

## لزوم خشک کردن مواد اولیه در پیرومتالورژی:

- کاهش وزن و تسهیل جابجایی
  - جلوگیری از خطرات ناشی از شارژ کردن مواد تر به داخل کوره ها
  - جلوگیری از تغییر اتمسفر کوره ها در اثر ایجاد بخار آب
  - افزایش واکنش پذیری در برخی موارد
  - جلوگیری از واکنش های ناخواسته
- 
- گرمای لازم برای خشک کردن:
1. گرمای لازم برای افزایش دمای ماده معدنی و آب از دمای محیط تا دمای مورد استفاده برای تبخیر.
  2. گرمای تغییر حالت (تبخیر)  $43.9 \text{ kJ/mol of water}$

## خشک کردن:

انواع آب در مواد معدنی:

- آب یا رطوبت آزاد
- آب تبلور مانند  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- آب ترکیبی به صورت یون هیدروکسیل  $\text{OH}^-$  مثلا در  $\text{AlOOH}$

معمولا به خارج کردن دو نوع اول آب خشک کردن می گویند.

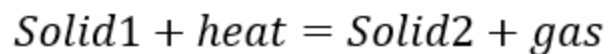
عوامل ترمودینامیکی در جهت تقویت واکنش خشک کردن:

الف: افزایش دما (چون خشک کردن گرماگیر است)  
ب کاهش فشار جزئی بخار آب در اتمسفر کوره خشک کن

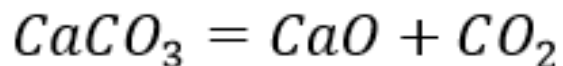
اگر افزایش دما اثر نامطلوبی داشته باشد می توان از کاهش فشار جزئی (خلا) استفاده نمود.  
دمای خشک کردن ممکن است از ۱۰۰ تا بیش از ۴۰۰ درجه سانتیگراد هم باشد.

## کلسیناسیون (تکلیس):

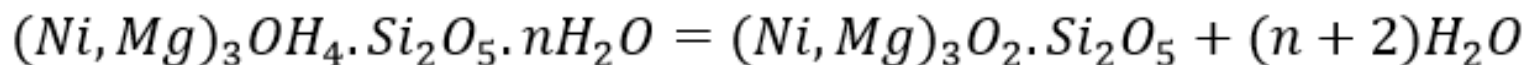
به خارج کردن آب یا دی اکسید کربن یا گازهای دیگر (غیر از دی اکسید گوگرد) از ترکیب شیمیایی مواد معدنی، به کمک حرارت، کلسیناسیون یا تکلیس می گویند.



مثال:



سنگ آهک



گارنیریت

## کلسیناسیون (تکلیس):

محاسبه دمای لازم برای کلسیناسیون:

بررسی های ترمودینامیک واکنش های تکلیس بر اساس وابستگی انرژی آزاد گیبس استاندارد به دما انجام می شود. مثلاً:



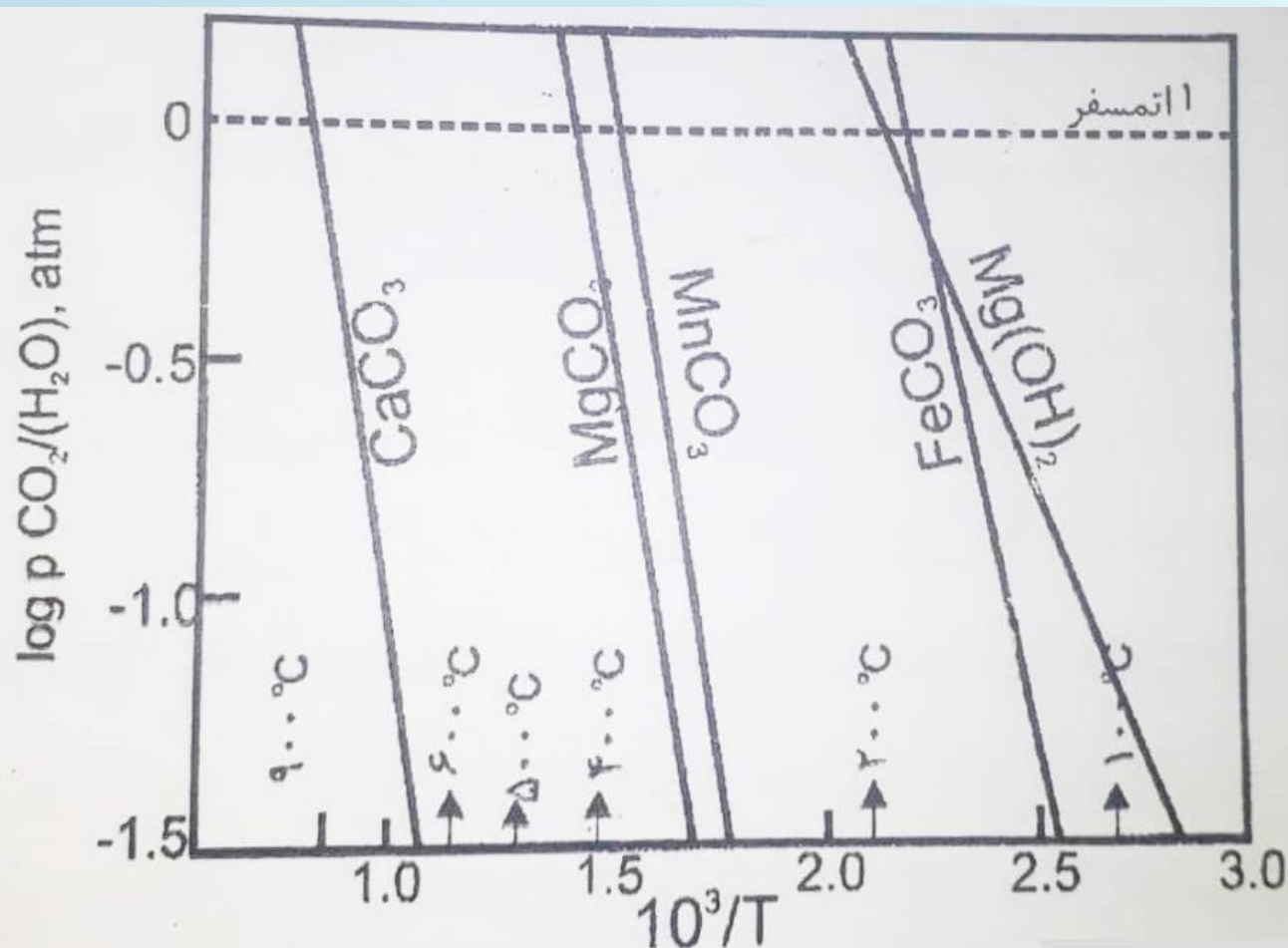
$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_{CO_2} \quad 177800 - 158T = -RT \ln P_{CO_2}$$

