

استخراج فلزات

خاکه‌های اکسیدی

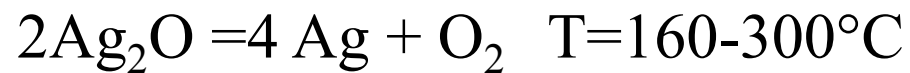
• چگونه؟؟

• فرآیندهای پیرو؟؟

□ اکثراً فلزات در طبیعت بصورت ترکیبات اکسیدی‌اند.

□ بجز تعداد اندکی که اکسید فلزات نجیب هستند، مابقی ترکیبات نیاز به یک ماده **احیا کننده** دارند.

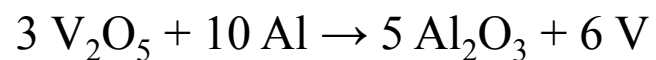
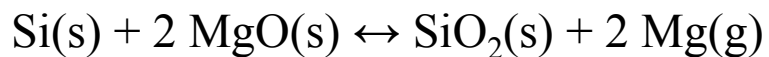
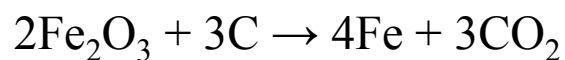
□ اکسید نقره را می‌توان با تجزیه حرارتی بدست آورد:







❖ احیا کننده چیست؟ و چرا؟

❖ انواع احیا کننده؟؟

احياء کننده‌ها: کربن، منوکسید کربن، هیدروژن و ...



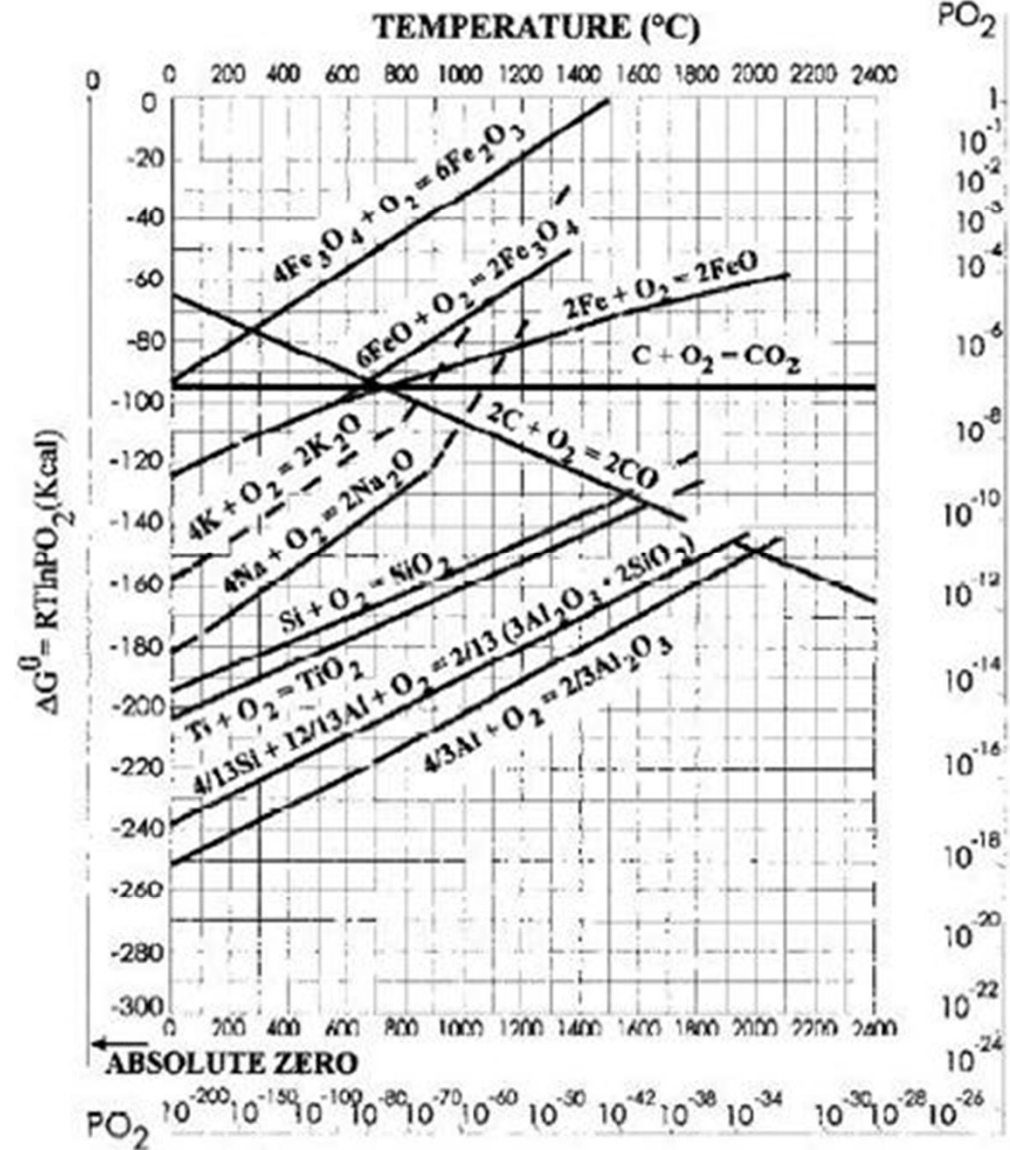
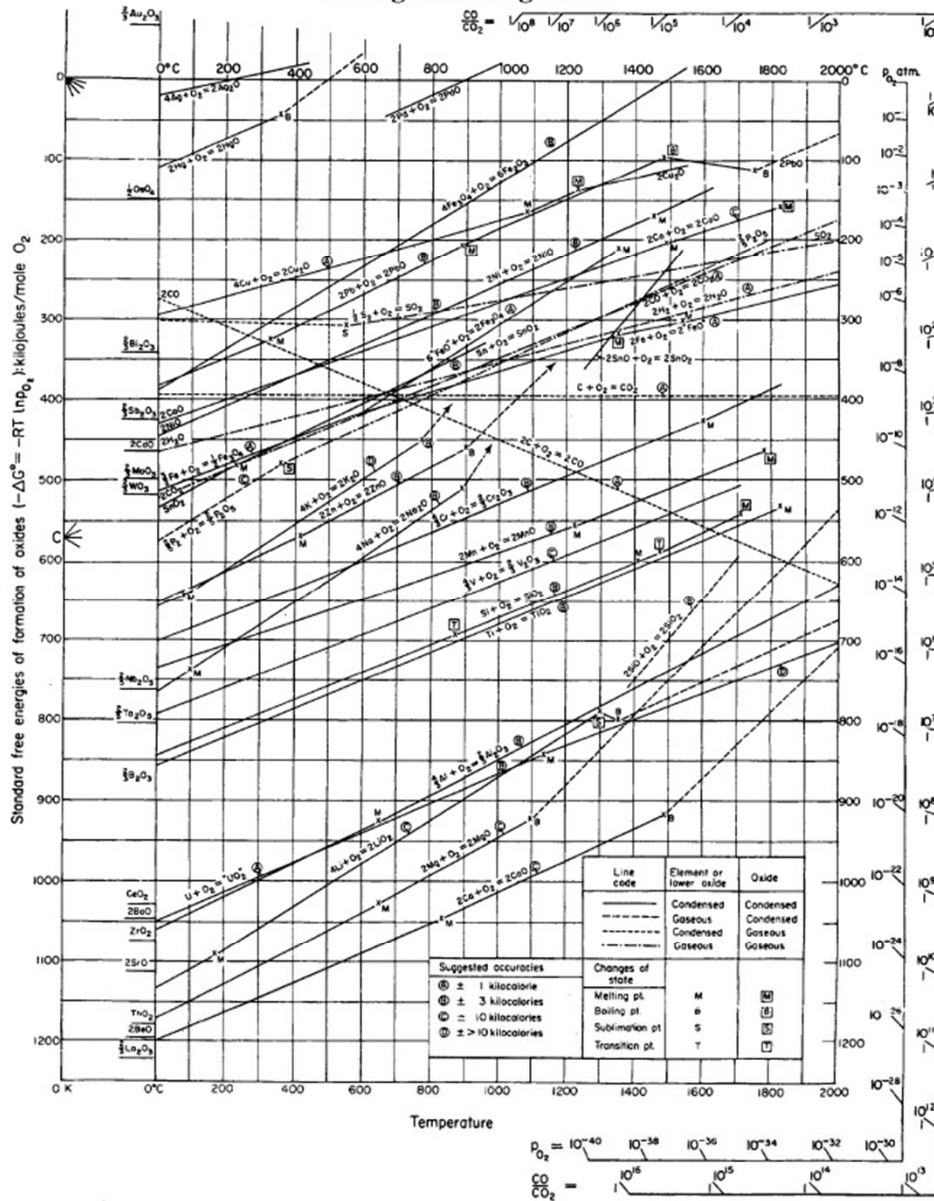
عامل C، CO		کربوترمیک
عامل Si		سیلیکوترمیک
عامل Al		آلومینوترمیک
عامل Ca، Mg و Na		متالوترمیک

