

کلیات

- منشا ناخالصی فلزاتی که به روش پیرومتالورژی تولید می شوند، می تواند کانسنگ، سوخت و فلاکس و هوا باشد.
- ناخالصی ها می توانند خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی فلز را به شدت تحت تاثیر قرار دهند.
- هدف اولیه در تصفیه فلزات، به دست آوردن فلزی با خلوص حداکثر است. در صورت گرانبها بودن عنصر ناخالصی، هدف اقتصادی نیز ممکن است دنبال شود.
- فلزات بسیار خالص معمولاً نرم بوده و خواص مکانیکی ضعیفی دارند. اغلب هدف از تصفیه رسیدن به سطح لازم ناخالصی ها است نه حذف کامل آنها. مثال مهم در این مورد فولاد سازی است.
- تاثیر هر ناخالصی بر هر یک از خواص فلز متفاوت است.
اکسیژن بر رسانایی الکتریکی مس به شدت تاثیر می گذارد. اما بر رسانایی حرارتی آن اثر چندانی ندارد.
هافنیم بر خواص جذب نوترونی زیکونیوم به شدت تاثیر می گذارد.

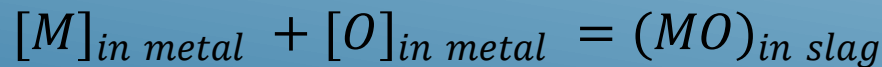
کلیات

- فلز خالص از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است و با جذب ناخالصی ها می تواند به سطح پایین تری از انرژی برسد.
- تصفیه فلزات از یک حدی بیشتر بسیار دشوار و پرهزینه می شود. زیرا جلوگیری از جذب ناخالصی ها برای یک فلز فوق العاده خالص از نظر ترمودینامیکی بسیار سخت است.
- عنصر ناخالصی از نظر ترمودینامیکی از فازی که در آنجا دارای پتانسیل شیمیایی بیشتری هست به فازی که آنجا می تواند پتانسیل شیمیایی کمتری داشته باشد منتقل می شود. بنابراین هر فرایند تصفیه شامل دو فاز است که یکی از فاز ها فلز مورد تصفیه و فاز دیگر فاز پذیرنده ناخالصی است.
- طبقه بندی فرایندهای تصفیه:

فرایندهای فلز - سرباره
فرایندهای فلز - فلز
فرایندهای فلز - گاز
الکترویفاینینگ

فرایندهای تصفیه فلز-سرباره

- به فرایندهای تصفیه فلز-سرباره، تصفیه آتشی یا fire refining نیز می گویند.
- اساس این فرایندها میل ترکیبی بیشتر عنصر ناخالصی با اکسیژن (یا گوگرد یا هالوژن ها) می باشد و لذا برای حذف کردن ناخالصی های فعال تر از فلز زمینه به کار برده می شود.
- عنصر ناخالصی به صورت ترکیب (در مورد اکسیژن به صورت اکسید) فاز جداگانه ای را تشکیل می دهد.
- میزان پیشرفت واکنش تصفیه به اکتیویته ناخالصی در فلز و اکتیویته ترکیب حاوی ناخالصی در سرباره بستگی دارد.
- برای کاهش دمای لیکوئیدوس سرباره و کاهش اکتیویته اکسید فلز ناخالصی در سرباره، مواد دیگری را به سرباره اضافه می کنند که اصطلاحاً به این مواد فلاکس گفته می شود.

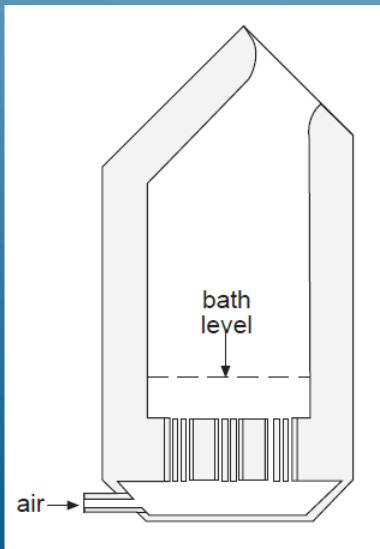


$$K = \frac{a_{MO}}{a_M \times a_O}$$

- چون ثابت تعادل فقط به دما بستگی دارد، لذا در دمای ثابت برای کاهش هر چه بیشتر اکتیویته ناخالصی باید اکتیویته اکسیژن در فلز زیاد شده و اکتیویته اکسید فلز در سرباره کم شود تا K بتواند ثابت بماند.

فرایند های تصفیه فلز-سرباره

- عامل تصفیه اگر اکسیژن باشد می توان آن را به صورت اکسیژن خالص یا به صورت هوا از زیر مذاب تزریق کرد و یا به سطح مذاب دمید. ممکن است از اکسید خود فلز برای تامین اکسیژن استفاده کرد (اکسید آهن برای کاهش ناخالصی های چدن).
- واکنش عنصر ناخالصی برای تشکیل ترکیبی که وارد سرباره می شود معمولاً گرمازا است و فرایند را از سوخت بی نیاز می کند.
- به محفظه های واکنش که تبدیل فلز ناخالص به فلز خالص تر به روش دمش هوا یا اکسیژن در آنها بدون نیاز به سوخت خارجی انجام می شود **کنورتر** گفته می شود. کنورترها به طور گسترده در صنعت فولاد و مس مورد استفاده قرار می گیرند.



فرایند های تصفیه فلز-سرباره

تصفیه چدن و تبدیل به فولاد

- آهن خام (چدن) تهیه شده از کوره بلند حاوی حدود ۱۰ درصد وزنی عناصر ناخالصی هست که به ترتیب کربن، سیلیسیم، منگنز و در درجه بعدی فسفر و گوگرد بیشترین مقدار ناخالصی ها را تشکیل می دهند. تمامی ناخالصی ها به غیر از گوگرد می توانند با اکسیژن ترکیب شده و از آهن خام حذف شوند. کربن به صورت گاز CO وارد اتمسفر می شود. سیلیسیم به صورت SiO_2 ، منگنز به صورت MnO و فسفر به صورت P_2O_5 به سرباره منتقل می شود.

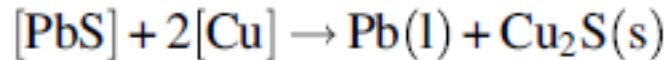
- فسفر یکی از مضرترین ناخالصی ها برای فولاد است. برای کاهش هر چه بیشتر مقدار فسفر در فولاد اکتیویته P_2O_5 در سرباره تا جای امکان باید کاهش یابد. اضافه کردن CaO به سرباره ضریب اکتیویته P_2O_5 را به شدت کاهش می دهد و چون اکتیویته برابر با حاصلضرب غلظت و ضریب اکتیویته هست لذا اکتیویته کم می شود.

- با توجه به مقدار زیاد آهن، اکسیژن با آهن واکنش داده و سرباره های فولاد سازی همیشه حاوی FeO هستند. FeO می تواند در صورت داشتن اکتیویته کافی با ناخالصی های مذاب واکنش دهد.

فرایند های تصفیه فلز-سرباره

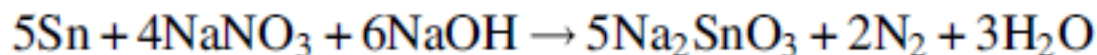
تصفیه سرب خام

- از ناخالصی های متداول در سرب خام، فلز مس هست که می تواند تا ۱/۵ درصد وجود داشته باشد. برای حذف مس از سرب خام از میل ترکیبی بیشتر آن با گوگرد استفاده می شود. در دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتیگراد مقداری گوگرد عنصری اضافه شده و در مذاب هم زده می شود. گوگرد ابتدا به دلیل بیشتر بودن سرب نسبت به مس، با سرب واکنش داده و PbS تولید می کند اما به تدریج PbS با مس واکنش داده و Cu₂S ایجاد می شود. در این دما سولفید مس یک سرباره جامد پودری شکل ایجاد می کند که در سطح سرب مذاب شناور می شود.



$$K = \frac{1}{[a_{\text{PbS}}] \cdot [a_{\text{Cu}}^2]} \quad [a_{\text{Cu}_2\text{S}} = 1 = a_{\text{Pb}}]$$

- ناخالصی هایی مانند آرسنیک، آنتیموان، قلع و روی میل ترکیبی بیشتری با اکسیژن دارند و لذا از طریق اکسیداسیون جدا می شوند. این عمل یا با تزریق مستقیم هوا و یا با استفاده از فلاکس اکسید کننده NaNO₃-NaOH-NaCl انجام می شود. مثلاً برای قلع:



برای مطالعه

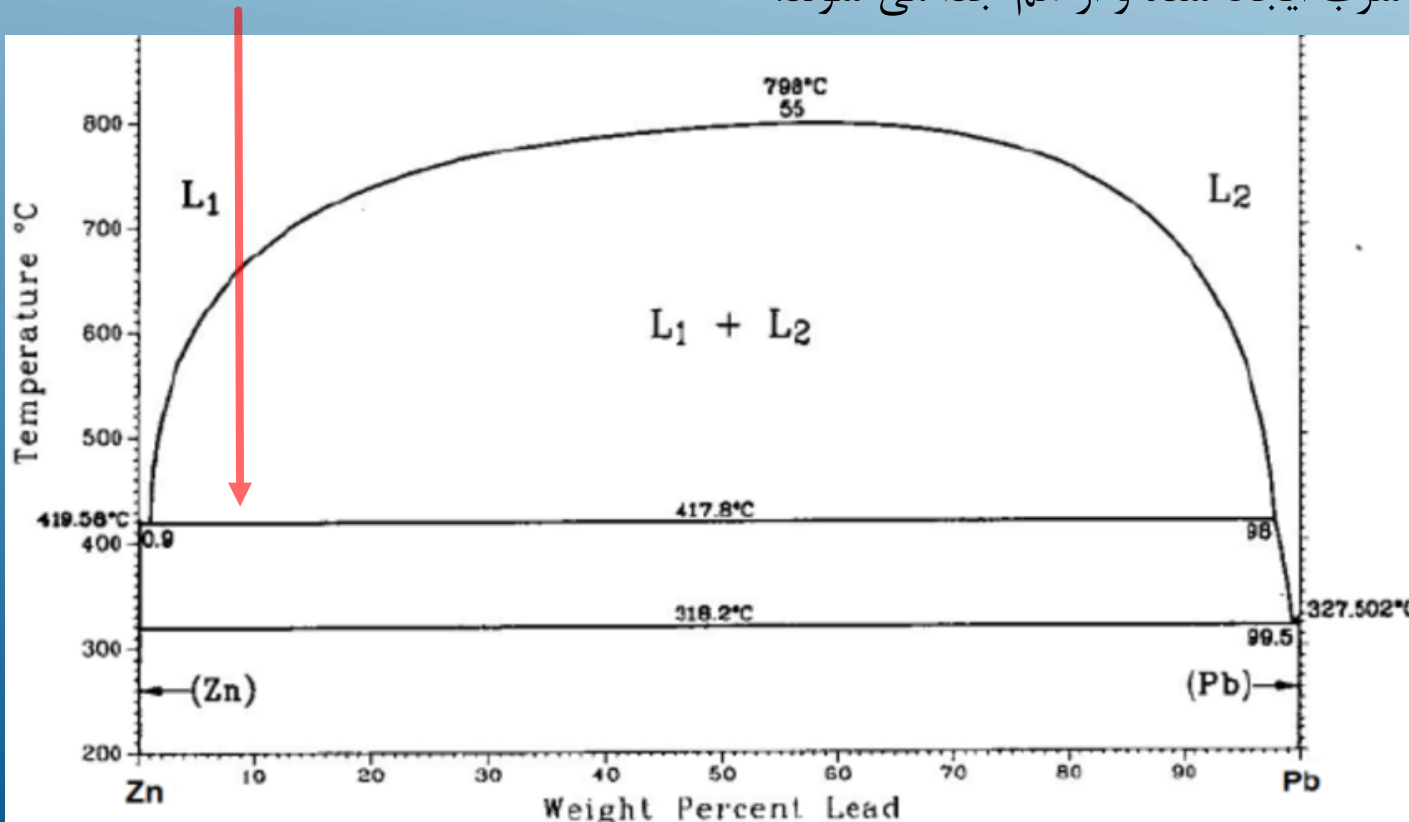
فرایند های تصفیه فلز-فلز اصول کلی

- در این روش عنصر ناخالصی B در فلز A به دلیل نقص حلالیت به صورت یک فاز جداگانه غنی از B جدا می شود. این فاز می تواند یک محلول جامد، یک محلول مذاب و یا یک ترکیب بین فلزی باشد.
- برای جدایش فیزیکی راحت تر، فاز حامل عنصر ناخالصی باید با مذاب فلزی که تحت عملیات تصفیه قرار گرفته است، اختلاف دانسیته کافی داشته باشد.
- اختلاف نقطه ذوب بین فلز A و ناخالصی B معمولاً به فراهم شدن شرایط مناسب تری برای استفاده از روش تصفیه فلز-فلز منجر می شود.
- دیاگرام های فاز بهترین راهنما برای بررسی امکان پذیری استفاده از روش تصفیه فلز-فلز بشمار می روند.

فرایند های تصفیه فلز-فلز

سیستم سرب-روی

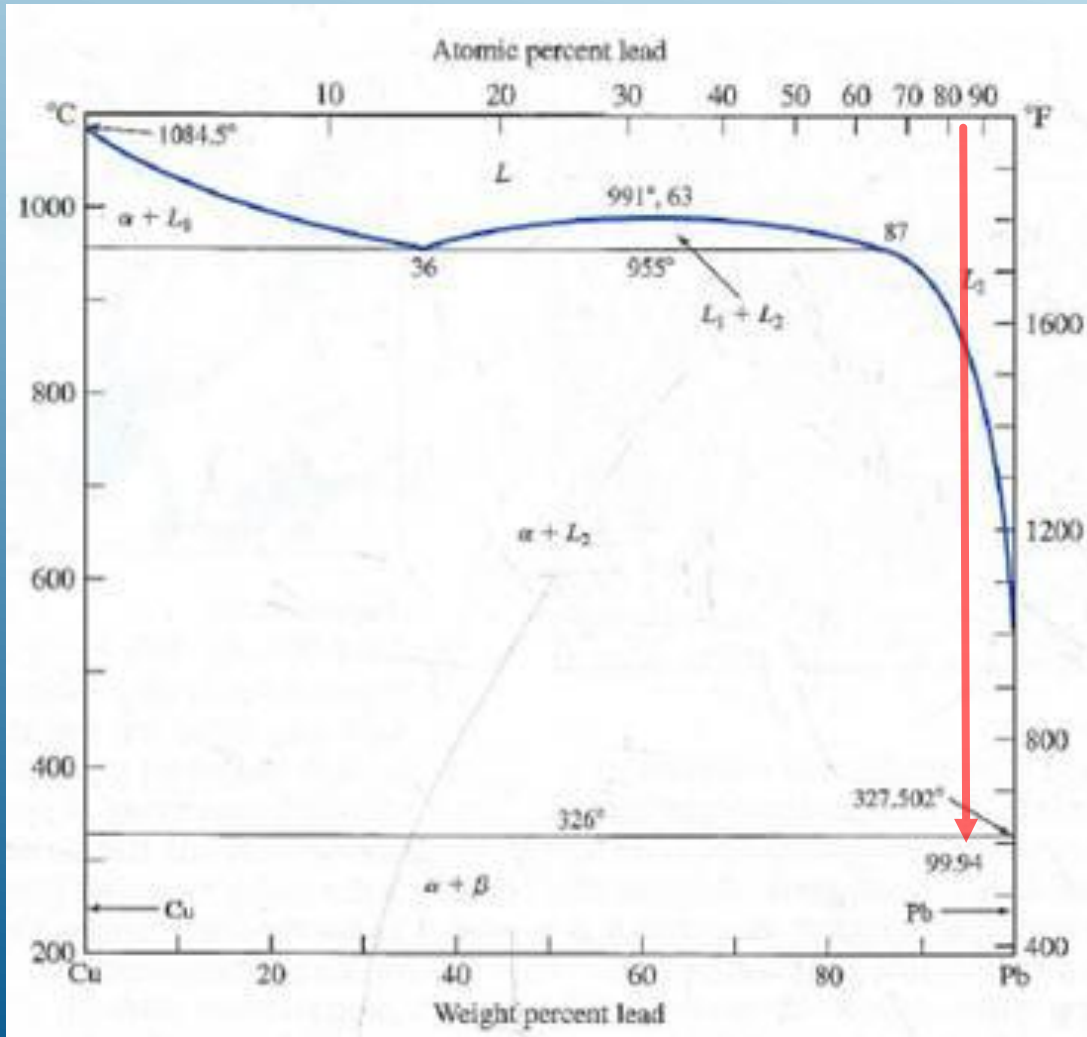
با سرد کردن روی با ناخالصی سرب از دماهای بالا، دو فاز مذاب غنی از سرب و غنی از روی از هم جدا می شوند. اگر سرد کردن را تا حدود ۴۲۰ درجه سانتیگراد ادامه دهیم، یک مذاب با حدود ۹۹ درصد روی و یک مذاب با حدود ۹۸ درصد سرب ایجاد شده و از هم جدا می شوند.



فرایند های تصفیه فلز-فلز

سیستم سرب-مس

برای حذف ناخالصی مس از سرب با کاهش دما تا حدود ۳۳۰ درجه سانتیگراد، مس به صورت جامد از حلالیت خارج شده و به صورت پودر جامد در سطح سرب شناور می شود.



فرایند های تصفیه فلز-فلز استفاده از عنصر سوم در تصفیه فلز-فلز

در برخی از سیستم های دوتایی با اضافه کردن یک فلز دیگر، عنصر ناخالصی یک ترکیب بین فلزی ایجاد کرده و از حلالیت خارج می شود.

- برای حذف نقره از سرب خام، با اضافه کردن روی و اشباع کردن سرب از روی، نقره به صورت ترکیباتی مانند Ag_2Zn_3 و Ag_2Zn_5 جدا شده و بر روی سرب خام به صورت جامد جمع می شود (فرایند پارکس).

- برای حذف بیسموت از سرب خام از اضافه کردن Mg و Ca فلزی استفاده می شود. بیسموت با کلسیم و منیزیم ترکیبات نامحلول Bi_2Mg_3 ، Bi_2Ca_3 ، Bi_3Ca ایجاد می کنند. دمای ذوب همه این ترکیبات بسیار بیشتر از دمای ذوب سرب هست و به دلیل چگالی پایین به صورت جامد در سطح سرب مذاب شناور می شود

فرایند های تصفیه فلز-گاز تقطیر distillation

- در روش تقطیر از اختلاف بین نقطه جوش فلز اصلی و عنصر ناخالصی برای جداسازی استفاده می شود.
- با افزایش دما، فشار بخار فلزات از مقادیر بسیار پایین در نقطه ذوب به یک اتمسفر در نقطه جوش نرمال می رسد.
- اختلاف بین نقطه ذوب و جوش در بعضی از فلزات مانند روی، کادمیوم و منیزیم کم و حداکثر ۵۵۰ درجه سانتیگراد است. این اختلاف کم دمای ذوب و جوش امکان تبخیر راحت آنها را در دماهای نسبتاً پایین فراهم می کند.
- بسیاری از فلزات با دمای ذوب پایین، به دلیل داشتن گرمای نهان تبخیر بزرگ، دارای دمای جوش بسیار بالایی هستند. برای فلزاتی مانند سرب، قلع، گالیم، ایندیم و آلومینیوم، اختلاف بین دمای ذوب و دمای جوش ۱۵۰۰ الی ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد است.

فرایند های تصفیه فلز-گاز تقطیر distillation

اگر ناخالصی i نسبت به فلز اصلی M دارای نقطه جوش بالاتری باشد با افزایش دما تا بالای نقطه جوش M و پایین تر از نقطه جوش i می توان در فاز گاز برای M به فشار جزئی بالایی در حدود ۱ رسید در حالیکه فشار جزئی i مقدار بسیار کمی خواهد داشت.