$$T = f(P_{CO_2})$$

**نتیجه:** دمای تعادلی تکلیس تابع فشار جزئی گاز است.

در مورد کربنات کلسیم (آهک) در فشار جزئی دی اکسید کربن برابر با 1 atm دمای تکلیس برابر با ۸۵۲ درجه سانتیگراد به دست می آید.

## کلسیناسیون (تکلیس):



لگاریتم فشار لازم برای تجزیه کربنات‌ها و هیدرات‌ها

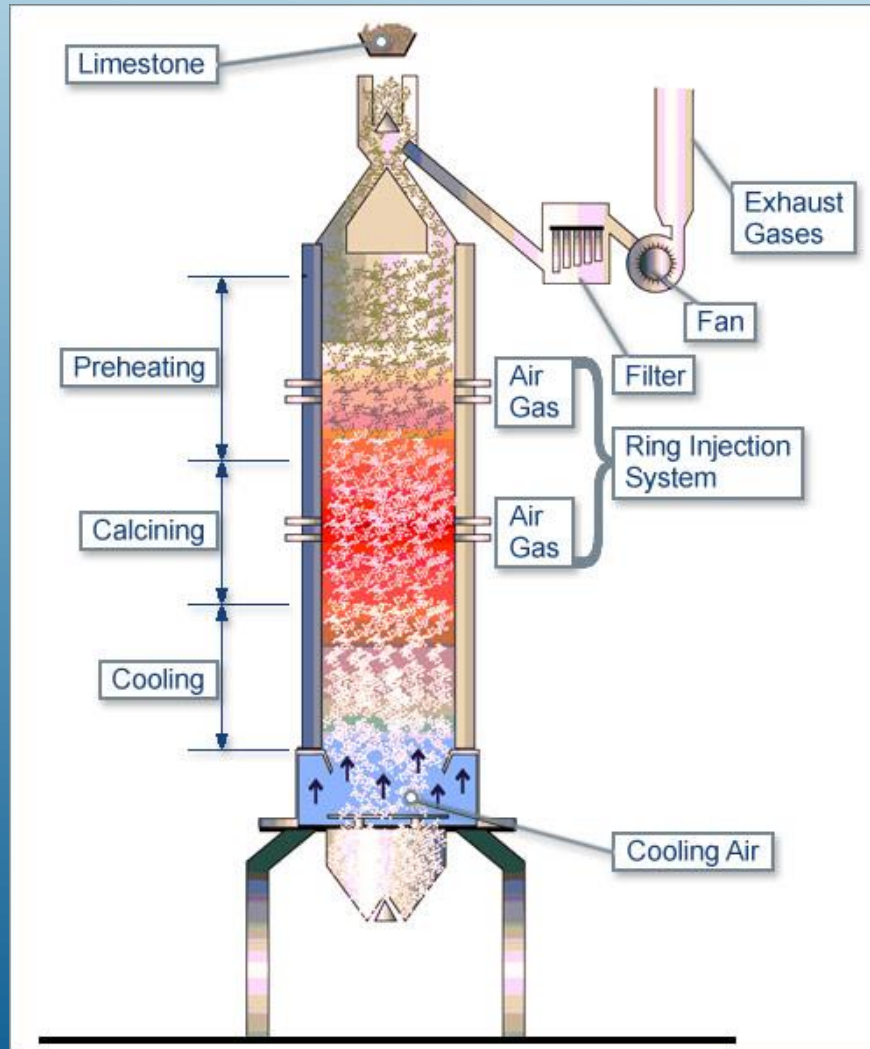
بر حسب معکوس درجه حرارت.

## کلسیناسیون (تکلیس):

کوره های کلسیناسیون:

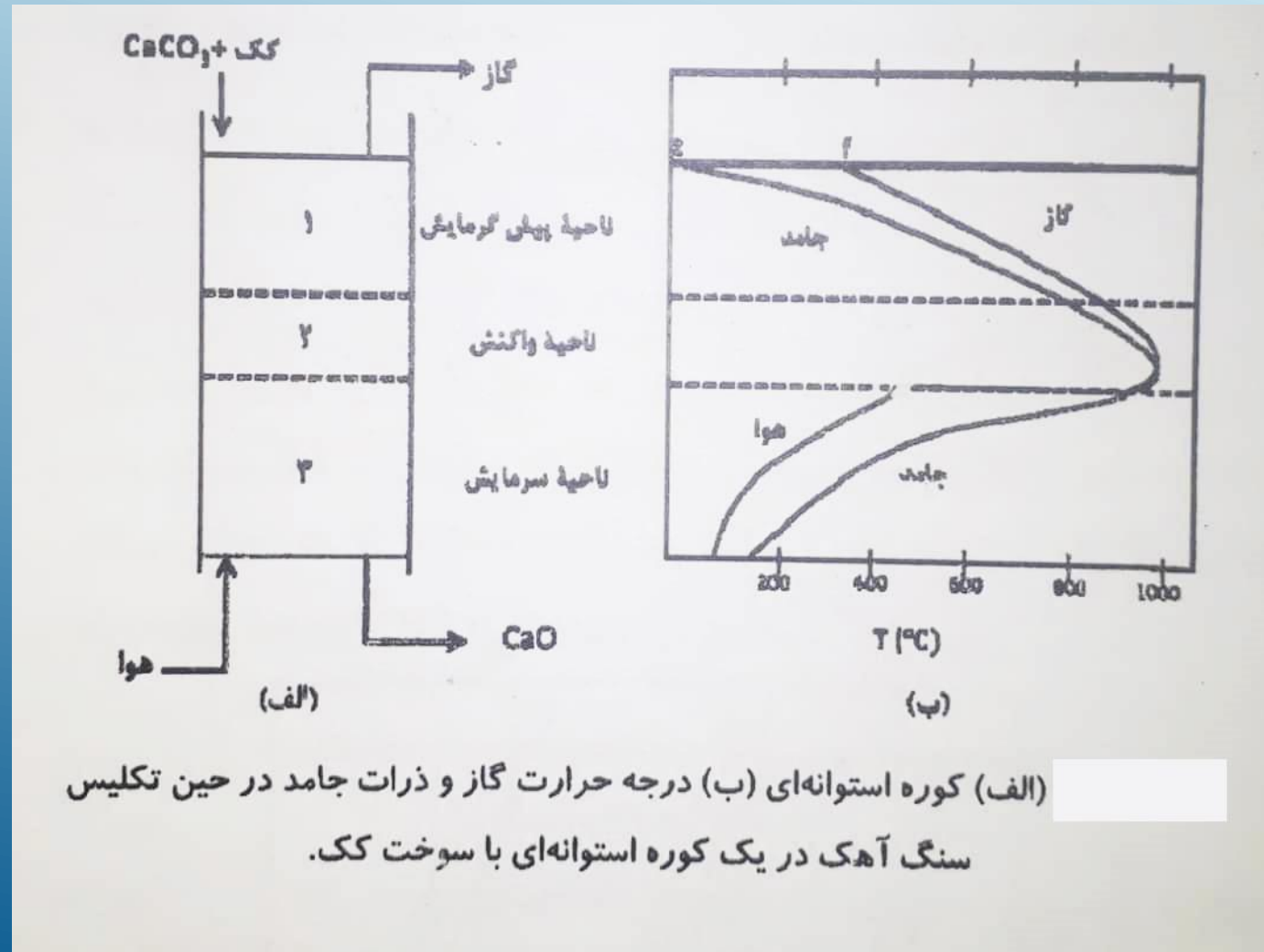
- کوره های چند طبقه ای Multiple Hearth furnace
- کوره های دوار Rotary Kiln
- کوره های استوانه ای عمودی Shaft Furnace
- کوره های بستر سیال Fluidized Bed Furnace

- کوره های استوانه ای عمودی Shaft Furnace



## کلسیناسیون (تکلیس):

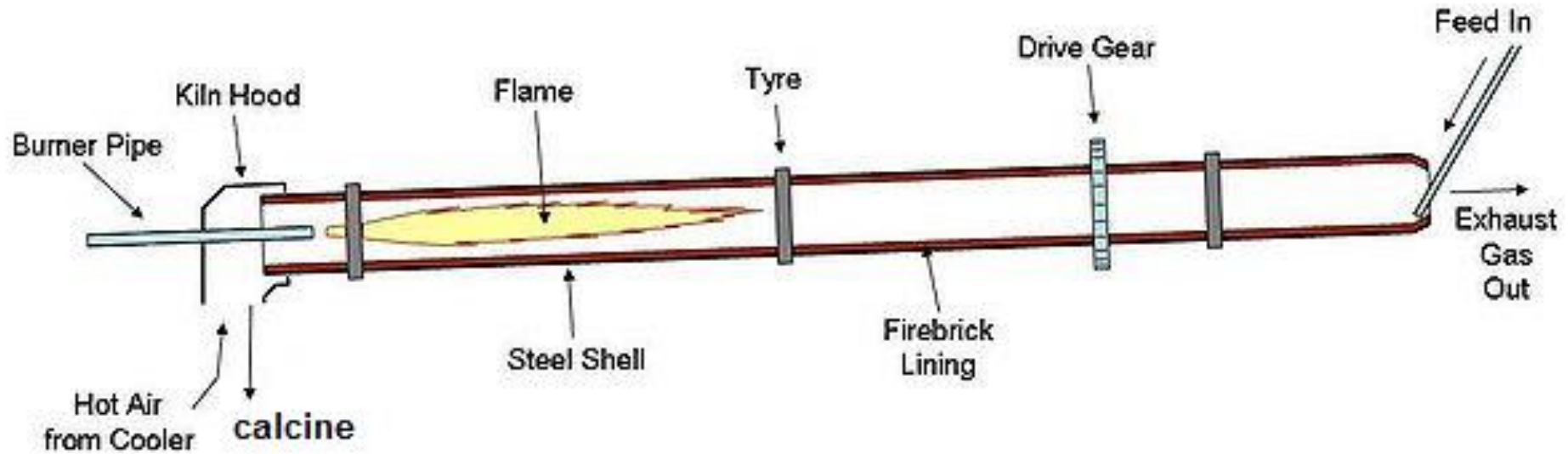
- کوره های استوانه ای عمودی Shaft Furnace



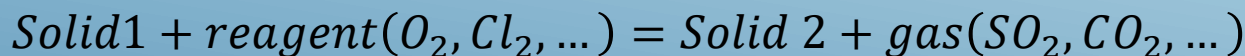
- کوره های استوانه ای عمودی Shaft Furnace برای کلسیناسیون قطعات درشت سنگ آهک کوره های ستونی مناسب ترین انتخاب هستند. در کوره استوانه ای عمودی برای تامین گرما به همراه ماده ای که قرار است تکلیس شود (معمولاً آهک) کک اضافه می شود. در این کوره ها هوا از پایین وارد شده و گازهای خروجی از بالا خارج می شود. مواد جامد مسیری برعکس از بالا به پایین را طی می کنند. سنگ آهک ورودی دارای ابعاد ۱۰ الی ۱۵ سانتیمتر و کک دارای ابعاد ۴ تا ۶ سانتیمتر است. به ازای هر تن سنگ آهک حدود ۱۰۰ کیلوگرم کک مصرف می شود. ارتفاع کوره حدود ۳۰ متر و قطر آن حدود ۲ متر است. هر ۱۵ تا ۲۰ دقیقه دریچه تخلیه در زیر کوره باز می شود و بخشی از آهک کلسینه شده به بیرون از کوره می ریزد و بخش خالی شده بالای کوره با سنگ آهک و کک شارژ می شود. به دلیل مخلوط شدن خاکستر کک با آهک، کیفیت محصول نسبتاً پایین است.

- کوره های دوار Rotary Kiln  
به شکل استوانه افقی در حال چرخش با طول ۵۰ تا ۷۵ متر و قطر ۵ تا ۶ متر.  
شیب ۲ تا ۳/۵ درجه نسبت به افق.  
سرعت چرخش ۳۵ تا ۵۰ دور در ساعت.  
جداره خارج فولاد و آستر آجر نسوز  
بهترین سوخت برای این کوره ها مازوت است.  
۱۰ تا ۱۵ درصد حجم کوره توسط مواد جامد اشغال می شود و مابقی برای جریان گاز استفاده می شود.  
انتقال حرارت عمدتاً از طریق تابش حرارت به دیواره ها و هدایت از دیواره ها به بار می باشد.  
ابعاد بار ورودی ۵ میلیمتر تا ۵ سانتیمتر است. هرچه ابعاد یکنواخت تر باشد تنظیم شرایط کاری کوره برای کلسیناسیون کامل و سریع راحت تر خواهد بود.

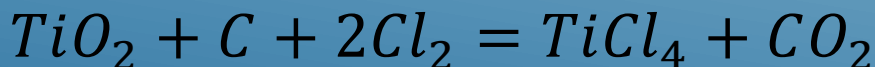
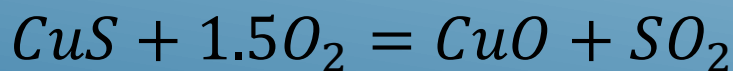
• کوره های دوار Rotary Kiln



تعریف سنتی تشویه خارج کردن گوگرد از ترکیب مواد معدنی سولفیدی به کمک حرارت به صورت گاز دی اکسید گوگرد است. اما امروزه به هر نوع عملیات حرارتی با هدف ایجاد تغییر در ترکیب شیمیایی مواد معدنی به کمک اکسیژن یا سایر عناصر در زیر نقطه ذوب ماده معدنی تشویه گفته می شود.



مثلاً:



تفاوت تشویه و تکلیس:

- واکنش تکلیس از نوع تجزیه هست اما تشویه نه.
- تکلیس گرماگیر است اما تشویه اکثراً گرمازا هست.

انواع تشویه از نظر هدف تشویه:

تشویه اکسید کننده (اکسیدان) Oxidizing Roasting

مانند:  $PbS + 1.5O_2 = PbO + SO_2$

تشویه کلریدی (کلرید کننده) Chloridizing Roasting

مانند:  $TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$

تشویه سولفات (سولفات کننده) Sulfating Roasting

مانند:  $NiS + 2O_2 = NiSO_4$

و ...

### تشویه اکسید کننده (اکسیدان) Oxidizing Roasting

#### ضرورت:

احیاء کردن فلزات از سولفید آنها بوسیله عوامل احیا کننده متداول مانند کربن و هیدروژن ممکن نیست. مثلاً واکنش  $2MS + C = 2M + CS_2$  دارای تغییر انرژی آزاد گیبس مثبت است زیرا  $CS_2$  نسبت به سولفیدهای فلزی پایداری بسیار پایینی دارد.

بیشتر کانی های سولفیدی در عوامل شیمیایی متداول اسیدی و قلیایی قابلیت حل شدن ندارند و لذا سولفیدها مستقیماً به صورت هیدرومتالورژیکی قابل استخراج نیستند.

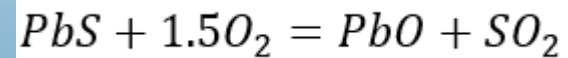
اگر کانی سولفیدی با تشویه اکسید کننده به اکسید تبدیل شود هم بوسیله عوامل احیا کننده قابل احیا شده و هم در محیط های شیمیایی قابل حل می شود.

## تشویه اکسید کننده (اکسیدان) Oxidizing Roasting

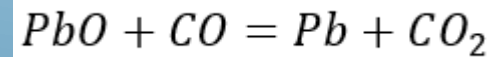
ضرورت:

الف:

تشویه:

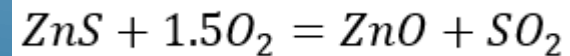


احیاء:

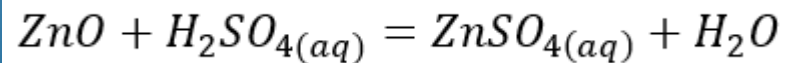


ب:

تشویه:



حل سازی:



### تشویه اکسید کننده (اکسیدان) Oxidizing Roasting

تشویه کامل و تشویه جزئی:

در تشویه کامل، ماده معدنی سولفیدی در دما و زمان کافی کاملاً به اکسید تبدیل می شود و گوگرد باقیمانده تقریباً به صفر می رسد. به تشویه کامل dead roasting می گویند. تشویه کامل معمولاً قبل از احیاء پیرومتالورژیکی و یا قبل از حل سازی هیدرومتالورژیکی انجام می شود.

در تشویه جزئی فقط بخشی از سولفید به اکسید تبدیل می شود. اگر در مراحل بعدی استخراج، سولفید وظیفه خاصی داشته باشد تشویه را کامل انجام نمی دهند بلکه در صورت اضافه بودن عیار گوگرد، برای کاهش درصد گوگرد تشویه جزئی انجام می شود.

### تشویه سولفات (سولفات کننده) Sulfating Roasting

هدف از تشویه سولفات کننده تبدیل سولفید به سولفات است. اکثر سولفات ها (غیر از سولفات سرب، سولفات کلسیم و سولفات باریم) در آب به راحتی حل می شوند. اگر مخلوطی از سولفید های دو فلز داشته باشیم ممکن است بتوانیم با تنظیم شرایط تشویه، یکی از سولفیدها را به سولفات تبدیل کرده و دیگری را به اکسید تبدیل کنیم. به این عمل **سولفات کردن انتخابی** گفته می شود.

مثال:

شرکت اتوکمپو فنلاند و نیز شرکت فولاد آمریکا برای بازیابی کبالت از معادن سولفیدی حاوی سولفیدهای آهن و کبالت تشویه سولفات کننده انتخابی استفاده میکند و تحت شرایط کنترل شده کبالت به  $\text{CoSO}_4$  و آهن به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تبدیل می شود. سپس سولفات کبالت با حل کردن در آب از ترکیبات دیگر جدا می شود.

### کوره های تشویه:

- کوره بستر سیال
- کوره چند طبقه ای
- ماشین زینتر کردن شبکه ای

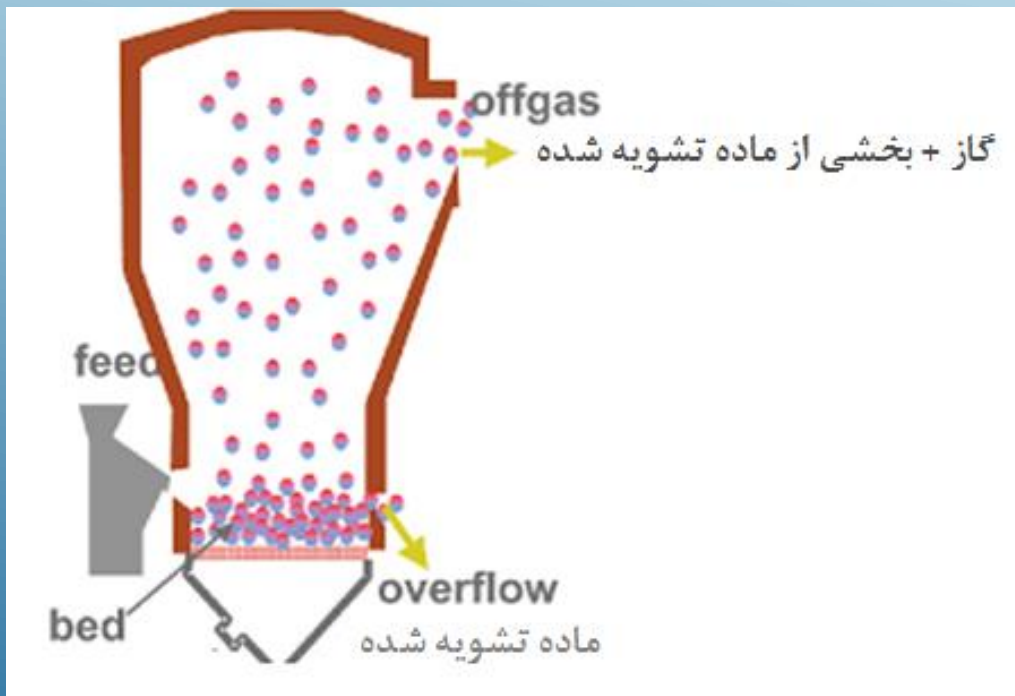
یکی از تفاوت های کوره های تشویه با کوره های کلسیناسیون مربوط به سوخت هست. با توجه به گرمازا بودن واکنش های تشویه کوره های تشویه به سوخت بسیار کمی نیاز دارند (حتی ممکن است به جای سوخت به عامل خنک کننده نیاز داشته باشند). دیگر تفاوت مربوط به لزوم جمع آوری گاز خروجی حاوی گاز  $SO_2$  هست. این گاز معمولاً برای تولید اسید سولفوریک استفاده می شود. اما برای این کار غلظت  $SO_2$  باید از حد معینی بیشتر باشد. به همین دلیل در طراحی کوره های تشویه، یکی از فاکتورهای مورد توجه، عبارتست از بالا بودن هر چه بیشتر غلظت  $SO_2$  در گاز خروجی.