❖ بررسی احیا کننده؟؟

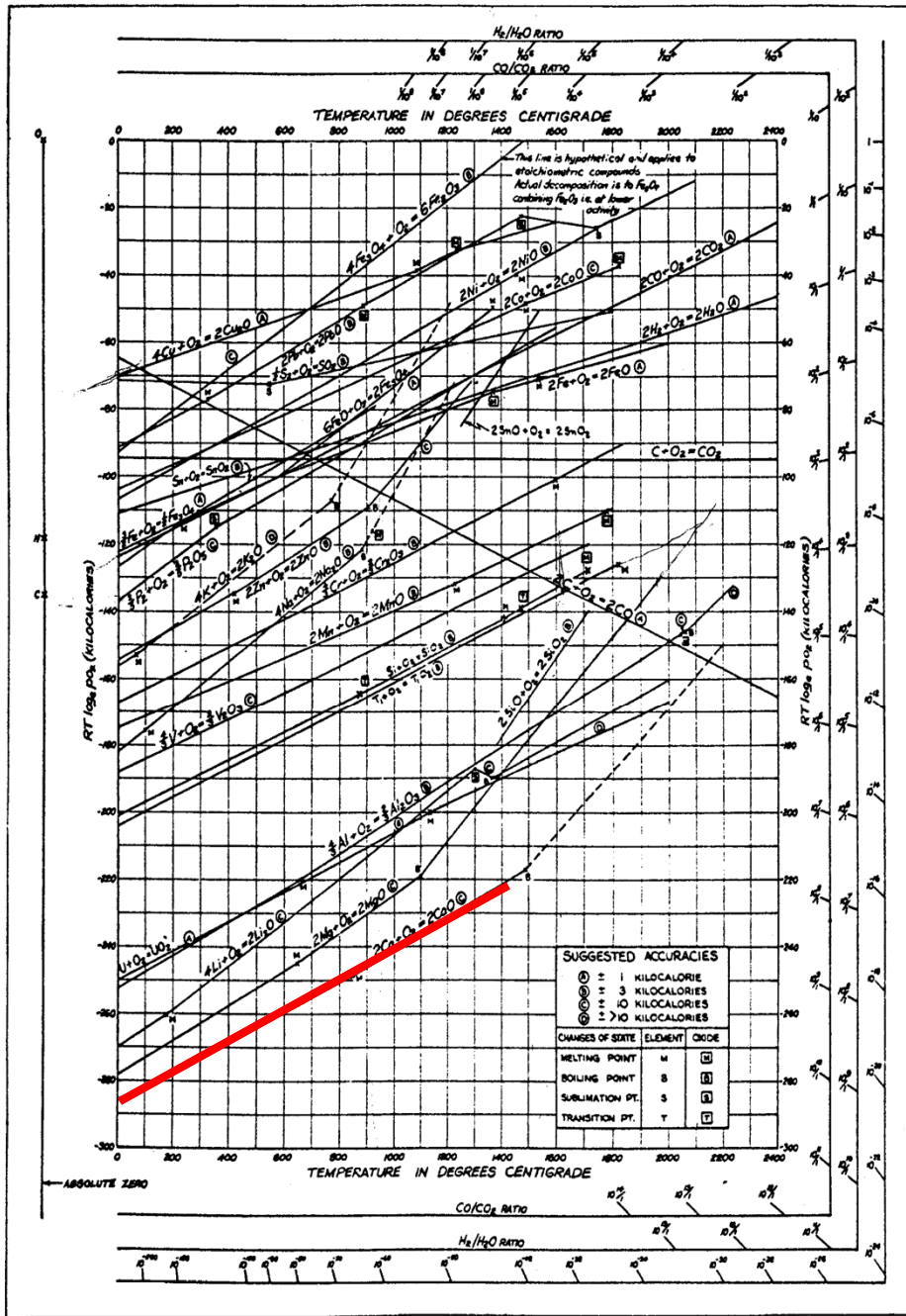
❖ معیار انتخاب؟؟

دياگرام الينگهام

Ellingham Diagrams



Purification of Mullite by Reduction and Volatilization of Impurities
 A. Souto, F. Guilian, and S. de Aza, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2660-64 (1999)

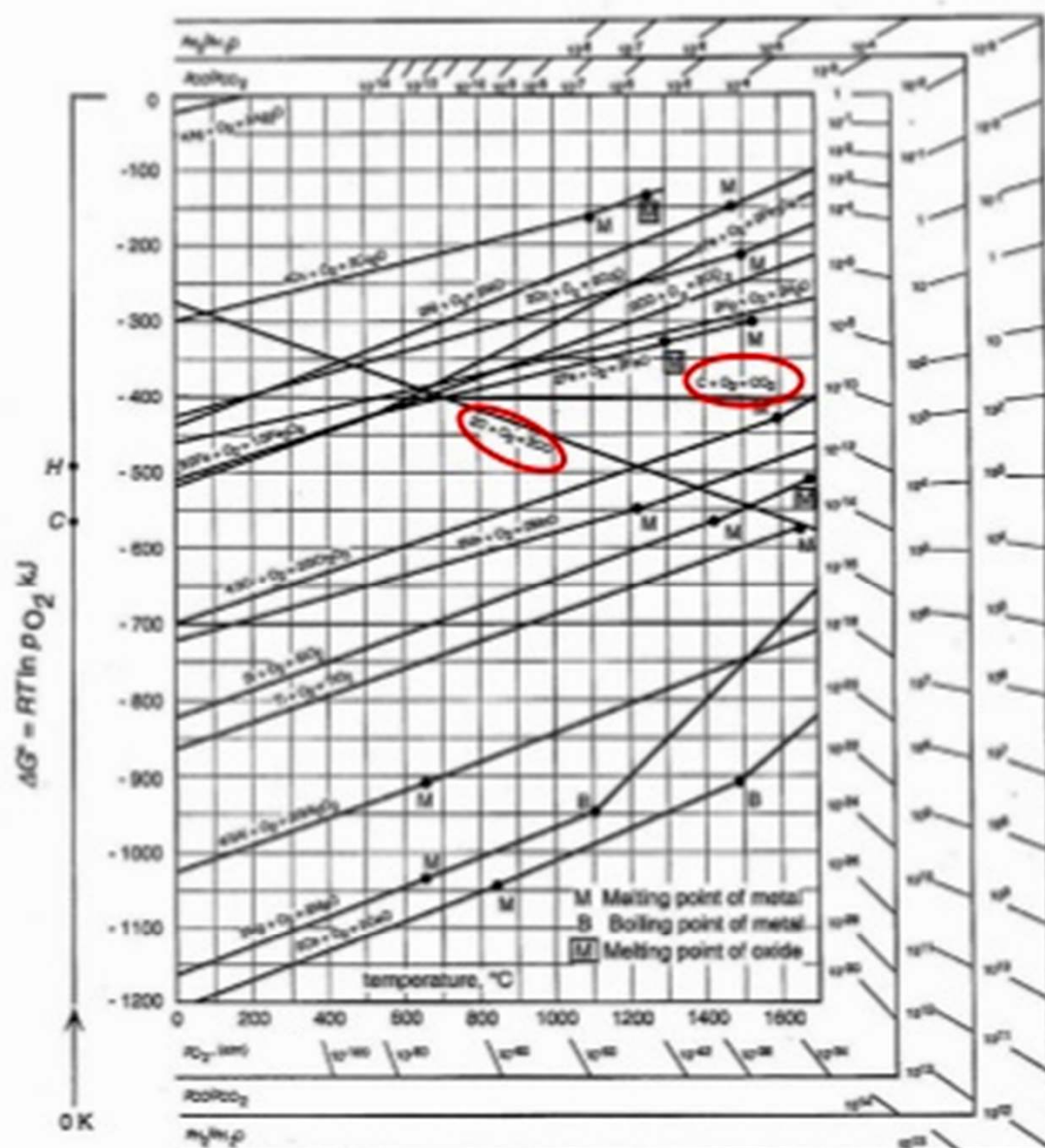


❖ هرچه خطوط پایین تر باشد، اکسیدشان پایدارتر است.

❖ نیازمند استفاده از عناصری هستیم که به تشکیل اکسید راغب تر باشند.

❖ در این دیاگرام Ca از همه پایدارتر است.

مناسب ترین عنصر؟؟؟

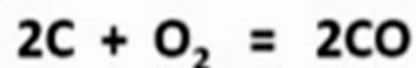


6. Behaviour of CO₂ and CO lines



$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S^0 (1 \text{ mol CO}_2 \text{ gas}) \\ &\quad - S^0 (1 \text{ mol solid C}) \\ &\quad - S^0 (1 \text{ mol O}_2 \text{ gas}) \\ &\approx 0 \end{aligned}$$

Thus the line becomes horizontal.



$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S^0 (2 \text{ mol CO gas}) \\ &\quad - S^0 (2 \text{ mol solid C}) \\ &\quad - S^0 (1 \text{ mol O}_2 \text{ gas}) \\ &\approx \text{positive} \end{aligned}$$

Thus the slope of the line ($-\Delta S^0$) becomes negative.

مقایسه قیمت بین احیا کننده‌ها:

محصول	بهای نسبی مواد احیا کننده به ازای یک مول O_2
$C = CO_2$	۱
$C = CO$	۲
$Si = SiO_2$	۳۰
$Al = Al_2O_3$	۵۰
$Ca = CaO$	۲۰۰

✓ این دو از همه مناسب‌تر است ولی چون قدرت احیا کنندگی CO نسبت به CO_2 بیشتر است آن را انتخاب می‌کنند.

✓ از این جدول مشخص است که استفاده از CO بهتر است. پس احیا کننده کربن نسبت به بقیه مطلوب‌تر است زیرا:

۱. قیمت ارزان

۲. فراوانی (گرفتن از زغال، چوب، گاز طبیعی، نفت)

❖ آیا برای احیای همه عناصر می توان از کربن استفاده نمود؟؟

کربن از لحاظ تئوری قابلیت احیای همه را دارد، چرا؟
چون خط با شیب منفی است و همه را قطع می کند.
ولی در عمل نمی توان از کربن همه جا استفاده کرد. زیرا:

۱. بعضی از عناصر یا ترکیبات با کربن ترکیب می شوند و تشکیل کاربید می دهند (کاربید کلسیم- کاربید آلومینیوم). یعنی به جای این که اکسیژن را به کربن بدهد، خودشان با کربن ترکیب می شوند.
۲. برخی از ترکیبات برای احیاء نیاز به دمای بالا دارند ← اقتصادی نیست
۳. بعضی از عناصر مثل Ti و Zr چون علاقه شدیدی به اکسیژن دارند، کربن به راحتی و به تنهایی نمی تواند آن را احیاء کند.
۴. برخی از فلزات در دمای بالا به صورت بخار هستند ← تصفیه و پالایش به راحتی انجام نمی شود.

چند نکته:

- ❖ گاز طبیعی بعنوان یک عامل احیایی استفاده نمی شود. زیرا این گاز بالاتر از 500°C تجزیه شده و کربن بجای میگذارد. از اینرو این گاز را به مخلوطی از منوکسید کربن-هیدروژن تبدیل می کنند.
- ❖ کربن معمولاً بصورت کک استفاده می شود.
- ❖ قبل از کک از زغال چوب بعنوان ماده احیایی استفاده می شد.

کک

- از زغالسنگ و نفت تهیه می شود.
- حرارت دادن در دمای بالا (حدود 1000°C) در غیاب هوا، با خروج گازها و مواد فرار ماده کربنی به نام کک تولید میگردد.
- همه انواع زغالسنگ برای تولید کک مناسب نیستند. باید گوگرد آن کمتر از ۱.۲۵٪ و خاکستر آن کمتر از ۸٪ باشد.

