

گدازش متالوترمیک:

- واکنش کلی متالوترمی است که در آن B فلزی فعال مانند Al است که برای تولید فلز نجیب تر A استفاده می شود. X می تواند اکسیژن یا یک هالوژن باشد.
$$AX + B = A + BX$$
- مثلاً تولید تیتانیم از تتراکلرید تیتانیم بوسیله منیزیم:
$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$
- از متالوترمی موقعی استفاده می شود که احیا بوسیله عوامل متداول مانند کربن و هیدروژن و الکترولیز امکان پذیر نیست.
- فلزات Al، Ca، Mg، Na و Si متداول ترین فلزات فعال مورد استفاده در احیاء متالوترمیک هستند.
- تیتانیوم، اورانیوم، زیرکونیوم، وانادیوم و فلزات نادر خاکی مهمترین فلزاتی هستند که با روش متالوترمی تولید می شوند.
- متالوترمی علاوه بر استخراج در جوشکاری نیز کاربرد دارد (جوشکاری ترمیت).

- در واکنش متالوترمی ممکن است مواد اولیه هر دو به صورت جامد باشد. مانند Al و اکسید آهن. در این حالت مواد اولیه به صورت پودر باید با هم مخلوط شوند و سپس در راکتور شارژ شوند.
- در مورد تهیه فلزات از هالید آنها، فلز احیا کننده اغلب به صورت مذاب و احیا شونده به صورت هالید و در حالت گازی هست. مانند گاز تتراکلرید تیتانیوم که به داخل منیزیم مذاب تزریق می شود.
- واکنش متالوترمی ممکن است گرمازا و یا گرماگیر باشد.
- در واکنش های گرمازا کافی است واکنش از یک نقطه شروع شود تا به صورت خودبخود ادامه پیدا کند. اگر گرمای تولید شده کافی باشد، فلز به صورت فاز مذاب جداگانه و سرباره نیز به صورت فازی مجزا تشکیل می شود. در مورد واکنش های گرمازا با مواد اولیه جامد، برای شروع واکنش از یک چاشنی مانند مخلوط پراکسید باریوم و آلومینیوم استفاده می شود. مواد چاشنی از طریق داغ شدن یک سیم در اثر عبور جریان الکتریکی شروع به سوختن می کند. گاهی به جای چاشنی از سوختن یک نوار منیزیم استفاده می شود.
- اگر گرمای واکنش کم باشد، ممکن است از گرم کردن کل راکتور از بیرون استفاده شود.