## تشویه (Roasting):

### کوره های تشویه:

#### ➤ کوره بستر سیال

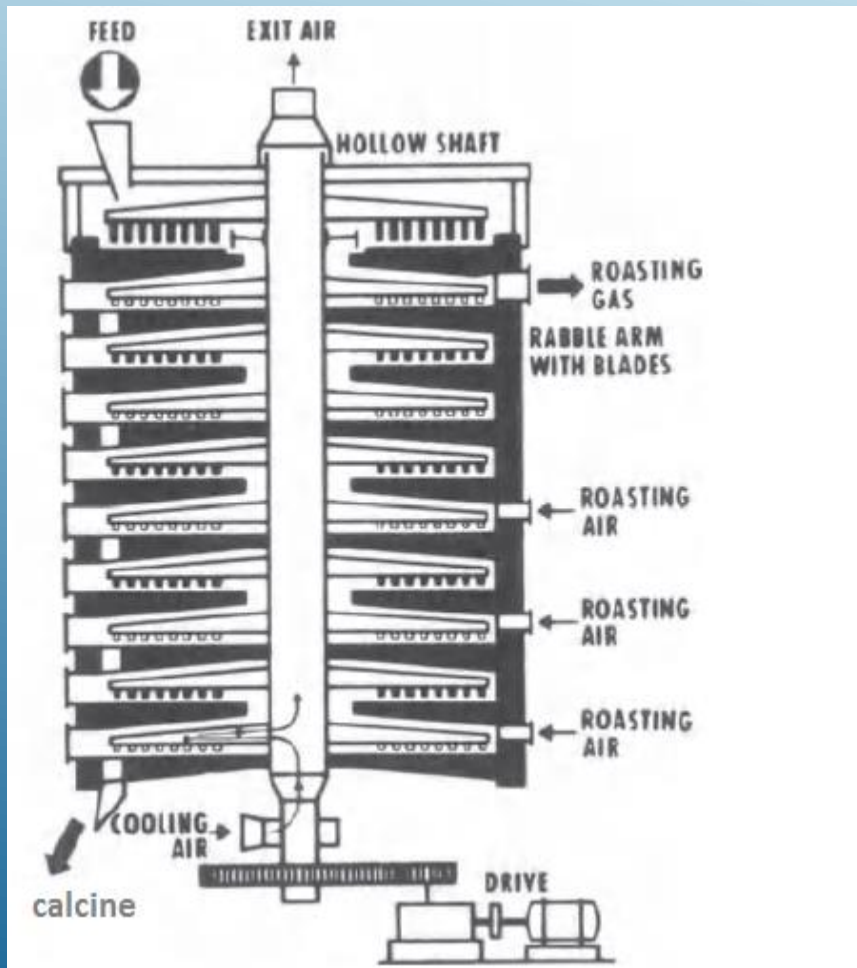
- اتلاف حرارت کم
- سرعت واکنش بالا
- غلظت بالای  $SO_2$  در گاز خروجی
- حساس بودن کنترل کوره
- ذرات ماده اولیه ریز و یکنواخت



### کوره های تشویه:

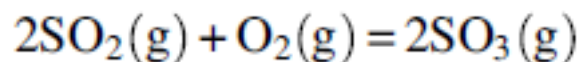
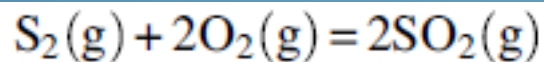
کوره چند طبقه ای

- ۷ تا ۱۱ طبقه هر طبقه به ارتفاع حدود ۱ متر
- قطر کوره ۷ تا ۹ متر
- سرعت چرخش پاره ها ۳ تا ۷ دور در ساعت
- بخش زیادی از واکنش ضمن سقوط مواد به طبقه پایینتر انجام می شود.



## ترمودینامیک تشویه:

- واکنش های تشویه سولفیدهای فلزی را می توان در سیستم M-S-O بررسی نمود.
- با توجه به قانون فاز گیبس  $P=C-F+2$  بیشترین تعداد فازها که در این سیستم سه تایی می توانند با هم در تعادل باشند موقعی است که درجه آزادی برابر صفر است. در این شرایط  $P=3-0+2=5$  یعنی حداکثر ۵ فاز می توانند با هم در تعادل باشند. ۴ فاز کندانس و فاز گاز.
- اگر دما را ثابت نگه داریم، حداکثر ۴ فاز می توانند در تعادل باشند. ۳ فاز کندانس و فاز گاز.
- گازهایی که در فاز گازی در واکنش ها شرکت می کنند عبارتند از  $O_2$ ،  $SO_2$ ،  $SO_3$  و  $S_2$  بین این اجزای گازی دو واکنش تعادلی وجود دارد و با معلوم شدن فشار جزئی دو تا از چهار گاز مذکور، در هر دمای مشخص، فشار جزئی دو گاز دیگر قابل محاسبه است. به عبارت دیگر ترکیب فاز گازی با دما و فشار جزئی دو تا از گازها معلوم می شود.

