


اکسیدهای خاص

عناصری مانند **Ti**، **Zr** و **V** را نمی‌توان با روش‌های قبلی احیا کرد. چرا؟

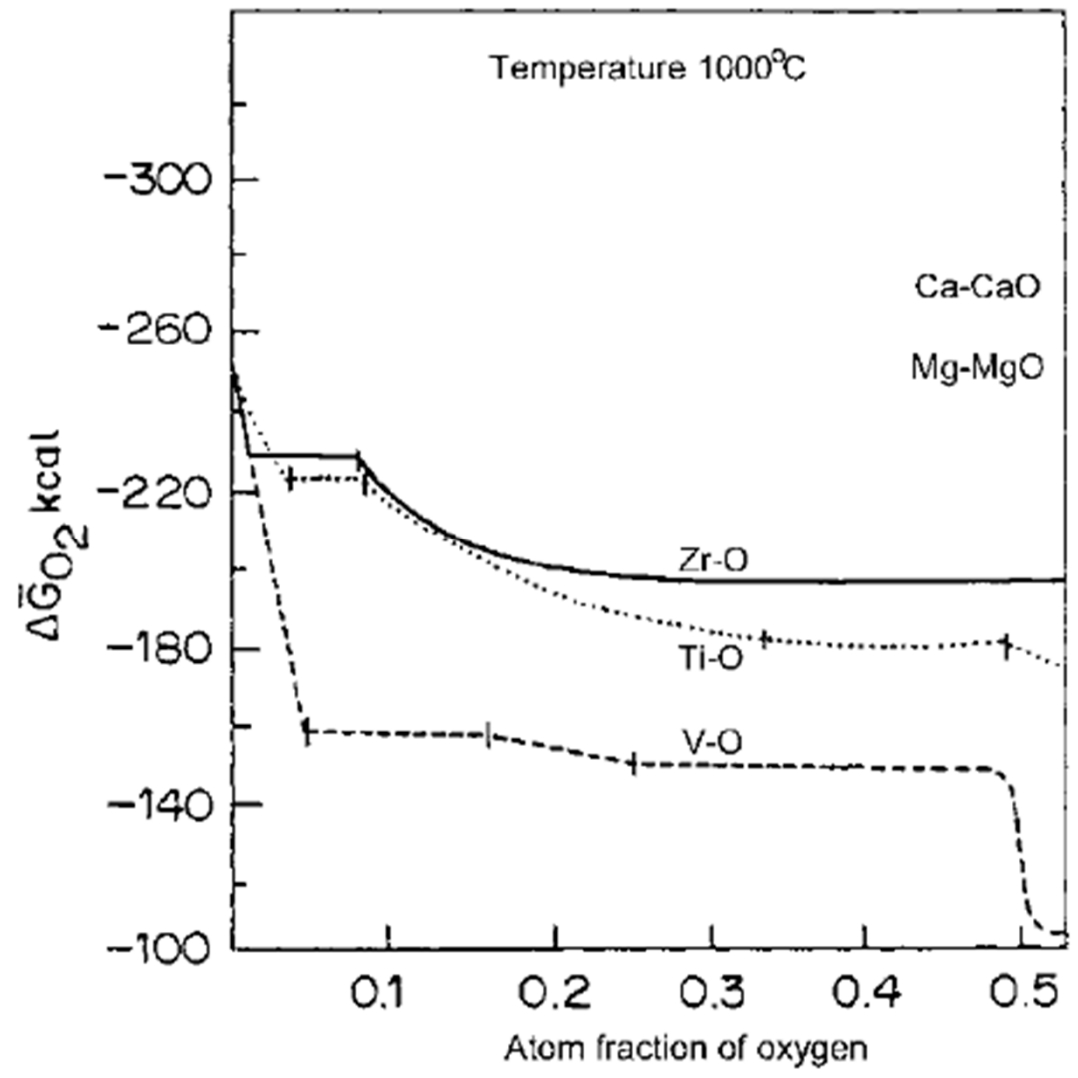
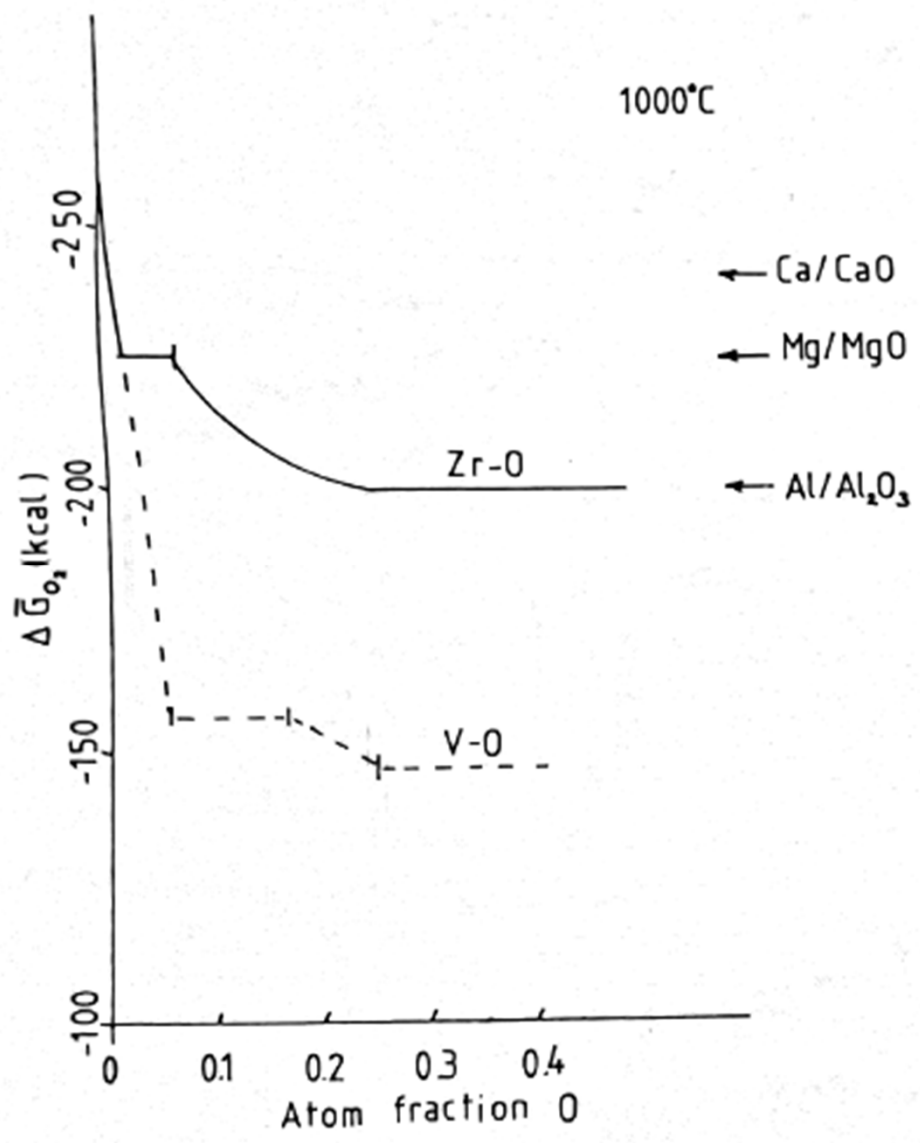
۱. علاقه شدید به اکسیژن

