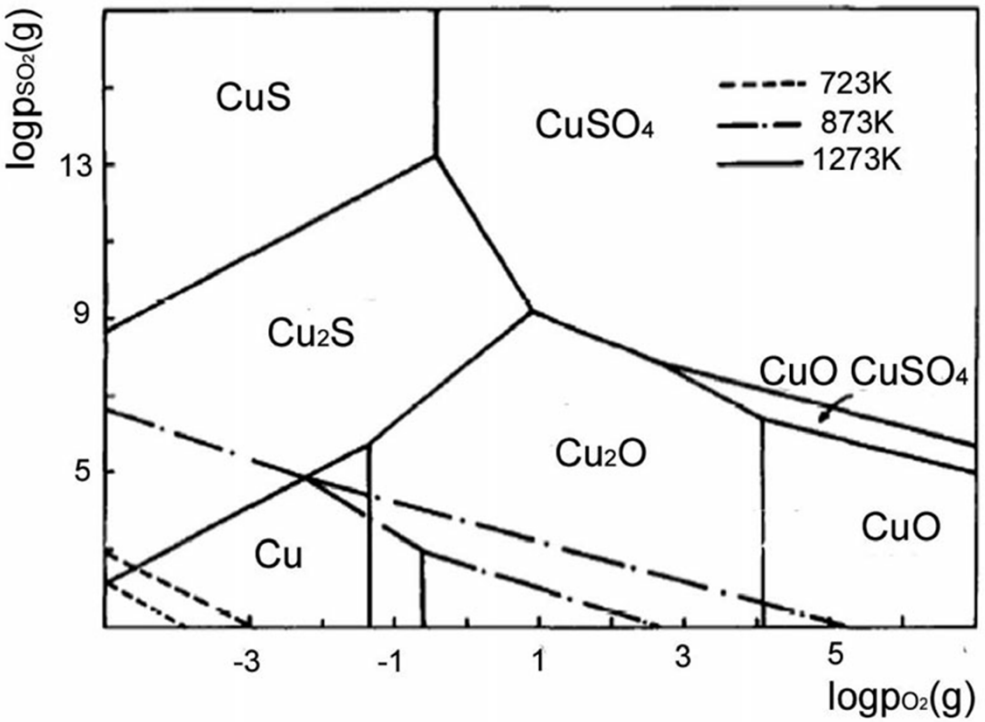
$$2Zn + O_2 \leftrightarrow 2ZnO$$

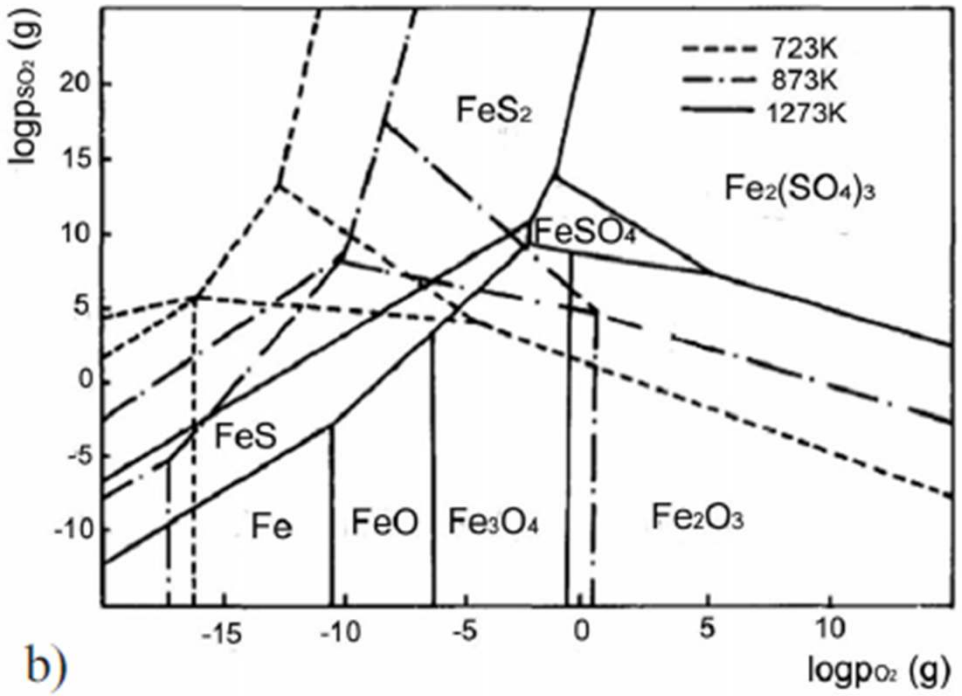
$$\ln P_{O_2} = -\ln k$$

دیاگرام Zn-S-O:




lnP$_{O2}$
ZnO
Zn
ZnS
lnP$_{SO2}$


logpSO2(g)
13
9
5
CuS
CuSO4
723K
873K
1273K
Cu2S
CuO CuSO4
Cu2O
CuO
Cu
-3
-1
1
3
5
logpO2(g)


logpSO2 (g)
20
15
10
5
0
-5
-10
723K
873K
1273K
FeS2
Fe2(SO4)3
FeSO4
FeS
Fe
FeO
Fe3O4
Fe2O3
-15
-10
-5
0
5
10
logpO2 (g)

b)

تعادل **Cu-O-S**:

در دمای ۷۰۰°C

$$2Cu + \frac{1}{2}O_2 = Cu_2O \qquad \Delta G^\circ = -94 \quad kj$$

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 = CuO \qquad \Delta G^\circ = -69 \quad kj$$

$$2Cu + \frac{1}{2}S_2 = Cu_2S \qquad \Delta G^\circ = -101 \quad kj$$

$$Cu + \frac{1}{2}S_2 = CuS \qquad \Delta G^\circ = -37 \quad kj$$

$$2Cu + \frac{5}{2}S_2 + \frac{1}{2}O_2 = CuO.CuSO_4 \qquad \Delta G^\circ = -483 \quad kj$$

$$Cu + \frac{1}{2}S_2 + 2O_2 = CuSO_4 \qquad \Delta G^\circ = -407 \quad kj$$

$$\frac{1}{2}S_2 + O_2 = SO_2 \qquad \Delta G^\circ = -293 \quad kj$$

دیاگرام Cu-S-O در سیستم P_{SO2} برحسب P_{O2}

فازها: **Cu، Cu_2S و Cu_2O**

- تعادل Cu-Cu_2S

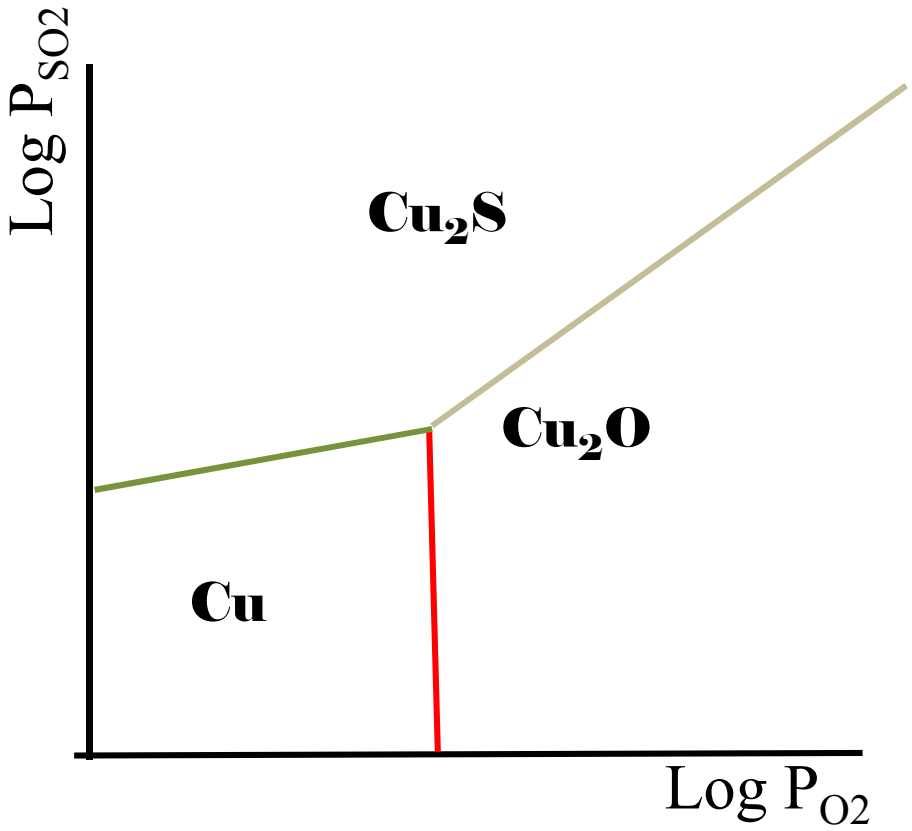
$$2Cu + SO_2 \leftrightarrow Cu_2S + O_2 \qquad \boxed{\log P_{SO_2} = \log P_{O_2} + 10.31}$$

- تعادل Cu_2S-Cu_2O

$$Cu_2S + \frac{3}{2}O_2 \leftrightarrow Cu_2O + SO_2 \qquad \boxed{\log P_{SO_2} = 1.5 \log P_{O_2} + 15.35}$$

- تعادل Cu-Cu_2O

$$2Cu + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow Cu_2O \qquad \boxed{\log P_{O_2} = -10.1}$$


Log P_{SO2}
Cu_2S
Cu_2O
Cu
Log P_{O2}

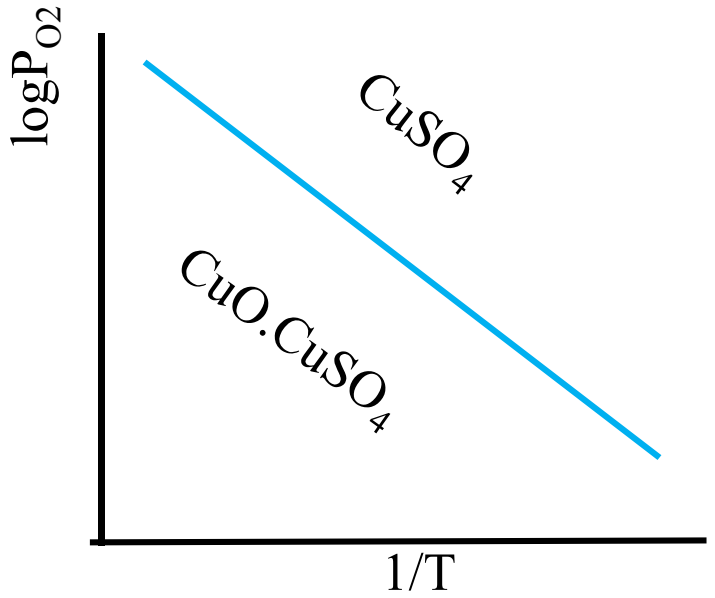
ب– رسم دیاگرام پایداری برحسب متغیرهای P_{O2} و 1/T

- اگر در سیستم فشار جزئی SO_2 ثابت گرفته شود.

$$2CuO = Cu_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$CuO.CuSO_4 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = 2CuSO_4 \qquad \Delta G^\circ = -304370 + 272T = -RT\ln\frac{1}{P_{SO_2}.P_{O_2}^{1/2}}$$

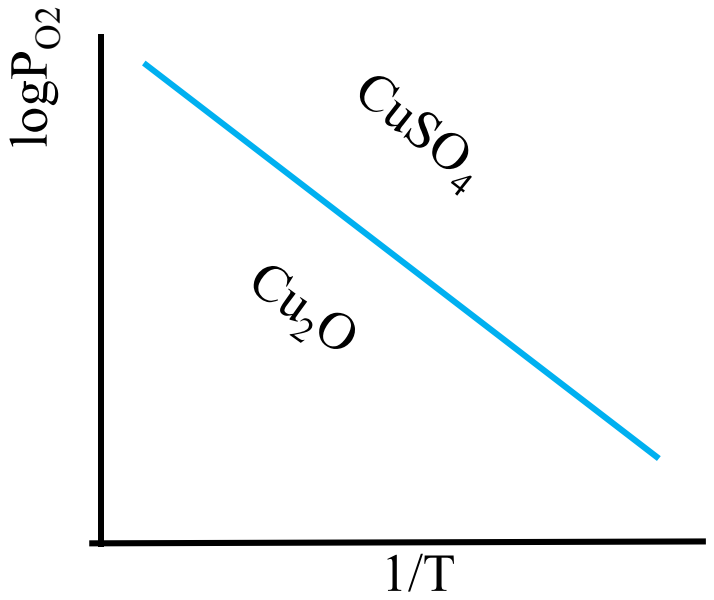
$$\log P_{O_2} = \frac{-31790}{T} + 30.4$$



$$Cu_2O + 2SO_2 + 1.5O_2 = 2CuSO_4$$

$$\Delta G^\circ = -749540 + 630.5T = -RT \ln \frac{1}{P_{SO_2}^2 . P_{O_2}^{1.5}}$$

$$\log P_{O_2} = \frac{-26096}{T} + 23.26$$



انتخاب نوع فرآیند تشویه؟؟؟

معیارهای انتخاب فرآیند تشویه

شرایط فیزیکی محصول:

- محصول مورد استفاده در کوره بلند باید درشت باشد
- محصول مورد استفاده در کوره انعکاسی باید ریز باشد
- محصول مورد استفاده برای لیچینگ باید متخلخل باشد

ترکیب شیمیایی محصول:

- برای مس باید مقداری گوگرد وجود داشته باشد
- برای سرب و روی باید کل گوگرد حذف شود

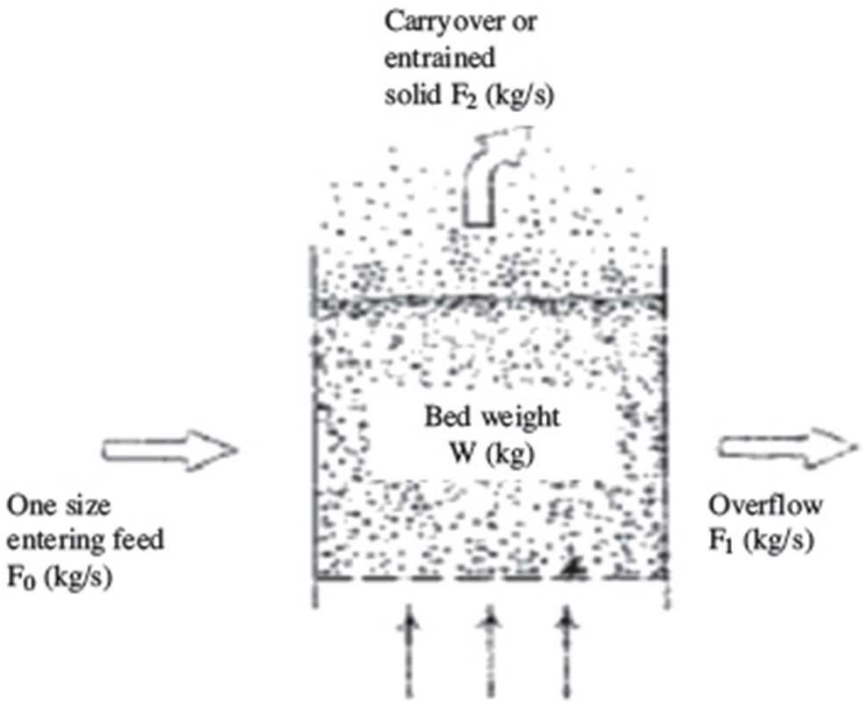
- **Calcine:**

To heat (a substance) to a high temperature but below the melting or fusing point, causing loss of moisture, reduction or oxidation, and the decomposition of carbonates and other compounds.

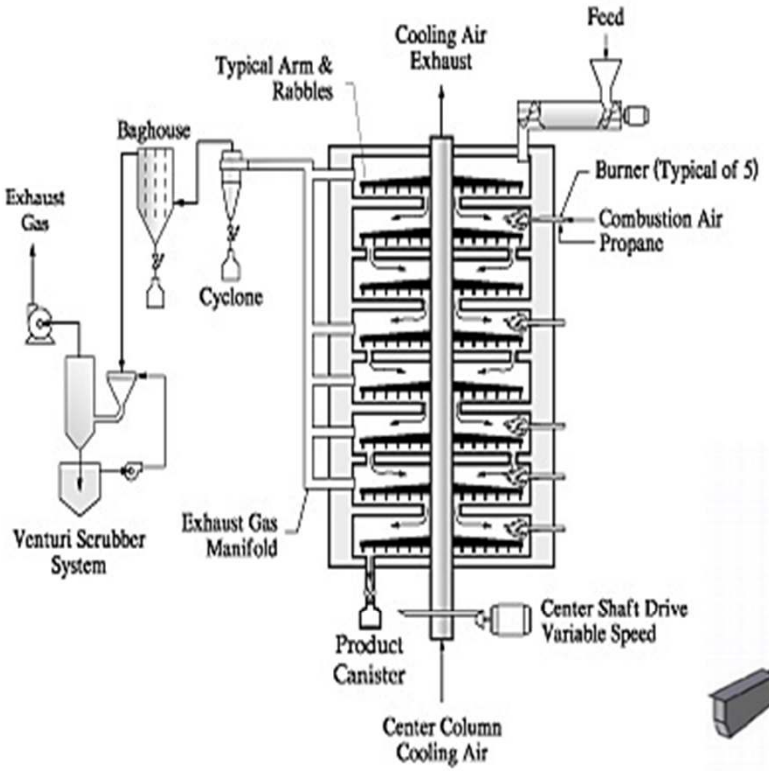
دستگاه های تشویه کننده؟؟

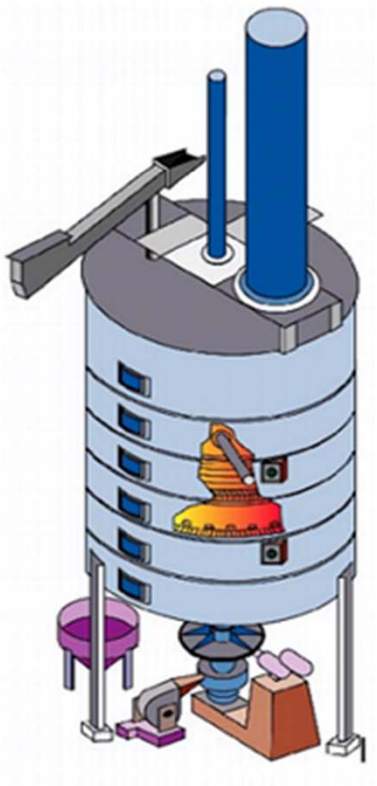
تشویه کننده

- هر فرآیند در تشویه کننده های خاص انجام می شود.
- انواع معمول تشویه کننده: بستر سیال، اجاق چند طبقه، گردان، تشعشعی و ...



تشویه کننده اجاق چند طبقه (Multiple Hearth Roasting)

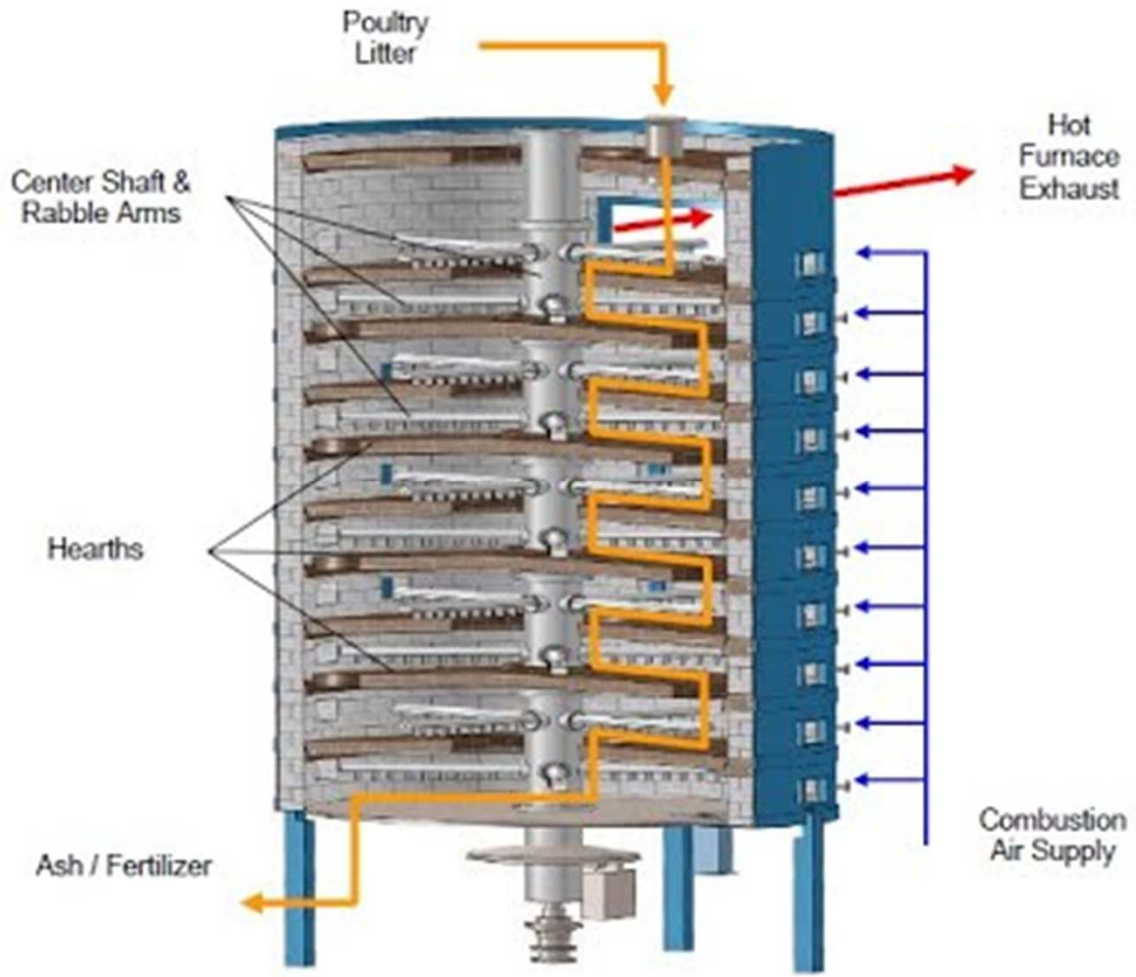




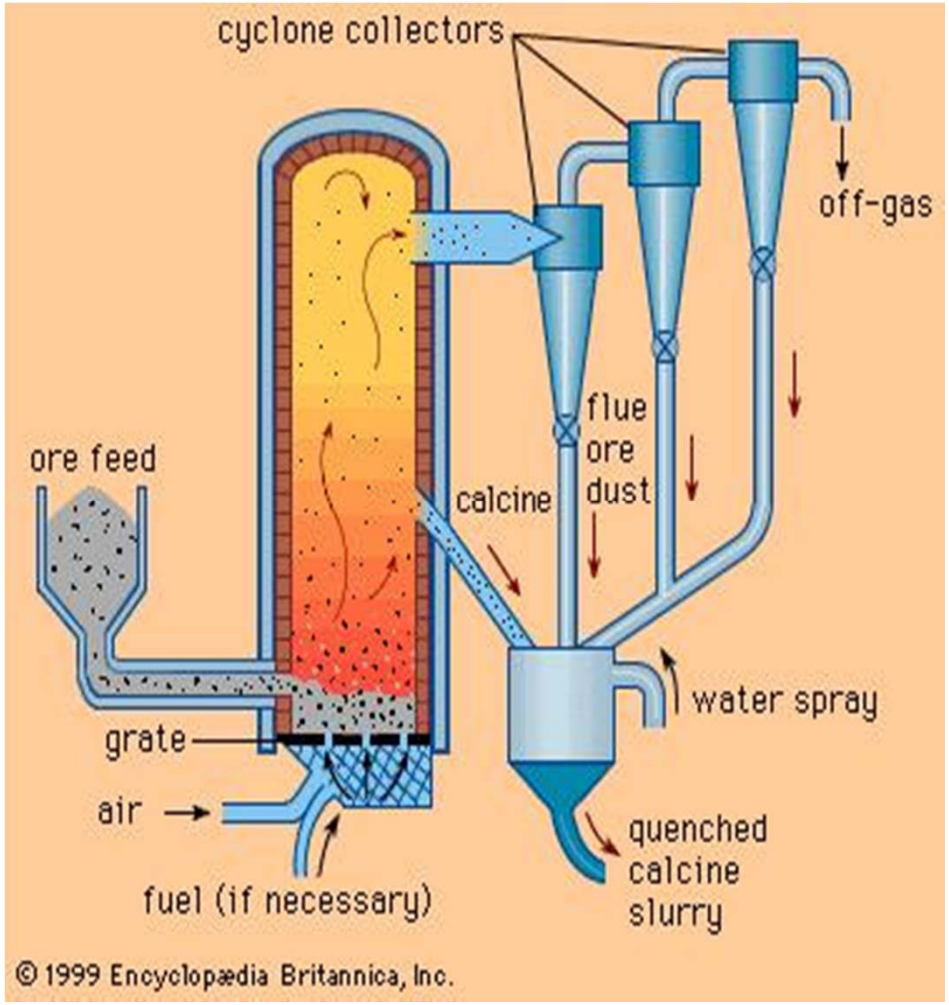
- جریان مخالف خاکه جامد و گازهای اکسید کننده
- اجاق در بالا، شارژ را خشک و گرم می کند
- گازهای اکسید کننده از پایین به سمت بالا حرکت می کند
- شارژ آرام به پایین حرکت می کند
- حرارت خارجی نیاز نیست مگر زمانیکه شارژ رطوبت داشته باشد

محدودیتها:

- تشویه آهسته
- گازها برای تولید H_2SO_4 مناسب نیست زیرا مقدار کافی SO_2 و SO_3 ندارد.



تشویه کننده بستر سیال (Fluidized-bed roasting)



اصول:

- ذرات خاکه در حالیکه در یک گاز معلق هستند تشویه می شوند.
- گاز از پایین بستر وارد می شود.
- رفتار بستر وابسته به سرعت گاز است.

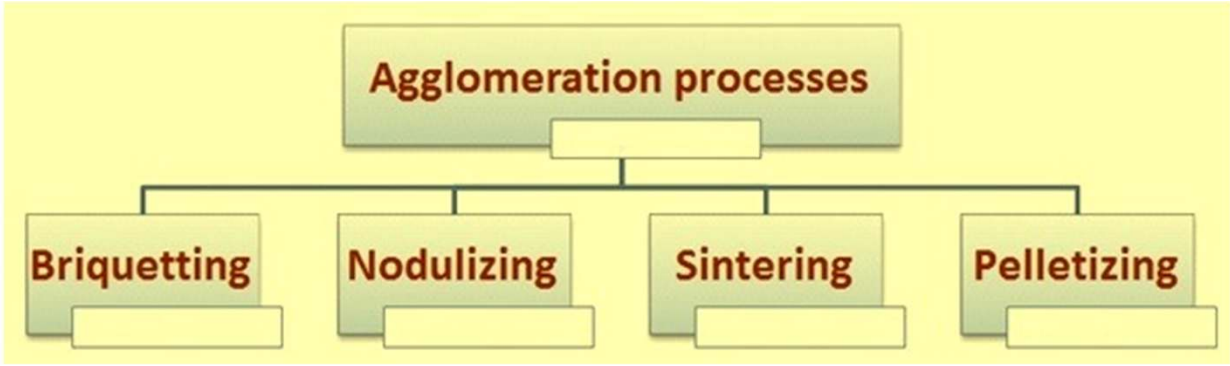
- سرعت واکنش گوگردزدایی (تشویه) بسیار بیشتر از فرآیندهای اجاق چند طبقه قدیمی است.
- دستگاه در فشار نسبتاً کمتر از اتمسفر و در دمای متوسط ۱۰۰۰°C کار می کند.
- در فرآیند بستر سیال، سوخت اضافی بعد از شروع نیازی نیست.

مزایا:

- بازدهی بالای انرژی به دلیل اتوژن بودن
- امکان بازیابی گوگرد از گاز SO_2 (مقداری آن بالاست)
- ایده ال برای تشویه خاکه های اکسیدی، زیرا واکنشهای اکسیدی رخ داده حین تشویه به شدت گرمازا هستند. مانند Millerite NiS،Pyrite FeS_2 و غیره

در هم جوشی ذرات (Agglomeration)

- درشت سازی و بهم چسبیدن ذرات ریز به فرم گندله، خشت (بریکت)، رشته یا کلوخه
- این فرآیند معمولاً برای تولید آهن از طریق کوره بلند استفاده می شود.
- کیفیت محصول نهایی وابسته به روش تولید و خصوصیات افزودنی هاست.
- محصول باید خواص فیزیکی مطلوبی داشته باشد.



- Most of the mineral products are agglomerated by four basic processes.

a) Sintering

b) Pelletizing

c) Briquetting

d)Nodulizing

کلوخه سازی (Sintering):

یکی از فرآینده های مهم آماده سازی خاکه در تولید آهن است.

- تعریف: فرآیند حرارت دهی ذرات کنسانتره در دمای بالا و کمتر از نقطه ذوب آنها
- هدف: تولید ذرات درشت تر (ایجاد نفوذپذیری بستر) و جلوگیری از اتلاف گرد و غبار

گندله سازی (Pelletizing):

تشکیل گندله های خاکه آهن بعنوان گندله سازی معروف است.

- فرآیند دیگری از آگلومراسیون ذرات ریز مرطوب خاکه است.
- در بشکه یا بشقابک انجام می شود.
- کره های بزرگ از ذرات ریز به دلیل رسیدن به خواص دلخواه تولید می شود.