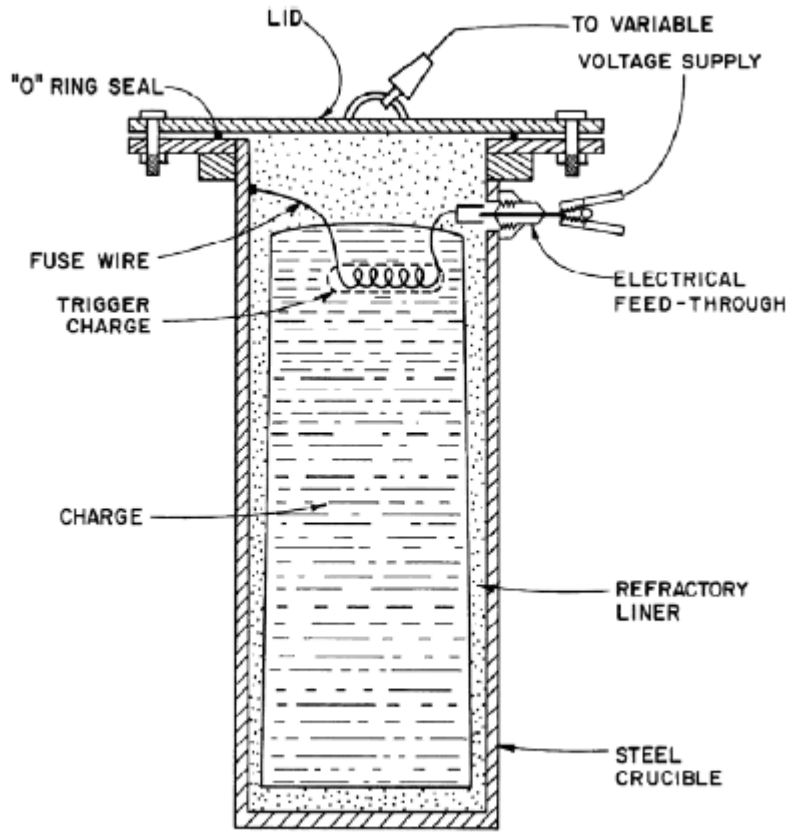
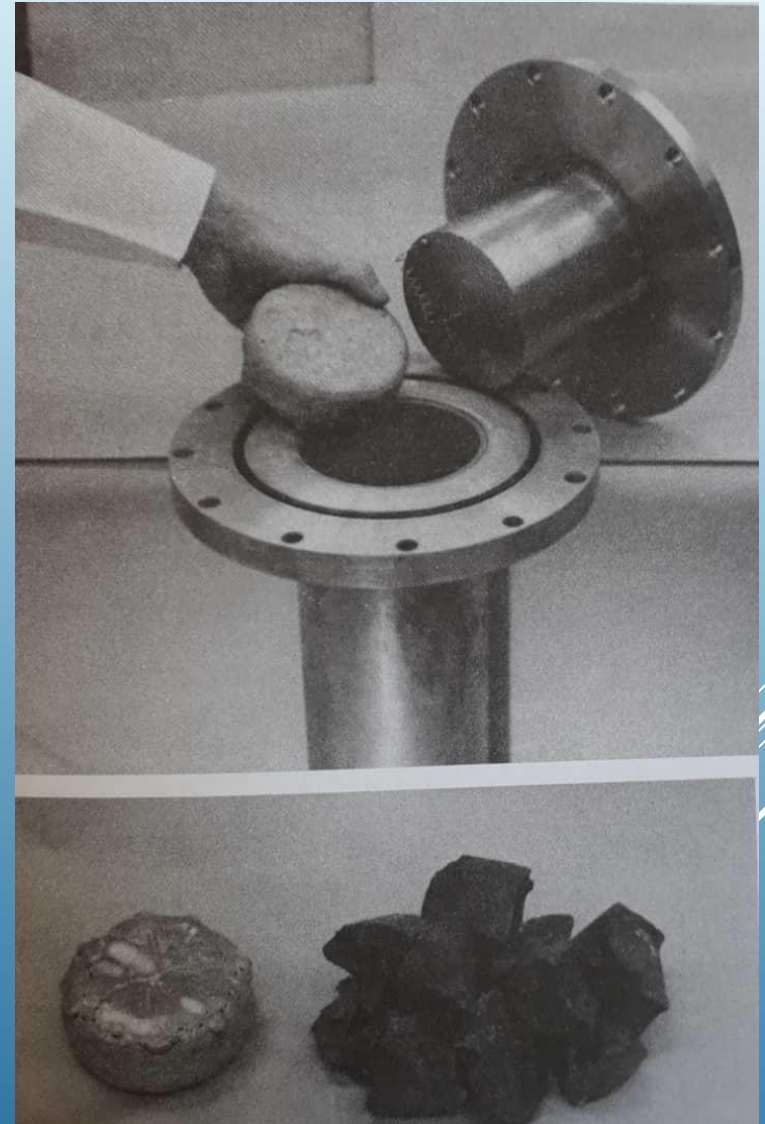


Figure 11: Laboratory reactor for conducting a metallothermic reaction.

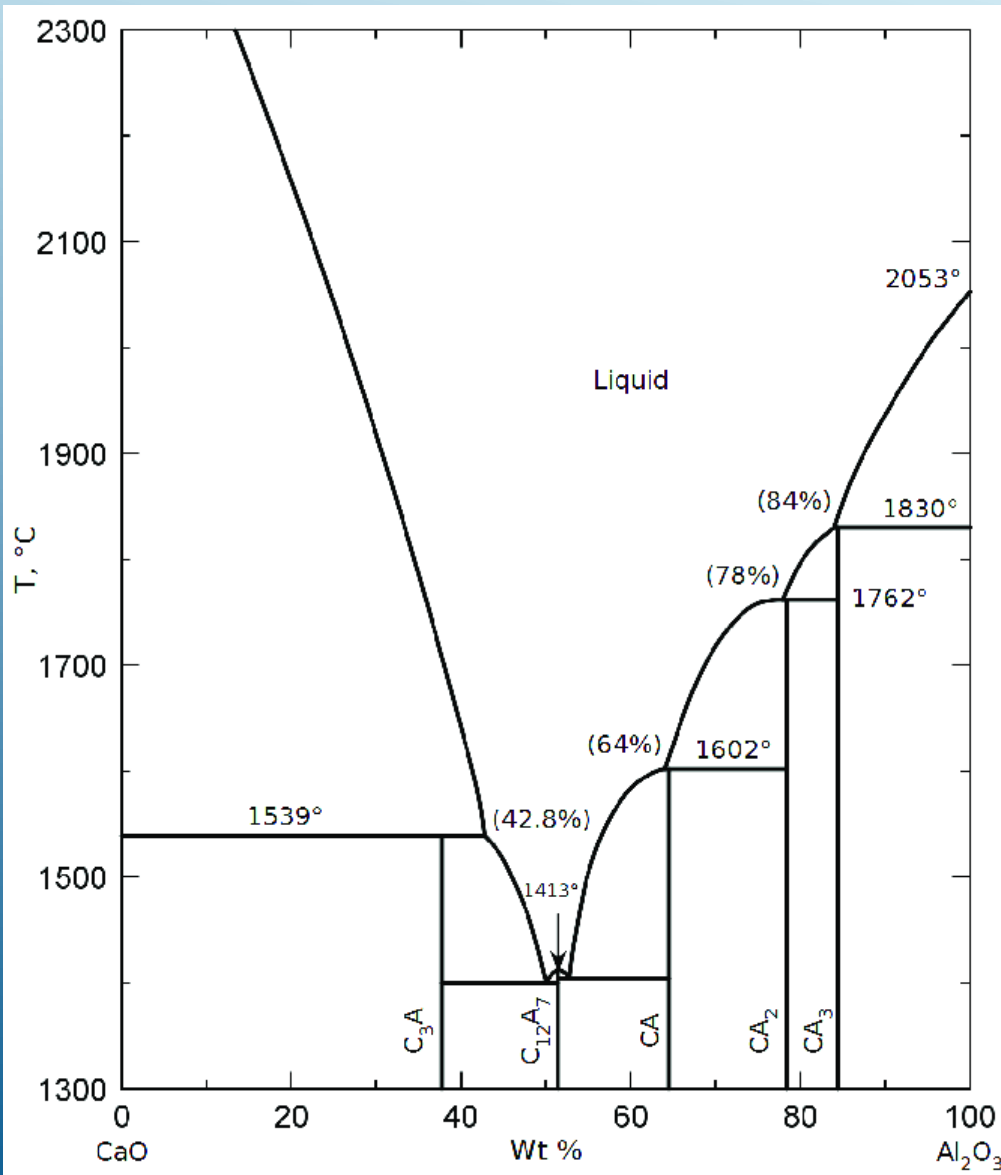


گدازش متالوترمیک:

مواد افزودنی

- فلاکسها:

برای تولید سرباره سیال تر و جداسدن راحت تر سرباره از فلز از فلاکس استفاده می شود. مثلا در واکنش های آلومینوترمی، Al_2O_3 به تنهایی دمای ذوب بالا و سیالیت پایین دارد. اگر در ابتدا CaO به مخلوط واکنش اضافه شود، سرباره سیال تری ایجاد خواهد شد. راه دیگر استفاده از آلیاژ $Al-Ca$ به جای Al است.



مواد افزودنی

- گرماسازها

این مواد با واکنشی به شدت گرمازا با مواد احیا کننده به تامین گرما کمک می کنند. مثلاً در تولید کروم از Cr_2O_3 با واکنش آلومینوترمی از نیتрат سدیم در مخلوط واکنش به عنوان گرمازا استفاده می شود. نیترات سدیم در واکنش با بخشی از آلومینیوم مقدار زیادی گرما تولید می کند.

main metallothermic reaction: $Cr_2O_3 + Al = Cr + Al_2O_3$

Thermal boosting reaction: $6NaNO_3 + 10Al = 3Na_2O + 5Al_2O_3 + 3N_2 + Heat$

مواد افزودنی

- فلزات آلیاژ ساز

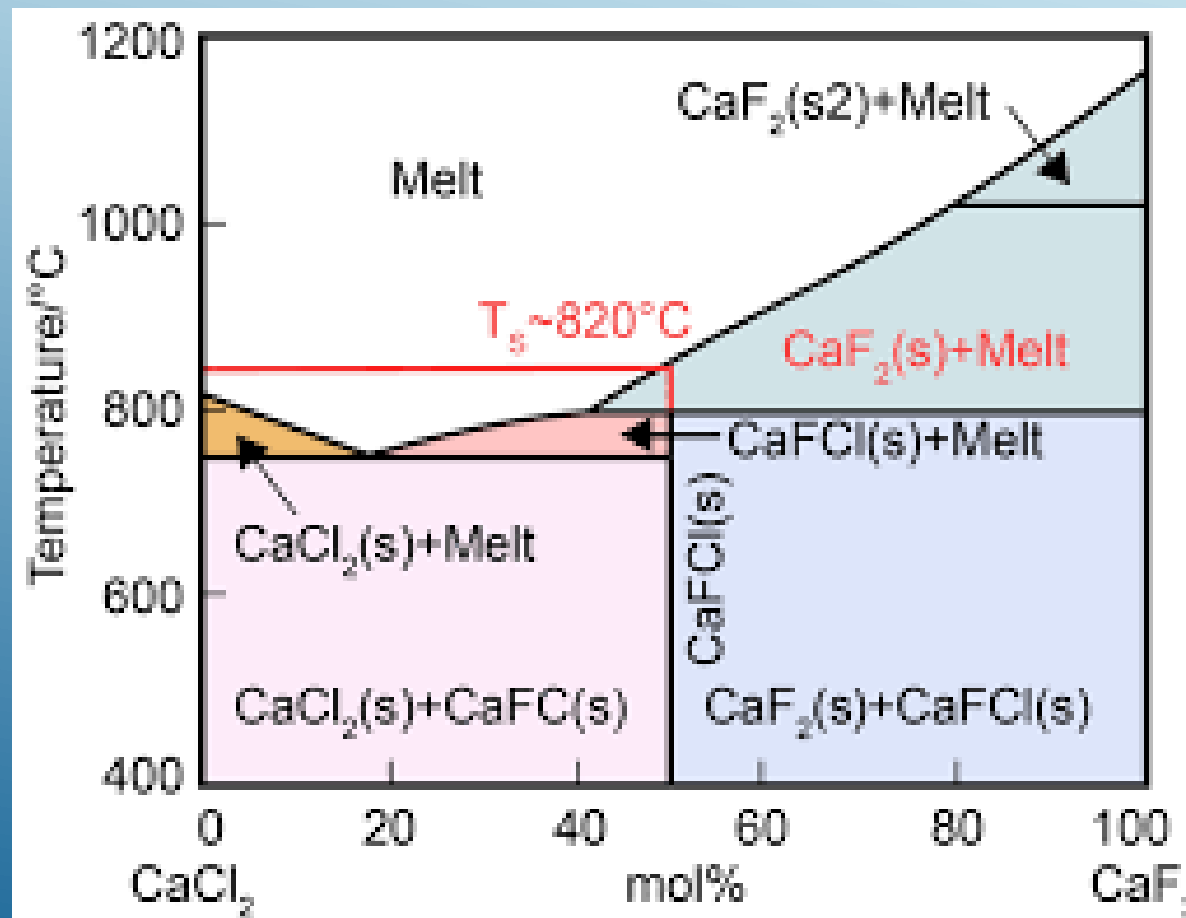
برای این که فلز به صورت جامد تهیه نشود، می توان با اضافه کردن یک فلز دیگر باعث شد آلیاژی با دمای ذوب پایین در حالت مذاب تولید شد. در مرحله بعد می توان در صورت لزوم عنصر آلیاژساز را جدا نمود. برای این کار معمولاً از فلز روی استفاده می شود و سپس به دلیل پایین بودن فشار بخار، بوسیله تقطیر جدا می شود.

گاهی ممکن است یک افزودنی هم به عنوان فلاکس، هم به عنوان آلیاژ ساز و هم به عنوان تولید کننده حرارت عمل کند:

مثلاً در تولید توریوم از فلورید آن به وسیله کلسیم، می توان کلرید روی اضافه کرد تا هر سه عمل را انجام دهد. محصول آلیاژ Th-Zn و سرباره $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ است.



مواد افزودنی



جداسازی محصولات

- جداسازی محصولات واکنش از فرایندی به فرایند دیگر متفاوت است مثلاً:
- در تولید منیزیم با واکنش سیلیکوترمی، منیزیم به صورت بخار جدا شده و سرباره بعد از تکمیل واکنش به صورت مکانیکی تخلیه می شود.
- هنگامیکه فلز و سرباره به صورت مذاب هستند یا یکی مذاب و دیگری جامد هست در صورت اختلاف چگالی زیاد جداسازی به سادگی انجام می شود. اما در صورت اختلاف دانسیته کم جداسازی نیاز به عملیات اضافه تری خواهد داشت. مثلاً در تولید Be از فلوریدش بوسیله منیزیم در نهایت به قطره های منجمد شده فلز بریلیم در زمینه ای از فلورید منیزیم می رسیم. در این حالت ابتدا محصول را خرد می کنند و سپس به کمک آب، فلورید منیزیم را حل کرده و قطرات جامد بریلیم را جدا می کنند.
- بدترین حالت موقعی است که هم فلز و هم سرباره نقطه ذوب بالایی دارند و دما به اندازه ای که آنها را ذوب کند بالا نمی رود. در این حالت محصول به صورت پودر و یا کلوخه متخلخل از مخلوط فلز و سرباره خواهد بود.

کلیات

- احیا کردن اکسید بسیاری از فلزات مانند منیزیم، تیتانیم، زیرکونیوم، اورانیوم و بریلیم از اکسید آنها به دمای بسیار بالایی نیاز دارد اما احیا کردن کلرید یا فلورید آنها اغلب به دماهای به مراتب کمتری نیاز دارد.



9	F	18.998
17	Cl	35.453
35	Br	79.904
53	I	126.90
85	At	(210)

© Buzzle.com

- ترتیب پایداری هالیدها به صورت فلورید، کلرید، برمید و یدید است.

- روشهای کلریدی و فلوریدی بیشترین کاربرد را دارند.

- دمای ذوب و جوش پایین هالیدها امکان استفاده از روش تقطیر برای جداسازی و خالص سازی آنها را فراهم می کند.

- مراحل روش هالیدی برای تولید فلزات:

مرحله اول: هالوژناسیون

مرحله دوم: خالص سازی هالید

مرحله سوم: احیاء

هالوژناسیون

- کلریناسیون اکسیدفلزات:
- تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش های کلریناسیون بدون استفاده از عامل احیا کننده کمکی، معمولاً مثبت است و لذا عملاً قابل استفاده نیست.
- مثلاً:
$$\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G_{773\text{K}}^\circ = 186200 \text{ J}$$
- اما در حضور کربن:
$$\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta G_{773\text{K}}^\circ = -173900 \text{ J}$$
- ZrO_2 و TiO_2 ، MgO را به راحتی می توان در دماهای ۷۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بوسیله گاز کلر در حضور کربن کلرینه کرد تا MgCl_2 ، TiCl_4 و ZrCl_4 تولید شود.
- در مورد تیتانیم نحوه کار به این صورت است که **روتایل** طبیعی (کانی TiO_2) یا مصنوعی ریزدانه به همراه پودر کک با کربن بیش از ۹۸٪ به نسبت مساوی از بالا وارد یک راکتور بستر سیال شده و گاز کلر هم از پایین وارد می شود. دمای داخل راکتور در حدود ۹۵۰ درجه سانتیگراد است. در این دما تتراکلرید تیتانیم به صورت گاز تشکیل شده و از راکتور خارج می شود. بسیاری از ناخالصی ها نیز کلرینه می شوند و به همراه تتراکلرید تیتانیم خارج می شوند. لذا گاز خروجی باید تصفیه شود.

هالوژناسیون

کلریناسیون :

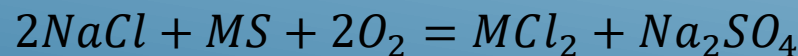
- گاهی ممکن است به جای کلر از عوامل دیگری برای کلریناسیون استفاده شود:

الف: تتراکلرید کربن

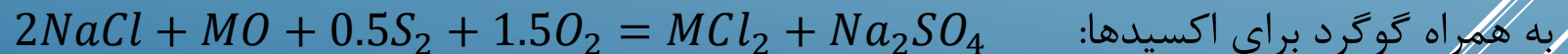
مثلا برای کلریناسیون اکسید پلوتونیوم:

$$PuO_2 + CCl_4 = PuCl_3 + CO_2 + 0.5Cl_2$$

ب: کلرید سدیم



کلریناسیون سولفیدها:

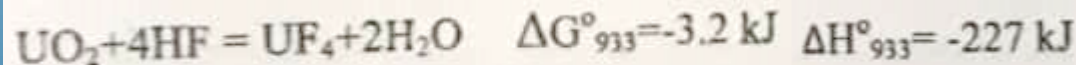
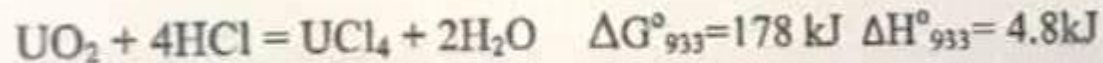


به همراه گوگرد برای اکسیدها:

هالوژناسیون

فلوریناسیون:

- با وجود پرهزینه بودن فلوریناسیون به دلایل ترمودینامیکی در مورد برخی از فلزات از فلوریناسیون استفاده می شود.
- کلریدها بسیار جاذب رطوبت هستند و فلوریدها در این مورد نیز مزیت دارند.
- فلوریناسیون معمولاً بوسیله گاز HF انجام می شود.



فلوریناسیون اورانیوم دارای انرژی آزاد گیبس منفی و هم گرما زا هست در حالیکه کلریناسیون دارای انرژی آزاد گیبس مثبت و گرماگیر است.

پس از تهیه UF_4 ، از طریق واکنش دادن آن با گاز فلوئور می توان UF_6 تولید کرد که در دمای ۵۶ درجه سانتیگراد به حالت گاز در می آید.

هالوژناسیون

- فلوریناسیون:

غنی سازی Enrichment

UF_6 گازی را می توان وارد دستگاه های سانترفیوژ کرد تا مولکول های $U_{235}F_6$ سبک از مولکولهای سنگین $U_{238}F_6$ تا حدی جدا شوند. به این کار **غنی سازی اورانیوم** گفته می شود.

فراوانی طبیعی U_{235} برابر با 0.7% است. با سانترفیوژ کردن مرحله به مرحله می توان غنا را افزایش داد. با افزایش غنا تا ۵-۳ درصد (حداکثر ۲۰ درصد) می توان اورانیوم قابل استفاده در نیروگاه های هسته ای را تولید کرد. غناهای بالاتر (۲۰ تا ۸۵ درصد) در راکتورهای تحقیقاتی و بمب های اتمی کاربرد دارد.

محصول جنبی غنی سازی، اورانیوم ضعیف شده یا فقیر هست که میزان U_{235} آن از حد طبیعی هم کمتر است. با توجه به چگالی بالای اورانیوم فلزی (حدود ۲ برابر سرب) از اورانیوم فلزی ضعیف شده در گلوله های نافذ ضد زره استفاده می شود. اشتعال اورانیوم در دماهای بالای ۶۰۰ درجه دلیل دیگری بر استفاده آن در گلوله ها هست.

هالوژناسیون

- فلوریناسیون:

Enrichment غنی سازی



Natural uranium (NU)
>99.2% U-238
≤0.72% U-235



Low-enriched uranium (LEU)
(reactor grade)
<20% U-235
(typically 3-5% U-235)



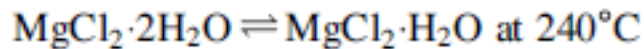
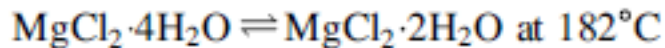
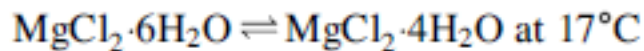
Highly enriched uranium (HEU)
(weapons grade)
20-85% U-235
(≥85% U-235)



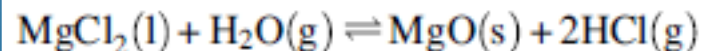
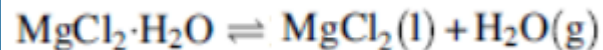
هالوژناسیون

تهیه کلریدهای بدون آب با منشا طبیعی:

- برخی از کلریدها به صورت معدنی و یا از آب های شور با فرایند تبلور قابل تهیه هستند.
- نمک ها دارای آب تبلور هستند و قبل از استفاده در فرایندهای پیرومتالورژی باید تمامی مولکولهای آب حذف شوند.
- جدا شدن مولکولهای آب به صورت مرحله به مرحله و در محدوده های دمایی خاص انجام می گیرد.



- در دماهای بالا که برای جدا شدن آخرین مولکول آب مورد نیاز است، کلر هم از ترکیب شیمیایی نمک به صورت گاز HCl خارج می شود.



- برای جلوگیری از این واکنش ها با وارد کردن گاز HCl، فشار جزئی HCl را در مقادیر بالا نگه می دارند.

خالص سازی

- با توجه به اینکه هالیدها با اکثر فلزات واکنش می دهند لذا هنگام هالوژناسیون یک ماده معدنی مخلوطی از هالید فلزات مختلف تولید می شود که باید هالید فلز مورد نظر از هالیدهای دیگر جدا شود.

روشهای خالص سازی

- ۱- تقطیر جزء به جزء
- ۲- احیاء جزء به جزء
- ۳- روشهای هیدرومتالورژیکی

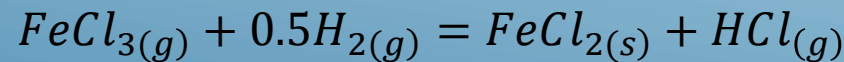
خالص سازی تقطیر جزء به جزء

اساس تقطیر جزء به جزء پایین بودن دمای جوش هالیدها و اختلاف دمای جوش آنها است.

کلرید	دمای جوش (درجه سانتیگراد)
SiCl_4	58
TiCl_4	136
FeCl_3	316
FeCl_2	1023
AlCl_3	180
NaCl	1465

خالص سازی احیاء جزء به جزء

فلزاتی مانند آهن که دارای دو حالت اکسایش هستند، می توانند دو نوع هالید داشته باشند. معمولاً دمای جوش هالید فلز با عدد اکسایش پایین تر، کمتر است. مثلاً می توان با احیا کردن $FeCl_3$ (که دمای جوش آن ۳۱۶ درجه است) به $FeCl_2$ (با دمای جوش ۱۰۲۳ درجه سانتیگراد) به کمک یک عامل احیا کننده مانند گاز هیدروژن در شرایط دقیق، کلرید آهن مزاحم را از مخلوطی از کلریدها رسوب داد.



کلرید	دمای جوش (درجه سانتیگراد)
$FeCl_3$	316
$FeCl_2$	1023

خالص سازی تصفیه تتراکلرید تیتانیم

گاز خروجی از کوره کلریناسیون مخلوطی از TiCl_4 و کلریدهای فلزات دیگر به اضافه CO ، CO_2 و COCl_2 است.

این گاز را ابتدا تا دمای 150°C سرد می کنند تا قسمت عمده کلریدهای آهن به صورت جامد رسوب کرده و جدا شود.

در مرحله بعد خنک کردن را ادامه می دهند تا میعان به طور کامل انجام شود و یک مایع کلریدی زرد رنگ ایجاد شود.

این مایع حاوی:

- ۹۴ درصد TiCl_4
 - ۴ درصد ترکیبات جامد معلق مانند روتایل، کربن، گوگرد و کلریدهای نامحلول
 - ۲ درصد کلریدهای محلول مانند:
- SnCl_4 و SiCl_4 (کلریدهای با دمای جوش پایین تر از تتراکلرید تیتانیم)،
 VOCl_3 (دمای جوش نزدیک به تتراکلرید تیتانیم)،
 FeCl_3 و AlCl_3 (کلریدهای با دمای جوش بالاتر از تتراکلرید تیتانیم)

خالص سازی

تصفیه تتراکلرید تیتانیم

برای تصفیه تترا کلرید تیتانیم مایع ناخالص کارهای زیر انجام می شود:

- مواد جامد از طریق ته نشین شدن جدا می شوند.
- بخشی از کلرید آلومینیوم با اضافه کردن مقدار کمی آب به صورت اکسی کلرید جامد رسوب می کند.
- تتراکلریدهای قلع و سیلیسیم از طریق تقطیر در زیر دمای جوش تتراکلرید تیتانیم به صورت بخار جدا می شوند.
- با توجه به نزدیکی دمای جوش VOCl_3 به دمای جوش تتراکلرید تیتانیم، امکان استفاده از روش تقطیر وجود ندارد. با اضافه کردن یک عامل احیا کننده (گاز H_2S و مس فلزی) VOCl_3 را به VOCl_2 احیاء کرده و به صورت جامد جدا می کنند.
- با تقطیر در دمای بالاتر از دمای جوش تتراکلرید تیتانیم و کمتر از دمای جوش AlCl_3 و FeCl_3 ، تتراکلرید تیتانیم تبخیر شده و تری کلریدهای آلومینیوم و آهن باقی می مانند.
- تتراکلرید تیتانیم حاصل دارای خلوص بیش از 99.9 درصد هست.

احیاء

- متداول ترین روش برای به دست آوردن فلز از هالید فلز، روش متالوترمیک است.

فلز	نوع هالید	فلز احیا کننده	توضیحات
تیتانیم	کلرید	منیزیم	روش Kroll
تیتانیم	کلرید	سدیم	روش Hunter
زیرکونیوم	کلرید	منیزیم یا سدیم	
اورانیوم	فلورید	کلسیم	روش اروپایی
اورانیوم	فلورید	منیزیم	روش آمریکایی
بریلیم	فلورید	منیزیم	
ایتریم	فلورید	کلسیم	

متالورژی هالیدی تیتانیم