۲. تاثیر منفی وجود مقادیر حتی جزئی اکسیژن روی خواص آنها



❖ Some metals such as **titanium**, **zirconium**, **beryllium**, **uranium** and **thorium** (and most of the **rare earths**) are known to form very stable oxides. They do not respond favorably to attempts to prepare them by oxide reduction.

آیا **Ca**، **Mg** و **Al** می‌توانند این کار را انجام دهند؟



بررسی:

۱. استفاده از Al مقدار اکسیژن ۰.۲٪، استفاده از Mg اکسیژن به ۰.۰۲٪ و برای Ca ناچیز می شود.

۲. مقداری اکسیژن در ساختار باقی می ماند و این اکسیژن روی خواص اثر منفی دارد

روش مناسب؟؟

روش هالید فلزات

- ❖ مانند کلریدها و فلوئوریدها
- ❖ ترکیبی از خواص مناسب در انرژی آزاد تشکیل، فشار بخار، نقطه ذوب و نقطه جوش دارند که آنها را برای فرآیندهای احیای فلز مفید می سازد.
- ❖ از مواد اولیه در دسترس، هالیدهای فلزات می تواند در یک شرایط عاری از اکسیژن تهیه شوند و می توانند همچنین به فلزات عاری از اکسیژن احیا شوند.

تولید کلرید

دو نوع اصلی کلریناسیون وجود دارد:

۱. در نوع اول، کلرید فلز قابل تبخیر نیست (**غیر فرار** هستند) و فلز از طریق واکنشهای فازهای مذاب یا توسط انحلال با آب بدست می آید.
۲. در نوع دوم، کلریدهای تولید شده **فرار** بوده و با واکنشها و بصورت گازی خارج می شوند. آنها از فازی گازی توسط چگالش بازیابی می شوند.

پس عبارتی:

- ❖ ابتدا اکسید را به کلرید فلز تبدیل و سپس کلرید را به فلز خالص تبدیل می کنند
- ❖ استفاده از تقطیر جز به جز برای جداسازی
- ❖ دمای پایین مورد نیاز برای فرآیند استخراج
- ❖ تشکیل کلریدهای قابل حل در انواع حلال ها

❖ همه فلزات (به جز گروه پلاتین)، آلیاژها و بین فلزی ها:

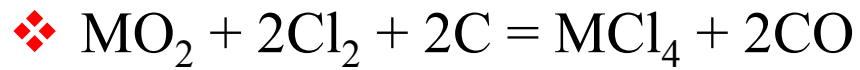
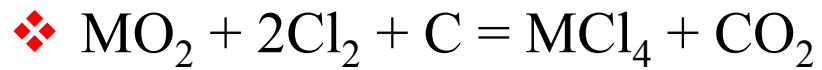


❖ کلریناسیون یک اکسید فلزی (MO) با گاز کلر:



○ مشکل: ۱. $\Delta G > 0$ ۲. حضور اکسیژن

○ کلریناسیون در حضور کربن



➤ مثال:



مثال ➤

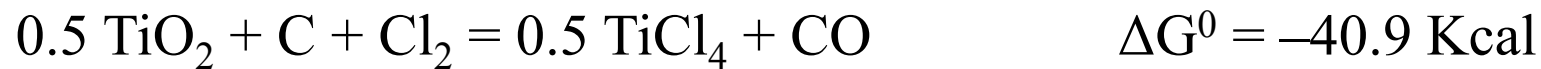
at 900 °C:

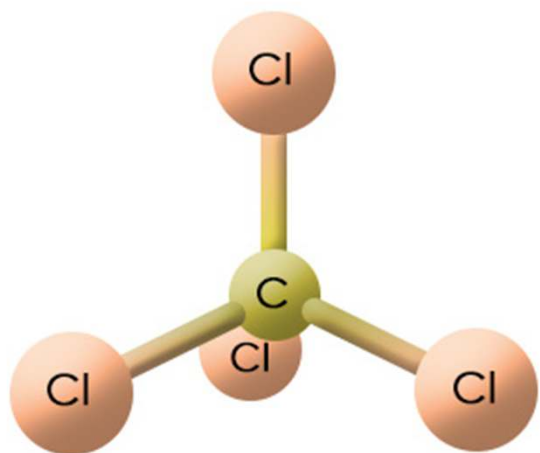


• and

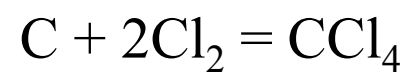


• Combining the two,



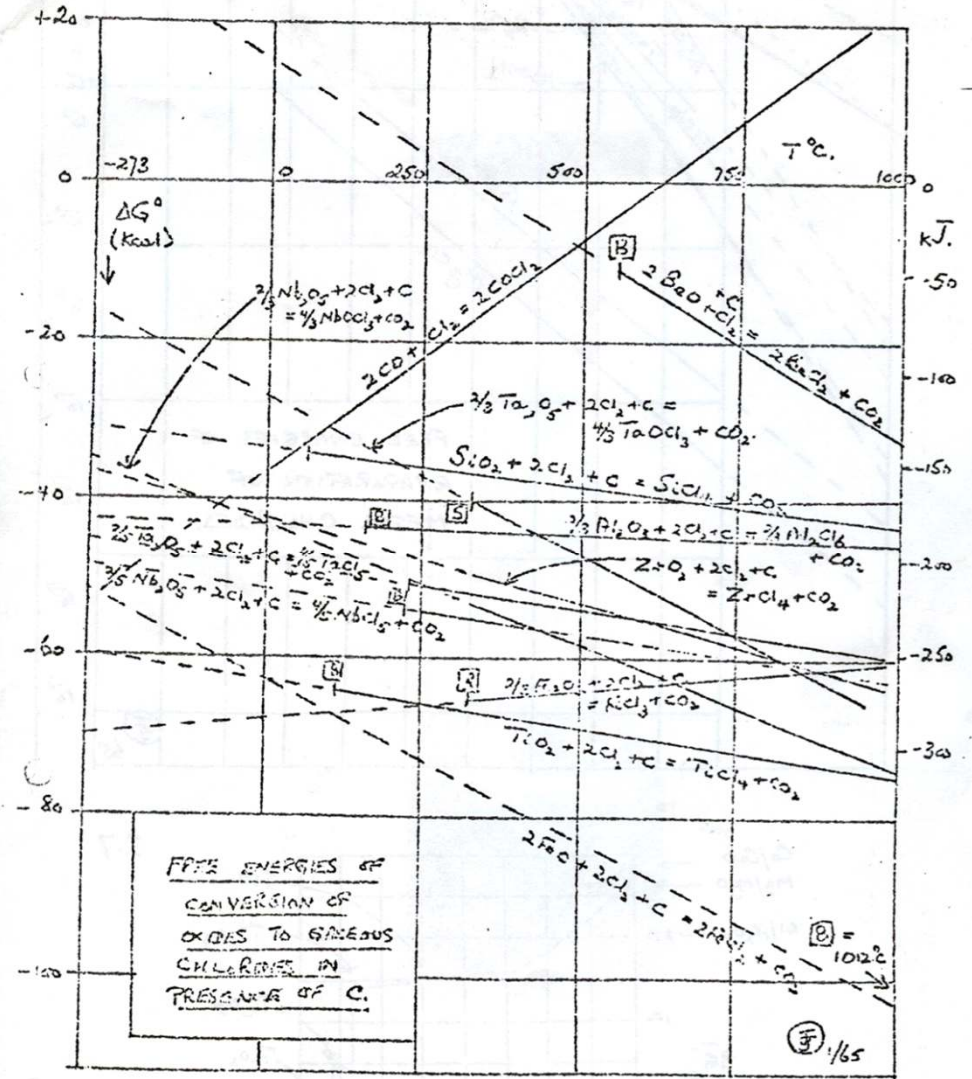
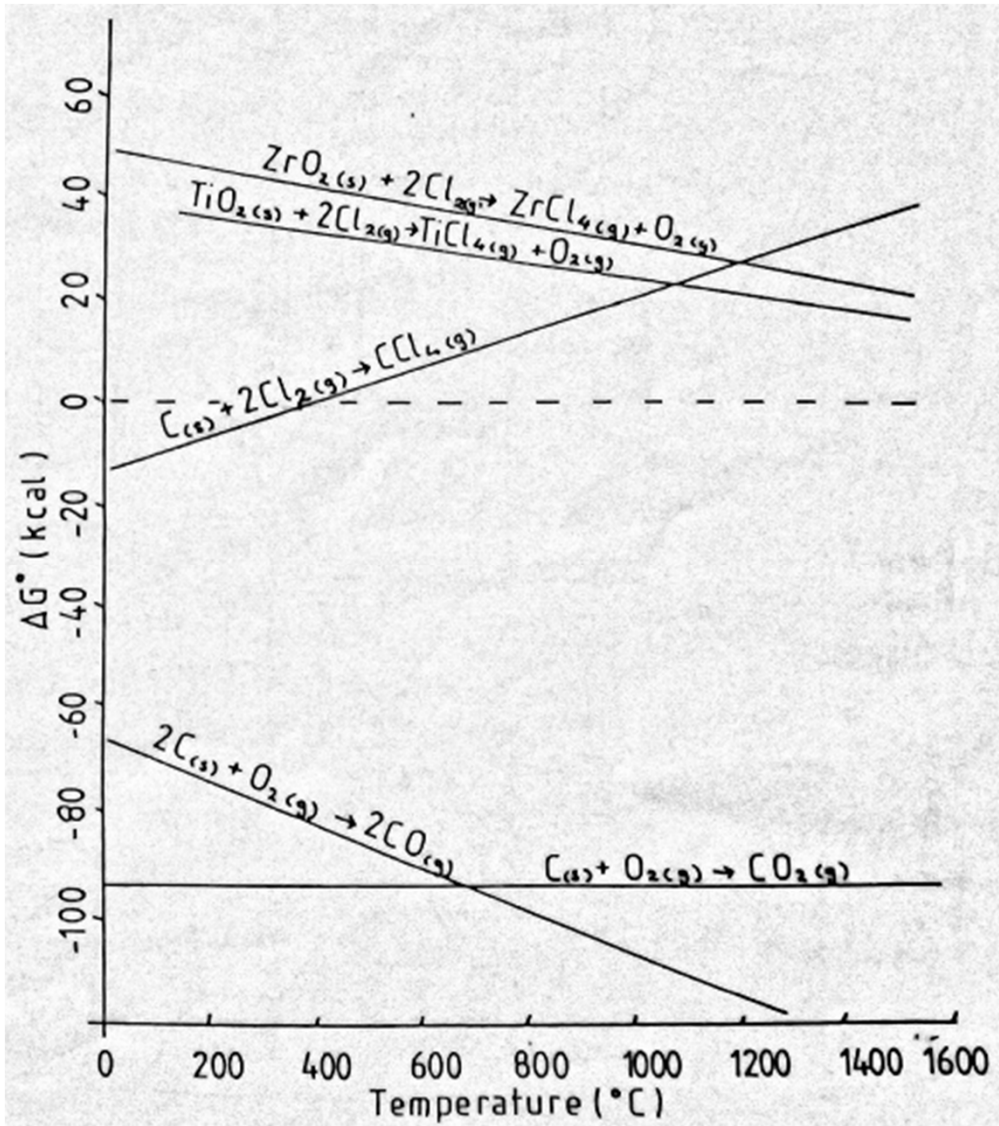