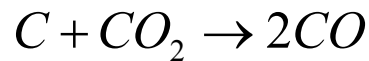
ترکیب شیمیایی خاکستر کک	
۴۵-۴۹	SiO_2
۲۸-۳۵	Al_2O_3
۱۰-۱۲	Fe_2O_3
۲-۶	CaO
۱-۲	MgO
۰/۳	P

ترکیب شیمیایی کک	
۸۲-۸۸	کربن
۱-۲	مواد فرار
۱۰-۱۵	خاکستر
۱-۱/۵	گوگرد
۰/۰۵	فسفر
۵-۱۵	رطوبت

احیا کننده ها

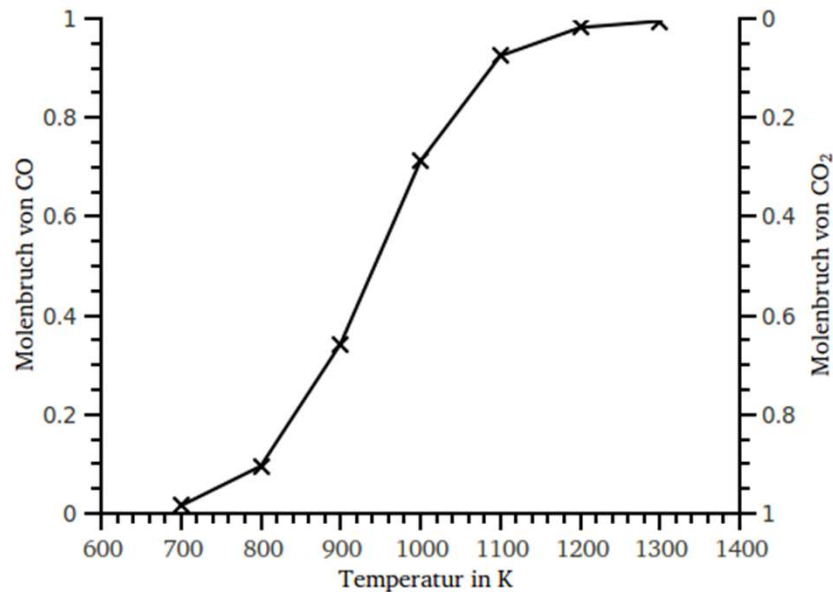
گاز منوکسید کربن:

$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ با عبور هوا از میان بستر کک گداخته و واکنش روبرو بدست می آید:
 در صورت تشکیل CO_2 ، این ترکیب مجدد با کک واکنش داده و CO تولید می کند:



این واکنش گرماگیر است و در دمای بالا بهتر انجام می شود.

واکنش دوم را واکنش **بودوارد** (شیمیدان فرانسوی) گویند.



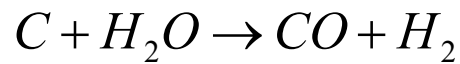
گاز هیدروژن:

- تحت شرایط و تدابیر ایمنی قابل استفاده است.
- به روشهای زیر تولید می شود:
 - الکترولیز آب (در صورت ارزان بودن انرژی الکتریکی)
 - انجام واکنشهای بعدی
- هیدروژن برای احیای ۳۰ فلز قابل استفاده است.
- در دماهای بالا هیدروژن نسبت به منوکسید کربن احیا کننده بهتری است

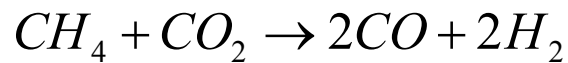
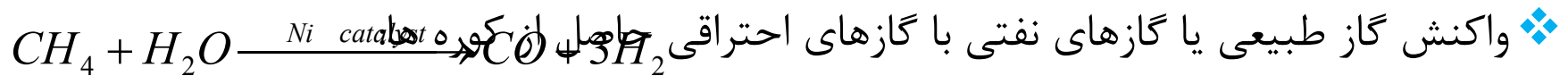
گاز منوکسید کربن-هیدروژن:

□ به روشهای زیر تولید می شود:

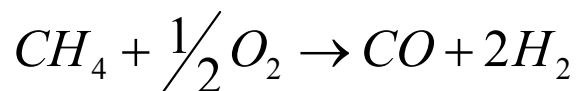
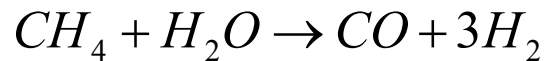
❖ عبور بخار-هوا از بستر زغالسنگ یا کک گداخته:



❖ شکستن گاز طبیعی یا گازهای نفتی با استفاده از یک کاتالیست نیکلی تحت گرمایش خارجی:

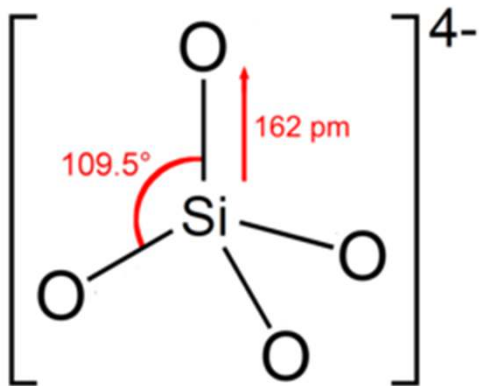
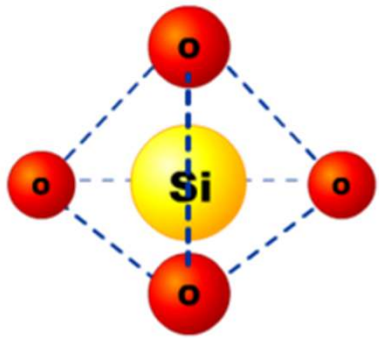


❖ اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی یا گازهای نفتی:



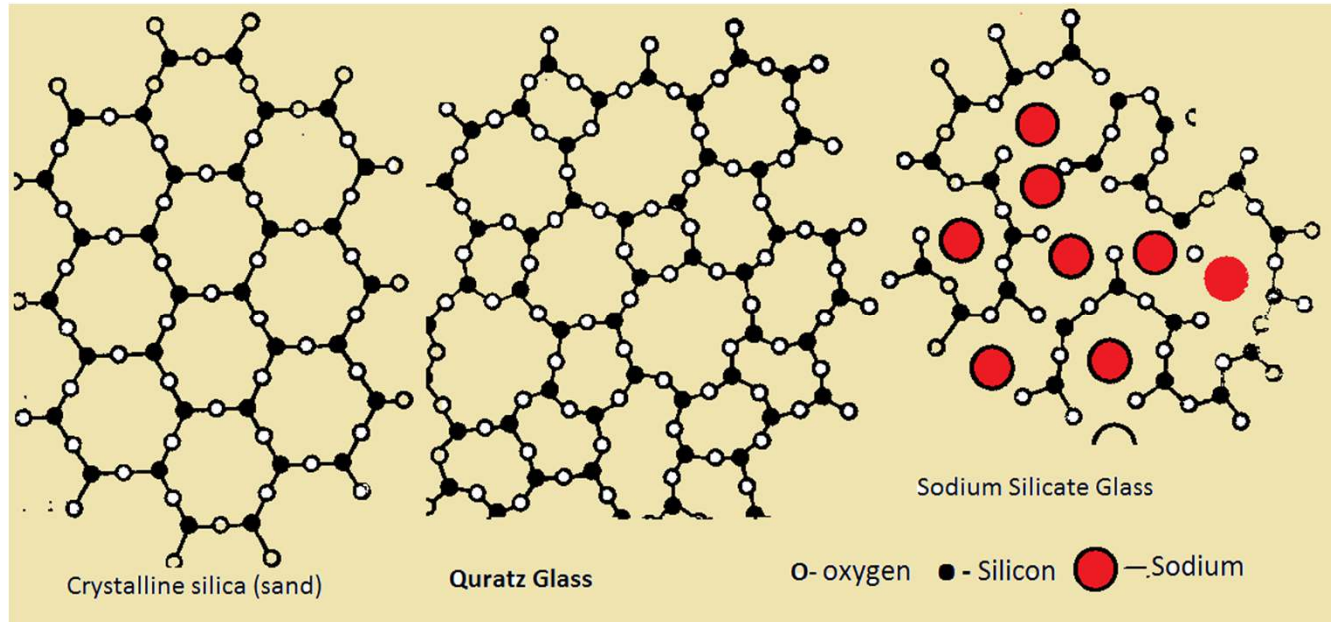
سرباره

- تعریف: مخلوطی مذاب از اکسید فلزات و سیلیکاتها، گاهی فسفاتها یا بورایدها
- گاهی حاوی سولفیدها، کاربیدها یا هالیدها هستند.
- سرباره ها مقداری از مواد ناخواسته سنگ معدن را در خود نگه میدارند.
- سرباره یکی از اجزای فرآیندهای ذوب (گدازش) و تصفیه فلزات است و نقش بسیار مهمی در فرآیندهای پیرومتالورژی بازی می کنند.
- نقش سرباره:
 - حفاظت از مذاب در مقابل آلودگی اتمسفری و محصولات احتراق
 - جذب مواد ناخواسته جامد و مذاب
 - عایق حرارت برای مذاب
 - نگهداری و کنترل مواد مخصوص تصفیه فلزات



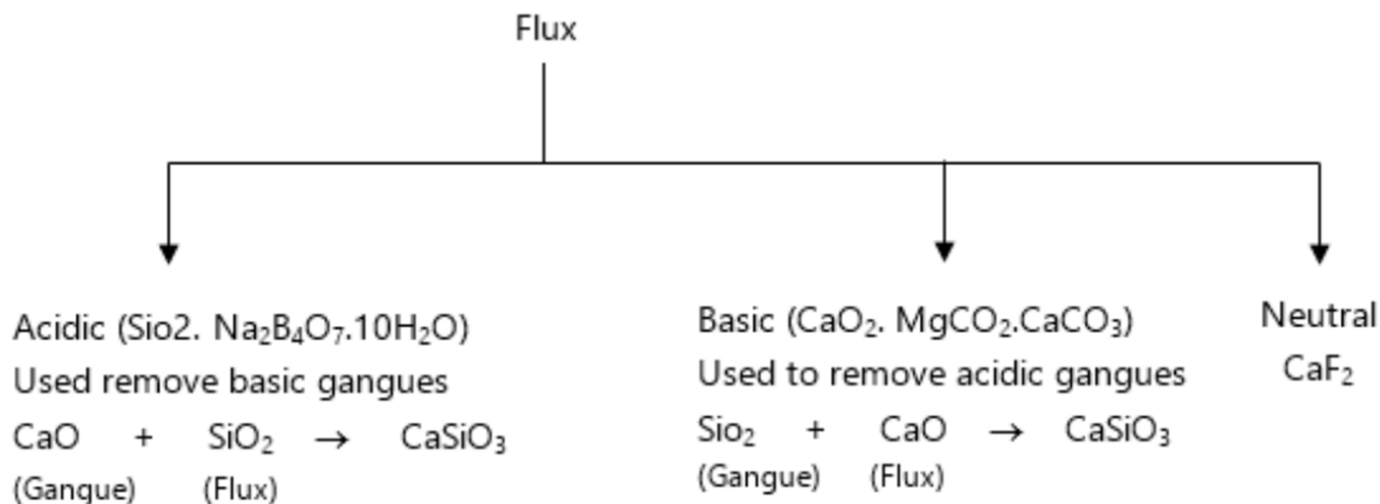
□ برای عملکرد مناسب، خصوصیات سرباره:

- نقطه ذوب پایینتر از فلز مذاب = سرباره مذاب و سیال
- چگالی کمتر از فلز مذاب = قرار گرفتن در بالای مذاب
- ترکیب شیمیایی مناسب
- عدم ایجاد خوردگی در دیواره نسوز کوره
- فشار بخار پایین
- هدایت الکتریکی بالا در برخی موارد



فلاکس

- برای پایین آوردن نقطه ذوب و ویسکوزیته سرباره استفاده می شود.
- فلاکس براساس نوع و ترکیب شیمیایی مواد گانگ و خواص مورد نظر سرباره مانند چگالی و ویسکوزیته آن انتخاب می شود.
- برای گانگهای اسیدی از فلاکس بازی مانند CaO و برای گانگ بازی از فلاکس اسیدی مانند سیلیکا استفاده می شود.
- انواع دیگر: هماتیت، سنگ آهک، دولومیت، NaNO_3 ، CaF_2 و ...
- تقسیم بندی فلاکسها: اکسیدی، احیایی و خنثی



مثال‌هایی از احیای کربوترمیک:

احیای اکسیدهای آهن

احیای اکسید روی

احیای اکسید سرب

احیای اکسید منیزیم

و

احیای اکسیدهای آهن:

Rank	Country	Iron ore production (thousand tonnes)
	World	3,220,000
1	China	1,500,000
2	Australia	660,000
3	Brazil	320,000
4	India	150,000
5	Russia	105,000
6	Ukraine	82,000
7	South Africa	78,000
8	United States	58,000
9	Iran	45,000
10	Canada	41,000
11	Venezuela	30,000
12=	Sweden	26,000
12=	Kazakhstan	26,000

Symbol: Fe

Atomic mass: 55.845 u

Melting point: 1,538 °C

Atomic number: 26

Boiling point: 2,862 °C

Density: 7.874 g/cm³

آهن (Fe)

اکسیدهای آهن

❖ ووستیت، (FeO)

❖ مگنتیت (Fe₃O₄)

❖ هماتیت (Fe₂O₃)

روشهای تولید آهن:



(۱) **احیای غیر مستقیم (کوره بلند):** دما بالا و محصول مذاب است
نام محصول: آهن خام (Pig Iron)

(۲) **احیای مستقیم:** دما پایین و محصول جامد است.
نام محصول: آهن اسفنجی (Sponge Iron)

احیا کننده در کوره بلند کربن (کک) ولی در روش مستقیم گازهای CO ، H_2 است.



۱) احیای غیر مستقیم (کوره بلند)

کوره مورد استفاده: کوره بلند (کوره دمشی Blast Furnace)

ارتفاع: ۳۰-۴۰ متر

ورودی از بالا:

➤ کنسانتره آهن (بصورت گندله یا کلوخه)

➤ کک (احیا کننده و تأمین کننده حرارت)

➤ مواد کمکی (سرباره ساز و روان ساز)

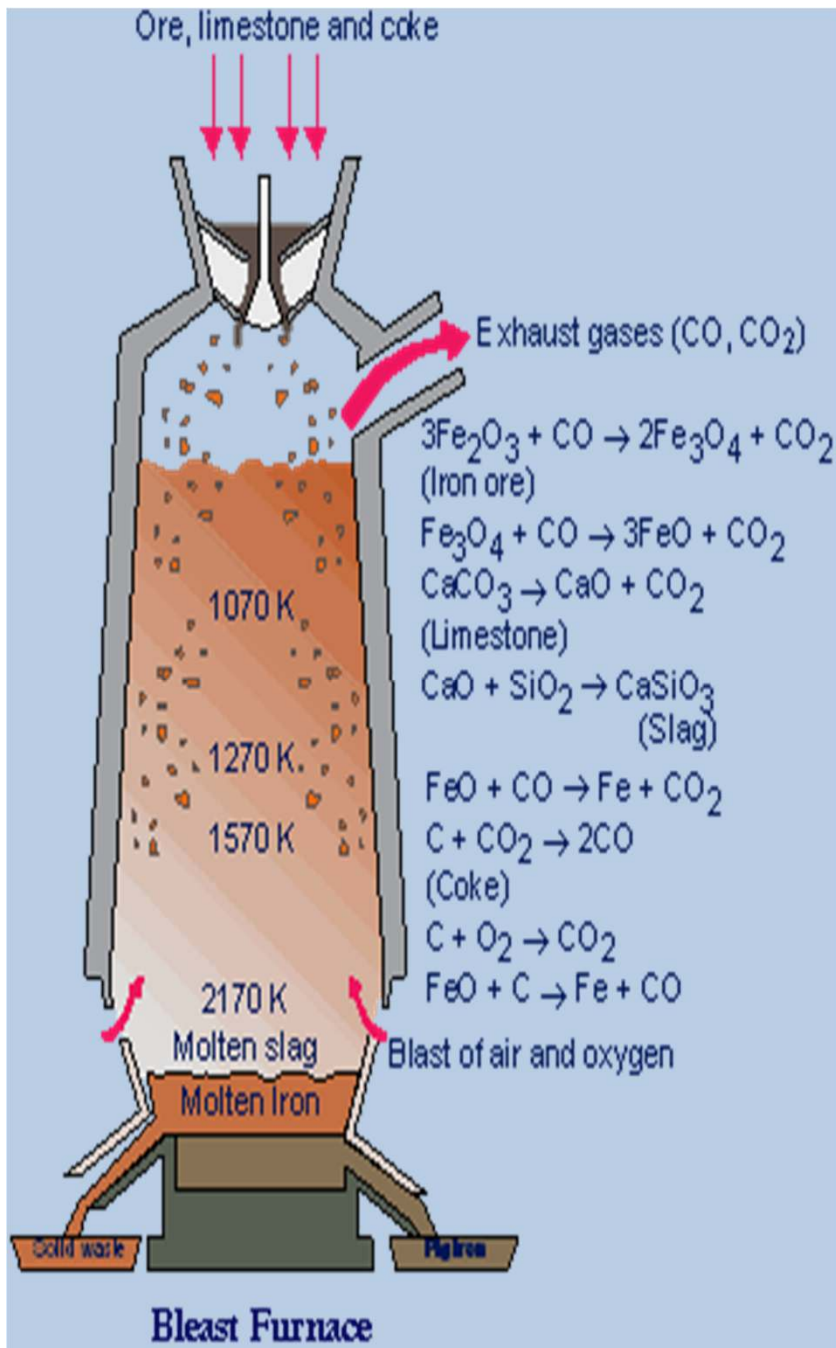
ورودی از پایین: از طریق دمنده‌ها هوای داغ + اکسیژن

محصول (از پایین): سرباره (ناخالصی‌ها) + مذاب آهن خام Pig Iron

خروجی: گازها از بالا

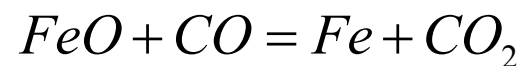
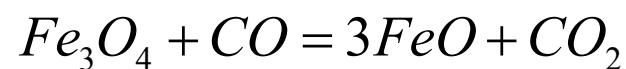
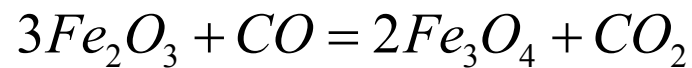
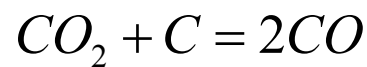
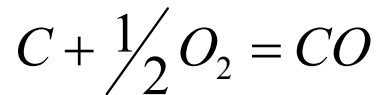
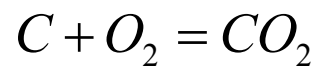
ماکزیمم دما: $1800 - 2000^{\circ}\text{C}$





نکته ۱: گازهای خروجی باعث پیشگرم شدن خاکه می شود.
 نکته ۲: اکسیدهای آهن با کربن و CO در کوره واکنش می دهد.

مهمترین واکنشها در کوره بلند:



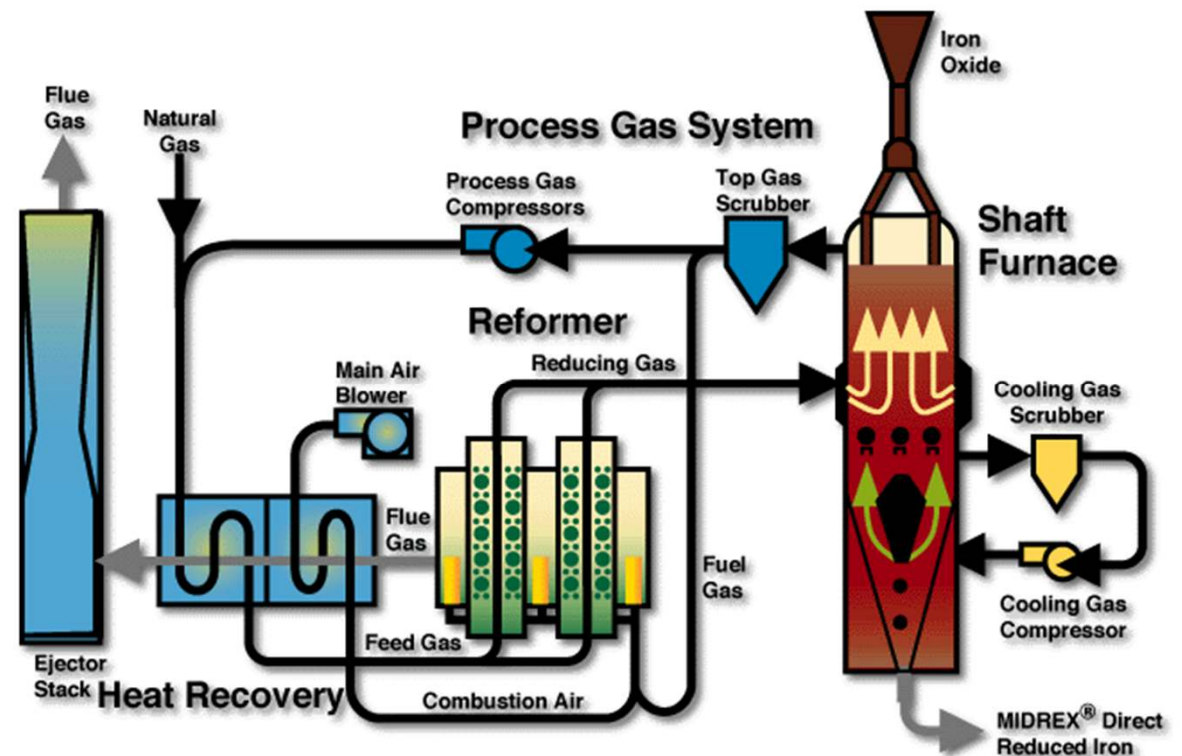
(۲) روشهای احیای مستقیم

روشها: میدرکس (Midrex)، HYL1، HYL2، HYL3، Fior، Finmet، قائم، پرد (PERED) و

...

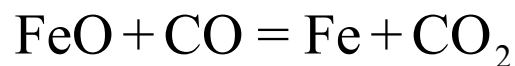
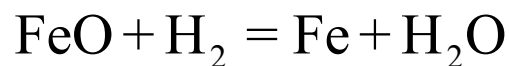
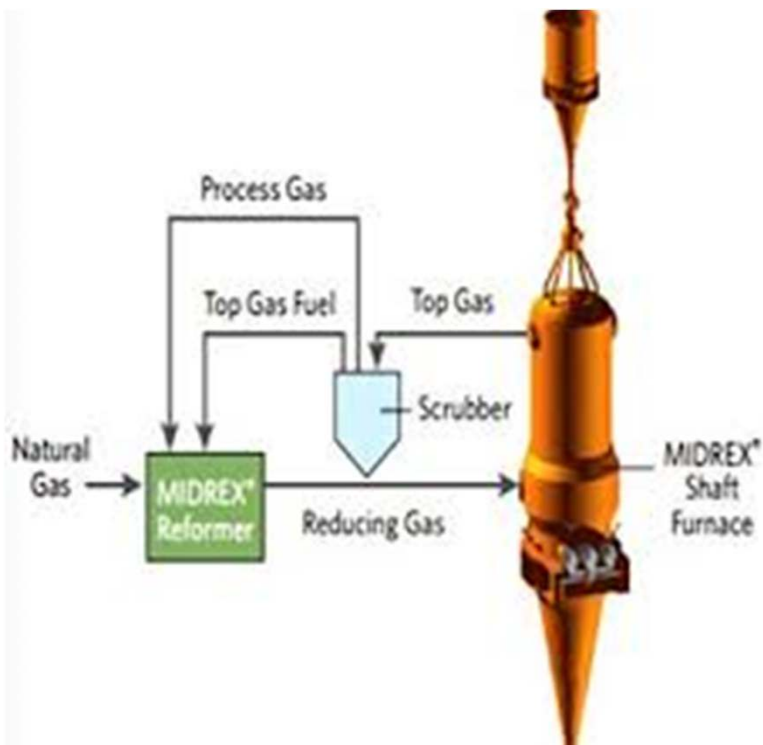
احیا کننده: معمولاً گاز طبیعی تبدیل شده

کوره: معمولاً عمودی

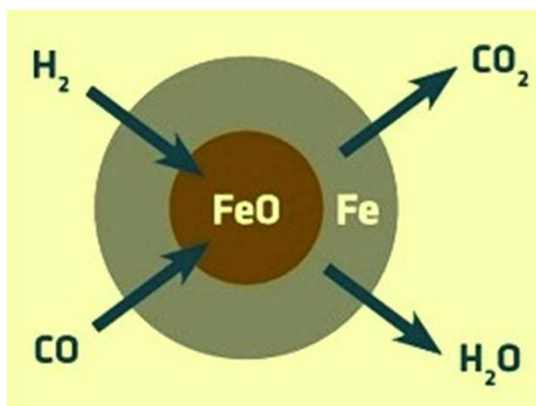
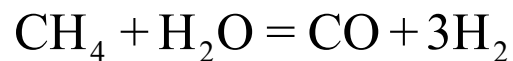
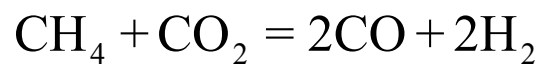
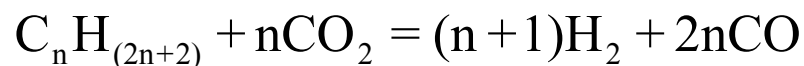
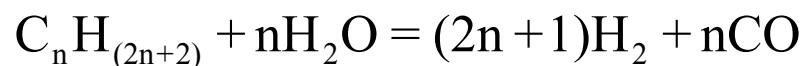


فرآیند میدرکس

ورودی: گندله آهن (از بالا) و گازهای احیایی (از پایین)
 احیا کننده: گاز CO و H_2 حاصل از تبدیل گاز طبیعی
 واکنشهای احیا:



نحوه تبدیل:



احیای اکسید روی

فلز روی:

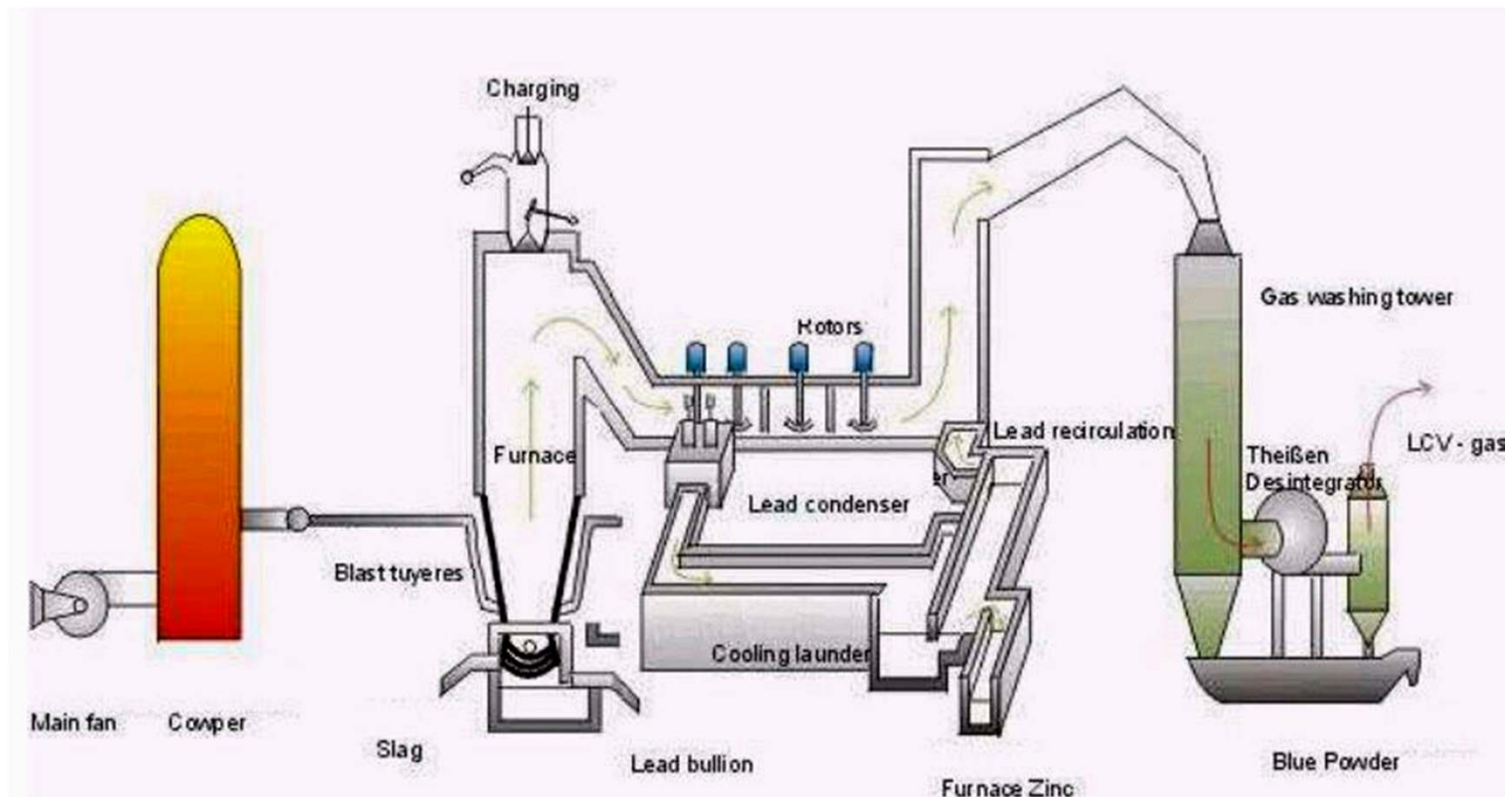
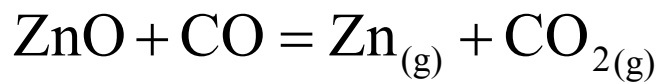
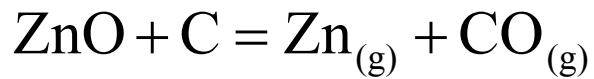
Atomic number	30
Density	7.11 g.cm ⁻³ at 20°C
Melting point	420 °C
Boiling point	907 °C

اکسید روی:

Density	5.606 g/cm ³
Melting point	1,975 °C
Boiling point	2,360 °C

فرآیند ISP (Imperial Smelting Process):

اصول: استفاده از کربن و CO برای احیای اکسید روی واکنش‌ها:



نکات:

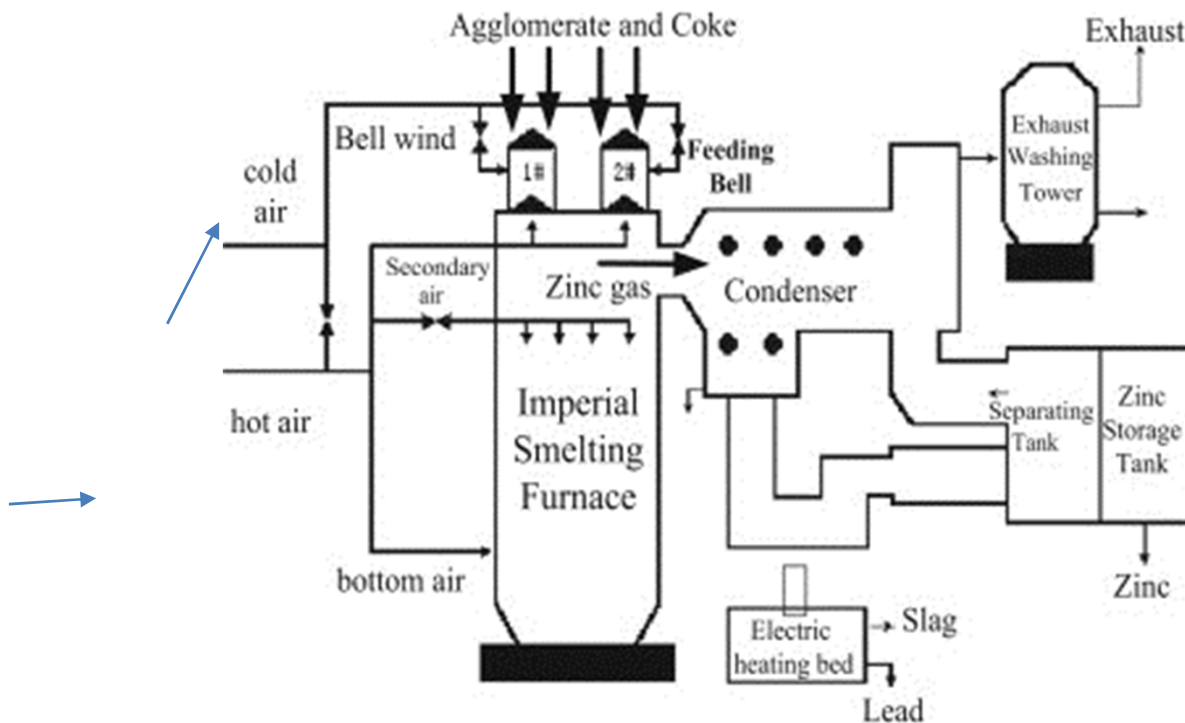
- در سال ۱۹۴۶ توسط شرکت امپریال اسملتینگ در انگلستان ابداع شد.
- تولید همزمان سرب و روی در سنگ‌های حاوی سرب و روی
- مقطع مستطیل، ارتفاع ۱۰ متر
- تولید سالانه ۸۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ تن روی
- شارژ تشویه یا زینتر شده به همراه کک از بالا وارد می‌شود.
- هوای گرم با دمای $850-950^{\circ}\text{C}$ از دمنده‌ها وارد می‌شود.
- مذاب سرب و سرباره با دمای $1200-1250^{\circ}\text{C}$ از پایین خارج می‌شود
- بخار روی با دمای 1000°C از بالا خارج می‌شود.
- چگالنده: دما تقریباً 560°C است

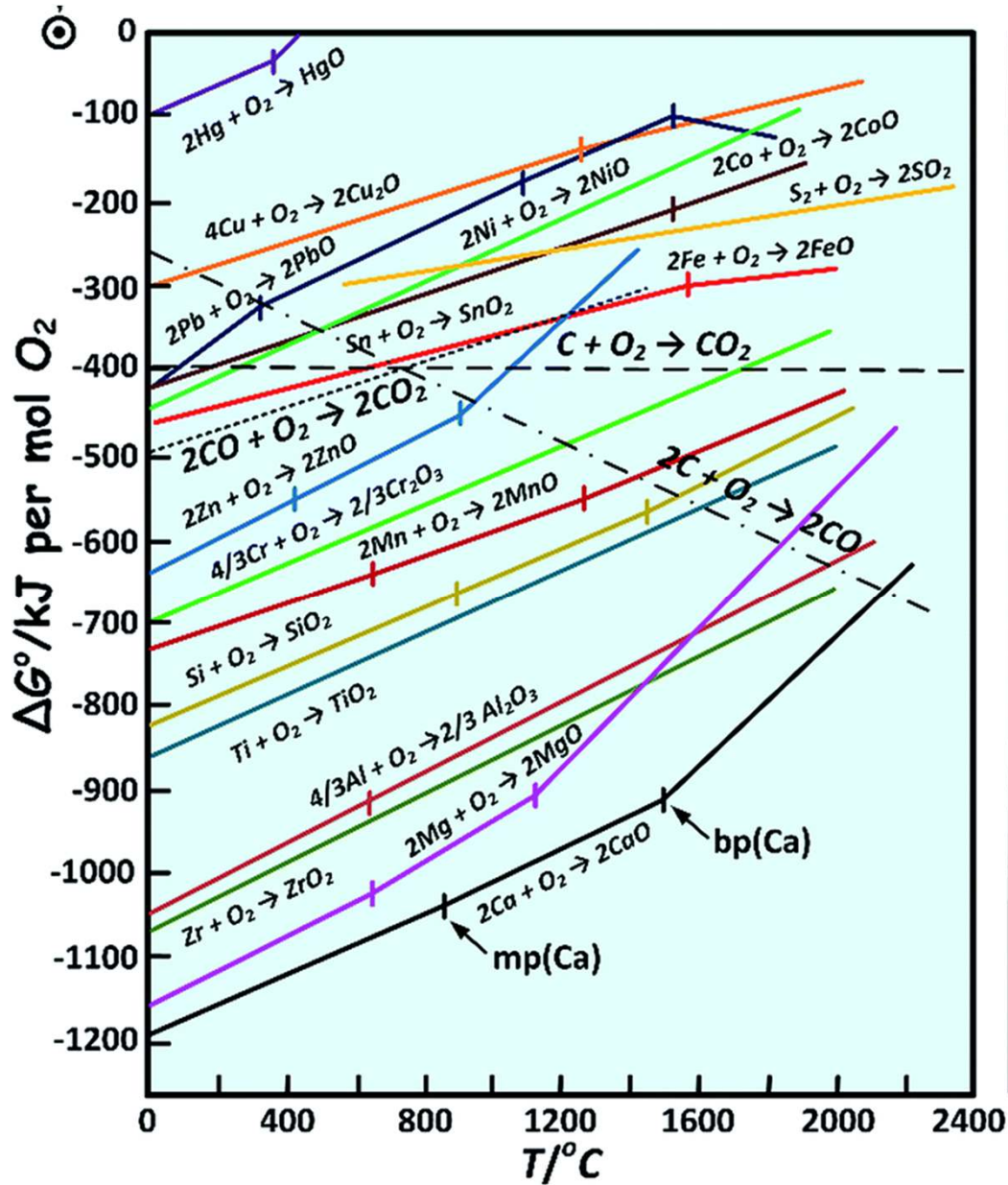
محصول نهایی:

الف) اکسید روی خالص

ب) فلز روی

سریع سرد کردن ← تزریق سرب ← یک لایه روی و یک لایه سرب ایجاد می شود. سرب سنگین تر است پایین قرار می گیرد.





احیای سیلیکوترمیک:

کدام فلزات؟؟؟

احیای اکسید منیزیم:

The main sources of magnesium compounds are:

- Seawater (magnesium chloride, $MgCl_2$) and minerals:
- Dolomite ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), contain 13%.
- Magnesite ($MgCO_3$), contain 29%.
- Brucite $Mg(OH)_2$, contain 42%.

Chemical formula	MgO
Molar mass	40.3044 g/mol
Appearance	White powder
Density	3.58 g/cm ³
Melting point	2,852 °C
Boiling point	3,600 °C

Chemical formula	Mg
Melting point	650 °C
Boiling point	1091 °C
Density near r.t.	1.738 g/cm ³

احیای کربوترمیک:

احیای MgO با گاز متان:



با سرد کردن محصول پودر منیزیم حاصل می شود
پودر حاصل: ۸۰٪ Mg + ۲۰٪ کربن ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$)

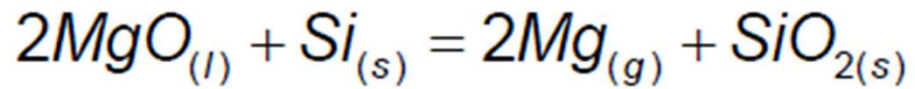
نکات:

- پودر Mg قابلیت انفجار دارد
- ۳۰٪ اکسید Mg احیا نمی شود
- محصولات به شکل گازی هستند در نتیجه جدا سازی مشکل است

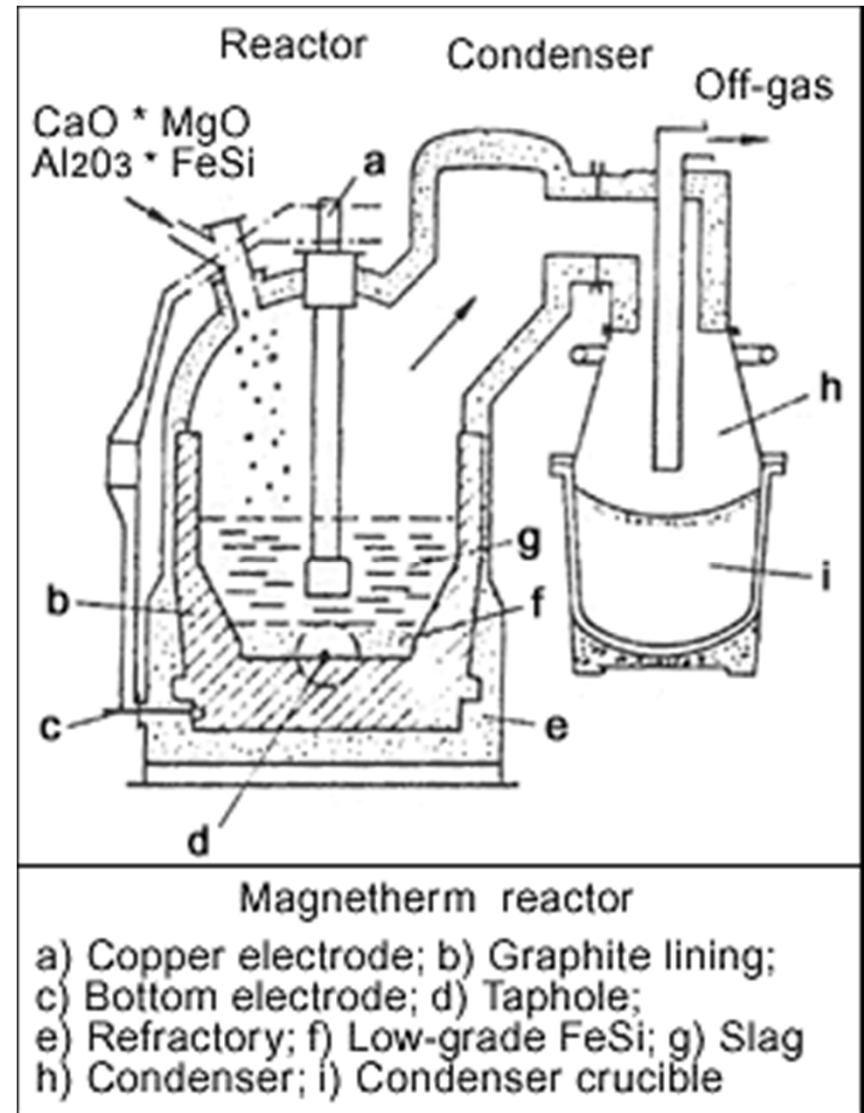
نتیجه:

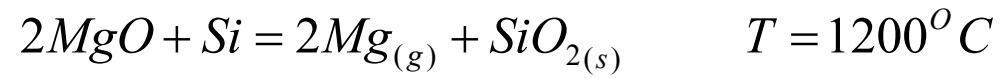
- از روش های دیگری استفاده می شود:
- احیای سیلیکوترمیک
 - احیای الکتروشیمیایی

فرآیند Pidgeon



Vapor-deposited magnesium crystals from the Pidgeon process





$$K = \frac{a_{SiO_2} \cdot P_{Mg}^2}{a_{MgO}^2 \cdot a_{Si}} = P_{Mg}^2$$

$$\Delta G^0 = -RT \log K = 80 \frac{Kcal}{mol} \Rightarrow P_{Mg} = 10^{-7} atm$$

راه افزایش فشار **Mg** ???