فشار جزئی هر کدام از M و i بستگی به فشار بخار اشباع در دمای مورد استفاده دارد که از رابطه فشار بخار قابل محاسبه است:

اگر رفتار محلول $M-i$ ایده آل باشد آنگاه فشار بخار هر کدام از اجزاء از حاصلضرب فشار بخار اشباع و کسر اتمی به دست می آید.

$$p_i = p_i^* \cdot x_i$$

$$p_i = p_i^* \cdot a_i$$

اما اغلب انحراف مثبت یا منفی از رفتار ایده آل وجود دارد و این انحراف در ضریب اکتیویته منعکس می شود.

$$p_i = p_i^* \cdot \gamma_i \cdot x_i$$

اگر انحراف مثبت وجود داشته باشد (ضریب اکتیویته بزرگتر از یک) فشار بخار های بیشتر از حد پیش بینی قانون راولت حاصل می شود.

قانون راولت
مطالعه

فرایند های تصفیه فلز-گاز تقطیر distillation

- حالت اول: فلز فرار-ناخالصی غیر فرار
با جوشاندن در دمای معین، فلز اصلی به همراه مقدار بسیار کمتری فلز ناخالصی به بخار تبدیل شده و یک فاز مذاب غنی از ناخالصی باقی می ماند. ناخالصی سرب در روی چنین وضعیتی دارد.
- حالت دوم: فلز غیر فرار-ناخالصی فرار
با قرار دادن در دمای معین، فلز ناخالصی به همراه مقدار بسیار کمتری فلز اصلی به بخار تبدیل شده و مذاب خالص تر تهیه می شود. ناخالصی روی در سرب چنین وضعیتی دارد.
- حالت سوم: فلز فرار-ناخالصی فرار
با تبخیر کامل و میعان مرحله به مرحله می توان دو فاز مذاب یکی غنی تر نسبت به فلز اصلی و دیگری غنی تر نسبت به ناخالصی را به دست آورد. جدا کردن ناخالصی کادمیوم از روی چنین وضعیتی دارد.

فرایند های تصفیه فلز-گاز تقطیر روی

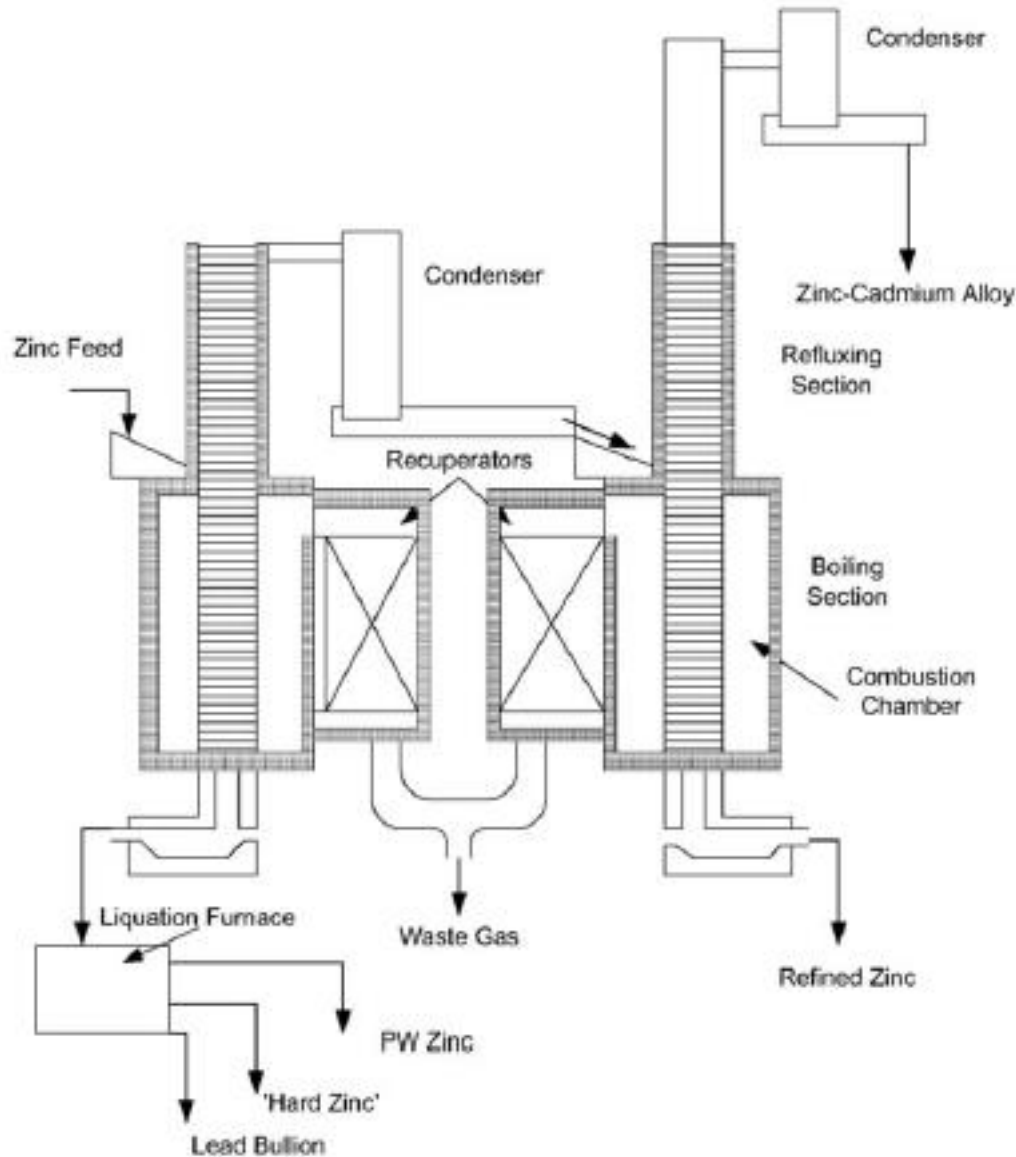
- فلز روی تهیه شده به روش های پیرومتالورژیکی می تواند حاوی مقادیر قابل توجه ناخالصی های سرب و کادمیوم و آهن باشد.
- دمای جوش روی 907°C ، دمای جوش کادمیوم 767°C و دمای جوش سرب 1620°C است.
- تقطیر معمولاً در دو برج تقطیر انجام می شود. در هر ستون تعدادی طبقه از جنس SiC وجود دارد و دیواره برج هم از همین جنس است که رسانای خوبی برای گرما به حساب می آید.
- قسمت پایینی برج تقطیر از بیرون بوسیله سوختن گاز گرم می شود. در حالیه قسمت بالایی عایق بندی شده است.
- فلز روی ناخالص وارد قسمت میانی برج اول می شود. و در حین جاری شدن از طبقه ای به طبقه پایین تر، گرم تر شده و قسمت عمده روی و کادمیوم و بخش ناچیزی از سرب تبخیر می شود و به سمت طبقات فوقانی برج می رود. به دلیل سرد تر بودن طبقات بالایی، بخشی از سرب که تبخیر شده بود دوباره مایع شده و اجازه خروج از برج اول را نمی یابد.
- بخار خروجی از برج اول که حاوی روی و ناخالصی کادمیوم است در یک کنداسور به مذاب تبدیل شده و به عنوان خوراک برج تقطیر دوم مورد استفاده قرار می گیرد.

فرایند های تصفیه فلز-گاز

تقطیر روی

- برج دوم هم مشابه برج اول است اما دمای آن کمتر است. در این برج روی عمدتاً در حالت مذاب باقی می ماند ولی بخش اعظم کادمیوم و مقدار کمی از روی تبخیر می شود و به طبقات بالاتر منتقل می شود. مقدار زیادی از بخار روی در طبقات بالایی مایع شده و دوباره به سمت پایین جاری می شود.
- بخار خروجی از برج دوم که تقریباً تمامی ناخالصی کادمیوم را در خود دارد، به یک کندانسور منتقل شده و تماماً به مذاب تبدیل می شود و یک آلیاژ روی-کادمیوم با ۱۵ الی ۲۰ درصد کادمیوم می سازد.
- ته ریز برج دوم، روی با خلوص بیش از 99.99 درصد هست.
- ته ریز برج اول یک آلیاژ روی-سرب با درصد سرب دوبرابر درصد اولیه هست. چون در برج اول حدود ۵۰ درصد روی تبخیر می شود.
- با سرد کردن ته ریز برج اول تا دمای 440°C دو فاز مذاب یکی با حدود ۹۸ درصد سرب و دیگری با حدود ۱ درصد سرب جدا می شود. روی با یک درصد سرب دوباره وارد برج اول می شود.

فرایند های تصفیه فلز-گاز تقطیر روی



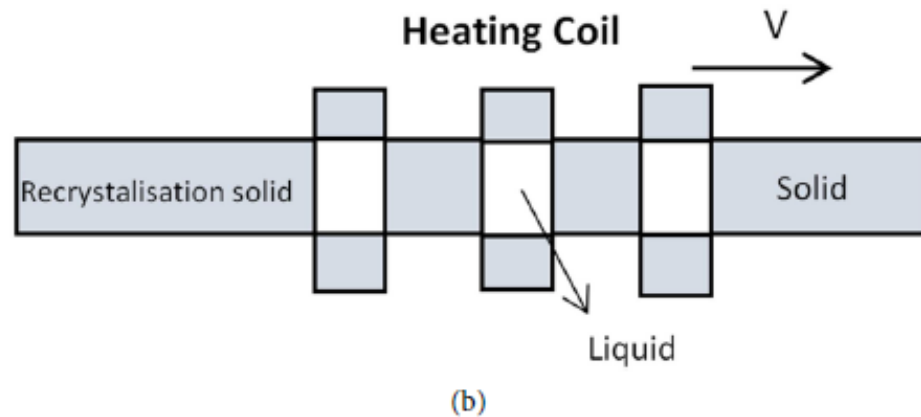
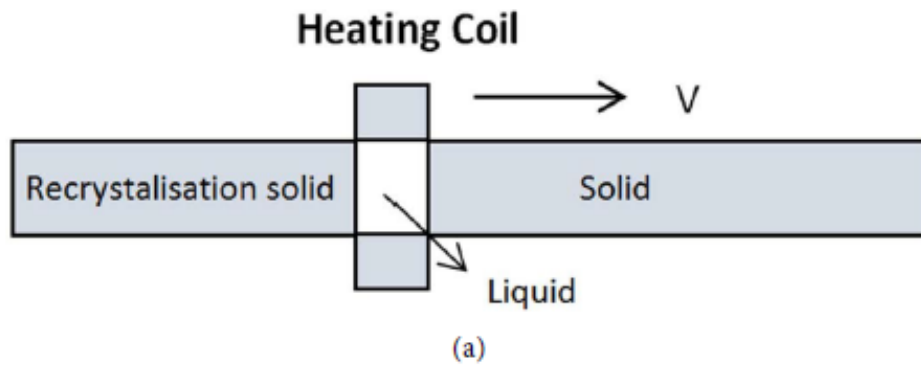
فرایند های تصفیه مخصوص

تصفیه منطقه ای zone refining

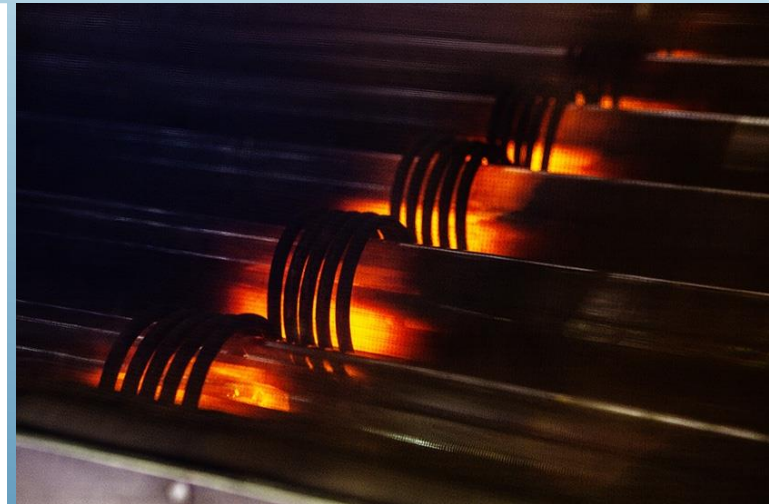
- از این روش معمولاً برای به دست آوردن نیمه هادی های بسیار خالص مانند سیلیسم و ژرمانیوم استفاده می شود. خواص نیمه هادی ها به شدت به وجود ناخالصی ها حساس است و در ساخت قطعات الکترونیکی مانند ترانزیستور از آنها استفاده می شود.
- در این روش منطقه کوچکی به طول l از یک میله به طول L به صورت موضعی ذوب شده و با حرکت آهسته هیترا از ابتدای میله تا انتهای میله، منطقه مذاب نیز از ابتدا به سمت انتها حرکت می کند. ناخالصی هایی که دمای ذوب فلز را پایین می آورند به فاز مذاب منتقل شده و همراه با منطقه مذاب به انتهای میله منتقل می شوند. ناخالصی هایی که دمای ذوب فلز را افزایش می دهند هنگام انجماد به فاز جامد منتقل می شوند و لذا در ابتدای میله تجمع می یابند.
- با تکرار چندباره حرکت هیترا از ابتدا تا انتهای میله و جدا کردن ابتدا و انتهای میله، فلزی با خلوص فوق العاده بالا تهیه می شود. (در مورد ژرمانیوم غلظت ناخالصی ها به کمتر از 0.1 ppb می رسد).
- وضعیت قرار گیری میله یا شمش میتواند افقی و یا عمودی باشد.
- گرمایش می تواند به صورت القایی و یا از طریق المنت مقاومتی و یا شعله باشد.
- مهمترین پارامترهای عملی عبارتند از : عرض ناحیه ذوب شده، سرعت حرکت و تعداد پاس های تصفیه

: تصفيه فلزات Metals Refining

فرایند های تصفيه مخصوص
zone refining تصفيه منطقه ای



. Sketch of single-zone refining (a) and multi-zones refining (b).



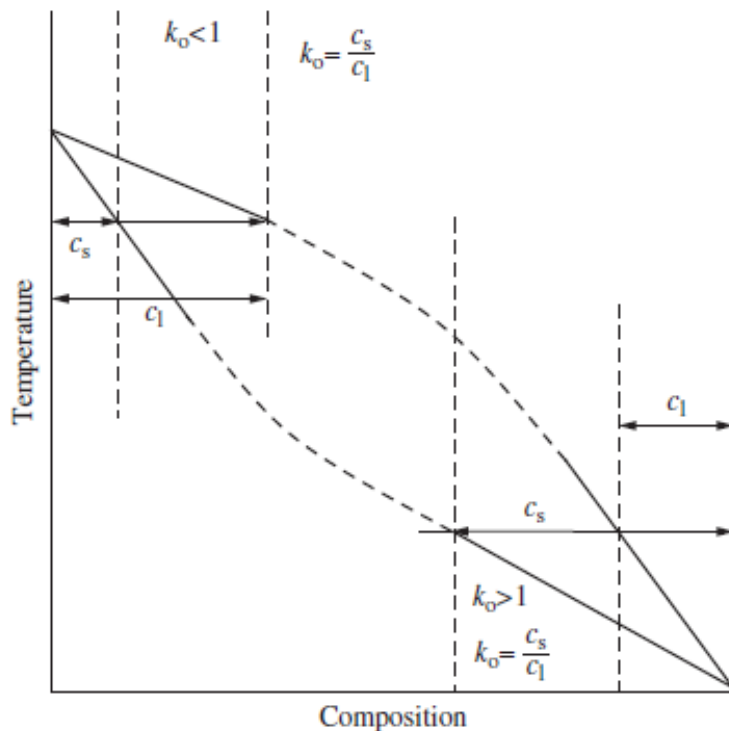
تصفیه فلزات : Metals Refining

فرایندهای تصفیه مخصوص zone refining ای

برای هر کدام از ناخالصی ها، ضریب توزیع تعادلی از یک دورتر باشد (کوچکتر یا بزرگ تر از یک) جداسازی آن عنصر به روش تصفیه منطقه ای موثرتر است.

غلظت عنصر ناخالصی (C_0) در فاصله x از ابتدای میله بعد از یک پاس تصفیه منطقه ای را می توان با رابطه زیر به دست آورد. این رابطه در تمام طول میله غیر از انتهای آن صحیح است.

$$c_s/c_o = 1 - (1 - k)e^{-kx/l}$$



$$k = k_o / [k_o + (1 - k_o)e^{-fd/D}]$$

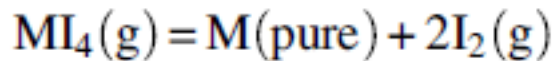
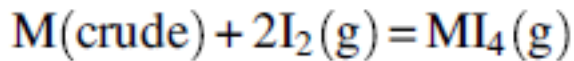
در این رابطه k ضریب توزیع موثر هست که با K_0 رابطه دارد. در این رابطه D ضریب نفوذ ناخالصی در مذاب، d ضخامت لایه مرزی غلظتی در مقابل جبهه انجماد و f سرعت حرکت منظره هست.

تصفیه فلزات : Metals Refining

فرایند های تصفیه مخصوص

روش یدید-دییدید (روش ون آرکل)

- اساس این فرایند برگشت پذیری واکنش ترکیب فلز با ید و تجزیه مجدد یدید به فلز می باشد.



- تشکیل یدید در دمای پایین تری انجام شده و با کمی افزایش دما واکنش برعکس شده و فلز خالص تولید می شود.
- انتخاب ید به جای هالوژن های دیگر به خاطر ناپایدارتر بودن یدید فلز نسبت به دیگر هالیدها می باشد.
- تشکیل یدید از فلز ناخالص و تجزیه یدید و تولید فلز خالص تر در داخل یک راکتور انجام می شود که دمای داخل آن یکنواخت نیست.

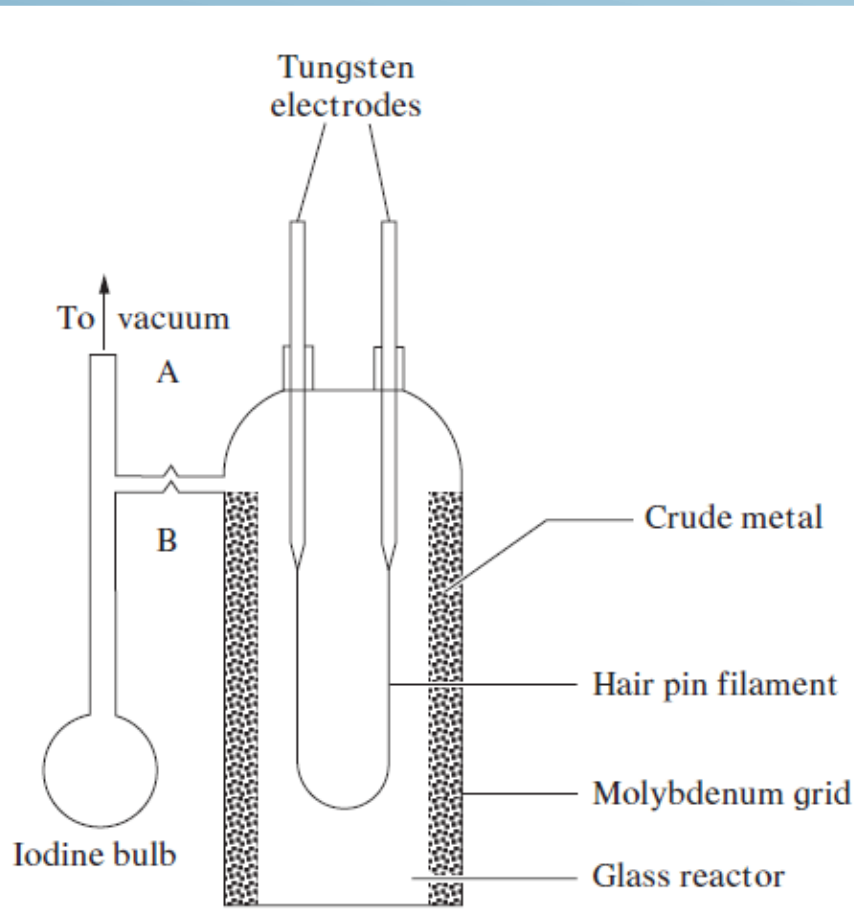
برای مطالعه

تصفیه فلزات : Metals Refining

فرایند های تصفیه مخصوص

روش یدید-دیدید (روش ون آرکل)

- از یک راکتور از جنس شیشه یا کوارتز یا اینکونل که داخل آن یک رشته سیم یا فیلامنت از جنس تنگستن یا مولیبدن وجود دارد که با عبور جریان الکتریکی تا دمای معین می تواند داغ شود.
- به راکتور یک محفظه نگهداری ید متصل است. ابتدا هوای داخل راکتور کاملاً، بوسیله پمپ خلا تخلیه شده و سپس با باز شدن مجرای ورود گاز I_2 فشار جزئی گاز ید در داخل راکتور در محدوده 10^{-3} تا 10^{-4} اتمسفر تنظیم می شود.
- فلز ناخالص در دیواره راکتور پشت یک توری مولیبدنی پر می شود.



فرایند های تصفیه مخصوص

روش یدید-دئیدید (روش ون آرکل)

- بخار ید در دمای نسبتاً پایین تر جداره با فلز ناخالص واکنش می دهد. بخار یدید فلز با رسیدن به سیم داغ تجزیه شده و فلز خالص بر روی رشته سیم داغ تشکیل می شود و مجدداً بخار ید آزاد می شود و در دیواره با فلز ناخالص واکنش می دهد. این چرخه ادامه می یابد.
- ممکن است سیم از جنس خود فلز مورد تصفیه باشد.
- با ضخیم تر شدن سیم به دلیل تشکیل کریستال های فلز خالص بر روی آن، لازم است شدت جریان افزایش یابد تا دما کاهش نیابد. با این حال قطر نهایی نمی تواند بیشتر از ۵۰-۲۵ میلیمتر شود. بنابراین برای افزایش سرعت تولید باید از طول بیشتری برای سیم داغ استفاده نمود.

Metals	Bulb Temperature, °C	Filament Temperature, °C
Ti	200–525	1100–1400
Zr	250–400	1300
Hf	300–400	1600
Th	450	1300–1400

تصفیه فلزات : Metals Refining

فرایند های تصفیه مخصوص
روش یدید-دیدیید (روش ون آرکل)

Metals	Type of Feed Material	Temperature of Feed, °C	Hot Wire Decomposition Temperature, °C	Analysis of Metals (ppm)								
				—	Al	C	Fe	Hf	N	O	Si	Zr
Ti	Kroll sponge	150	1300	Before	<50	613	220	—	127	4800	665	—
				After	<50	105	75	—	40	150	195	—
Zr	Kroll sponge	250	1300	Before	50	132	95	170	41	1360	120	—
				After	10	115	<15	85	29	230	50	—
Hf	Ca-reduced vacuum sintered metal	280–300	1500–1800	Before	—	—	580	—	250	6900	—	13
				After	—	—	110	—	22	172	—	19

برای مطالعه

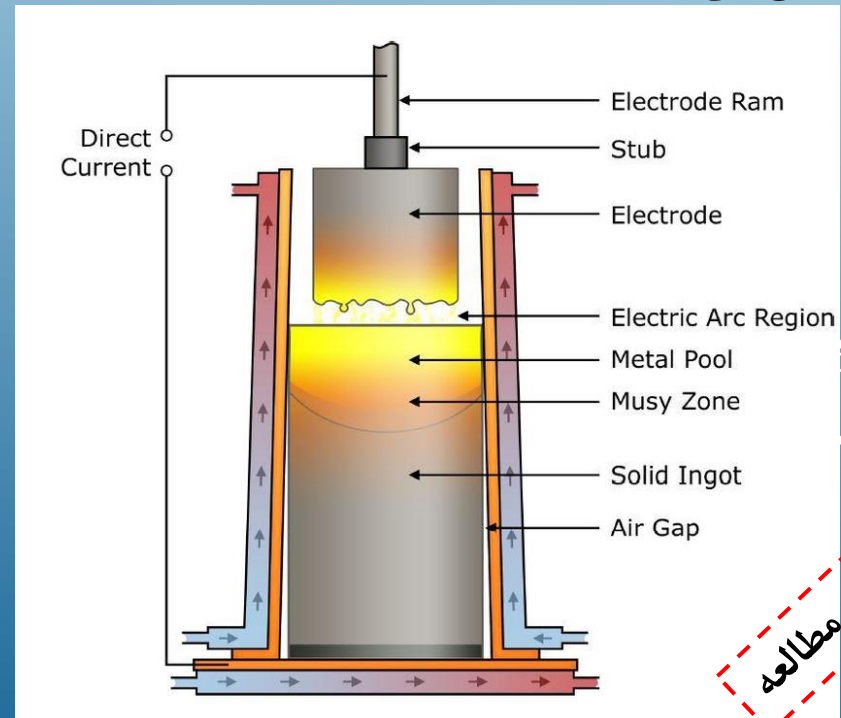
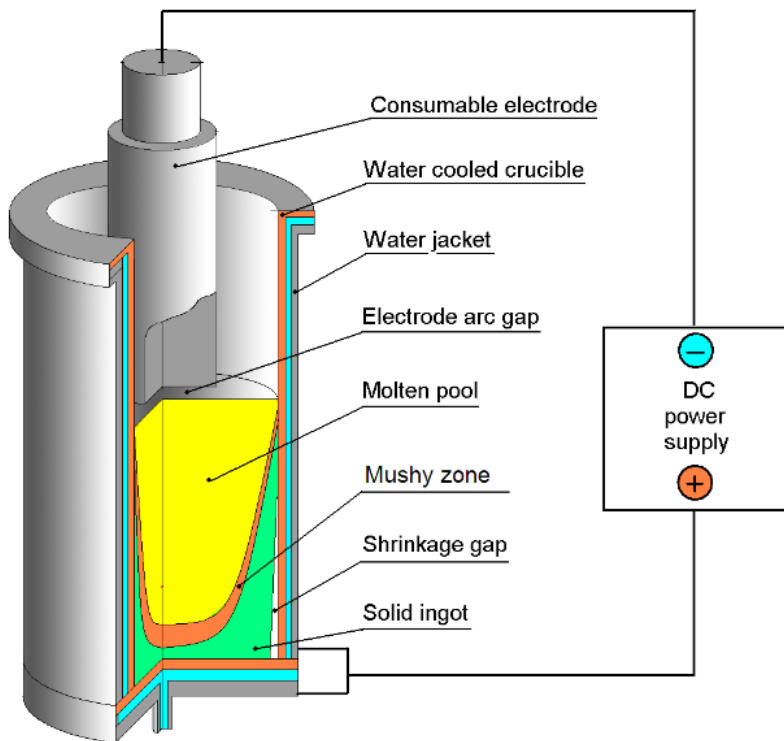
فرایند های تصفیه مخصوص ذوب مجدد با اعمال قوس تحت خلاء

- به این فرایند VAR(Vacuum Arc Remelting) گفته می شود.
- برای تصفیه فلزاتی مانند زیکونیوم، تیتانیوم و تنگستن که ابتدا به صورت پودر یا اسفنج تولید می شوند استفاده می شود. امروزه در تولید فولادهای با کیفیت بالا نیز مورد استفاده قرار می گیرد.
- فلزی که قرار است تصفیه شود ابتدا بوسیله پرس کردن یا فورج کردن به شکل الکتروود ساخته می شود. قطعات پرس شده برای رسیدن به طول مناسب به دنبال هم جوش داده می شوند.
- پس از ایجاد خلا در محفظه، بین فلز و کف قوس برقرار می شود. سر الکتروود(فلز ناخالص) ذوب شده و در کف محفظه یک حوضچه مذاب ایجاد می شود.
- فاصله بین سر الکتروود و حوضچه مذاب ثابت نگه داشته می شود.
- جنس قالب یا بوته از مس بوده و آبگرد هست.
- در نهایت یک شمش تصفیه شده در قالب به دست می آید.
- با این روش کدام ناخالصی ها بیشتر حذف می شوند؟

تصفیه فلزات : Metals Refining

فرایند های تصفیه مخصوص ذوب مجدد با اعمال قوس تحت خلاء

- با توجه به دما و میزان خلا بخشی از ناخالصی های فرار می توانند از فلز ناخالص جدا شوند.
- کربن محلول و اکسیژن محلول فرصت می یابند تا با هم واکنش داده و به صورت CO خارج شوند.
- به دلیل استفاده از خلا، هیدروژن اتمی حل شده در فلز مذاب به صورت گاز H_2 و اکسیژن به صورت O_2 خارج می شود.



برای مطالعه

ساختار سرباره

نقش شعاع یونی

• اصل اول پائولینگ:

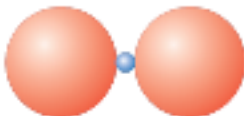
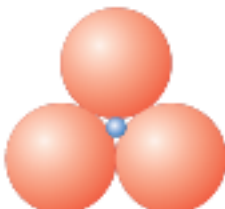
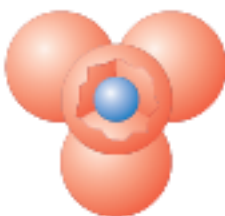
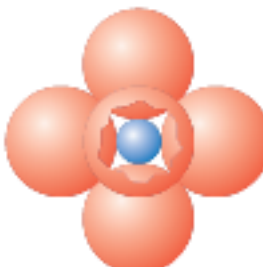
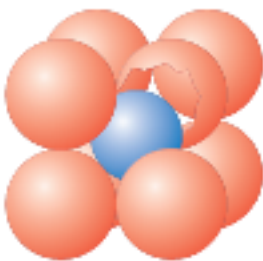
در هر ساختار یونی کاتیون ها با حداکثر تعداد ممکن آنیون ها احاطه می شوند که به تعداد آنها عدد همسایگی می گویند و عدد همسایگی بستگی به نسبت شعاع یونی کاتیون به آنیون دارد.

• شعاع یونی کاتیون ها کمتر از آنیون ها است.

• شعاع یونی آنیون ها و کاتیون های مهم در سرباره ها:

Cations	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}
R_c (Å)	0.93	0.80	0.75	0.60	0.65	0.50	0.41	0.35
Anions	O^{2-}	S^{2-}	F^-					
R_a (Å)	1.40	1.84	1.36					

ساختار سرباره
نقش شعاع یونی

<i>Coordination Number</i>	<i>Cation-Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
2	<0.155	
3	$0.155-0.225$	
4	$0.225-0.414$	
6	$0.414-0.732$	
8	$0.732-1.0$	

ساختار سرباره

نقش شعاع یونی

- اگر برای اکسیدهای فلزی که سازنده عمده سرباره ها هستند نسبت شعاع کاتیون به شعاع O^{2-} محاسبه شود خواهیم داشت:

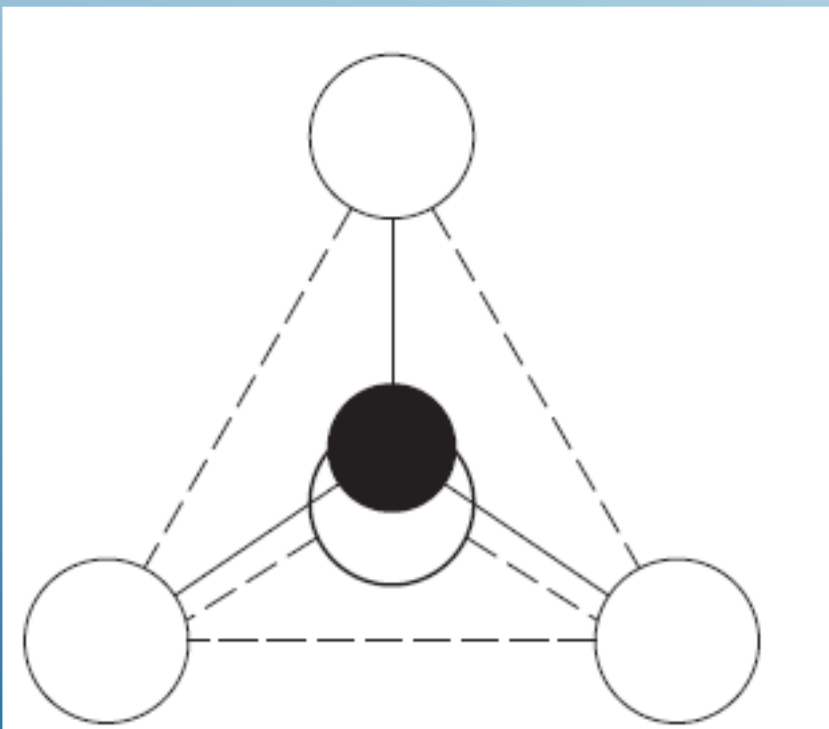
Structure	CN	R_c/R_a	Examples
Cubic	8	0.732 – 1	—
Octohedral	6	0.414 – 0.732	CaO, MgO, MnO, FeO
Tetrahedral	4	0.225 – 0.414	SiO ₂ , P ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃
Triangular	3	0.155 – 0.225	—

- سوال:
عدد همسایگی آهن را در ساختار Fe₂O₃ به دست آورید.

ساختار سرباره

ساختار سرباره سیلیسی

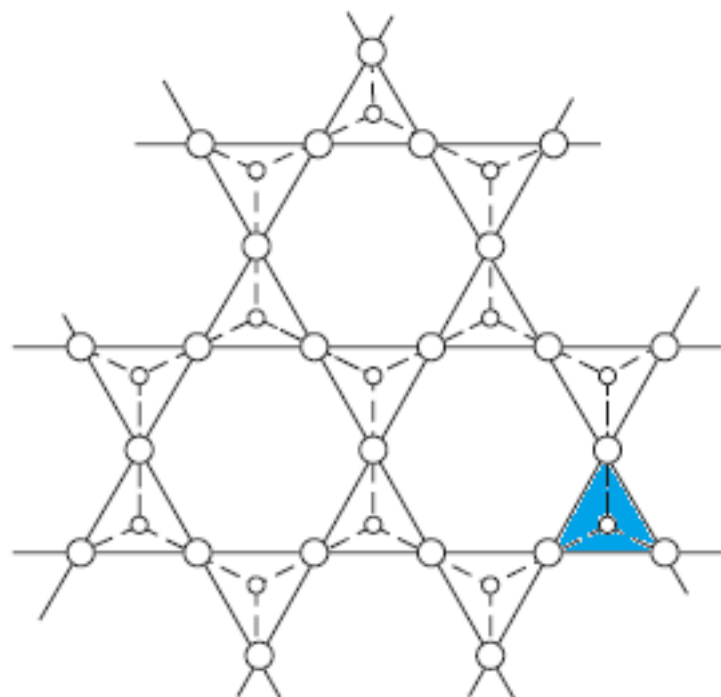
- SiO_2 از کاتیون های Si^{4+} و آنیون های O^{2-} تشکیل شده است که با عدد همسایگی ۴ به صورت تتراهدرال قرار می گیرند.
- هر O یکی از دو پیوندی را که می توانست داشته باشد را با Si برقرار کرده بنابراین بر روی هر O یک الکترون غیر پیوندی وجود دارد بنابراین:
- هر تتراهدرال را می توان SiO_4^{4-} دانست.



ساختار سرباره

ساختار سرباره سیلیسی

- تترا هدرال ها برای قرار گرفتن در کنار هم باید طبق اصل دوم پائولینگ در وضعیتی باشند که کاتیون ها در دورترین حالت ممکن نسبت به هم باشند چون بین کاتیون ها دافعه برقرار هست. بنابراین تتراهدرال ها از طریق راس ها به هم می چسبند و هر اتم اکسیژن به دو اتم سیلیسیم متصل خواه بود.
- فرمول شیمیایی این ساختار به هم پیوسته سه بعدی که در آن هر اتم Si به ۴ اتم O و هر اتم O به دو اتم Si متصل است را می توان به صورت $(SiO_2)_n$ نوشت و به طور ساده SiO_2 نوشته می شود.

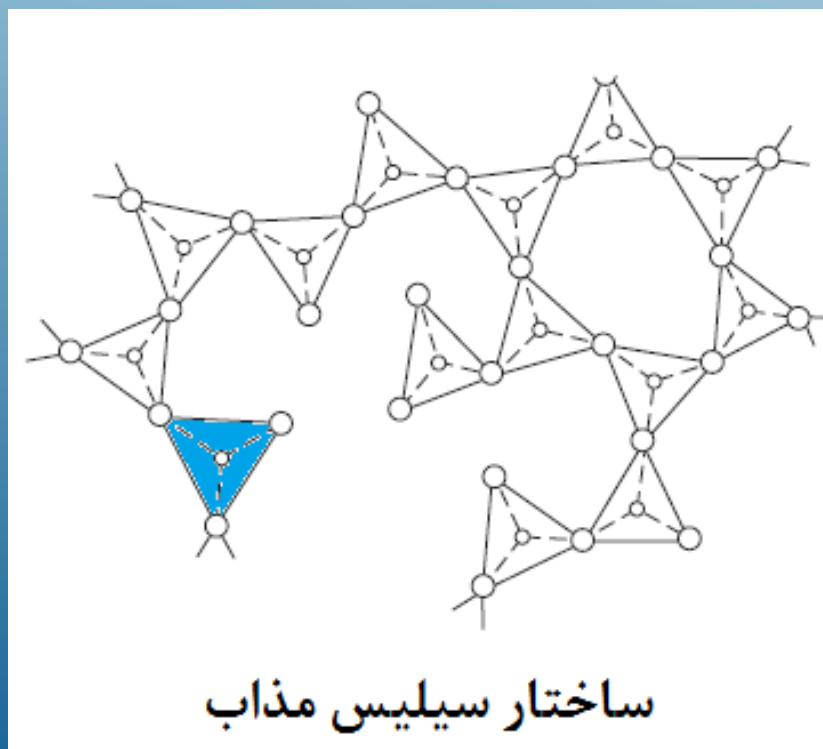


ساختار سیلیس جامد

ساختار سرباره

ساختار سرباره سیلیسی

- سیلیس مذاب نیز ساختاری کمابیش مشابه سیلیس جامد داشته اما در اثر ارتعاشات گرمایی به هم ریخته تر است.
- با توجه به ساختار به هم پیوسته، سیلیس مذاب بسیار ویسکوز هست.



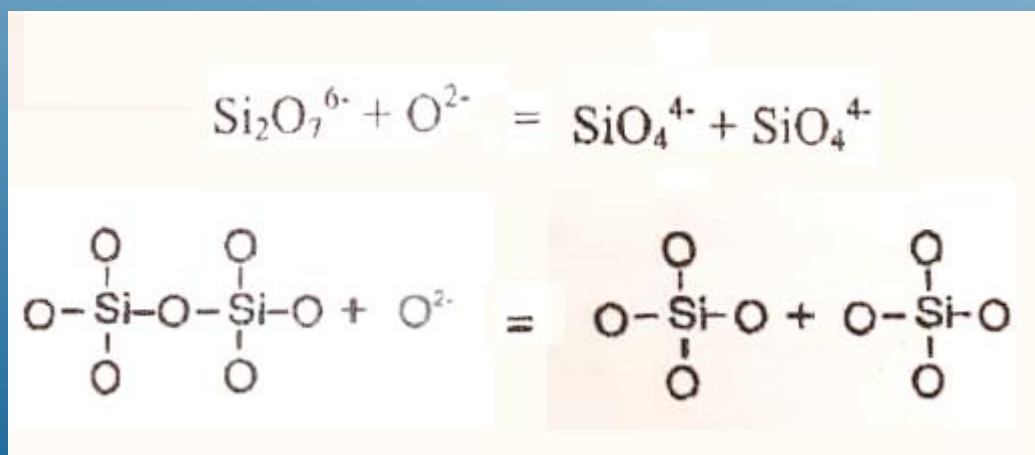
ساختار سرباره

ساختار سرباره سیلیسی

- پیوند بین M-O برای فلزات قلیایی دارای خصلت عمدتاً یونی بوده و هرچه به گروه های سمت راست جدول تناوبی می رود، خصلت کووالانسی بیشتر می شود.
- انرژی پیوند برای پیوندی که خصلت کووالانسی بیشتری دارد، بسیار قوی هست. اما پیوندهای با خصلت یونی بیشتر، ضعیف تر هستند.
- اکسیدهایی که پیوندهای M-O آنها خصلت یونی بیشتری دارند در حالت مذاب می توانند به راحتی به کاتیون های M^{2+} و O^{2-} تفکیک شوند.
- اکسیدهایی که پیوندهای M-O آنها خصلت کووالانسی بیشتری دارند در حالت مذاب به کاتیون ها و آنیون های ساده تفکیک نمی شوند به این اکسیدها Network former میگویند. مهمترین این اکسیدها SiO_2 ، P_2O_5 و TiO_2 هستند.

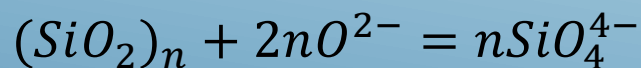
ساختار سرباره ساختار سرباره سیلیسی

- اگر یک اکسید مانند CaO که خصلت یونی بیشتری دارد به اکسید مذاب SiO_2 اضافه شود، باعث گسستن شبکه به هم پیوسته SiO_2 می شود. به این صورت که:
- CaO به راحتی به Ca^{2+} و O^{2-} تفکیک می شود.
- برای جدا کردن هر دو عدد تترا هدرال به هم چسبیده از راس به یک O^{2-} نیاز هست و این O^{2-} از طریق اکسید فلزی مثل CaO تامین می شود.



ساختار سرباره ساختار سرباره سیلیسی

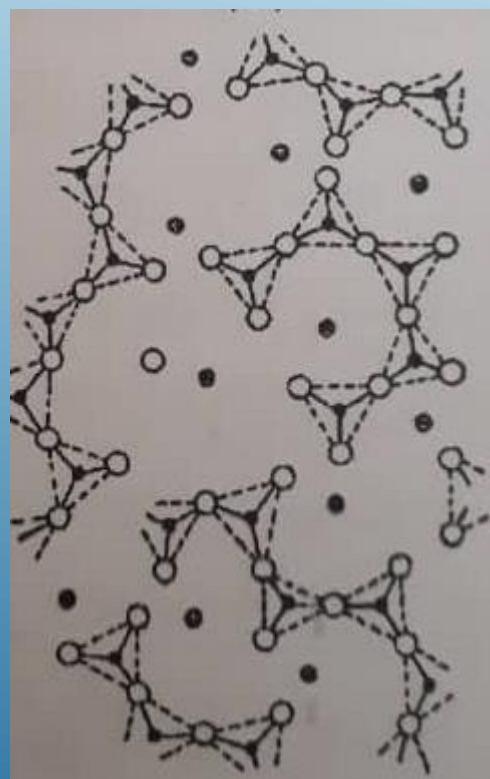
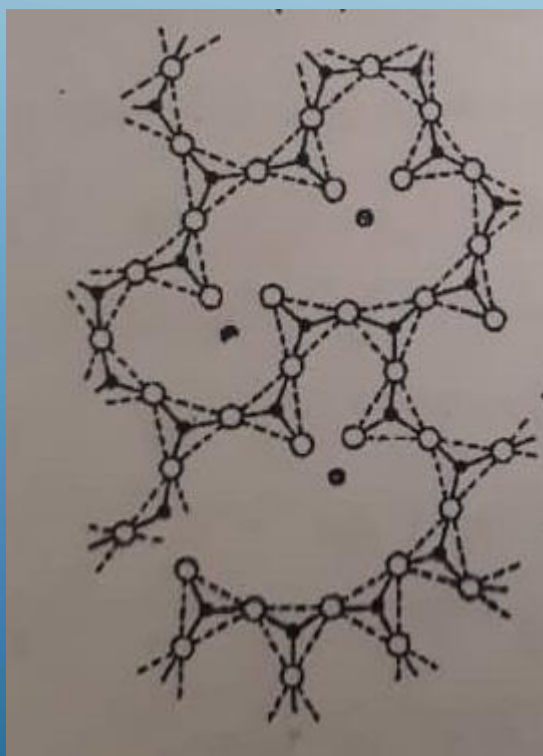
- در یک ساختار کامل برای این که تمامی تتراهدرال ها از هم جدا شوند. برای هر مول سیلیس دو مول O^{2-} لازم است. که از دو مول CaO یا اکسیدهایی مانند آن قابل تامین هست.



زنجیره به هم پیوسته تتراهدرال ها با اضافه شدن O^{2-} هرچه گسسته تر شود، سیالیت سرباره افزایش می یابد.

سیال ترین سرباره با SiO_2 به اضافه دو مول CaO تهیه می شود که در آن تتراهدرال ها کاملاً از هم جدا هستند.

ساختار سرباره
ساختار سرباره سیلیسی



ساختار سرباره اکسید بازی-اکسید اسیدی

- به اکسیدهایی مانند CaO که می توانند O^{2-} بدهند اکسید بازی می گویند. از طرفی چون این اکسیدها باعث شکستن شبکه به هم پیوسته سیلیس بشوند، اکسیدهای **Network breaker** هم گفته می شد.
- به اکسیدهایی مانند SiO_2 که شبکه به هم پیوسته آنها با گرفتن O^{2-} می گسلد، اکسیدهای اسیدی گفته می شود.
- با اضافه شدن یک اکسید بازی به یک اکسید اسیدی، سرباره خنثی با سیالیت بالا به دست می آید.
- برخی از اکسیدها در کنار اکسیدهای بازی، خصلت اسیدی و در کنار اکسیدهای اسیدی خصلت بازی از خود نشان می دهند که به آنها اکسیدهای آمفوتر گفته می شود.

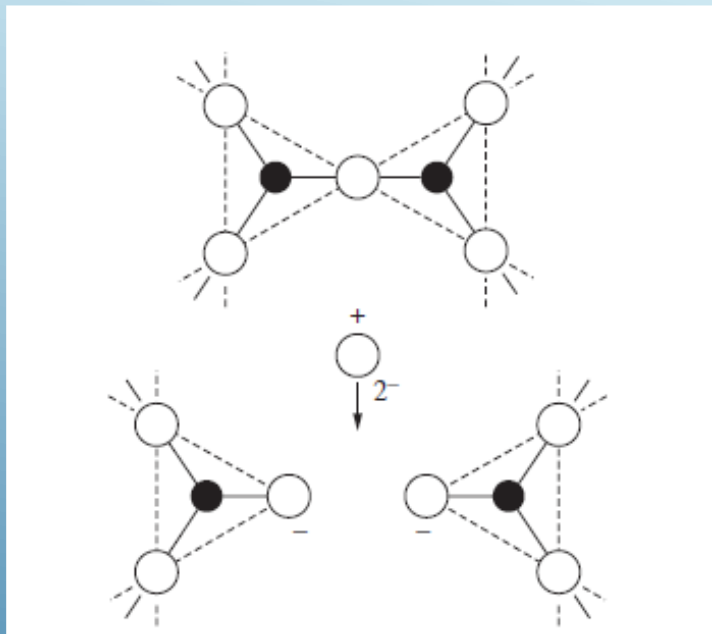
ساختار سرباره اکسید بازی-اکسید اسیدی

متناسب با
قدرت پیوند

Oxide	$\frac{z}{(R_c + R_a)^2}$	Ionic Fraction of Bond	Coordination Number		Nature of the Oxide
			Solid-	-Liquid	
Na ₂ O	0.18	0.65	6	6-8	Network breakers or Basic oxides
BaO	0.27	0.65	8	8-12	
SrO	0.32	0.61	8		
CaO	0.35	0.61	6		
MnO	0.42	0.47	6	6-8	
FeO	0.44	0.38	6	6	
ZnO	0.44	0.44	6		
MgO	0.48	0.54	6		
BeO	0.69	0.44	4		
...
Cr ₂ O ₃	0.72	0.41	4		Amphoteric oxides
Fe ₂ O ₃	0.75	0.36	4		
Al ₂ O ₃	0.83	0.44	6	4-6	
...
TiO ₂	0.93	0.41	4		Network formers or
SiO ₂	1.22	0.36	4	4	
P ₂ O ₅	1.66	0.28	4	4	Acid oxides

ساختار سرباره اهمیت نسبت O/Si

- دیدیم که یونهای O^{2-} که توسط یک اکسید بازی در اختیار سرباره گذاشته می شود، باعث شکستن اتصال بین تتراهدرال های سیلیس می شود. در هر نسبت معینی از O به Si نسبت مشخصی از اتصالات شکسته و ساختار ویژه ای بوجود می آید.



ساختار	فرمول	O/Si
شبکه سه بعدی شش گوش ساخته شده با تتراهدرال ها	SiO_2	2/1
از هر چهار راس متصل تتراهدرال ها یکی باز شده و یک ساختار دوبعدی لایه ای ایجاد می شود.	$MO \cdot 2SiO_2$	5/2
از هر چهار راس متصل تتراهدرال ها دو اتصال باز شده و یک ساختار رشته ای بوجود می آید.	$MO \cdot SiO_2$	3/1
از هر چهار راس متصل تتراهدرال ها سه اتصال باز شده و یک ساختار دیمری تشکیل می شود.	$3MO \cdot 2SiO_2$	7/2
تمامی تتراهدرال ها جدا از هم (مونومر) هستند.	$2MO \cdot SiO_2$	4/1

خواص سرباره بازیسته سرباره

- سرباره ای که به کمک O^{2-} کافی از واحدهای منفرد اکسید اسیدی مانند تتراهدرال های SiO_4^{4-} تشکیل شده باشد، سرباره خنثی در نظر گرفته می شود، O^{2-} اضافی سرباره بازی و O^{2-} ناکافی سرباره اسیدی تولید می کند.
- در کاربردهای صنعتی بازیسته را با شاخص های مختلفی بیان می کنند و برای محاسبه آن از روابط مختلفی استفاده می شود:
- V-ratio برای سرباره های کم فسفر استفاده می شود. نسبت درصد وزنی CaO به SiO_2 به دلیل نزدیک بودن جرم مولکولی اکسید کلسیم و سیلیس (۵۶ و ۶۰) تقریباً با نسبت مولی برابر است. V در حدود ۲ نشان دهنده سرباره خنثی است.

$$V = \frac{\%CaO}{\%SiO_2}$$

- قدرت اسیدی و بازی اکسیدها متفاوت است. اکسیدهای اسیدی دیگر را می توان به کمک ضریب دادن با سیلیس معادل سازی کرد و اکسیدهای بازی دیگر را می توان با آهک معادل سازی کرد و نسبت های دیگری را تعریف نمود:

$$B = \frac{wt\%CaO + 1.4wt\%MgO}{wt\%SiO_2 + 0.84wt\%P_2O_5}$$

خواص سرباره

ویسکوزیته سرباره

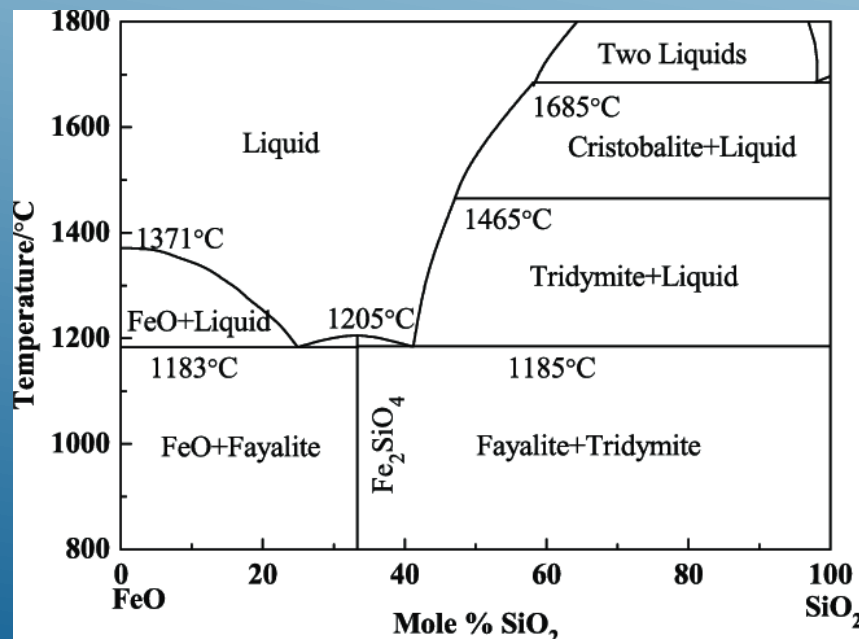
- ویسکوزیته سرباره ها وابسته به دو عامل است: دما و ترکیب.
- با افزایش دما ویسکوزیته به طور نمایی کاهش می یابد.
- ساختار تتراهدرال ها هر چه گسسته تر باشد، ویسکوزیته سرباره کمتر است. لذا با افزایش بازیسیته، ویسکوزیته کاهش می یابد.
- با توجه به اینکه تغییر در ترکیب شیمیایی دمای لیکوئیدس را تغییر می دهد، تغییرات ویسکوزیته با ترکیب شیمیایی می تواند تا حدودی پیچیده باشد.
- در سرباره های اسیدی چون دمای لیکوئیدس خیلی بالا هست، حساسیت ویسکوزیته به دما زیاد است و با افزایش دما خیلی سریع کم می شود.

- ویسکوزیته پایین برای سرباره ها خصوصیت مطلوبی است زیرا:

1. تخلیه سرباره را راحت تر می کند.
2. محبوس شدن قطرات فلز مذاب در سرباره کمتر می شود و لذا تلفات فلز در سرباره کم می شود.
3. جدایش فیزیکی فلز و سرباره سریعتر انجام می شود.

خواص سرباره دمای لیکوئیدوس سرباره

- با توجه به اینکه سرباره ها محلول هستند برای آنها نقطه ذوب معینی تعریف نمی شود (مانند آلیاژها)
- هر چه دمای لیکوئیدوس سرباره ها پایین تر باشد بهتر است.
- سرباره ها در اکثر فرایندهای پیرومتالورژیکی از بیش از ۲ جزء تشکیل می شوند. لذا نمایش دیاگرام فاز آنها به ندرت در سیستم دوتایی نشان داده می شود.



بحث سیستم های سه تایی در بخش های بعدی ارائه خواهد شد.

خواص سرباره

پتانسیل اکسیژن سرباره

- در سرباره های تولید آهن و فولاد جزء ثابت سرباره ها FeO هست.

- فلزات نجیب تر از آهن، با وجود FeO در سرباره نمی توانند اکسید شده و وارد سرباره شوند. بنابراین در ترکیب آهن و فولاد باقی می ماند.

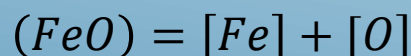
- فلزات فعال تر از آهن، بوسیله FeO سرباره می توانند اکسید شده و وارد سرباره شوند.

- اکسید عناصر بسیار فعال ممکن است به قدری فعال باشند که حتی با تغییر شرایط هم نتوانند به ترکیب فلز مذاب باز گردند.

- اما اکسیدهایی مانند P_2O_5 به دلیل اینکه پایداری کمتری دارند ممکن است با تغییر شرایط مجدداً به فلز مذاب باز گردند.

خواص سرباره پتانسیل اکسیژن سرباره

- واکنش اکسیداسیون هر عنصر محلول در فلز مذاب در عمل با O محلول در فلز انجام می شود. اما مقدار اکسیژن محلول در مذاب مستقیماً وابسته به میزان FeO سرباره هست:



$$K = \frac{a_{[Fe]} \times a_{[O]}}{a_{(FeO)}} \Rightarrow K = \frac{a_{[O]}}{a_{(FeO)}}$$

- دیده می شود که در هر دمایی اکتیویته O محلول در آهن و فولاد مذاب مستقیماً بستگی به اکتیویته FeO در سرباره دارد.
- با افزایش درصد FeO سرباره و با افزایش ضریب اکتیویته آن، اکتیویته FeO در سرباره زیاد می شود. ضریب اکتیویته به دما و برهمکنش FeO با دیگر اکسیدهای سرباره ارتباط دارد.

خواص سر باره نظریه Temkin

- در نظریه تمکین فرض می شود که تمام اجزاء سر باره به طور کامل به آنیون ها و کاتیون های تشکیل دهنده خود تفکیک می شوند.
- یون های هم نام با هم هیچ برهمکنشی ندارند.
- تمامی آنیون ها با هم یک محلول ایده آل فرض می شود و کاتیون ها هم با هم یک محلول ایده آل فرض می شوند و بار الکتریکی یون ها نیز اهمیتی ندارد. لذا:

$$a_{i+} = x_{i+} = \frac{n_{i+}}{\sum n_{cations}}$$

$$a_{j-} = x_{j-} = \frac{n_{j-}}{\sum n_{anions}}$$

- $i+$ و $j-$ به ترتیب آنیون و کاتیون حاصل از تفکیک j هستند.

مثلا در مورد SiO_2 : $j = \text{SiO}_4^{4-}$

در مورد CaO : $i = \text{Ca}^{2+}$

$J = \text{O}^{2-}$

برای مطالعه

خواص سرباره نظریه Temkin

- برای محاسبه $n_{O^{2-}}$ باید تعداد یونهای O^{2-} حاصل از اکسیدهای بازی و مصرفی توسط اکسیدهای اسیدی را در نظر گرفت:

$$n_{O^{2-}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{FeO} + \dots - 2n_{SiO_2} - 3n_{P_2O_5} - \dots$$

- اگر سرباره مجموعاً بازی باشد اکسیدهای آفوتر نظیر Fe_2O_3 و Al_2O_3 رفتار اسیدی خواهند داشت.

- بر اساس نظریه تمکین اکتیویته a_{ij} از رابطه مقابل به دست می آید:

$$a_{ij} = x_{i+} \times x_{j-}$$

- بنابراین برای محاسبه اکتیویته جزئی مثل FeO که از اهمیت زیادی برخوردار است باید کسر مولی O^{2-} در بین آنیونها و کسر مولی Fe^{2+} در بین کاتیون ها مشخص شود.

خواص سرباره نظریه Temkin

مثال: سرباره ای با ترکیب زیر داریم:

Species	wt%
CaO	50
MnO	8
FeO	25
SiO ₂	17

- الف: کسر مولی هر جزء را به دست آورید.
- ب: چه کسر مولی باز اضافی وجود دارد؟ (بر اساس خنثی شدن هر مول اکسید اسیدی با دو مول اکسید بازی)
- اکتیویته FeO را تعیین کنید.
- ضریب اکتیویته FeO را تعیین کنید.

سرباره ها:

خواص سرباره نظریه Temkin

جواب:

• الف:

کسر مولی	تعداد مول در ۱۰۰ گرم	جرم مولکولی	درصد وزنی	
$(0.89/1.63)=0.546$	0.89	56	50	CaO
$(0.11/1.63)=0.067$	0.11	71	8	MnO
$(0.35/1.63)=0.215$	0.35	72	25	FeO
$(0.28/1.63)=0.172$	0.28	60	17	SiO ₂
1	1.63	-	100	total

ب: مجموع اکسید های بازی: $0.546+0.067+0.215=0.828$

مجموع اکسید های اسیدی: 0.172 که برای خنثی شدن آن $0.172*2=0.344$ مول اکسید بازی لازم

است. مقدار اکسید بازی اضافی $0.828-0.344=0.484$ محاسبه می شود.

خواص سرباره
نظریه Temkin

جواب:

• ج:

آنیون ها	تعداد مول هر آنیون	کسر مولی هر آنیون	کاتیون ها	تعداد مول هر کاتیون	کسر مولی هر کاتیون
SiO_4^{4-}	0.172	0.303	Ca^{2+}	0.546	0.659
O^{2-}	$0.546 + 0.067 + 0.215 - (2 \times 0.172) = 0.484$	0.737	Mn^{2+}	0.067	0.081
-	-	-	Fe^{2+}	0.215	0.260
total	0.656	1		0.828	1

اکتیویته FeO برابر است با: $0.737 \times 0.260 = 0.192$
و ضریب اکتیویته برابر است با $0.192 / 0.215 = 0.893$

برای مطالعه