• **مشکل:** امکان تشکیل CCl_4 از واکنش زیر:



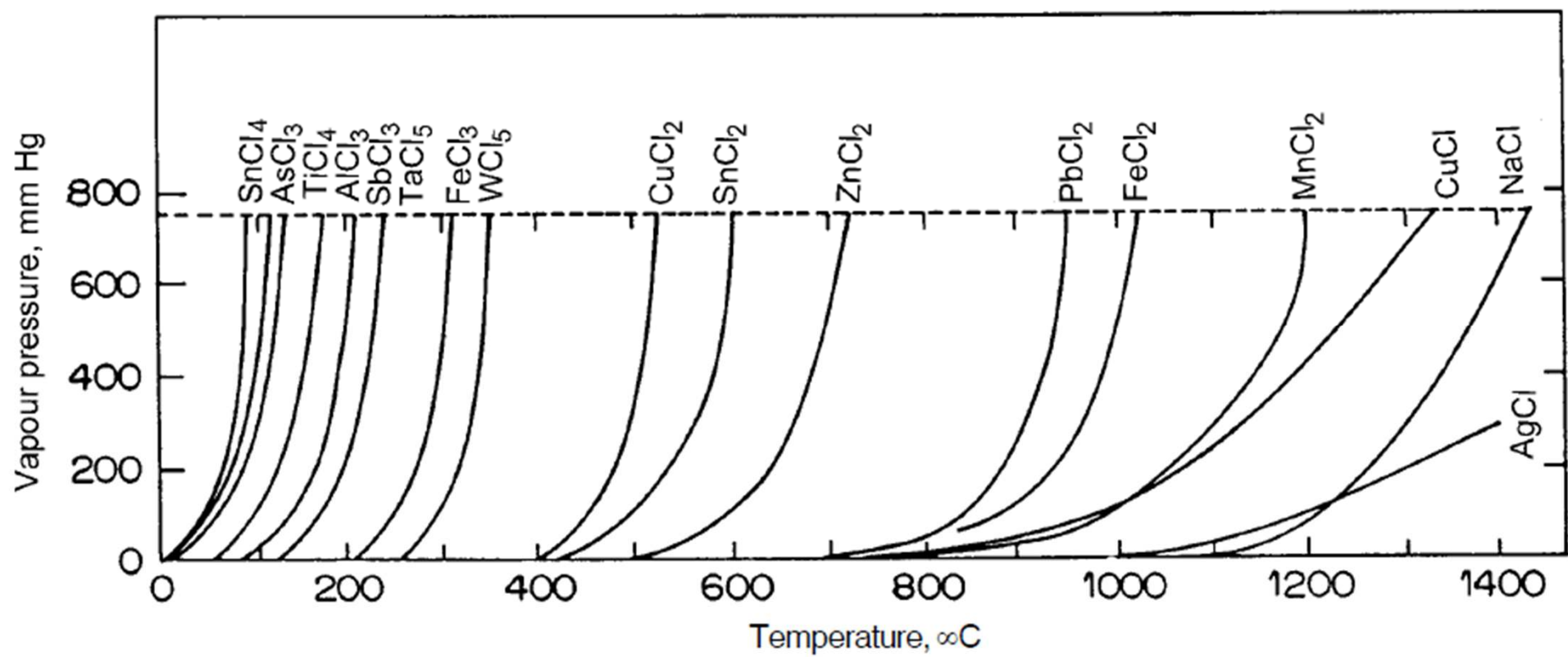
راه حل؟؟?

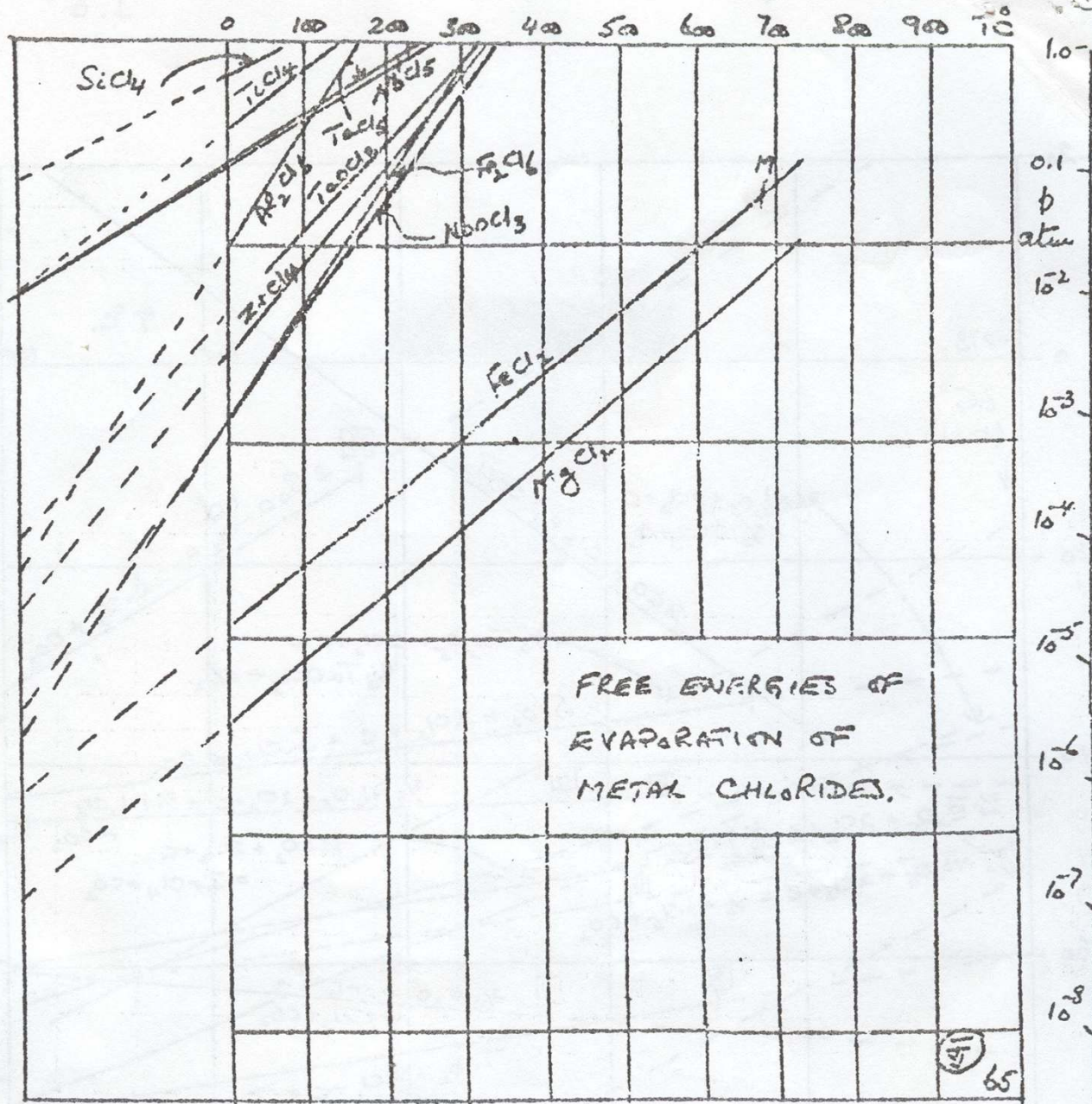
در دمای بالای 400°C ، ΔG مثبت است.



دلایل اهمیت کلریناسیون در فرآیند پیرومتالورژی:

- ❖ سهولت تشکیل کلریدهای فلزی از اکسیدها
- ❖ خواص منحصر بفرد: نقطه ذوب پایین، فراریت بالا، قابلیت انحلال آبی بالا
- ❖ تبخیر کلریدها و تفاوت در فشار بخار آنها برای جدایش هر کلرید از دیگری مفید است.
- ❖ وقتی فشارهای بخار دو کلرید مشابه باشد، آنها هنوز قابل جدایش هستند.





چند نکته:

- ❖ آلومینا، سیلیکا و اکسید آهن اگر در خاکه باشد، تشکیل کلرید می دهند.
- ❖ حضور اکسیژن-کربن و کلر همزمان تشکیل COCl_2 که خطرناک و کلر آن خورنده است.
- ❖ خود کلر سمی-خورنده -گران قیمت است.
- ❖ دمای کاری $= 1000^\circ \text{C}$

تولید زیر کونیوم:

- می توان از تبخیر جز به جز استفاده کرد تا از هم جدا شوند.

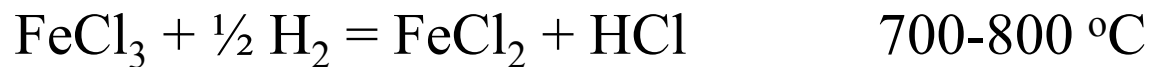
$\text{ZrCl}_4 : 330 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{SiCl}_4 : 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{AlCl}_3 : 160 \text{ }^\circ\text{C}$

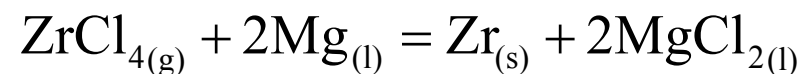
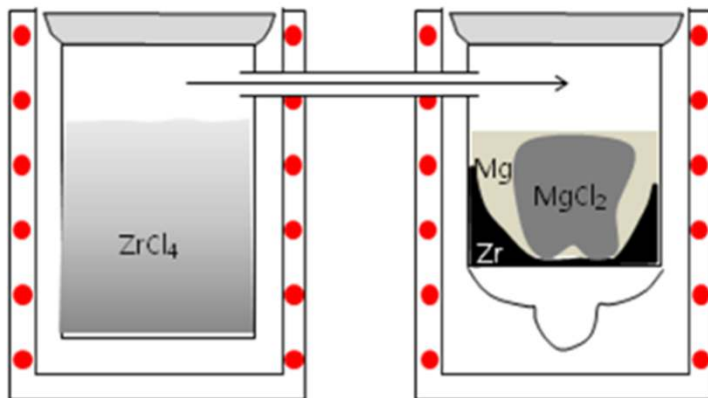
$\text{FeCl}_3 : 330 \text{ }^\circ\text{C}$

- جدایش کلرید آهن از کلرید زیر کونیوم با افزودن هیدروژن به سیستم:



$\text{FeCl}_3 : 1020 \text{ }^\circ\text{C}$

تولید زیر کونیوم: Kroll process ➤



استخراج Ti:

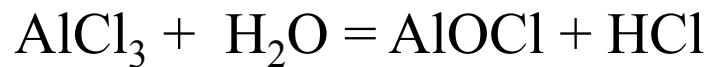
TiCl₄: 140 °C

SiCl₄: 80 °C

AlCl₃: 160 °C

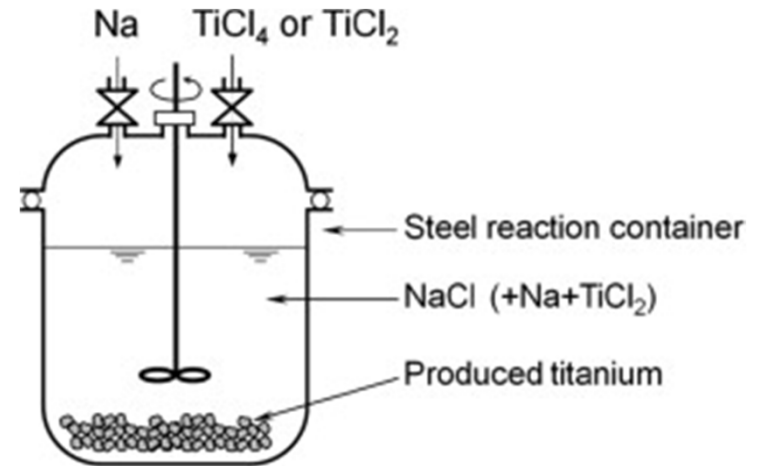
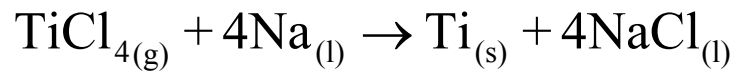
FeCl₃: 330 °C

بخار آب اضافه می کنند



در نتیجه TiCl₄ خالص را تولید می شود. در ادامه توسط منیزیم یا سدیم تیتانیوم اسفنجی تولید می شود.

❖ فرآیند Hunter: توسط سدیم:



❖ فرآیند Kroll: با منیزیم:

