تصفیه و پالایش

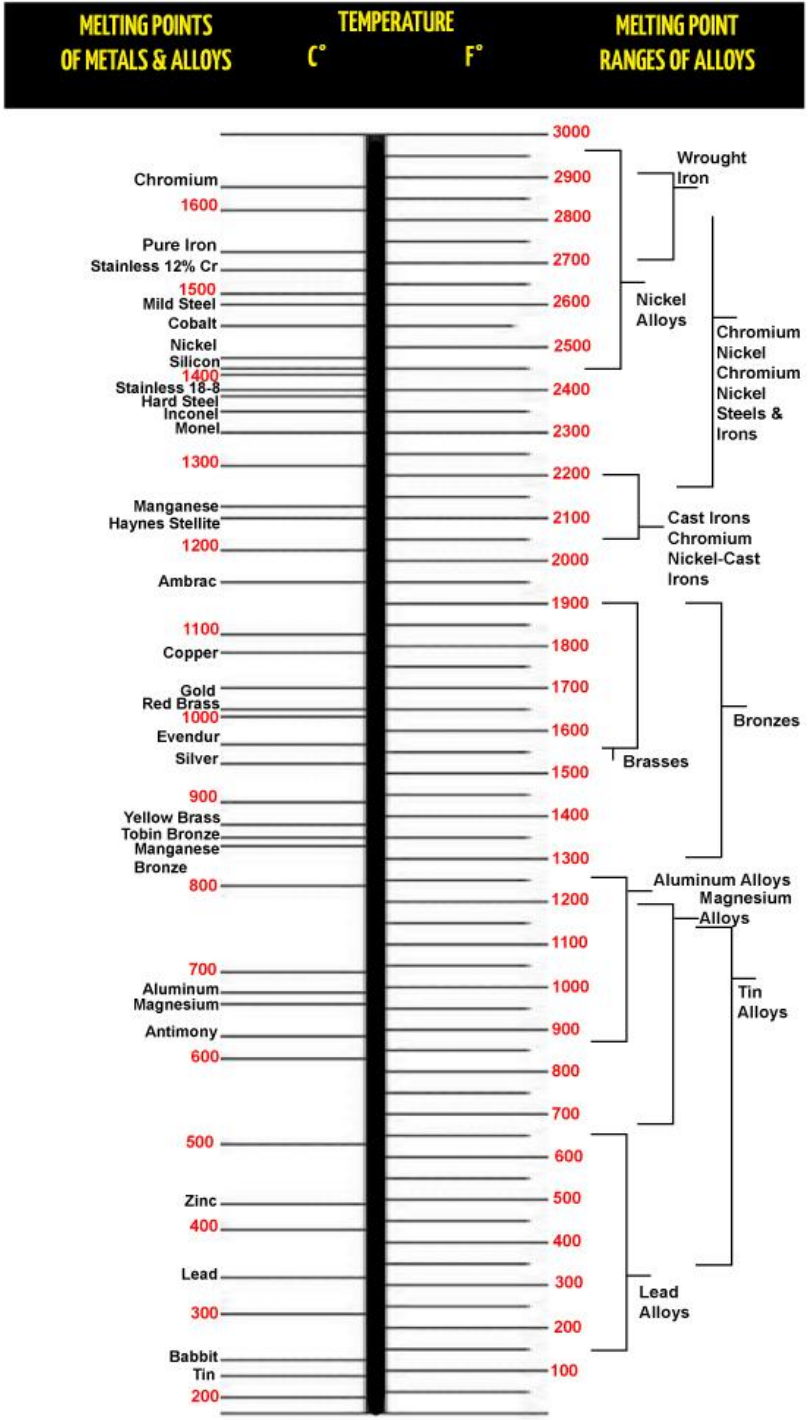
Metal refining

سه هدف اصلی:

- تهیه فلزی با خلوص بالاتر و یا حتی خلوص کامل
- بدست آوردن مقادیر کنترل شده‌ای از ناخالصی‌ها (مثلاً در آلیاژی ، ۲٪ کروم)
- بازیابی ناخالصی‌هایی با ارزش ذاتی بالا مثل طلا و...

فرآیندهای پالایش

- فیزیکی: تبخیر، خنک کردن، ذوب
- شیمیایی: اکسیداسیون، کلریناسیون، نیتراسیون، استخراج حلالی (از طریق ذوب در حرارت بالا)



عنصر	دمای ذوب °C	دمای جوش °C
Fe	1538	2861
Zn	420	907
Pb	327	1749
Al	660	2519
Sn	232	2602
Sb	630	1587
As	817	614
Mg	650	1090
Cu	1058	2562
Ni	1455	2913
Bi	271	1564
Au	1064	2856
Ag	962	2162
Cd	321	767

روش‌های فیزیکی

روش اول ذوب کردن:

حرارت دادن فلز حاوی ناخالصی ⟵ یکی ذوب شده و دیگری جامد باقی می‌ماند.

مثال:

جدا شدن قلع مذاب از آهن ⟵ در $325^{\circ}C$ حرارت داده می شود.

شرایط لازم:

۱. اختلاف در نقطه ذوب (نزدیک بهم نباشد)

۲. عدم حلالیت (مس و نیکل حلالیت کامل دارند)

ترکیبات یوتکتوئید نباید وجود داشته باشد

۳. اختلاف چگالی (چگالی کمتر روی فلز می‌آید)

روش دوم تبلور:

فلز ناخالص مذاب به آهستگی خنک می‌شود و یکی از آنها منجمد می‌شود و بصورت ذرات منجمد شکل می‌گیرد. مثال:

قلع + آهن ۲٪ ⟵ در 325°C حرارت می دهند ⟵ قلع + ۱۰٪ آهن

شرایط لازم؟؟؟؟

روش سوم پروسه همدما (استخراج حلالی):

- در دمای ثابت انجام می‌شود.
- تصفیه در شرایط مذاب
- با افزودن یک فلز یا ماده دیگر باعث بوجود آمدن فاز جدید بین ماده افزوده شده و ناخالصی می‌گردد.
- فاز جدید خواص متفاوتی خواهد داشت.
- در تصفیه سرب، روی با نقره ترکیب می‌شود و نقره را خارج می‌کند

پالایش فلزات در حالت بخار یا گاز:

- **میعان (Condensation):**

تغییر فیزیکی ماده از فاز گازی به فاز مایع

عوامل موثر: نرخ تشکیل جوانه‌های اولیه - نرخ کاهش فشار بخار تعادلی

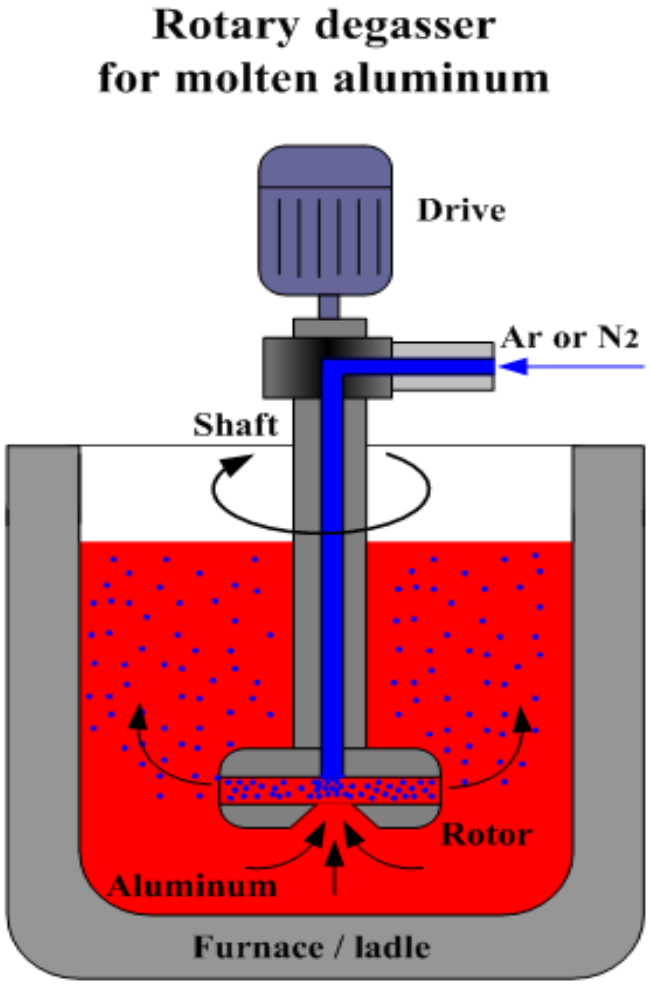
- **تقطیر (Distillation):**
  - جدایش اجزای یک مخلوط مایع توسط تبخیر جزئی و سپس بازیابی جداگانه فاز بخار و مایع باقیمانده
  - یک فلز بخار و یک فاز مذاب داریم که از هم جدایش می‌کنند، با حرارت دادن ماده به دو فاز بخار و مذاب می‌رسیم
  - تقطیر تعادلی - تقطیر ملکولی - تقطیر جزء به جزء

پروسه های گاز زدایی:

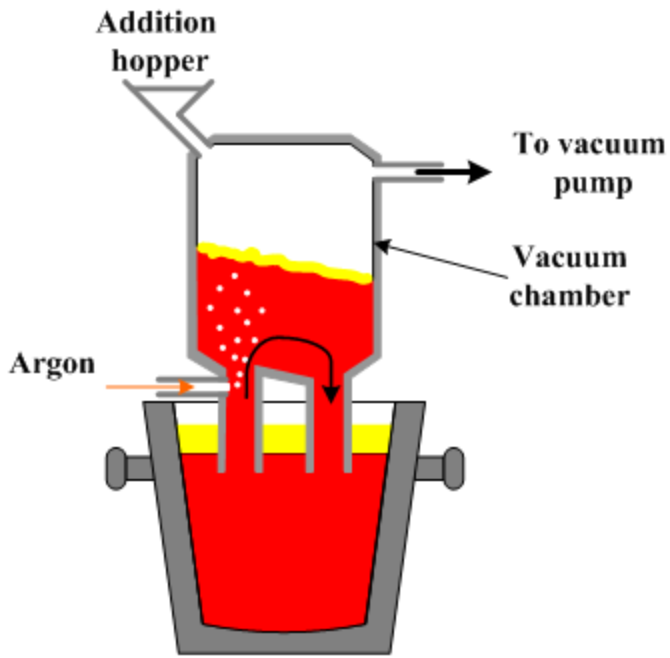
گاز ها: SO_2، CO_2، CO، H_2O، N_2، CO_2، H_2، O_2

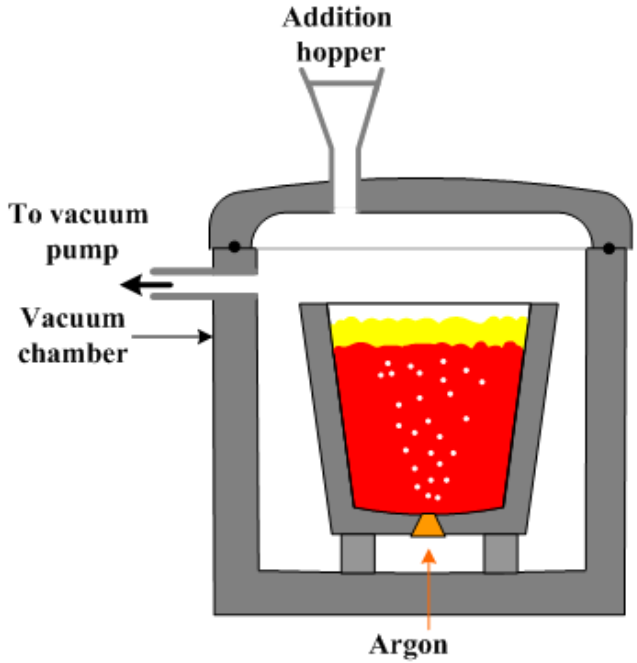
۱. استفاده از دمش گاز خنثی:

دمش گاز خنثی مثل Ar در مذاب، حباب‌های Ar بالا می‌آید خروج گازها را آسان می‌کند.



۲. استفاده از خلأ: سطح بالای مذاب را خلأ می‌کنند





۳. فرو آلیاژها و ترکیبات دیگر:

اضافه کردن فروآلیاژهای مختلف مانند فروسیلیس، فرومنگنز و فروکروم و...

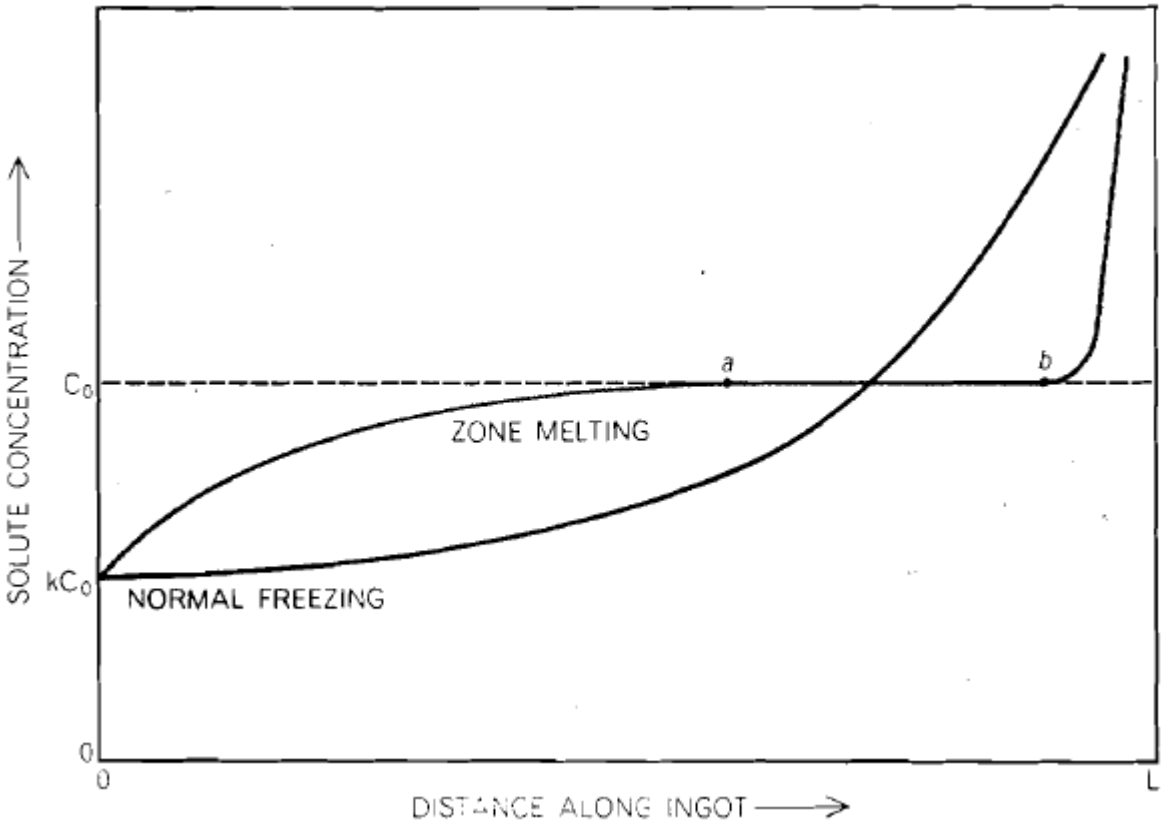
افزودن ذرات آلومینیوم

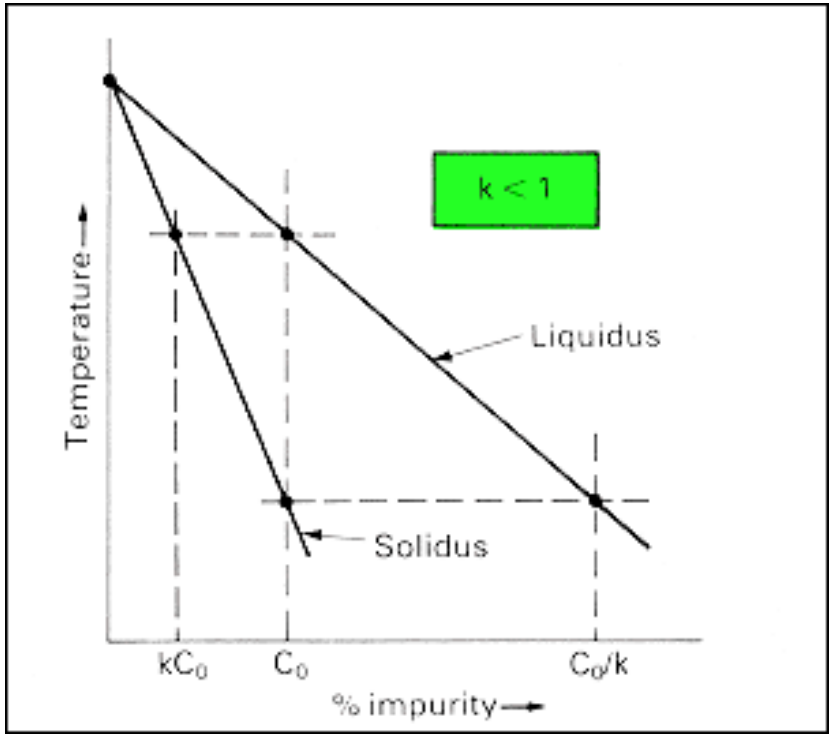
پالایش منطقه‌ای (Zone Refining)

- تولید فلزات با خلوص بالا، برای مثال کاربرد Si در صنایع الکتریکی
- فلز بصورت مفتولی با قطر مشخص در آورده و از داخل منطقه ای گرم بصورت افقی یا عمودی عبور داده می‌شود.

(left) Pfann, at left, showing the first zone refining tube, Bell Labs, 1953

(right) Vertical zone refining, 1961. The induction heating coil carrying a high frequency alternating current, melts a section of the metal bar in the tube. The coil moves slowly down the tube, moving the molten zone to the end of the bar.


SOLUTE CONCENTRATION
C_0
kC_0
0
a
b
ZONE MELTING
NORMAL FREEZING
0
L
DISTANCE ALONG INGOT


k < 1
Temperature
Liquidus
Solidus
kC_0
C_0
C_0/k
% impurity

Mathematical expression of impurity concentration

When the liquid zone moves by a distance dx , the number of impurities in the liquid change. Impurities are incorporated in the melting liquid and freezing solid.

$$dI = (C_O - k_O C_L)\, dx$$

$$C_L = I/L$$

$$\int_0^x dx = \int_{I_O}^{I} \frac{dI}{C_O - \frac{k_O I}{L}}$$

$$I_O = C_O L$$

$$C_S = k_O I/L$$

$$C_S(x) = C_O \left(1 - (1 - k_O) e^{-\frac{k_O x}{L}}\right)$$

k_O: Segregation coefficient

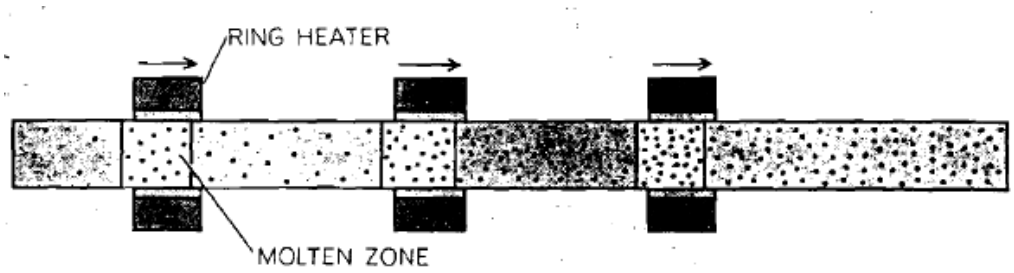
L: Zone length

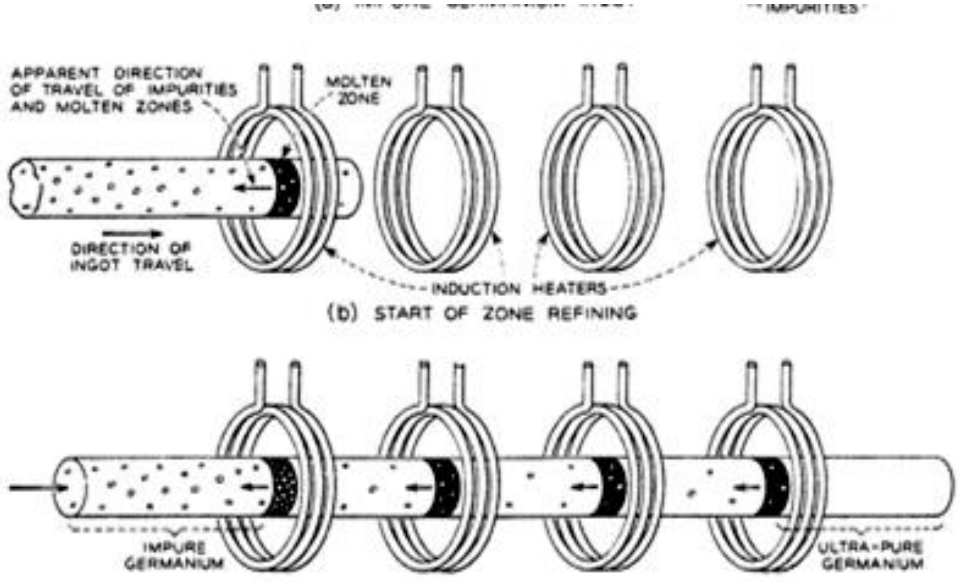
C_O: Initial uniform impurity concentration of the rod

C_L: Concentration of impurities in the liquid

I: Number of impurities in the liquid

I_O: Number of impurities in zone when first formed at bottom





روش‌های شیمیایی

- اکسیداسیون
- سولفیداسیون
- کلریداسیون
- ....

مثال‌هایی از پالایش فلزات

پالایش مس:

کنورت کردن: دمیدن اکسیژن ⟸ گوگردزدایی ⟵ بدست آوردن مس آندی

مشکل: باقی ماندن اکسیژن در مس

اکسیژن زدایی: اضافه کردن عناصری مانند آهن، روی، سدیم

بهترین گزینه: کربن و هیدروژن

$$C \rightarrow CO$$

$$H \rightarrow H_2O$$

استفاده از گاز متان برای تولید کربن و هیدروژن

پالایش نیکل:

تصفیه نیکل توسط پیرومتالورژی: روش نیکل کربونیل

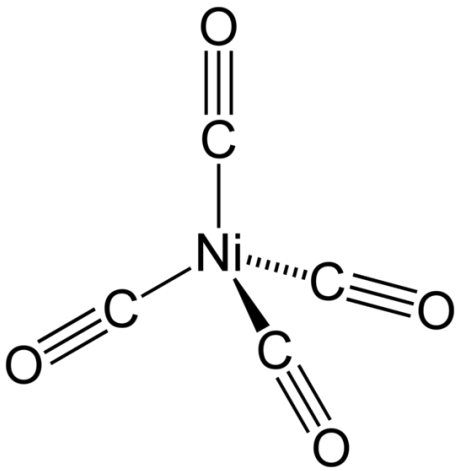
ترکیب نیکل با گاز CO:

$$Ni+4CO=Ni(CO)_{4\ (g)}$$

در دمای بالای 50°C، نیکل با CO ترکیب می شود

در بالای 120°C واکنش بر می‌گردد.

$$Ni(CO)_{4(g)}=Ni+4CO$$



فولادسازی:

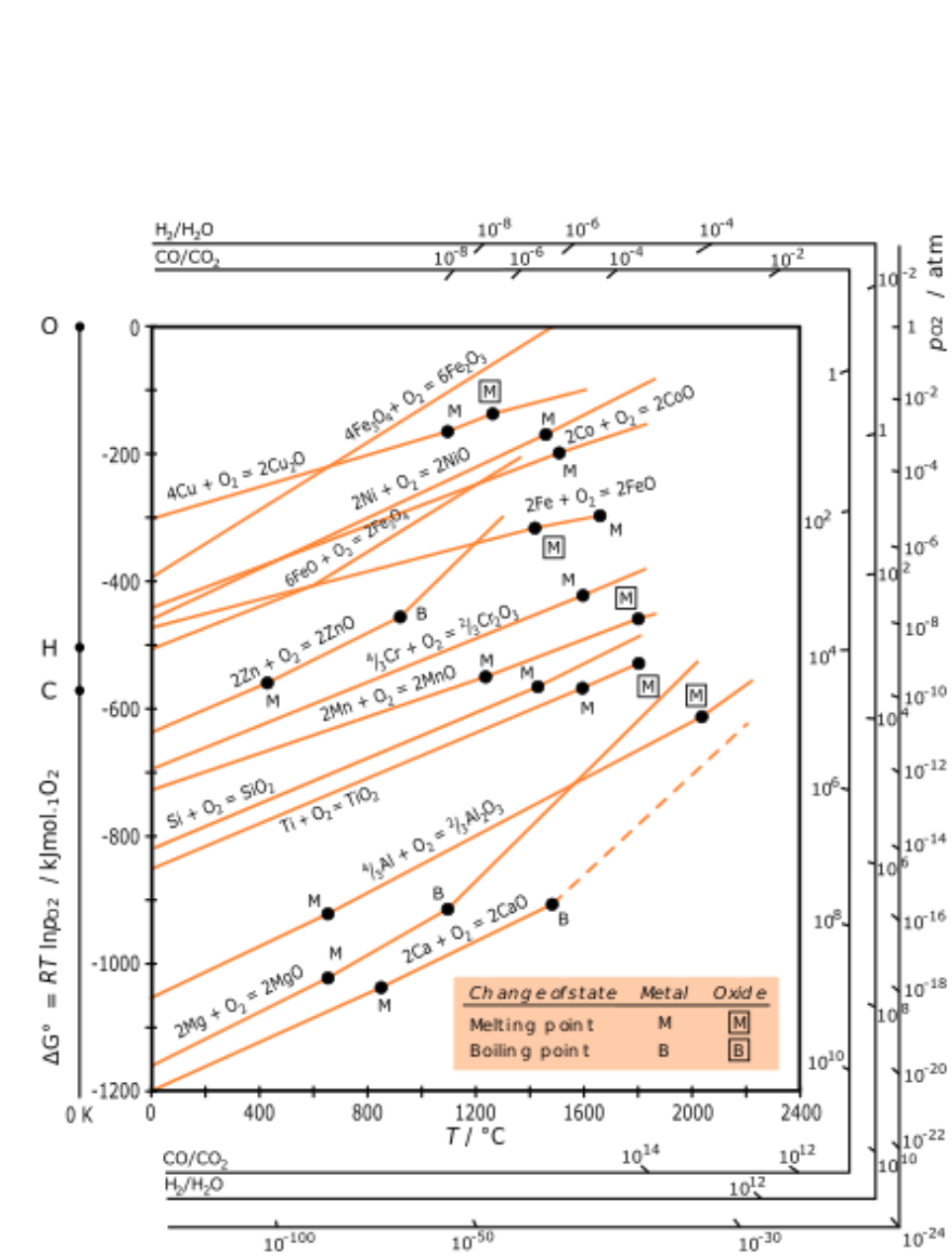
- فولاد آلیاژی از آهن و کربن است.
- آهن خام مذاب خروجی کوره بلند است که بطور مستقیم کاربردی ندارد.

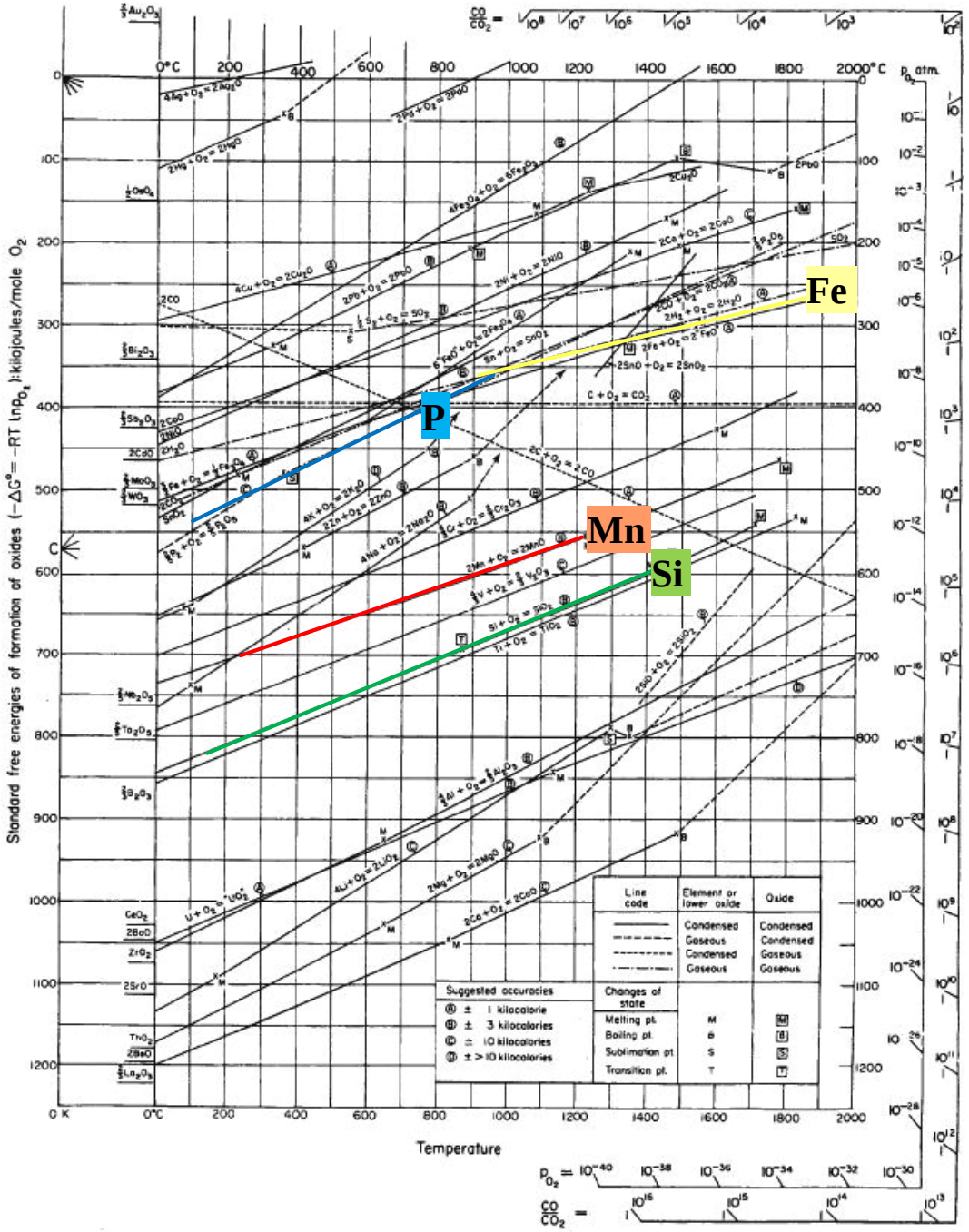
Composition of pig iron:

Constituent	Percentage of composition
1. Iron	92-94
2. Carbon (both free and combined)	4-5
3. Silicon	1-2
4. Manganese	1-2
5. Sulphur and phosphorus	1-2

- لازم است کربن، سیلیسیوم، منگنز و فسفر اضافی از آهن مذاب حذف گردند.

روش؟؟


H2/H2O
CO/CO2
ΔG° = RT lnpO2 / kJmol-1O2
T / °C
pO2 / atm
4Fe3O4 + O2 = 6Fe2O3
4Cu + O2 = 2Cu2O
2Ni + O2 = 2NiO
2Co + O2 = 2CoO
6FeO + O2 = 2Fe3O4
2Fe + O2 = 2FeO
2Zn + O2 = 2ZnO
4/3Cr + O2 = 2/3Cr2O3
2Mn + O2 = 2MnO
Si + O2 = SiO2
Ti + O2 = TiO2
4/3Al + O2 = 2/3Al2O3
2Mg + O2 = 2MgO
2Ca + O2 = 2CaO
Change of state
Metal
Oxide
Melting point
Boiling point


Standard free energies of formation of oxides (−ΔG° = −RT lnpO2): kilojoules/mole O2
Temperature
Fe
P
Mn
Si
Line code
Element or lower oxide
Oxide
Condensed
Gaseous
Suggested accuracies
Changes of state
Melting pt.
Boiling pt.
Sublimation pt.
Transition pt.

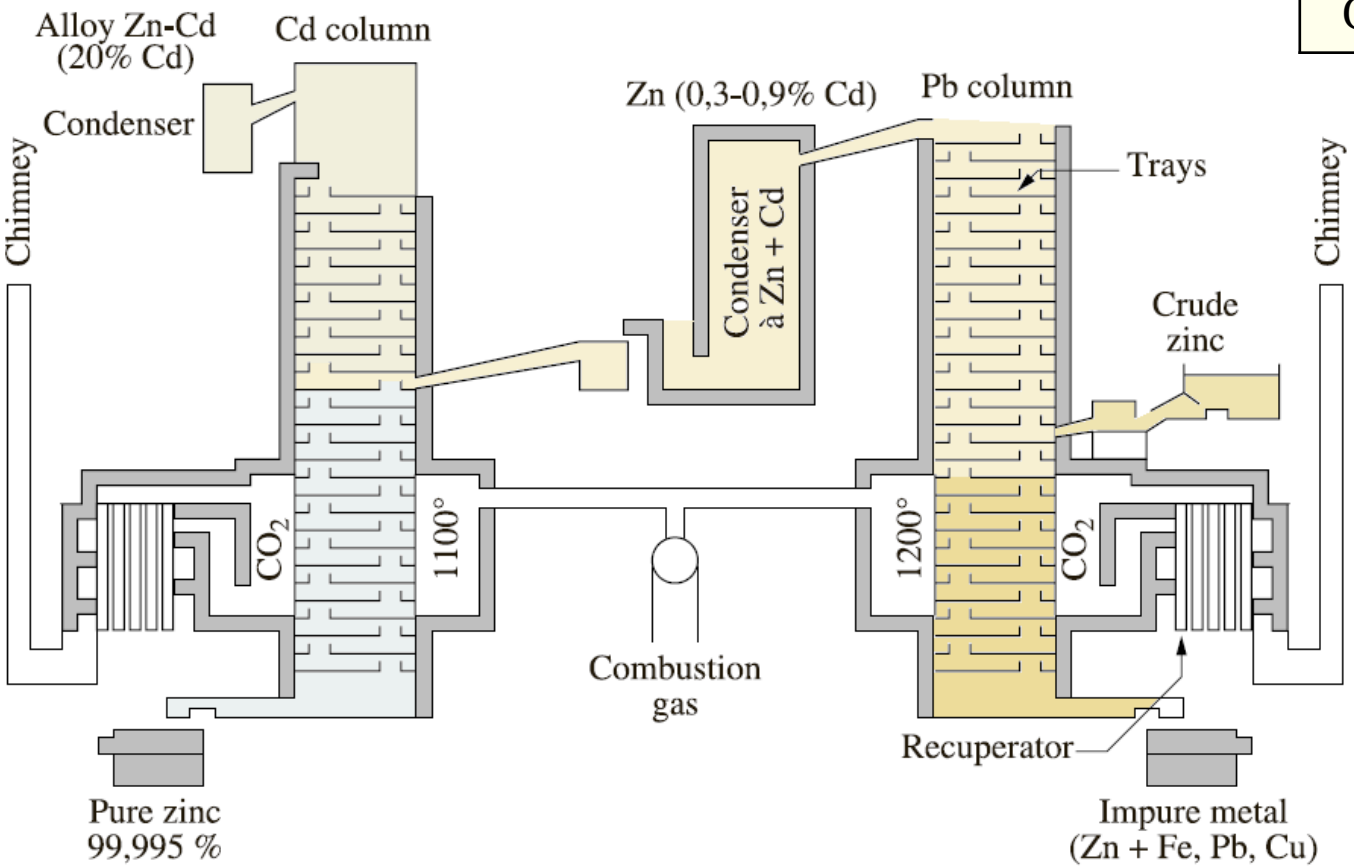
واکنش ها:

- مهمترین واکنش های شیمیایی در فولادسازی واکنش اکسیژن با آهن، کربن، منگنز، سیلیسیوم و فسفر و واکنش گوگرد با آهک می باشند.

$$Fe + [O] = (FeO)$$
$$[C] + [O] = \{CO\}$$
$$[Mn] + [O] = (MnO)$$
$$[Si] + 2[O] = (SiO_2)$$
$$2[P] + 5[O] = (P_2O_5)$$
$$[S] + (CaO) = [O] + (CaS)$$

تصفیه روی خام:

عنصر	دمای ذوب °C	دمای جوش °C
Zn	420	907
Pb	327	1749
Cd	321	767



پالایش سرب:

ناخالصی‌های سرب: مس، نقره، طلا، آنتیموان، آرسنیک، روی، بیسموت

antimony, arsenic, copper, zinc, iron, tin, bismuth, silver, nickel, cobalt, and sulphur

مراحل:

سرب خام «««« مس زدایی «««« حذف آرسنیک، آنتیموان و قلع «««« نقره زدایی »»

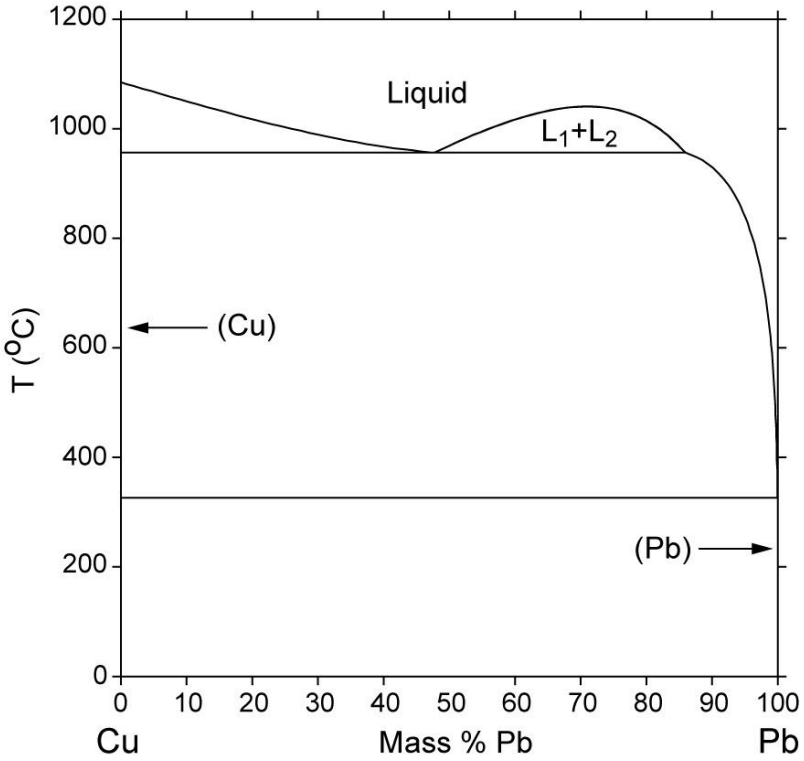
»» روی زدایی »»»» بیسموت زدایی »»»» پالایش نهایی

مرحله اول: مس زدایی

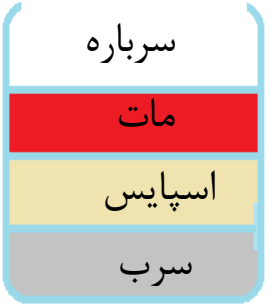
دیاگرام Pb-Cu یک نقطه منوتکنیک دارد >> جدا کردن با سرد کردن (از 1250°C تا 327°C)

چهار لایه هنگام سرد کردن آهسته:

- **سرباره** حاوی ترکیبات سیلیکات‌های آهن، سرب و روی
- **مات** حاوی ترکیبات سولفیدی (سولفید مس، سرب، آهن و...)
- **اسپایس** حاوی آرسنات‌ها، آنتیمونات‌های سرب و مس
- فلز **سرب**



- استفاده از فرایند سولفیداسیون جهت تشکیل سولفید مس



برای مس زدایی بیشتر:

✓استفاده از آرسنیک (به دلیل سمی بودن و قیمیت بالا استفاده نمی شود)

✓دمش اکسیژن (به دلیل اینکه اکسید سرب پایدارتر از اکسید مس است روش مناسبی نیست)

✓استفاده از فرایند سولفیداسیون ⟸ تشکیل سولفید مس

I: $Cu_2S=2Cu+1/2\{S_2\}$

$\Delta G_I=32630-10.36T$ Cal

II: $Pb_{(s)}=Pb_{(l)}+1/2\{S_2\}$

$\Delta G_{II}=39000-22.04T$ Cal

III: $Cu=[Cu]_{1wt\%}$

$\Delta G_{III}=97000-10.55T$ Cal

IV: $Pb_{(l)}+Cu_2S=PbS+2[Cu]_{1wt\%}$

$\Delta G_{IV}=14030-10.42T$ Cal

T, K	ΔG_{IV}	K	Wt %Cu
600	7778	$1.47x10^{-3}$	0.038
700	6736	$7.88x10^{-3}$	0.089
800	5699	$2.78x10^{-2}$	0.167

$$K=\frac{a\,PbS.a^{2}Cu}{a\,Pb\,.aCu2S}=a^{2}Cu \qquad aCu=\%wtCu=\sqrt{K}$$

مراحل مس زدایی:

- آهسته سرد کردن سرب مذاب
- سولفیداسیون و اضافه کردن نقره
- جمع آوری مات حاوی Cu_2S، 0.0002wt%

مرحله دوم نرم کردن:

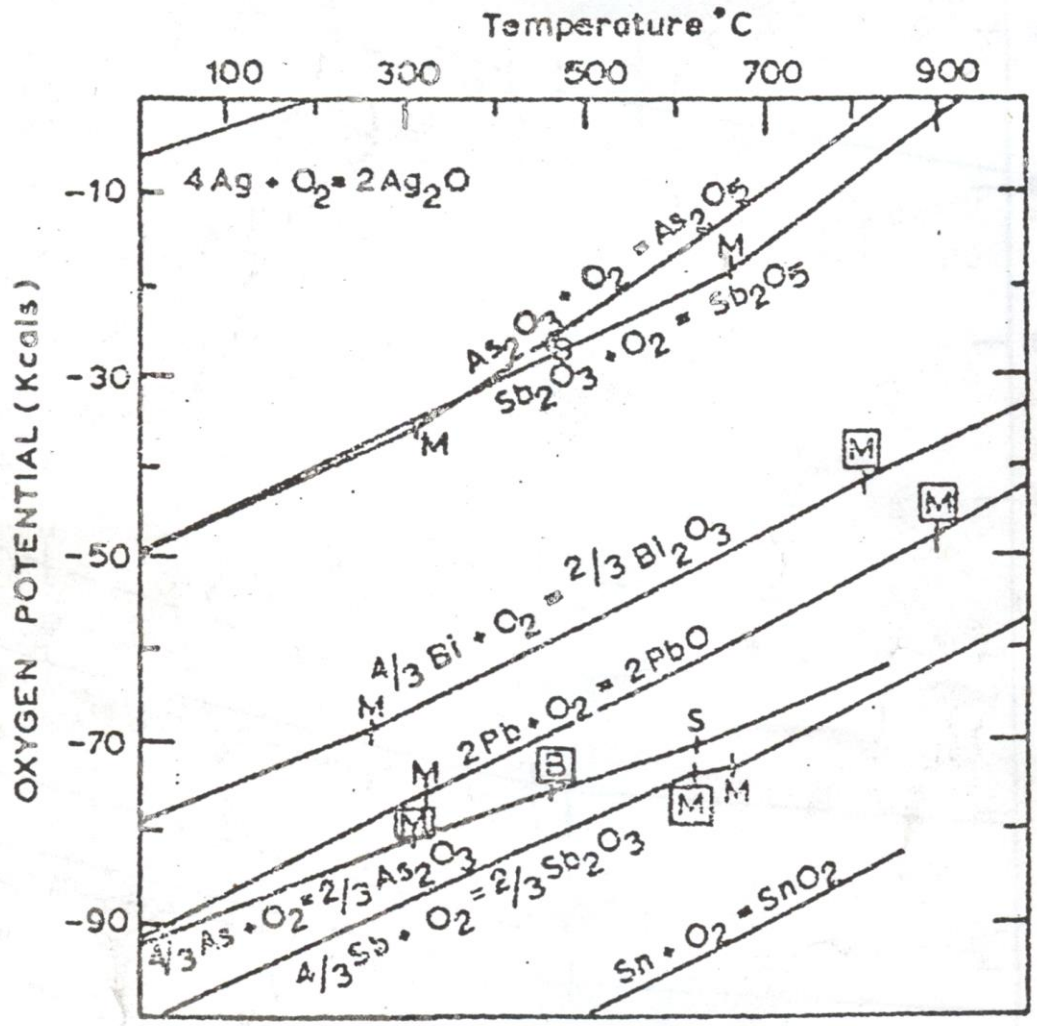
سختی سرب به دلیل وجود ناخالصی‌های آن است (آرسنیک، آنتیموان، قلع و...)

نحوه خروج ناخالصی:

استفاده از دمش هوا به دلیل عدم حلالیت نیتروژن و اکسیژن در سرب

با دمش اکسیژن آرسنیک، آنتیموان و قلع زودتر از سرب اکسید سرب می‌شوند. ولی

پایداری اکسیدها نزدیک هم بوده و مقداری سرب نیز اکسید می‌شود.



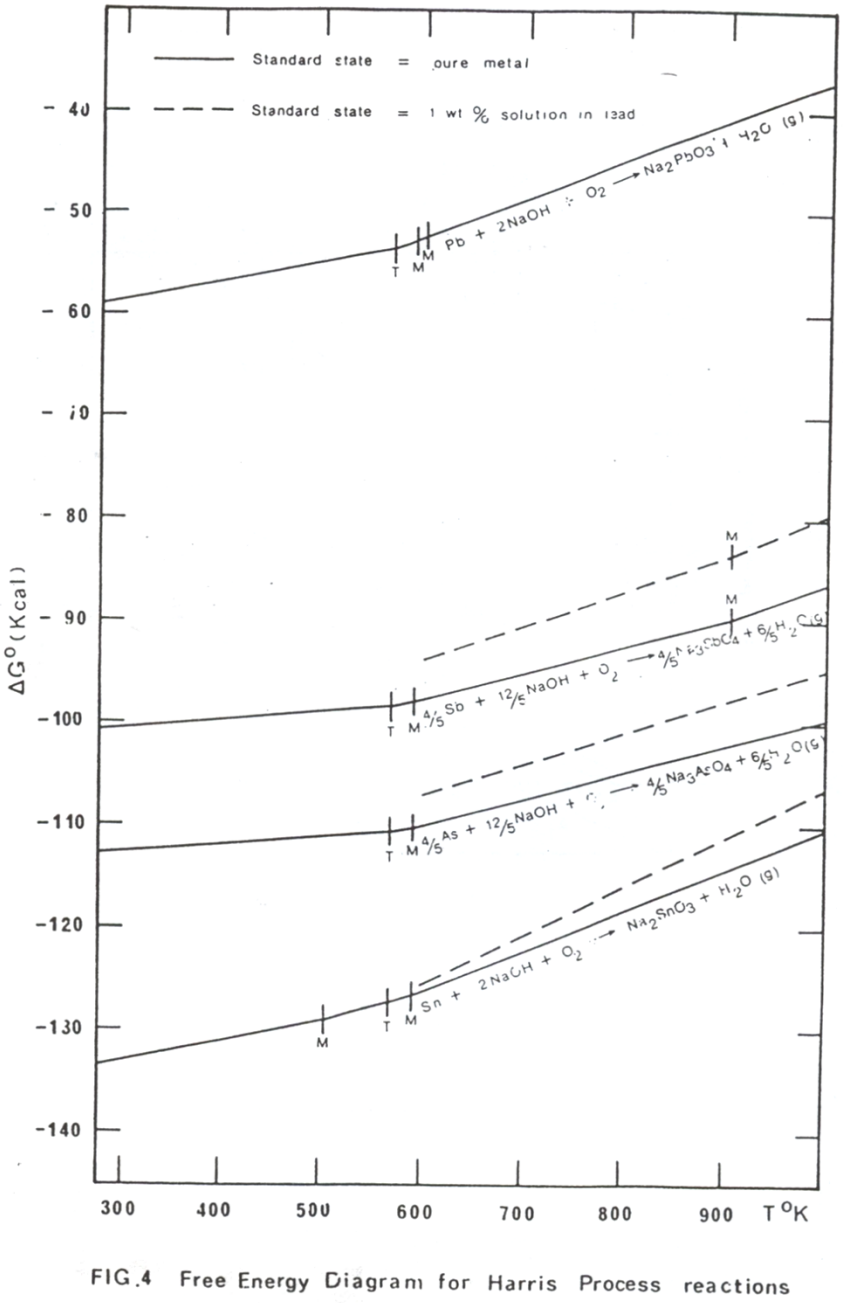


FIG.4 Free Energy Diagram for Harris Process reactions

اگر سرب حاوی ۱٪ آنتیموان باشد از دمش هوا استفاده می‌کنیم که سرباره حاوی ۸۵٪ PbO خواهد بود.

روش مناسب:

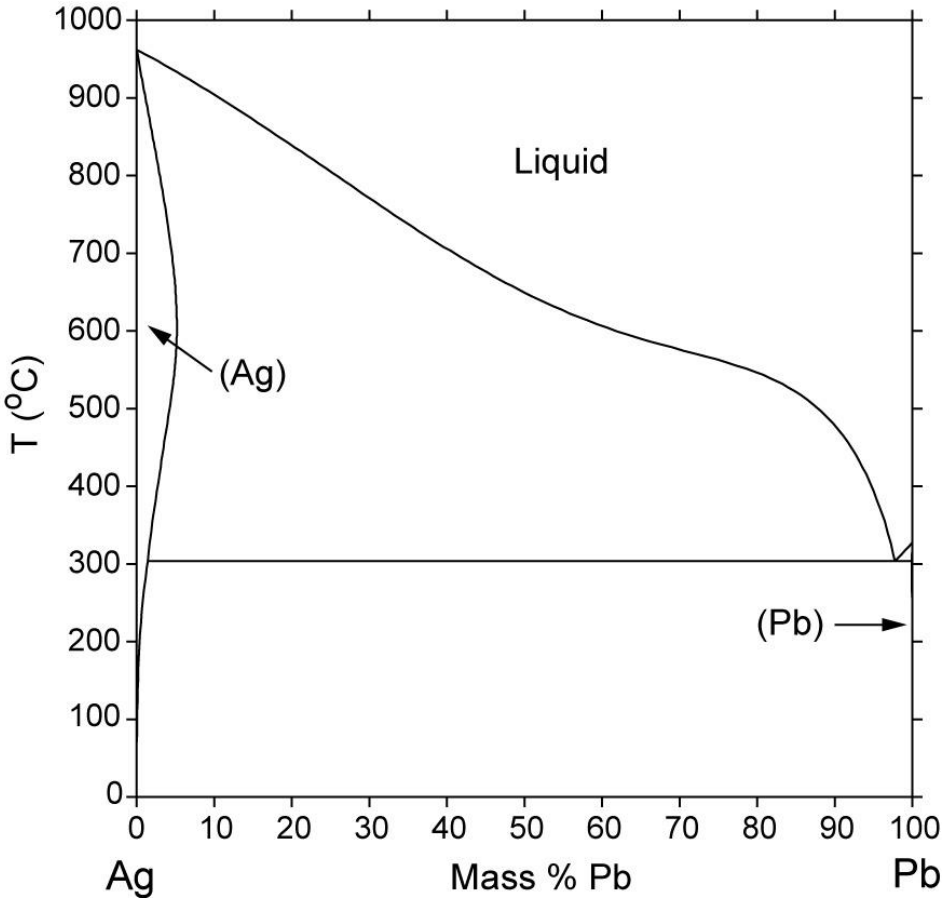
استفاده از مواد قلیایی (معمولاً NaOH)، خارج شدن مقادیر زیاد آرسنیک و آنتیموان بدون اکسید شدن سرب

روش نرم کردن قلیا Basic Softening

تشکیل ترکیباتی مانند Sn_2O_3، Na_2O سبب کاهش دمای ذوب اکسیدها و کاهش دمای کاری تا 450 C

معایب: NaOH خورنده است ولی هزینه بالاتری نسبت به دمش هوا دارد

مرحله سوم: نقره زدایی



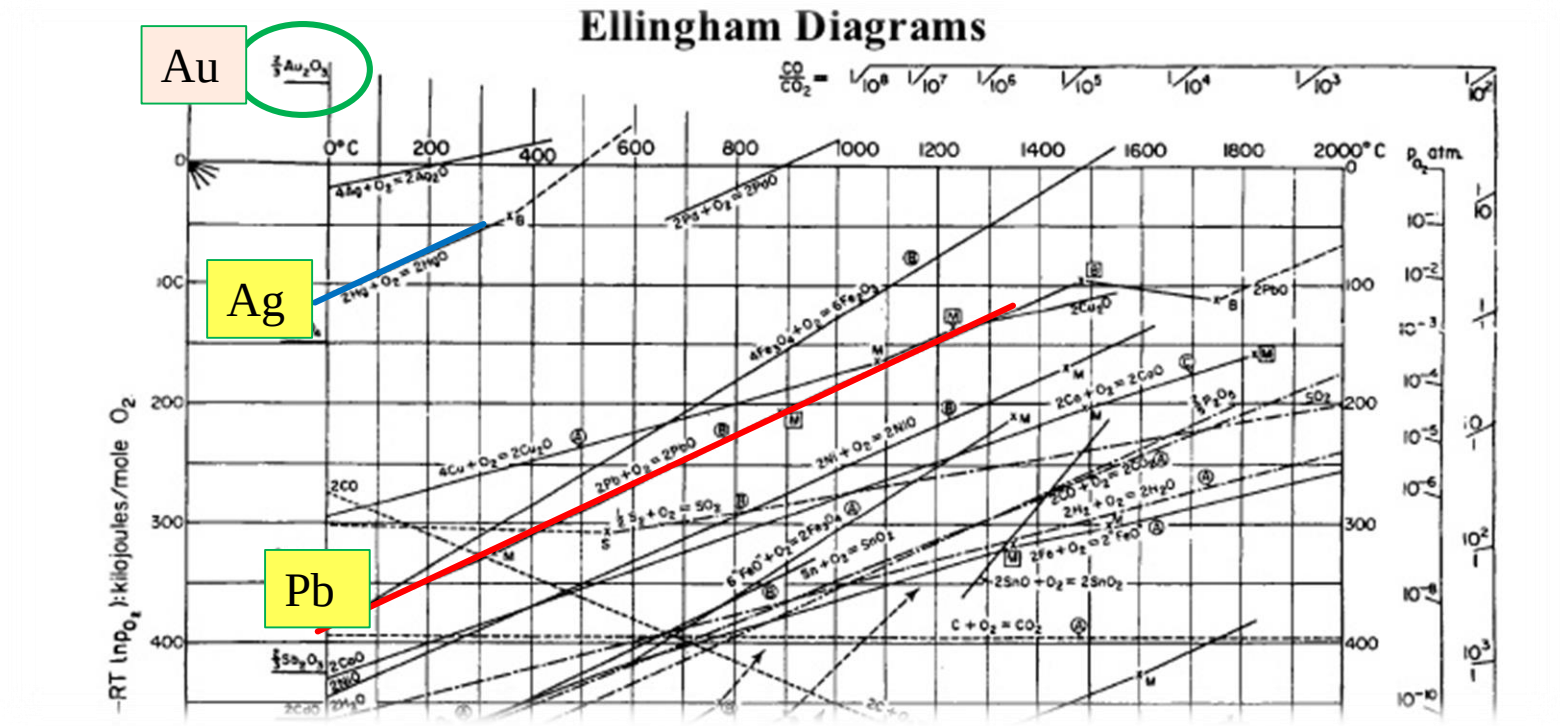
۱. روش‌های فیزیکی

❖روش‌های فیزیکی بدلیل بالا بودن نقطه جوش سرب و نقره، کارساز نیست.

عنصر	دمای ذوب °C	دمای جوش °C	چگالی (g/cm^3)
Pb	327	1749	11.3
Ag	962	2162	10.5
Au	1064	2856	19.3

۲. روش‌های شیمیایی

❖روش‌های شیمیایی از اکسیداسیون، سولفیداسیون یا کلریناسیون بدلیل آنکه ترکیبات سرب پایدارتر از ترکیبات نقره است مناسب نیست.



۳. روش استخراج حلالی

استفاده از یک ماده دیگر و ترکیب با ناخالصی

شرایط حلال مناسب؟؟

حلال باید:

۱. نقره را به خود جذب کند

۲. سرب را به خود جذب نکند

۳. حلال نباید جذب سرب شود

۴. به آسانی قابل جداشدن از سرب باشد

۵. هرجا نقره هست، طلا هم هست و بتوان به راحتی این‌ها را از حلال جدا نمود

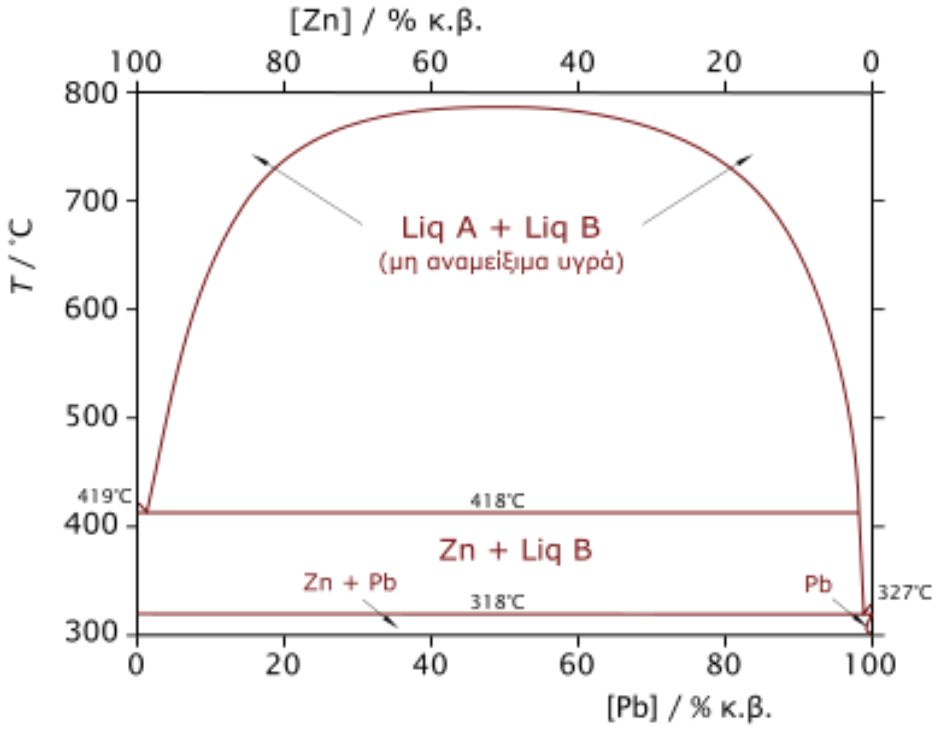
بهترین عنصر؟؟

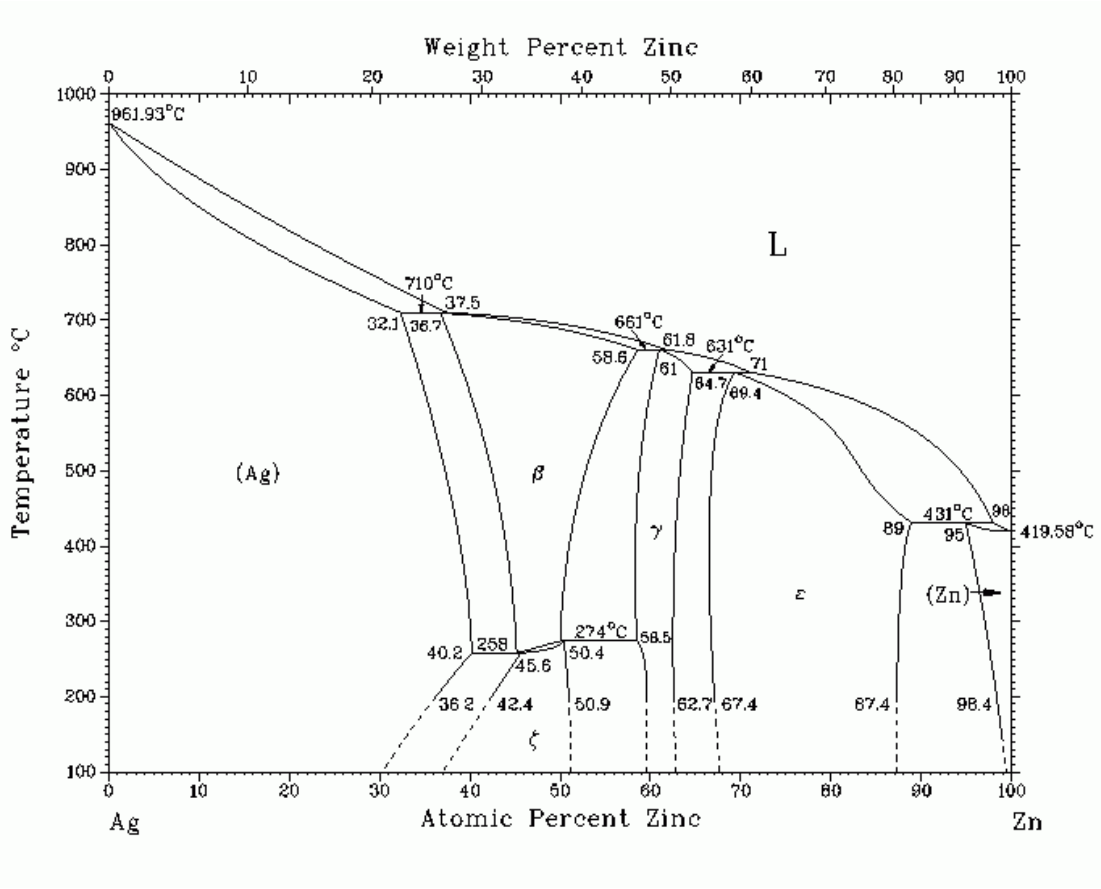
فلز روی

۱. نقره را به خود جذب کند

۲. سرب را به خود جذب نکند

۳. حلال نباید جذب سرب شود





۴. به آسانی قابل جداشدن از سرب باشد

عنصر	دمای ذوب °C	دمای جوش °C
Zn	420	907
Pb	327	1749

۵. طلا و نقره به آسانی از آن جدا شود

عنصر	دمای جوش °C
Zn	907
Au	2856
Ag	2162

محصولات

- فاز روی حاوی نقره (دمای جوش بالای نقره و طلا استفاده از تبخیر برای جداسازی روی)
- سربی که مقداری روی دارد (تقریباً ۱٪)

جداسازی روی و نقره از یکدیگر

- انجام فرآیند تبخیر

عنصر	دمای جوش °C
Zn	907
Au	2856
Ag	2162

مرحله چهارم روی زدایی:

مقدار روی باقیمانده در سرب: ۰.۵ تا ۱٪

الف) روش‌های شیمیایی: اکسیداسون، سولفیداسیون، کلریناسیون هر سه قابل اجراست چون پایداری ترکیبات روی بیشتر از ترکیبات سرب است

کلریناسیون ترجیح داده می‌شود چون نقطه ذوب ترکیبات پایین‌تر است و دمای کاری کاهش می‌یابد

$$Pb + ZnCl_2 = PbCl_2 + Zn \qquad T = 400\ C$$

$$X_{zn} = 0.8\ (ppm)$$

در این روش هم کلر گران است و هم مخرب برای همین به سراغ روش‌های فیزیکی می‌رویم

ب) روش‌های فیزیکی: فرآیند تبخیر (خلأ)

مزایای این روش:

نیاز به کلر نیست، خطر استفاده از کلر وجود ندارد، میزان از دست رفتن سرب کمتر است، به عایق‌ها و مواد نسوز آسیب نمی‌رسد

$Zn\ (L) = Zn\ (g) \qquad T_b = 907\ C$

$\Delta G_I = 28230 - 23.96T\ Cal$

$Pb\ (L) = Pb\ (g) \qquad T_b = 1756\ C$

$\Delta G_{II} = 43490 - 21.54T\ Cal$

مقدار روی باقیمانده ۴.۵۳ppm خواهد شد

مرحله پنجم بیسموت زدایی:

- گرانترین مرحله و تعیین کننده قیمت نهایی سرب
- روش فیزیکی نمی‌شود چون نقطه ذوب و جوش نزدیک به هم دارند: Pb، Bi و Cd

عنصر	دمای ذوب °C	دمای جوش °C
Pb	327	1749
Bi	271	1564

- روش شیمیایی هم جواب گو نیست به دلیل پایداری ترکیبات اکسیدی، سولفیدی و کلریدی مشابه هم
- مناسب ترین روش استخراج حلالی است

بهترین حلال‌ها:

Ca و Mg (بیسموت و Cd را به خود جذب می‌کنند)

دو فاز حاصله:

1. فاز حاوی کلسیم، منیزیم، بیسموت ⟸ بیسموت باقی می‌ماند
2. سرب با مقدار جزیی Ca و Mg ⟸ سرب باقی می‌ماند

پالایش نهایی:

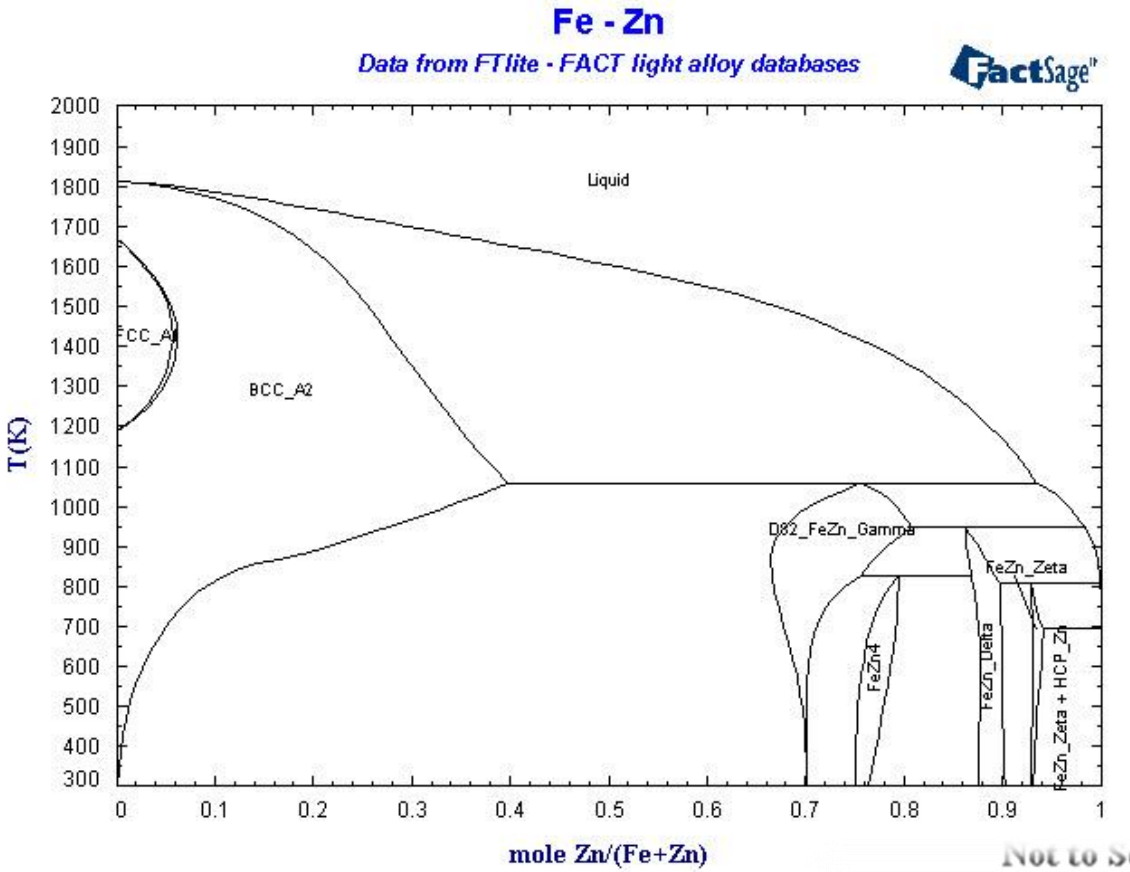
سرب با مقدار جزیی Ca و Mg

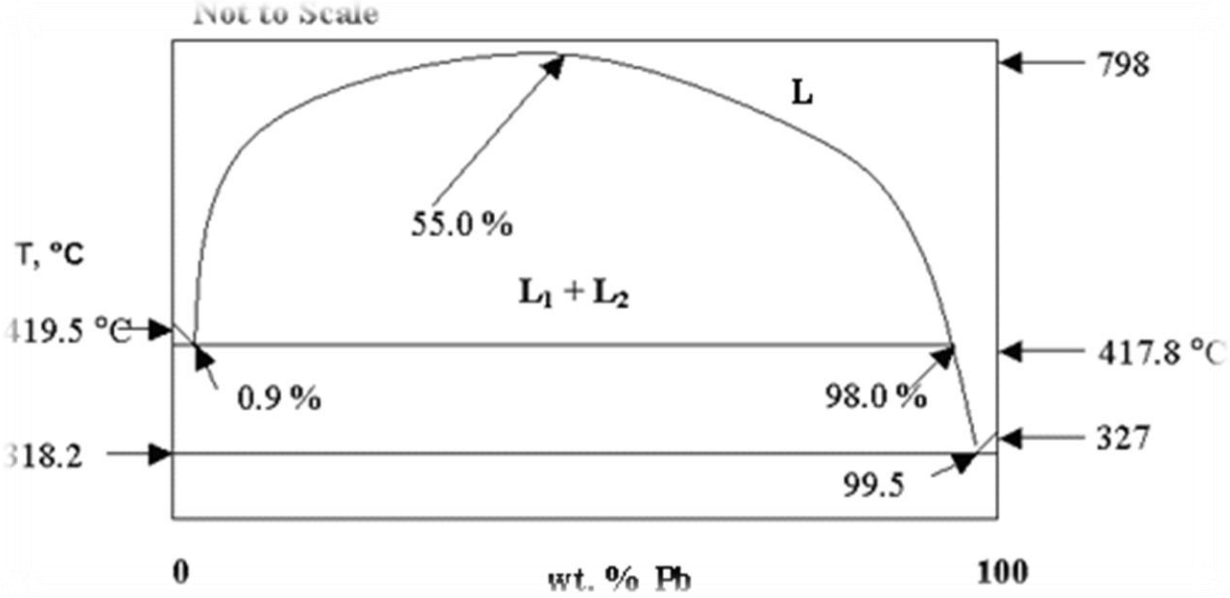
اکسیداسیون و به علت پایداری اکسیدهای منیزیم و کلسیم نسبت به بیسموت بکار می‌رود

تصفیه روی

- ناخالصی های موجود: سرب و آهن

عنصر	دمای ذوب °C	دمای جوش °C	چگالی g/cm^3
Zn	420	907	7.14
Pb	327	1749	11.34
Fe	1538	2861	7.86


Fe - Zn
Data from FTlite - FACT light alloy databases
FactSage
Liquid
FCC_A1
BCC_A2
D82_FeZn_Gamma
FeZn_Zeta
FeZn4
FeZn_Delta
FeZn_Zeta + HCP_Zn
T(K)
mole Zn/(Fe+Zn)


Not to Scale
L
798
55.0 %
T, °C
L1 + L2
419.5 °C
417.8 °C
0.9 %
98.0 %
318.2
327
99.5
0
wt. % Pb
100

❖ روش:

آهسته سرد کردن مذاب روی خام تا بالای نقطه انجماد روی (مثلا 430)، در نتیجه سه فاز تشکیل میگردد:

فاز رویی: روی تصفیه شده

فاز میانی: روی+آهن

فاز زیرین: سرب

تصفیه طلا:

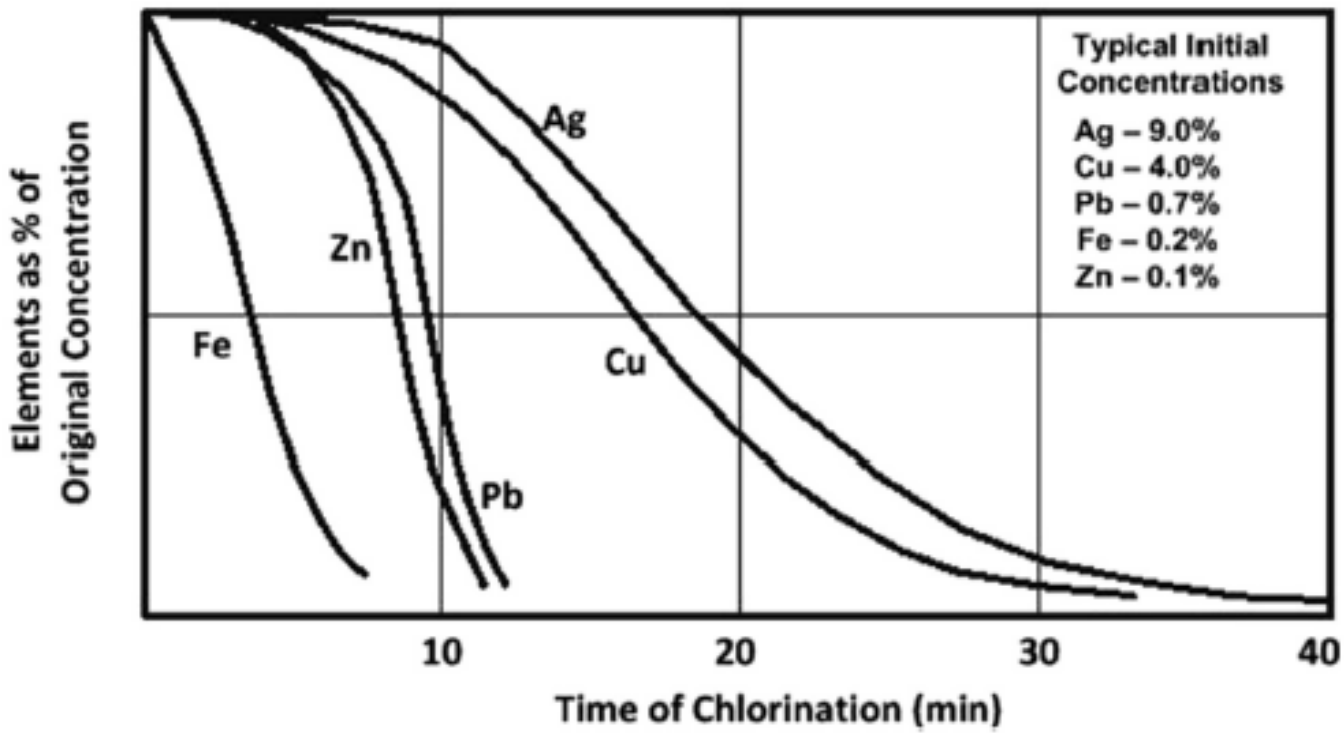
- پروسه میلر (**Miller**)

- 1838 by Louis Thompson
- 1865 by Francis Bowyer Miller

- in an induction furnace, and chlorine gas is then injected into the melt
- formation of metallic chlorides:
  the gas stream (e.g., $FeCl_3$, $ZnCl_2$)
  molten chlorides (e.g., CuCl, AgCl)

Melting Point, Boiling Point, and Gibbs Free Energy of Formation of Selected Metal Chlorides

Reaction	Chloride Melting Point (°C)[a]	Chloride Boiling Point (°C)[a]	ΔG_{rxn} (kcal/mol @1150°C)[b]
$Fe + 1.5Cl_2 \rightarrow FeCl_3$	304	332	−47.7
$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$	318	732	−55.4
$Pb + Cl_2 \rightarrow PbCl_2$	501	953	−47.7
$Cu + 0.5Cl_2 \rightarrow CuCl$	430	1212	−49.2
$Ag + 0.5Cl_2 \rightarrow AgCl$	455	1564	−33.8
$Au + 1.5Cl_2 \rightarrow AuCl_3$	180 (subl.)	229	17.7


Typical Initial Concentrations
Ag – 9.0%
Cu – 4.0%
Pb – 0.7%
Fe – 0.2%
Zn – 0.1%
Ag
Zn
Fe
Cu
Pb
Elements as % of Original Concentration
10
20
30
40
Time of Chlorination (min)