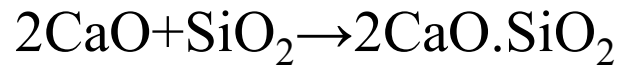
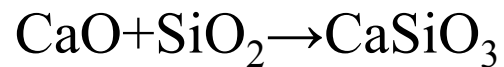
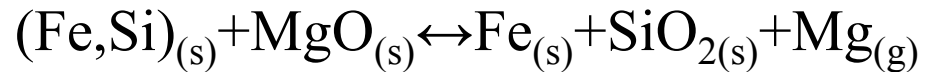
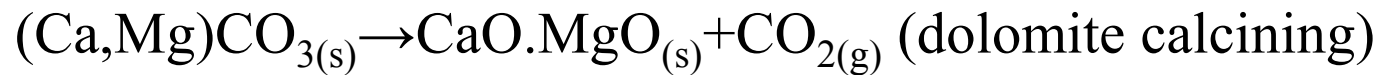
- راه حل اول:
کاهش فشار یا خلأ

- چرا؟؟؟

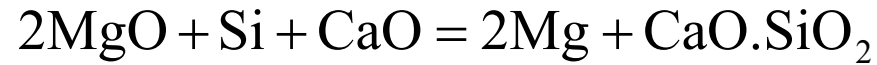
• راه حل دوم:

کاهش اکتیویته SiO_2

• چرا؟؟ و چگونه؟؟



واکنش کلی:



$$\Delta G^0 = 30 \text{ Kcal/mol} \quad P_{\text{Mg}} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ (atm)}$$

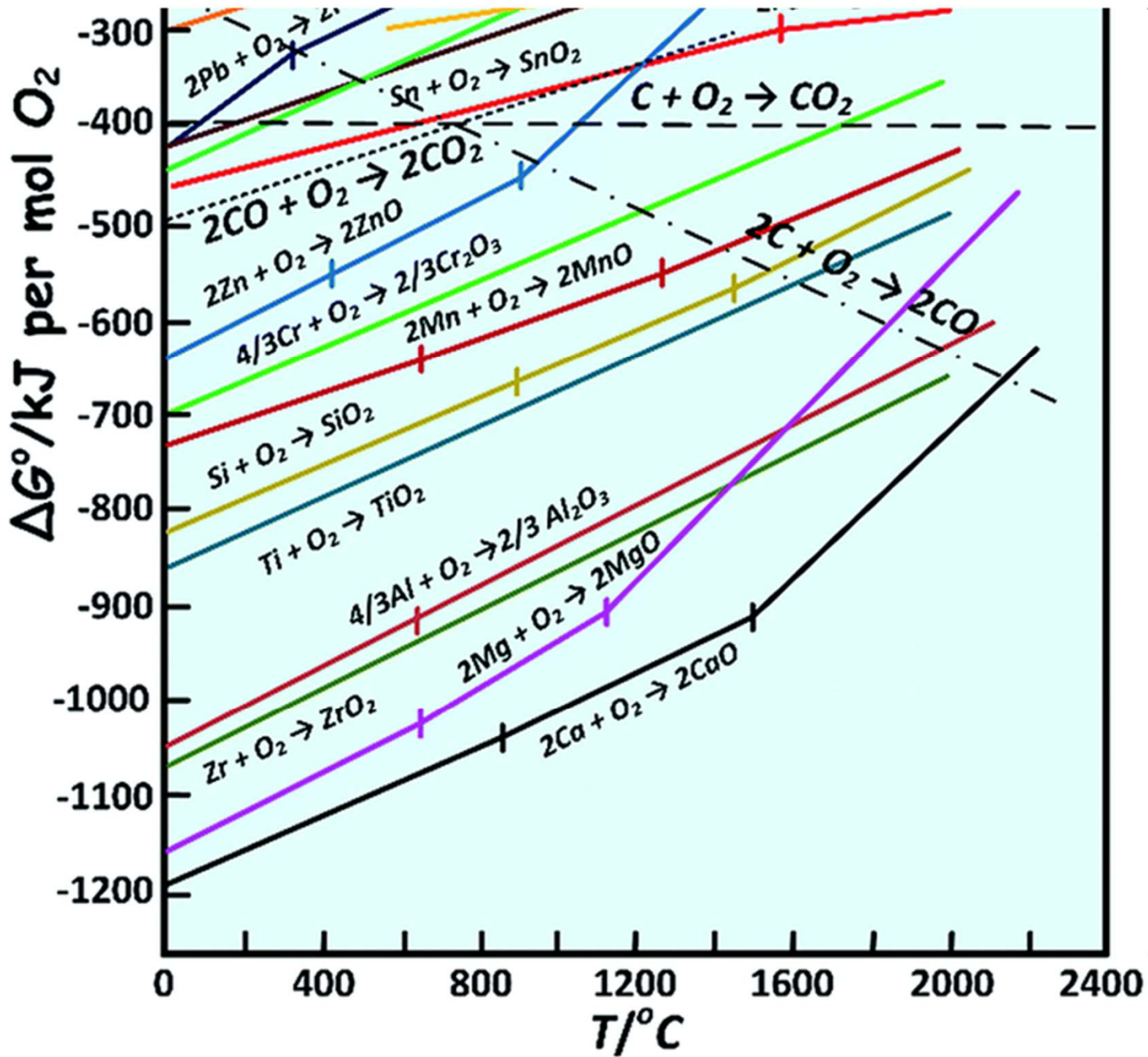
علت انتخاب آهک: ارزان بودن، فراوان بودن، علاقه شدید به SiO_2 و یک واکنش گرمازا از دولومیت نیز برای تولید Mg استفاده می شود که حاوی آهک است $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$

احیای آلومینوترمیک اکسیدها:

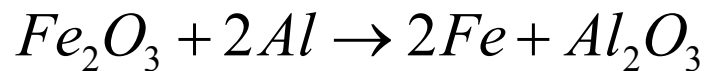
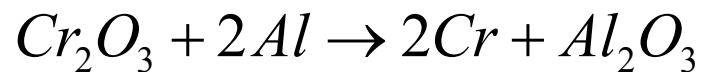
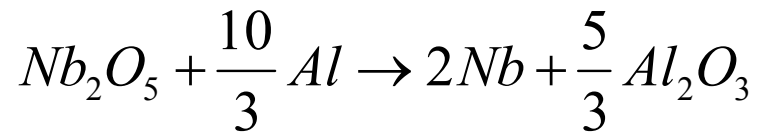
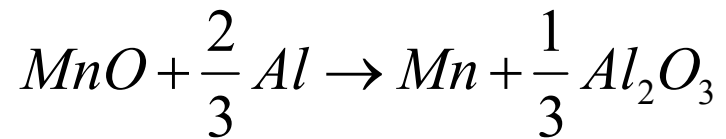
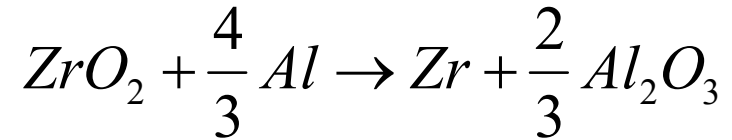
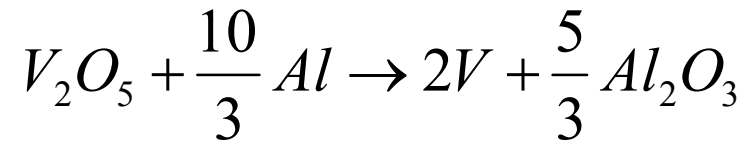
دو مشکل وجود دارد:

- آلومینیوم گران تر از سیلیسیوم است.
- Al_2O_3 آمفوتر است و علاقه آن به آهک کمتر از علاقه SiO_2 به آهک است.

احیای کدام فلزات؟؟؟



Fe
V
Cr
Zr
Nb
Mn



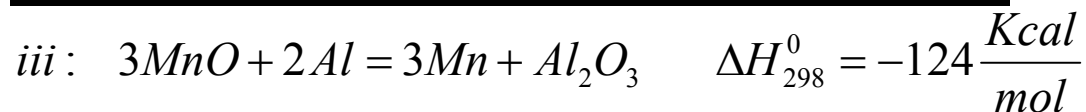
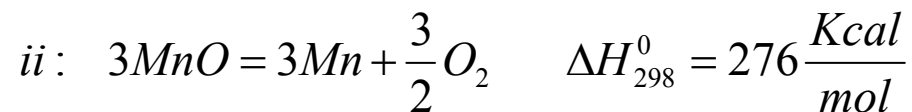
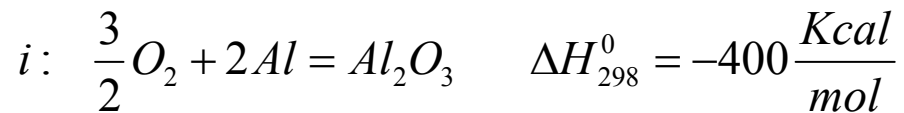
احیای اکسیدهای منگنز

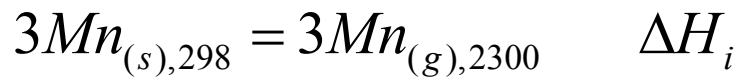
- Manganese(II) oxide, MnO
- Manganese(II,III) oxide, Mn₃O₄
- Manganese(III) oxide, Mn₂O₃
- Manganese dioxide, MnO₂

• استفاده از کمک ذوب (اکسید بور، سیلیکا، اکسیدهای گروه اول) برای ذوب ذرات Al₂O₃

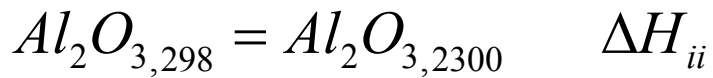
$$MnO + \frac{2}{3} Al \rightarrow Mn_{(g)} + \frac{1}{3} Al_2O_{3(s)} \quad T = 1245^\circ C$$

گرمای در دسترس:





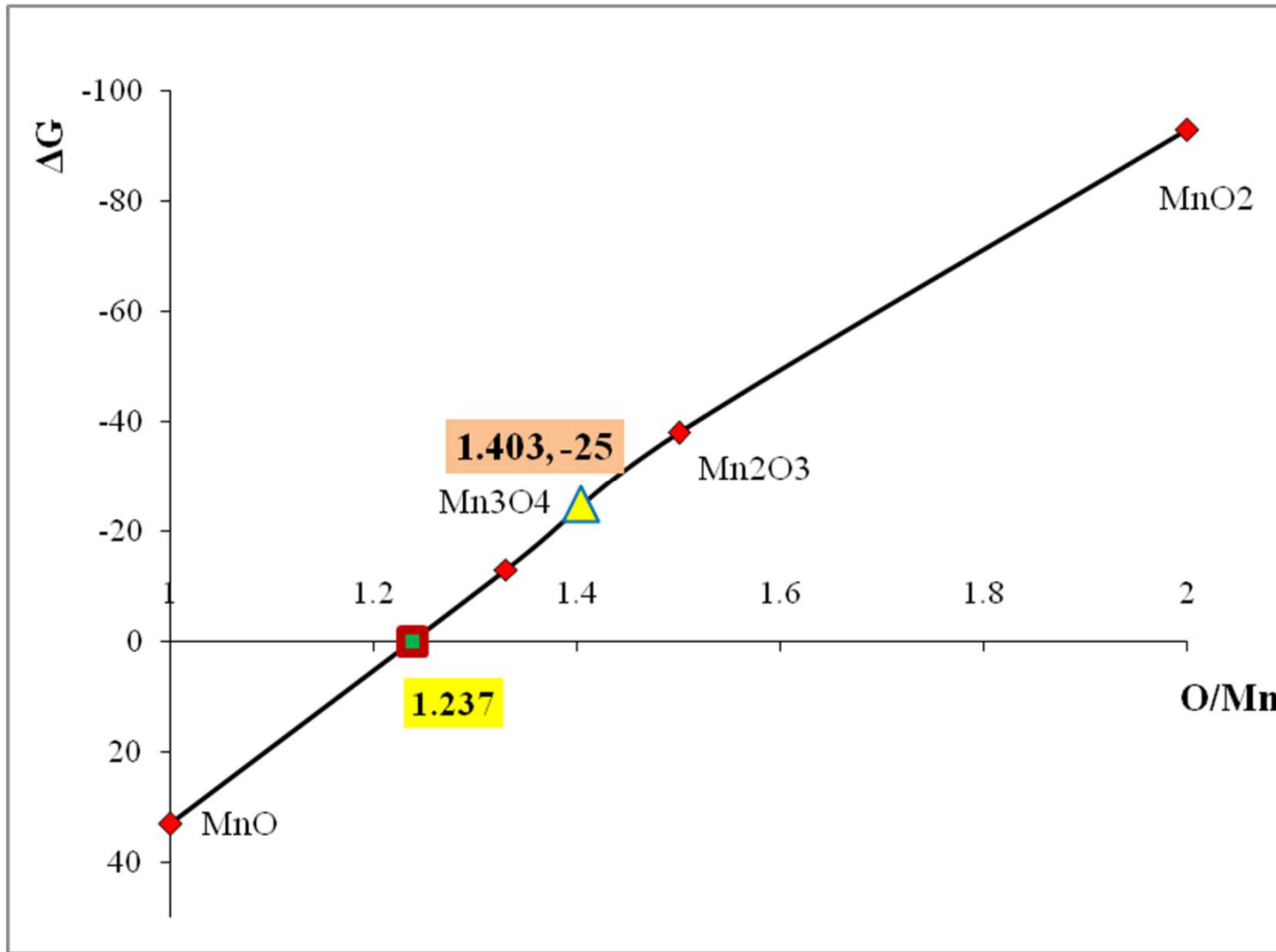
گرمای مورد نیاز:



$$\Delta H_{i,ii} = \int_{298}^{T_m} c_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{2300} c_p dT \quad \Delta H = \Delta H_i + \Delta H_{ii}$$

بررسی ترمودینامیکی اکسیدهای منگنز:

اکسید	MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnO ₂
O/Mn	1	1.33	1.5	2
گرمای مورد نیاز تا 2300 K (Kcal/mol)	157	139	133	121
گرمای در دسترس واکنش 298 K (Kcal/mol)	-124	-152	-171	-214
گرمای خالص (Kcal/mol)	33	-13	-38	-93

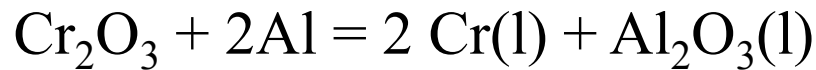


گرمای موجود = گرمای مورد نیاز

با اتلاف حرارت

احیای اکسید کروم

$$T_m(\text{Cr}) = 1857 \text{ C}$$



$$\Delta H_{298}^0 \text{Cr}_2\text{O}_3 = +270 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0 \text{Al}_2\text{O}_3 = -400 \text{ Kcal/mol}$$

گرمای در دسترس

$$\Delta H_{298}^0 = -130 \text{ Kcal/mol}$$

$$2\text{Cr}_{298} = 2\text{Cr}_{2300}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3\ 298} = \text{Al}_2\text{O}_{3\ 2300}$$

گرمای مورد نیاز

$$\Delta H^0 = 117.3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{گرمای خالص} = -12.7 \text{ KCal/mol}$$

برای جبران گرمای مورد نیاز:

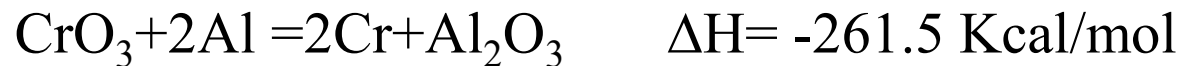
۱. مواد اولیه را پیشگرم می کنند

۲. استفاده از CrO_3 به جای Cr_2O_3

روش ۲ مناسب نیست زیرا:

الف) خود CrO_3 کمیاب است

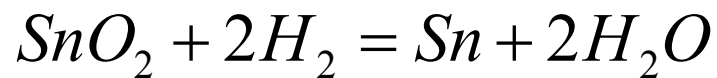
ب) مقدار مصرف Al در CrO_3 بیشتر است



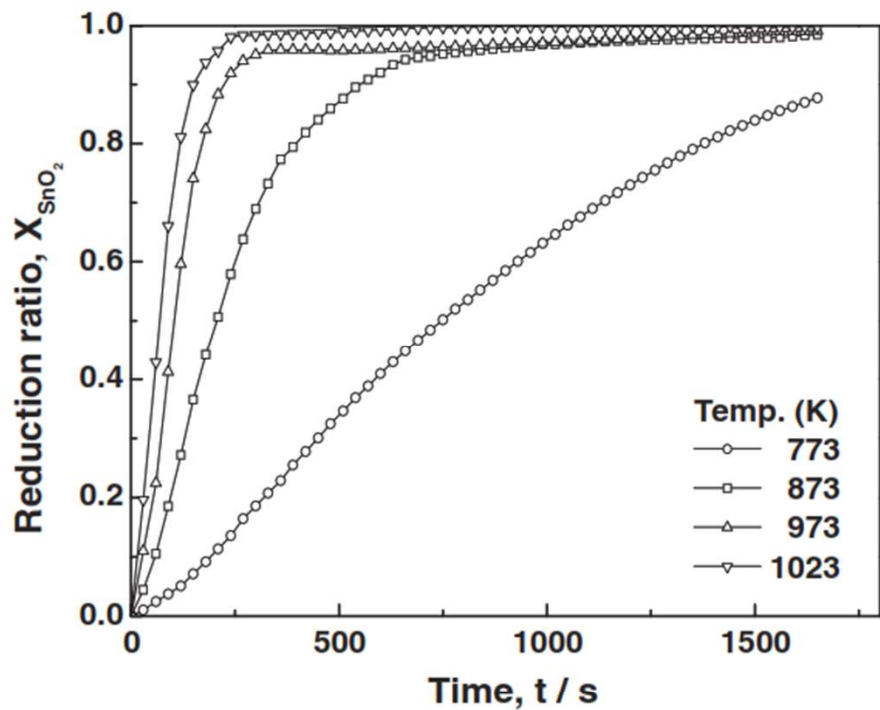
ج) CrO_3 جاذب رطوبت است

احیای با هیدروژن

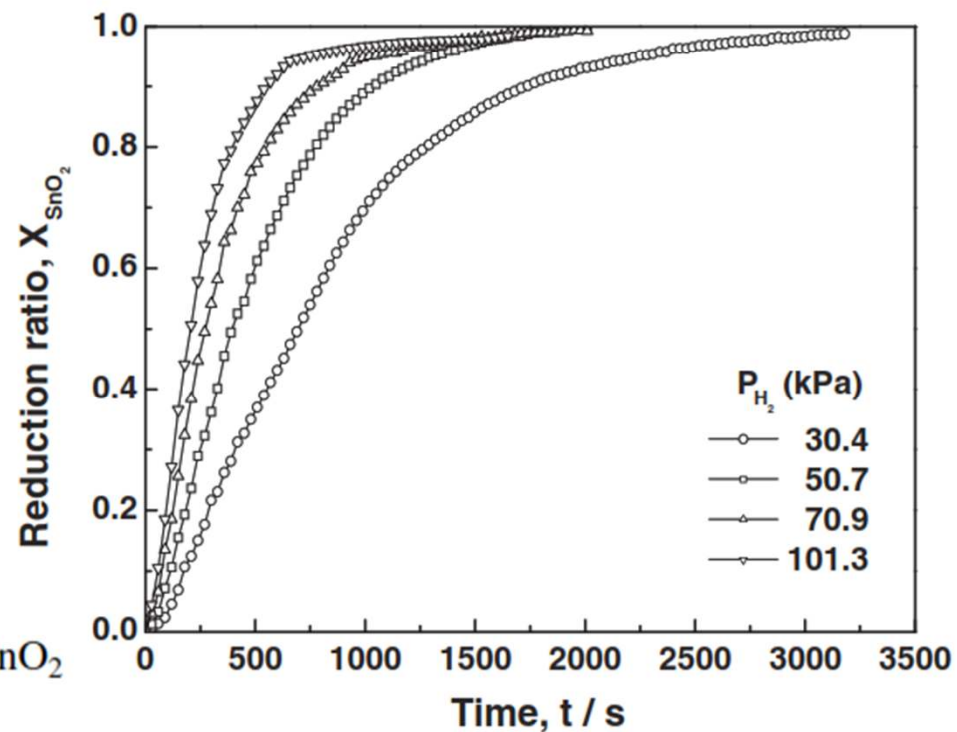
۱. احیای اکسید قلع (SnO_2):



Temp. (K)	ΔG° (kJ/mol)	K_1
673	3.83	0.06
773	1.22	0.45
873	-1.28	2.10
973	-3.70	6.79
1073	-6.05	17.03
1173	-8.32	35.46



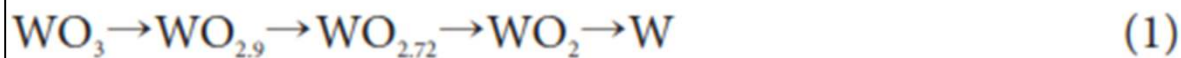
Effect of reaction temperature on the reaction rate of $\text{H}_2\text{-SnO}_2$ under a hydrogen partial pressure of 101.3 kPa.



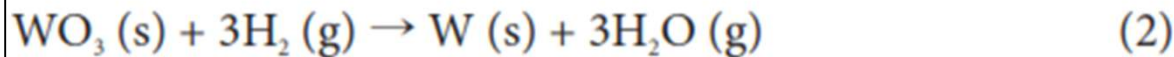
Effect of hydrogen partial pressure on the reaction rate of $\text{H}_2\text{-SnO}_2$ under a reaction temperature of 873 K.

۲. احیای خاکه های تنگستن:

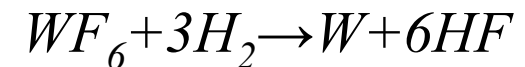
Tungsten metal powder was produced by hydrogen reduction of tungsten tri-oxide at 900-1000°C. Hydrogen reduction of WO_3 to metallic tungsten takes place in number of steps:



The overall reaction is



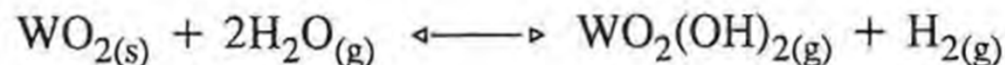
Tungsten can also be extracted by hydrogen reduction of WF_6 :



reduction of WO_2 to W:



This reaction increases the humidity in the system, and results in an increase in the amount of tungsten in the gas phase via the reaction:



Growth of tungsten nuclei then takes place with the reduction of the gaseous tungsten hydroxide:

