

- **گدازش** را می توان به صورت عملیات ذوبی تعریف کرد که طی آن مواد تشکیل دهنده شارژ به دو یا چند فاز تقسیم می شوند. گدازش صرفاً ذوب و تشکیل فاز مذاب نیست بلکه همزمان واکنش های شیمیایی مختلفی نیز انجام می شود.
- انواع گدازش از لحاظ ماده اولیه:
 - گدازش کانه (کانه خام یا کانه فراوری شده)
 - گدازش فلز به منظور تصفیه
- انواع گدازش از لحاظ نوع واکنش شیمیایی:
 - گدازش احیائی
 - گدازش سولفیدی
 - گدازش الکترولیتی
 - گدازش متالوترمی

تعدادی از فلزات را می توان با گدازش سولفید آنها به دست آورد.

- با گدازش برخی از سولفیدهای فلزات نجیب مانند سولفید پلاتین، با یک واکنش تجزیه، فلز آزاد می شود.
 - با گدازش سولفید برخی از فلزات نسبتاً نجیب، با اکسیداسیون گوگرد، فلز تولید می شود.
 - به زبان ساده اگر تمایل S به اکسیژن زیاد و تمایل M به اکسیژن کم باشد، ابتدا گوگرد به صورت SO_2 خارج می شود و تولید فلز در یک پدیده به ظاهر غیرعادی با عمل اکسیداسیون صورت می گیرد (انتظار داریم تولید فلز با عوامل احیا کننده مانند CO انجام شود).
- $$Cu_2S_{(l)} + O_2 = 2Cu_{(l)} + SO_{2(g)}$$
- شرایط دما و ترکیب اتمسفر از نظر فشار جزئی گازهای اکسیژن و دی اکسید گوگرد، برای به دست آوردن فلز از سولفید فلزات مختلف، متفاوت است و در عمل فقط برای مس، نیکل و سرب قابل استفاده است.
 - بعد از اتمام گوگرد، در صورت ادامه اکسیداسیون، خود فلز هم شروع به اکسید شدن می کند.

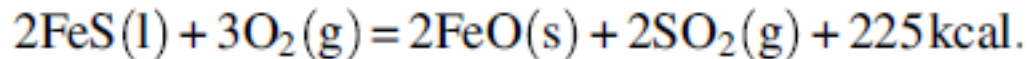
- هنگام گدازش مخلوطی از کانی های سولفیدی و اکسیدی، دو فاز مذاب جداگانه ایجاد می شود. فلزاتی که تمایل بیشتری به گوگرد دارند با هم به صورت سولفید یک فاز مذاب به نام مات **Matt** تشکیل می دهند و فلزاتی که تمایل بیشتری به اکسیژن دارند به صورت اکسیدهای مذاب فاز سرباره را تشکیل میدهند.
- اکثر کانی های گانگ که اکسید فلزات فعال هستند وارد سرباره می شوند.
- معمولاً برای ایجاد خواص مناسب برای سرباره، یک ماده معدنی به عنوان فلاکس اضافه می شود.
- با گدازش کنسانتره سولفیدی، حتی قبل از اینکه هیچ واکنش شیمیایی اتفاق بیفتد، دو فاز مات و سرباره از هم جدا می شود و بسیاری از ناخالصی ها با این روش حذف می شوند.
- **تعریف:** مات عبارت است از محلول مذاب سولفید فلزات مختلف که در اثر گدازش کنسانتره های سولفیدی ایجاد می شود.

خواص مات ها:

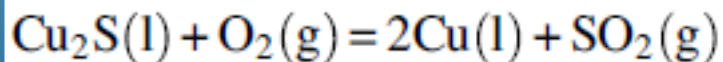
- مات حلال بسیار خوبی برای فلزات گرانبها است. لذا خوشبختانه در صورت وجود فلزاتی مانند طلا و نقره و پلاتین در ترکیب کنسانتره سولفیدی، این فلزات وارد سرباره نمی شوند.
- دانسیته مات نسبت به سرباره بیشتر است و لذا در زیر سرباره قرار می گیرد.
- مات ها ویسکوزیته پایین (سیالیت بالا) دارند.
- هدایت الکتریکی ماتها از مذاب اکسیدی و هالیدی متناظرشان بیشتر است.
- مات می تواند مقداری اکسیژن در خود حل کند. حلالیت اکسیژن در سولفید مس کم و در سولفید آهن زیاد است.

مات مس-آهن

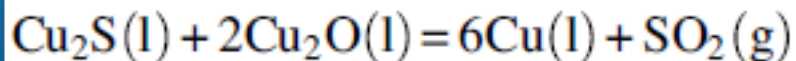
- مهمترین و فراوان ترین کانی مس کالکوپیریت نام دارد: CuFeS_2
- همراه کالکوپیریت مقداری سولفیدهای دیگر مس و آهن نیز یافت می شود.
- حاصل گدازش کنسانتره کالکوپیریت در دمای ۱۲۰۰ درجه، مات مس-آهن است.
- مات مس-آهن را گاهی به صورت محلول Cu_2S و FeS فرض می کنند.
- با وارد کردن اکسیژن به این سیستم ابتدا آهن شروع به اکسید شدن می کند و همراه با هر مول آهن، یک مول گوگرد هم اکسید می شود. FeO وارد سرباره شده و گوگرد هم به صورت گاز SO_2 خارج می شود. تا فقط Cu_2S باقی بماند (فلز سفید).



- با اتمام آهن، باقیمانده گوگرد شروع به اکسید شدن می کند با کمبود گوگرد در مذاب، مس فلزی به عنوان یک فاز مذاب دیگر جدا می شود و در تعادل با سولفید مس قرار می گیرد.



- با ادامه اکسیداسیون مقدار فاز مذاب سولفیدی کم و مذاب فلزی زیاد می شود.
- اگر اکسید مس ایجاد شود تا زمانیکه هنوز سولفید مس تمام نشده است، طبق واکنش زیر اکسید مس باقی نخواهد ماند.



گدازش سولفیدی:

مات مس-آهن

- مساله
- اگر مات مس را محلولی از Cu_2S و FeS بدانیم، با دانستن ترکیب شیمیایی مات، درصد وزنی و کسر مولی FeS و Cu_2S را محاسبه نمایید.
- مس ۳۰ درصد وزنی
- آهن ۳۵ درصد وزنی
- گوگرد مابقی

مات مس-آهن

- مساله

موقعی که ۷۰ درصد از آهن موجود در مات مس-آهن با ترکیب مساله قبلی، در اثر اکسیداسیون حذف می شود، عیار مس مات چقدر می شود؟

مات نیکل:

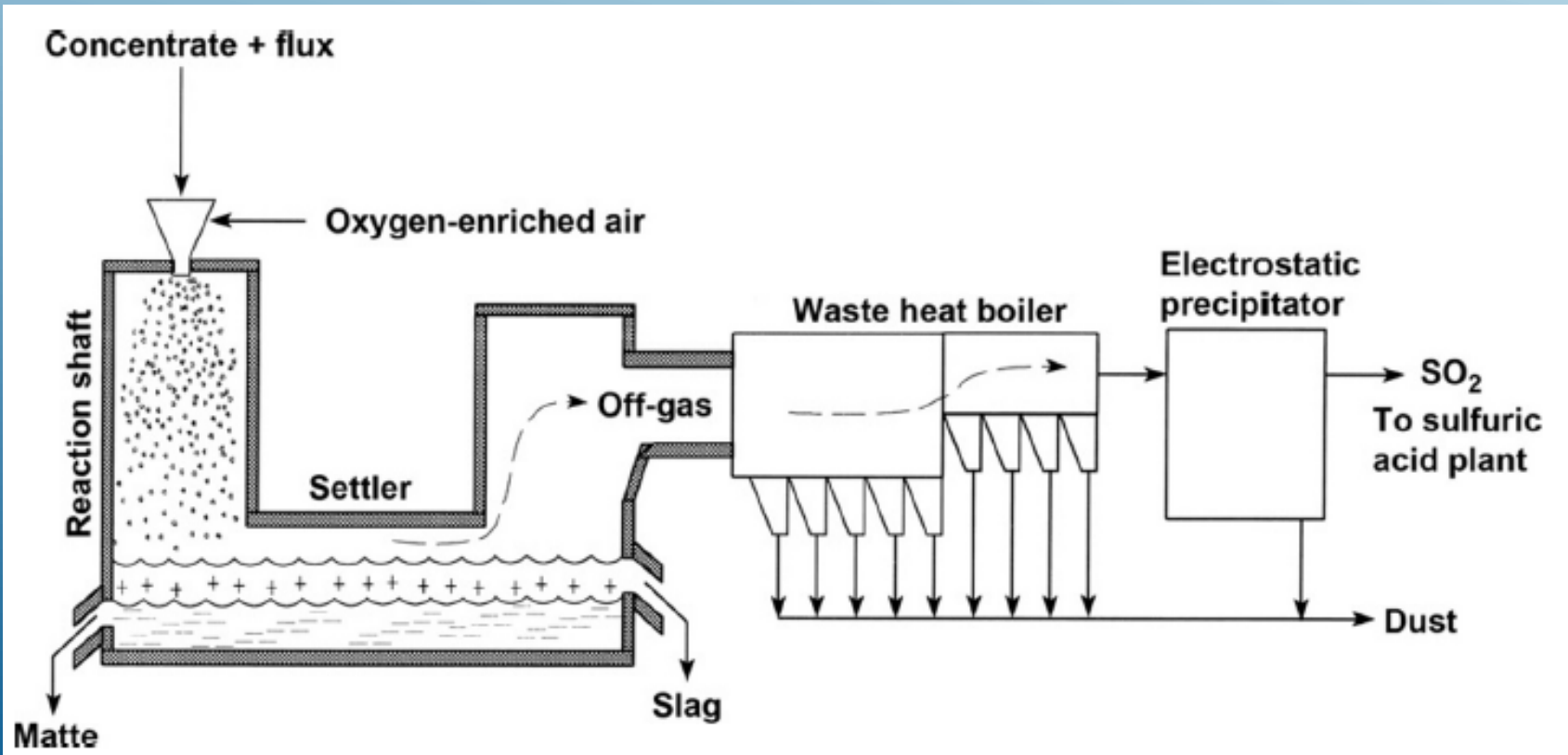
نیکل در طبیعت عمدتاً به صورت کانی پنتلاندیت $(Ni,Fe)S_8$ یافت می شود. و معمولاً سولفیدهای مس و آهن و مقادیر جزئی پلاتین نیز همراه آن وجود دارد. کنسانتره های نیکل نسبت به کنسانتره های مس عیار پایین تری دارند.

با گدازش کنسانتره، مات کم عیاری با حدود ۱۰ درصد نیکل و ۵ درصد مس به دست می آید. قسمت عمده ناخالصی سولفید آهن است.

با دمش اکسیژن، آهن وارد سرباره شده و مقدار متناظر گوگرد هم می سوزد و مات پرعیار با ۵۰ درصد نیکل و ۲۵ درصد مس و فقط ۱ درصد آهن تولید می شود.

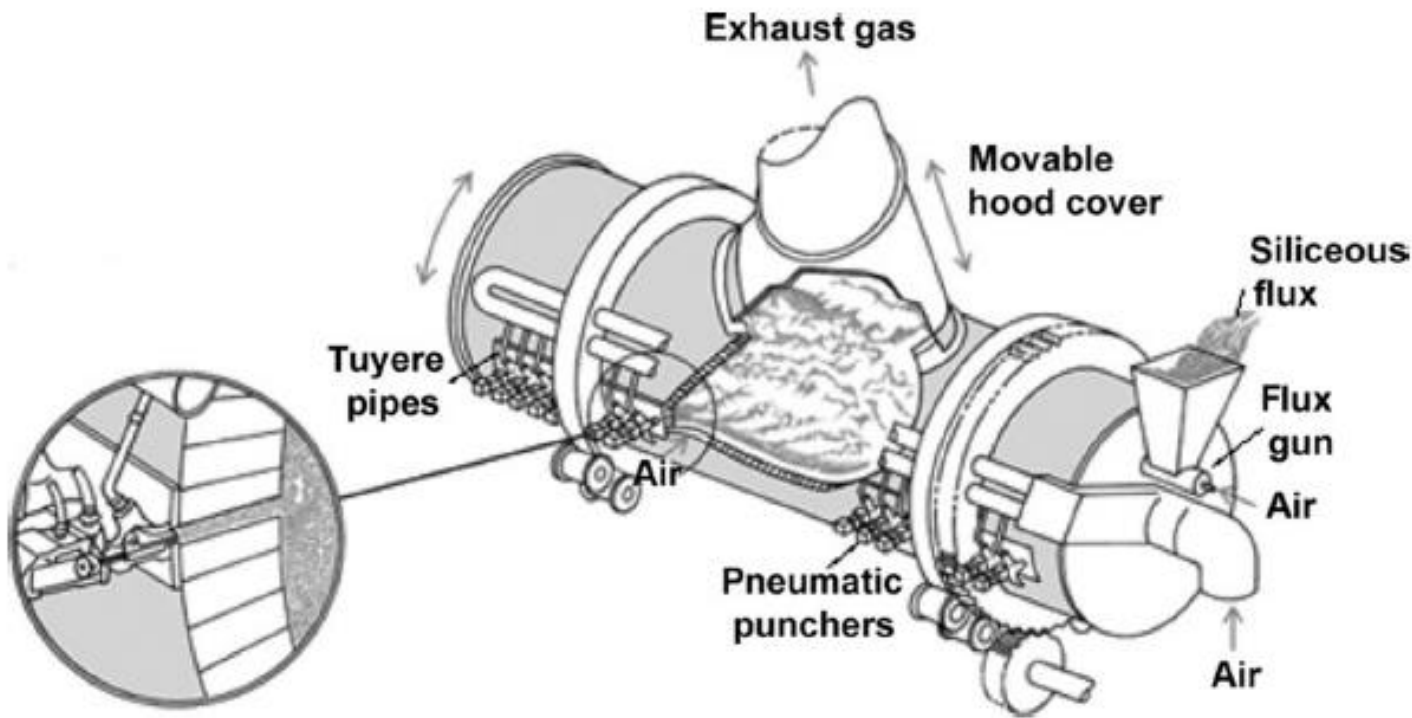
بر خلاف مس با دمش اکسیژن نمی توان به فلز نیکل رسید. لذا فرایند گدازش مات در همین مرحله قطع می شود و مات پرعیار با روش های خاصی برای تولید فلز نیکل و فلز مس فراوری می شود.

کوره های گدازش سولفیدی:
کوره فلش Flash smelting furnace



کنورتر یا مبدل:

محفظه ای برای اکسیداسیون ناخالصی های مات مس (آهن و گوگرد) بدون نیاز به سوخت. نوع متداول کنورتور در صنعت مس، به نام کنورتر پیرس-اسمیت معروف است و به شکل استوانه افقی با یک ردیف دمنده در سطح جانبی می باشد.



- آهن، منگنز، کروم و قلع مستقیماً از احیاء کردن اکسیدشان تولید می شوند.
- سرب و روی بعد از تشویه و تبدیل سولفید به اکسید قابل تولید به روش احیاء هستند.
- نقره تنها با حرارت دادن اکسید نقره قابل احیاء شدن به نقره فلزی است.

- عوامل احیاء کننده:

کربن

CO

H₂

فلزات فعال مانند Al (گدازش متالوترمی)

- کربن:
کربن به صورت زغال چوب، زغال سنگ و کک می تواند در فرایندهای احیاء استفاده شود.
- زغال چوب (Char) از کربنیزاسیون چوب به دست می آید و امروزه استفاده ای ندارد.
- زغال سنگ (Coal) از بقایای مواد گیاهی در طی فرایندهای زمین شناسی در میلیونها سال بوجود آمده است.
- زغال سنگ از کربن، هیدروژن و مقادیر کمی اکسیژن، نیتروژن و گوگرد تشکیل شده است. در ترکیب زغال سنگ مقدار کمی مواد معدنی وجود دارد که پس از سوختن به صورت خاکستر باقی می ماند.
- مرغوب ترین نوع زغال سنگ که مستقیماً در کوره های احیا قابل استفاده هست، آنتراسیت نام دارد.

کربن:
زغالسنگ

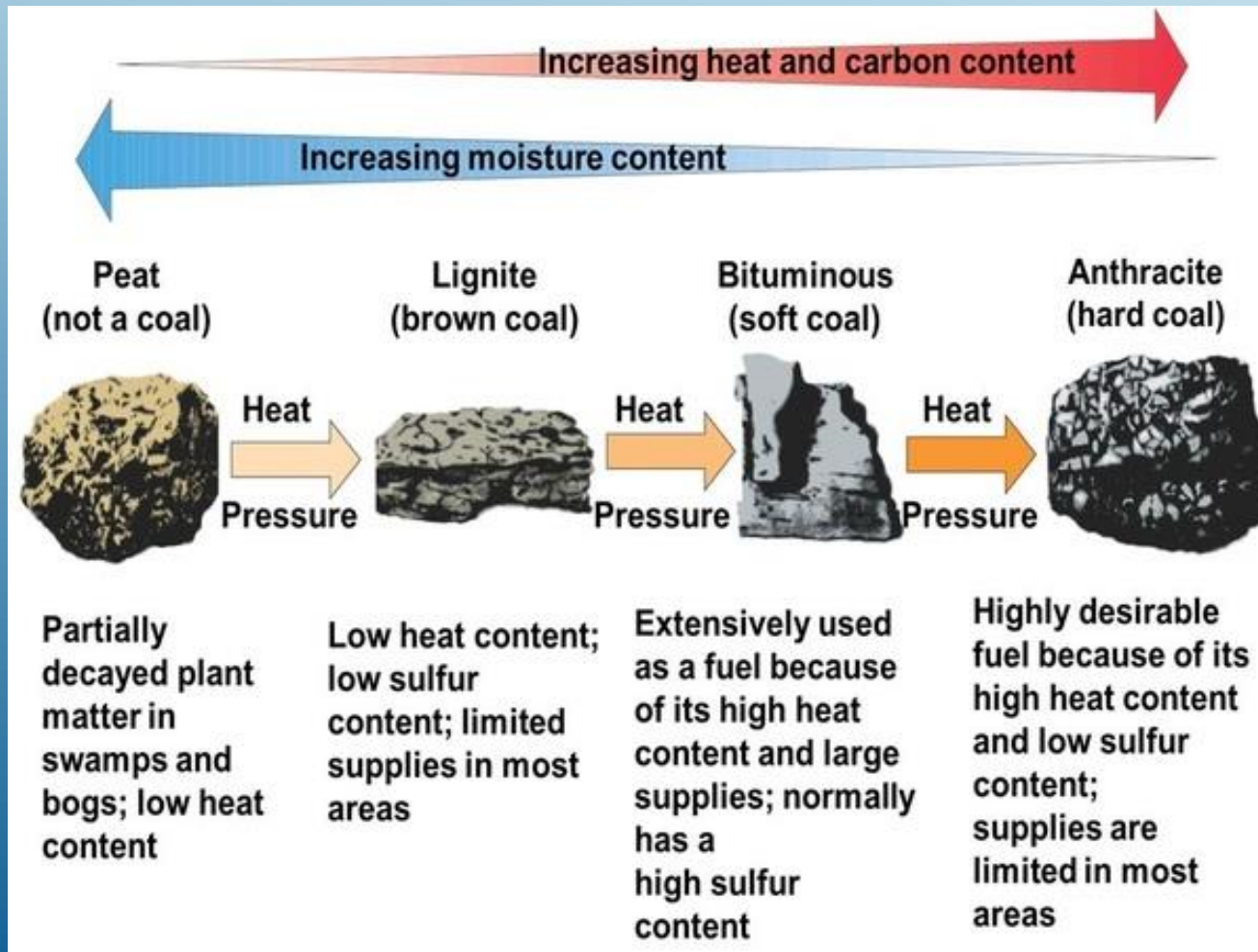


Table 6.12 Typical Compositions of Peat and Coals of Different Ranks (Dry Basis)

Group (ASTM Designation D 388)	Proximate Analyses (%)			Ultimate Analyses (%)					Gross Heating Value	
	Volatile Matter	Fixed Carbon	Ash	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Oxygen	kJ/kg ^(a) (dry)	BTU/lbm ^(b) (dry)
Meta anthracite	1.2	90.7	8.1	86.8	1.6	0.6	0.9	2.0	31,797	13,682
Anthracite	3.4	87.2	9.4	84.2	2.8	0.8	0.6	2.2	32,094	13,810
Semianthracite	13.0	74.6	12.4	78.3	3.6	1.4	2.0	2.3	31,560	13,580
Bituminous										
Low-Volatile	16.0	79.1	4.9	85.4	4.8	1.5	0.8	2.6	34,860	15,000
Medium-Volatile	22.2	74.9	2.9	86.4	4.9	1.6	0.6	3.6	35,274	15,178
High-Volatile A	34.3	59.2	6.5	79.5	5.2	1.4	1.3	6.1	33,456	14,396
High-Volatile B	39.2	55.4	5.4	78.3	5.2	1.5	1.4	8.2	32,787	14,108
High-Volatile C	36.4	54.5	9.1	73.1	4.8	1.5	2.6	8.9	31,302	13,469
Subbituminous										
A	38.9	56.4	4.7	75.1	5.0	1.4	1.0	12.8	31,595	13,595
B	42.8	54.4	2.8	75.0	4.9	1.3	0.5	15.5	30,788	13,248
C	39.4	47.4	13.2	64.2	4.4	1.2	0.4	16.6	25,796	11,100
Lignite A and B	41.8	49.4	8.8	64.4	4.2	1.1	0.8	20.7	25,643	11,034
Peat	67.3	22.7	10.0	52.2	5.3	1.8	0.4	30.3	21,048	9,057

^(a) To convert to kilocalories per kilogram, multiply by 0.2390.

^(b) To convert to kJ/kg from Btu/lbm, multiply by 2.326.

کربن: کک (Coke)

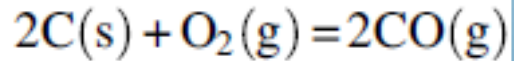
- دو نوع کک وجود دارد: کک نفتی که از فرایند پالایش نفت خام بدست می آید و کک تهیه شده از زغال سنگ.
- با حرارت دادن زغال سنگ در غیاب هوا در دمای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مواد آلی به صورت گاز خارج شده و عمدتاً کربن و مواد معدنی بر جای می ماند.
- به محفظه های بسته کک سازی که از بیرون حرارت می بینند، اصطلاحاً باطری کک سازی گفته می شود.
- کک مناسب برای مصرف در کوره های احیاء باید متخلخل، دارای استحکام بالا و درشت باشد.
- تمامی انواع زغال سنگ قابل تبدیل به کک متالورژیکی نیستند، زغال سنگ های مناسب برای این کار را زغال سنگ کک شو می گویند و کمتر از ۸ درصد خاکستر و کمتر از ۱/۲۵ درصد گوگرد دارند.
- زغال سنگ کک شو با حرارت دادن در دمای بالا ضمن از دست دادن مواد فرار، نرم شده و سپس با انجماد فازهای مذاب، سخت می شود. اما زغال سنگ های کک نشو پس از فرایند کک سازی حالت پودری پیدا می کنند.

گدازش احیائی:

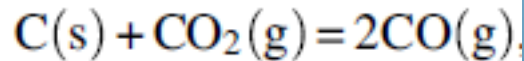
گازهای احیاء کننده:

گاز مونوکسید کربن CO

- با واکنش مقدار محدود اکسیژن با مواد کربنی مانند زغال سنگ و کک گاز مونوکسید کربن تولید می شود.



- از واکنش CO₂ با کربن نیز گاز CO تولید می شود. به واکنش مربوطه به افتخار شیمیدان فرانسوی، واکنش بودوارد گفته می شود. واکنش بودوارد گرماگیر است.



- هرگاه دی اکسید کربن حاصل از احیاء یک اکسید به فلز، مجدداً با کربن واکنش دهد و CO باز تولید شود اصطلاحاً گفته می شود احیاء مستقیم انجام شده است چون با توجه به واکنش کل در گذشته گمان می رفت کربن مستقیماً واکنش می دهد.
- هرگاه دی اکسید کربن حاصل از احیاء مجدداً با کربن واکنش ندهد گفته می شود احیاء غیرمستقیم انجام شده است.

گازهای احیاء کننده:

گاز هیدروژن H_2

- هیدروژن خالص در موارد خاص به عنوان احیاء کننده استفاده می شود.
- استفاده از هیدروژن نیاز به تدابیر ایمنی زیادی دارد زیرا خطر انفجار وجود دارد.
- هیدروژن در دماهای بالاتر احیاء کننده بهتری نسبت به مونوکسید کربن است.
- هیدروژن را می توان در صورت ارزان بودن برق از الکترولیز آب تهیه کرد. همچنین میتوان از مخلوط هیدروژن و مونوکسید کربن حاصل از سوختن ناقص هیدروکربن ها، هیدروژن را جداسازی نمود.
- از نظر ترمودینامیکی هیدروژن برای احیاء کردن حدود ۳۰ نوع فلز از اکسید مربوطه قابل استفاده هست.

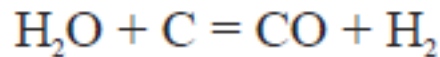
گدازش احیائی:

گازهای احیاء کننده:

مخلوط $\text{CO} + \text{H}_2$

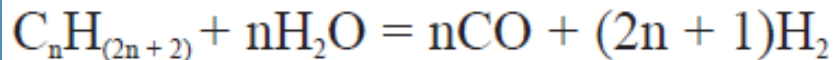
- این مخلوط گازی علاوه بر احیاء، در صنعت پتروشیمی هم تحت عنوان گاز سنتز کاربرد دارد.

- روشهای تهیه:

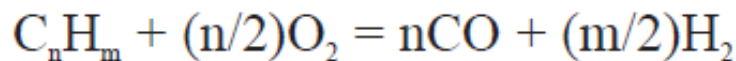
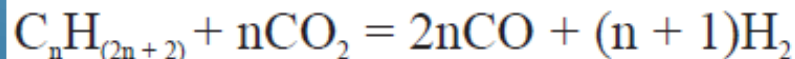


- الف: عبور دادن بخار آب از بستر زغال سنگ یا کک گداخته

- ب: (ریفرم گاز طبیعی) شکستن گاز طبیعی با استفاده از بخار آب و یا دی اکسید کربن در حضور کاتالیست



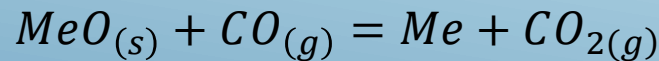
نیکل در داخل لوله هایی از جنس فولاد زنگ نزن



- ج: اکسیداسیون جزئی هیدروکربن ها

ترمودینامیک احیاء

- اگر احیاء بوسیله CO انجام شود واکنش زیر در نظر گرفته می شود:



- در تعادل:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \Rightarrow \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)_{eq} = f(T)$$

- اگر در دمای فرضی T نسبت P_{CO}/P_{CO_2} در عمل بیش از نسبت تعادلی محاسبه شده باشد، احیاء انجام می شود تا نقطه ای که در اثر تولید CO_2 نسبت P_{CO}/P_{CO_2} عملی به نسبت تعادلی برسد.

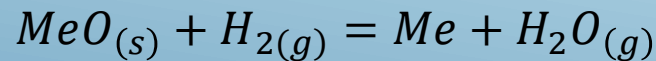
- اگر در دمای فرضی T نسبت P_{CO}/P_{CO_2} در عمل کمتر از نسبت تعادلی محاسبه شده باشد، احیاء انجام نمی شود بلکه اگر فلزی وجود داشته باشد، به اکسید تبدیل می شود تا در اثر مصرف CO_2 و آزاد شدن CO نسبت P_{CO}/P_{CO_2} عملی به نسبت تعادلی برسد.

- برای فلزات فعال نسبت P_{CO}/P_{CO_2} تعادلی عدد بسیار بزرگی است. مثلاً برای احیا شدن SiO_2 به Si این نسبت برابر با 10^5 است. در چنین مواردی حتی اگر واکنش را با CO خالص شروع کنیم، با کمترین پیشرفت در واکنش و تولید CO_2 به نسبت تعادلی می رسیم و واکنش متوقف می شود.

گدازش احیائی:

ترمودینامیک احیاء

- اگر احیاء بوسیله H_2 انجام شود واکنش زیر در نظر گرفته می شود:



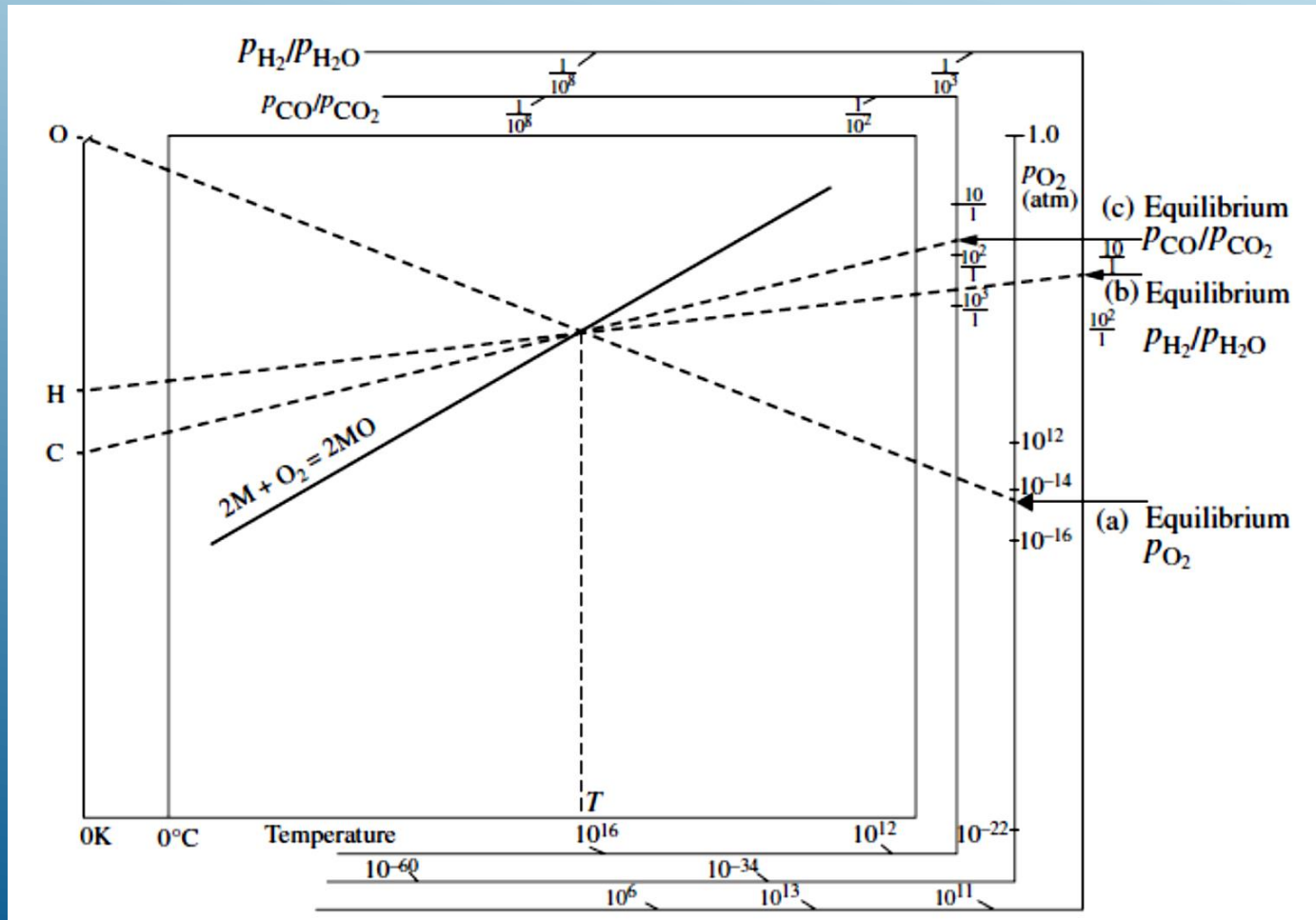
- در تعادل:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \Rightarrow \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)_{eq} = f(T)$$

- تمامی تحلیل ها در مورد احیا با CO در مورد احیا با H_2 هم درست است.

ترمودینامیک احیاء

- علاوه بر روش محاسباتی از دیاگرام الینگهام-ریچاردسون هم می توان برای بررسی ترمودینامیکی واکنش های احیاء کردن فلزات استفاده کرد.
- در این دیاگرام برای واکنش اکسید شدن هر فلزی یک خط وجود دارد. خطوط فلزات نجیب تر در بالا و فلزات فعال تر پایین تر قرار دارند.
- با استفاده از نمودارهای اضافه شده در حاشیه نمودار می توان در هر دمایی نسبت تعادلی CO/CO_2 و نسبت تعادلی $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ را قرائت کرد.
- احیاء شدن اکسید فلزات نجیب ممکن است از نظر ترمودینامیکی در دماهای پایین انجام پذیر باشند. در چنین مواقعی سینتیک اهمیت پیدا می کند.



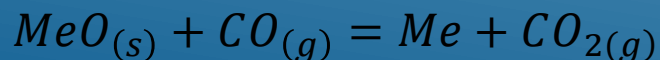
ترمودینامیک احیاء

احیا با کربن

- کربن به تنهایی می تواند اکسید فلزات مختلف را احیا کند اما واکنش های جامد-جامد نیاز به تماس دو جامد داشته و در نتیجه در حالت عادی سرعت پایینی دارد.
$$MeO_{(s)} + C_{(s)} = Me + CO_{(g)}$$
- در صورتیکه با پودر زغال سنگ یا کک و پودر اکسید فلز، بریکت یا گندله تهیه شود این واکنش می تواند سرعت بالایی داشته و در عمل قابل استفاده باشد.
- میل ترکیبی فلزات احیا شده با کربن باید بررسی شود. مثلا حتی اگر بتوان Al را از احیا کردن Al_2O_3 به کمک C به دست آورد، Al با C ترکیب شده و کاربید آلومینیوم Al_4C_3 بوجود می آید.

احیاء با گازهای احیا کننده در حضور کربن

- وجود C می تواند باعث بازتولید شدن CO با کمک واکنش بودوارد شود. در این حالت واکنش احیا می تواند ادامه یابد در حالیکه در غیاب کربن همانطور که گفته شد، در مورد فلزات نسبتا فعال، حتی اگر واکنش با CO خالص شروع شود، با کمترین پیشرفت در واکنش و تولید CO_2 ، به نسبت تعادلی می رسیم و واکنش متوقف می شود.
- در این حالت در تحلیل ترمودینامیکی هر دو واکنش تعادلی زیر را باید در نظر گرفت:



تولید آهن:

آهن از طریق احیاء کردن اکسیدهای آن به دو روش کلی تولید می شود:

- روش کوره بلند Blast furnace
در این روش کانسنگ آهن به صورت کلوخه به همراه کک و آهک به کوره شارژ شده و هوای داغ از پایین کوره وارد می شود. آهن مذاب با درصد کربن و ناخالصی های بالا در بوته کوره جمع می شود که به آن Hot metal، pig iron و چدن هم می گویند.

- روش احیاء مستقیم (تولید آهن اسفنجی یا DRI)
در این روش کانسنگ به صورت گندله وارد یک کوره شده و مخلوط گاز $\text{CO} + \text{H}_2$ نیز از سمت دیگر وارد می شود. واکنش ها در زیر نقطه ذوب انجام شده و آهن به صورت جامدی متخلخل به دست می آید که به آن آهن اسفنجی یا DRI(direct reduced iron) گفته می شود.

آهن با هر روشی که تولید شود باید مورد عمیات ذوب و تصفیه قرار گیرد تا به فولاد تبدیل شود.