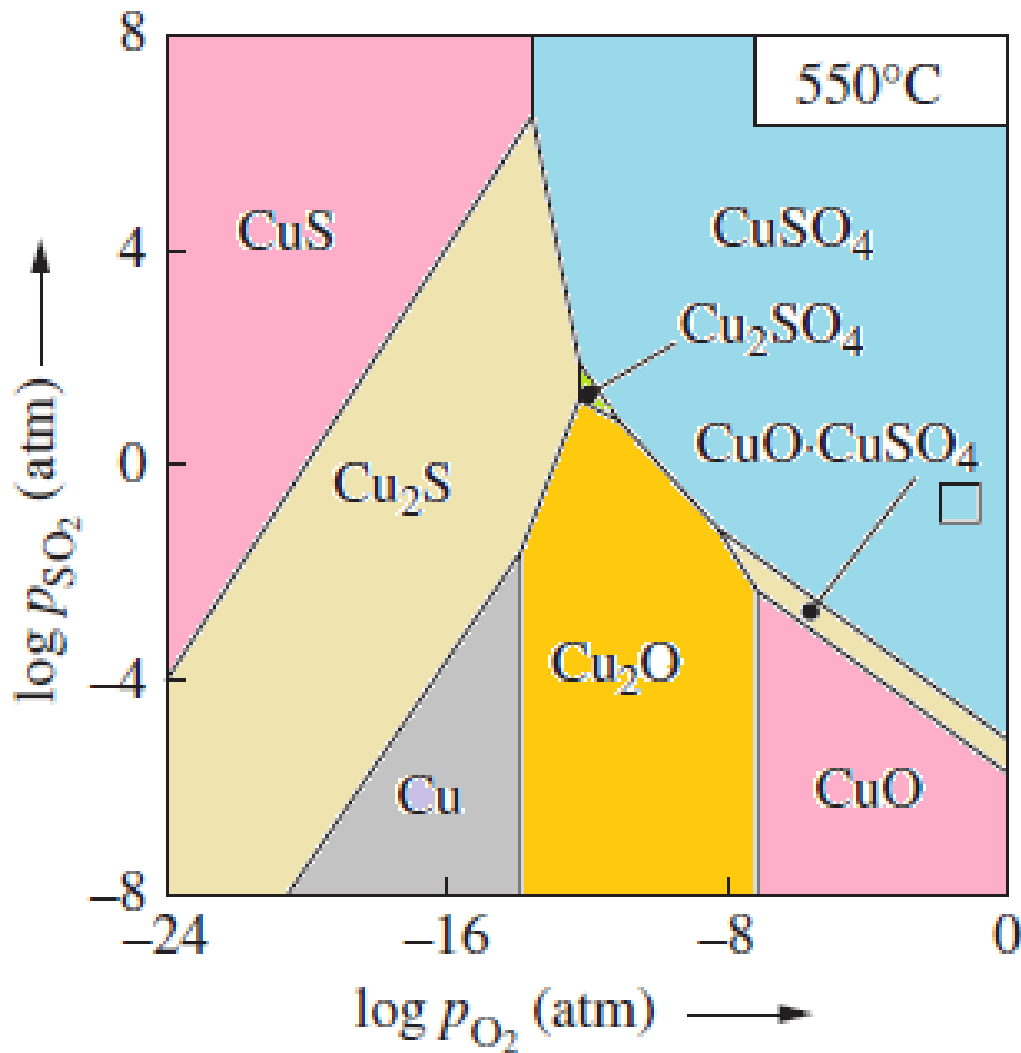


- در هر ترکیب معین گاز و دمای مشخص، ترکیب فاز کندانس مشخص می شود. که ممکن است ۱ یا ۲ یا حداکثر ۳ فاز کندانس با هم وجود داشته باشند.
- با انتخاب فشار جزئی  $O_2$  و  $SO_2$  به عنوان محورهای یک نمودار دو بعدی می توان نواحی پایداری هر فاز کندانس را نشان داد.

## تشویه (Roasting):

### ترمودینامیک تشویه:

- دیاگرام نواحی پایداری یا PSD

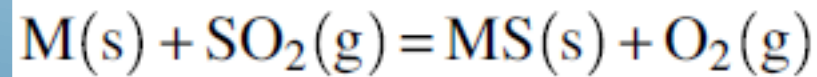


## تشویه (Roasting):

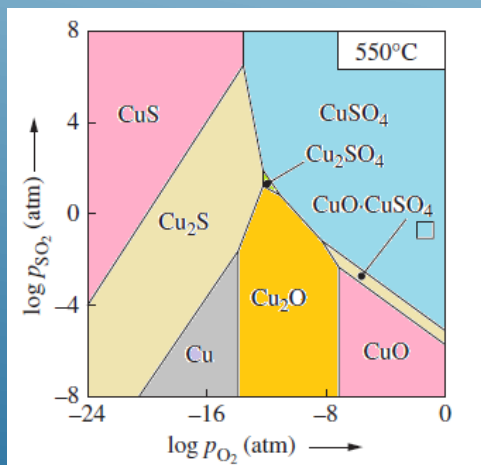
### ترمودینامیک تشویه:

- معادله خطوط بین نواحی به راحتی با نوشتن تعادل بین دو فاز قابل تعیین است:

مثلاً: مرز بین MS و M



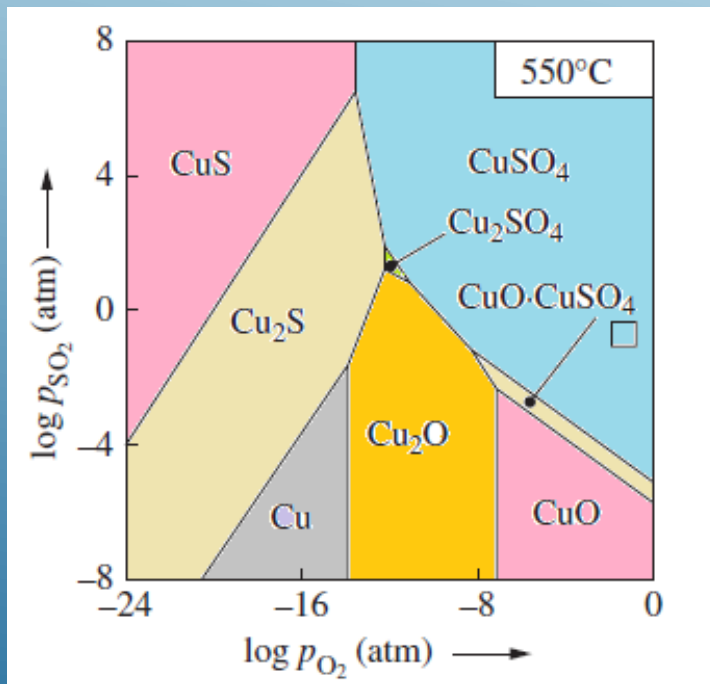
$$K = \frac{a_{MS} \cdot p_{O_2}}{a_M \cdot p_{SO_2}} = \frac{p_{O_2}}{p_{SO_2}} \quad \text{i.e., } \log p_{O_2} - \log p_{SO_2} = \log K$$



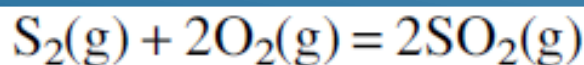
مهم: با تغییر دما فقط K تغییر می کند و لذا خط با حفظ شیب قبلی خود فقط جابجا می شود.

## ترمودینامیک تشویه:

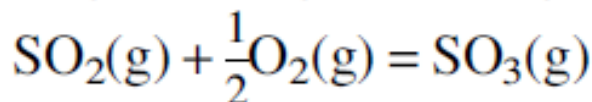
- با داشتن انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش های زیر خطوط خواسته شده را بر روی نمودار زیر رسم کنید:



- خط نشان دهنده  $P_{SO_2}=1 \text{ atm}$
- خط نشان دهنده  $P_{O_2}=1 \text{ atm}$
- خط نشان دهنده  $P_{S_2}=1 \text{ atm}$
- خط نشان دهنده  $P_{S_2}=0.5 \text{ atm}$
- خط نشان دهنده  $P_{SO_3}=1 \text{ atm}$
- خط نشان دهنده  $P_{SO_3}=0.1 \text{ atm}$



$$-173,240 + 34.6T$$



$$-22,600 + 21.36T$$

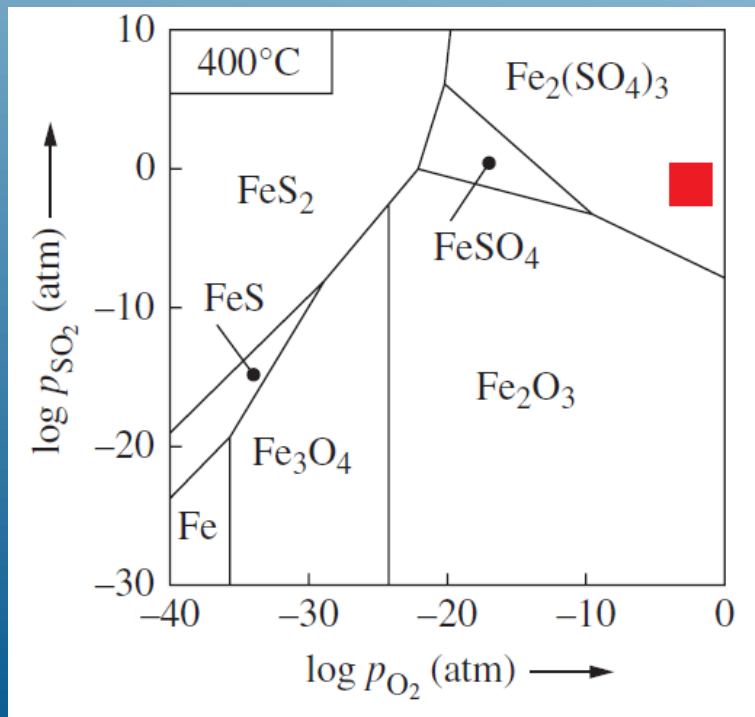
ترمودینامیک تشویه:

- با استفاده از داده های زیر دیاگرام نواحی پایداری را برای سیستم Cu-S-O در دمای 900 K رسم نمایید.

Reactions	$\Delta G^\circ$ (cal)
$2\text{Cu(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{O(s)}$	$-40,500 - 3.92T \log T + 29.5T$
$\text{Cu}_2\text{O(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CuO(s)}$	$-34,950 - 6.10T \log T + 44.3T$
$2\text{Cu(s)} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{S(s)}$	$-34,150 - 6.20T \log T + 28.7T$
$2\text{Cu}_2\text{S(s)} + \text{S}_2(\text{g}) = 4\text{CuS(s)}$	$-45,200 + 54.0T$
$\text{S}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g})$	$-173,240 + 34.6T$
$\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$	$-22,600 + 21.36T$
$\text{Cu(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g}) = \text{CuSO}_4(\text{s})$	$-183,000 + 88.4T$
$\text{SO}_3(\text{g}) + 2\text{CuO(s)} = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4(\text{s})$	$-49,910 - 3.32T \log T + 50.1 T$
$\text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{SO}_3(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{s})$	$-44,800 + 39.9T$

## ترمودینامیک تشویه:

- فشار جزئی اکسیژن در فشار اتمسفری در هوا 0.21 atm است.
- سهم فشار جزئی گازهای  $S_2$  و  $SO_3$  در شرایط تشویه بوسیله هوا، کمتر از 0.01 atm است.
- بنابراین  $P_{SO_2} + P_{O_2} = 0.2$
- شرایط اتمسفری داخل کوره های تشویه را می توان در محدوده کوچکی نشان داد و از موقعیت آن برای پیش بینی محصول پایدار تشویه استفاده نمود.



## تشویه (Roasting):

### ترمودینامیک تشویه:

- تاثیر دما:

