

एकक

6

तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धांत एवं प्रक्रम

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- खनिजों, अयस्कों, सांद्रण, सज्जीकरण, निस्तापन, भर्जन, शोधन आदि पदों की व्याख्या कर सकेंगे;
- निष्कर्षण विधियों में प्रयुक्त ऑक्सीकरण व अपचयन के सिद्धांतों को समझ सकेंगे।
- Al, Cu, Zn, तथा Fe के निष्कर्षण में गिब्स ऊर्जा तथा एन्ट्रॉपी जैसी ऊष्मागतिकी की धारणाओं को लागू कर सकेंगे;
- व्याख्या कर सकेंगे कि कुछ ऑक्साइडों जैसे Cu_2O का अपचयन Fe_2O_3 की तुलना में अधिक आसानी से क्यों होता है?
- व्याख्या कर सकेंगे कि क्यों CO कुछ निश्चित तापों पर अच्छा अपचायक है जबकि कोक कुछ अन्य स्थितियों में ज्यादा अच्छा है?
- व्याख्या कर सकेंगे कि अपचयन कार्यों के लिए कुछ विशिष्ट अपचायक ही काम में क्यों लिए जाते हैं?

“ऊष्मागतिकी समझाती है कि एक धातुऑक्साइड से धातु के निष्कर्षण में कुछ ही अपचायक एवं न्यूनतम विशिष्ट ताप क्यों उपयुक्त हैं?”

भूपर्पटी में कुछ तत्व; जैसे— कार्बन, सल्फर, सोना तथा उत्कृष्ट गैसों मुक्त अवस्था में पाई जाती हैं जबकि अन्य तत्व संयुक्त अवस्था में मिलते हैं। एक तत्व के संयुक्त अवस्था से निष्कर्षण तथा पृथक्करण में रसायन के कई सिद्धांत निहित होते हैं। एक विशेष तत्व विविध यौगिकों के रूप में मिल सकता है। धातुकर्म तथा पृथक्करण का प्रक्रम इस प्रकार का होना चाहिए कि यह रासायनिक रूप से संभव हो तथा आर्थिक रूप से लाभदायक हो। फिर भी धातुओं के सभी निष्कर्षण प्रक्रमों के कुछ सामान्य सिद्धांत समान हैं। किसी धातु विशेष को प्राप्त करने के लिए हम ऐसे खनिजों के बारे में सोचते हैं जो भूपर्पटी में प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले रासायनिक पदार्थों के खनन द्वारा प्राप्त किए जा सकते हैं। बहुत से **खनिजों** में से, जिनमें धातु पाई जाती है, केवल कुछ ही धातु प्राप्त करने के स्रोत के रूप में प्रयुक्त होते हैं। ऐसे खनिजों को **अयस्क** कहते हैं।

मुश्किल से ही किसी अयस्क में केवल एक ही अभीष्ट पदार्थ होता है। यह सामान्यतया मृदा तथा अवांछित पदार्थों द्वारा संदूषित होता है, जिन्हें **अपअयस्क** (गैंग) कहा जाता है। अयस्कों से धातु के पृथक्करण तथा निष्कर्षण के लिए मुख्यतः निम्नलिखित पद हैं—

- अयस्क का सांद्रण
- सांद्रित अयस्क से तत्व का पृथक्करण तथा
- धातु का शुद्धीकरण

अयस्कों से धातु पृथक्करण में प्रयुक्त होने वाली संपूर्ण वैज्ञानिक व प्रौद्योगिक प्रक्रिया **धातुकर्म** कहलाती है।

इस एकक में हम पहले प्रभावी अयस्क सांद्रण के लिए विभिन्न धातुकर्म प्रक्रियाओं के सिद्धांतों की विवेचना करेंगे। इन सिद्धांतों में सांद्रित अयस्क के धातु में प्रभावी अपचयन में निहित उष्मागतिकीय तथा विद्युत रासायनिक पक्ष निहित होंगे।

6-1 /krvk dh miyCèrk

भूपर्पटी में तत्वों की बाहुल्यता भिन्न-भिन्न होती है। धातुओं में ऐलुमिनियम की बाहुल्यता अधिकतम है। यह भूपर्पटी में सर्वाधिक पाया जाने वाला तीसरा तत्व है (लगभग 8.3% भार में)। यह अभ्रक तथा मृत्तिका सहित अनेक आग्नेय खनिजों का प्रमुख घटक है। बहुत से रत्न प्रस्तर, Al_2O_3 के अशुद्ध रूप हैं एवं ये अशुद्धियाँ Cr (रूबी में) से Co (नीलम में) तक होती हैं। भूपर्पटी में सबसे अधिक पाई जाने वाली दूसरी धातु लोहा (आयरन) है। यह विभिन्न प्रकार के यौगिक बनाता है एवं इनके विभिन्न उपयोग इसे एक बहुत महत्वपूर्ण तत्व बनाते हैं। यह जैविक तंत्रों में भी आवश्यक तत्वों में से एक है। ऐलुमिनियम आयरन, कॉपर तथा जिंक के मुख्य अयस्क सारणी 6.1 में दिए गए हैं।

सारणी 6.1 कुछ महत्वपूर्ण धातुओं के मुख्य अयस्क

धातु	अयस्क	संघटन
ऐलुमिनियम	बॉक्साइट	$AlO_x(OH)_{3-2x}$ (जहाँ $0 < x < 1$)
	केयोलिनाइट (क्ले के रूप में)	$[Al_2(OH)_4 Si_2O_5]$
आयरन	हेमेटाइट	Fe_2O_3
	मैग्नेटाइट	Fe_3O_4
	सिडेराइट	$FeCO_3$
	आयरन पाइराइट	FeS_2
कॉपर	कॉपर पाइराइट	$CuFeS_2$
	मैलाकाइट	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
	क्यूप्राइट	Cu_2O
	कॉपर ग्लान्स	Cu_2S
जिंक	जिंक ब्लेंड या स्फेलेराइट	ZnS
	कैलामाइन	$ZnCO_3$
	जिंकाइट	ZnO

ऐलुमिनियम के निष्कर्षण के लिए, बॉक्साइट का चयन किया जाता है। लोहे के लिए, प्रायः आयरन ऑक्साइड अयस्क लिए जाते हैं, जो कि प्रचुरता से उपलब्ध हों तथा प्रदूषित गैसों न बनाते हों (जैसे कि आयरन पाइराइट द्वारा SO_2 बनती है)। कॉपर तथा जिंक के लिए, सारणी 6.1 में से अयस्कों की उपलब्धता तथा दूसरे संगत कारकों के आधार पर कोई भी अयस्क उपयोग में लिया जा सकता है। सांद्रण की क्रिया करने से पहले अयस्कों को श्रेणीकृत किया जाता है और उचित आकार में तोड़ा जाता है।

6-2 v;Ldk dk l kæ.k

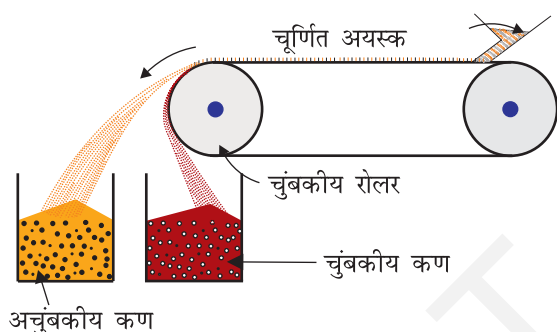
अवांछित पदार्थों; जैसे— रेत, क्ले आदि का अयस्कों से निष्कासन का प्रक्रम **अयस्क सांद्रण**, **प्रसाधन** अथवा **सज्जीकरण कहलाता** है। इसमें कई पद सम्मिलित होते हैं और इन पदों का चयन उपस्थित धातु के यौगिक एवं अपअयस्क (गैंग) के भौतिक गुणों में अंतर पर निर्भर करता है। धातु का प्रकार, उपलब्ध सुविधाओं तथा पर्यावरणीय कारकों का भी ध्यान रखा जाता है। कुछ महत्वपूर्ण प्रक्रियाएं आगे वर्णित की गई हैं।

6.2.1 द्रवीय धावन

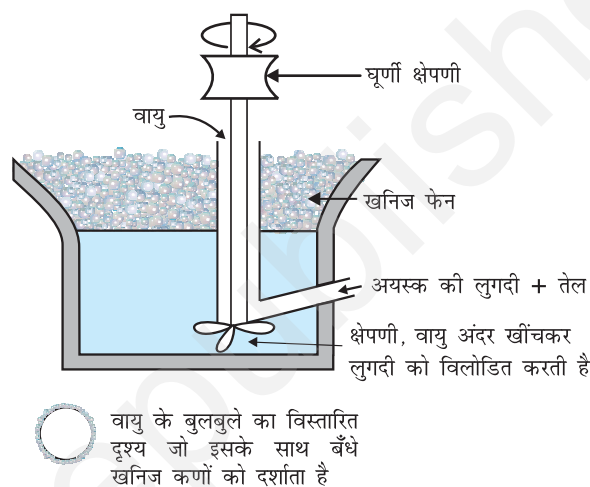
यह विधि अयस्क तथा गैंग कणों के आपेक्षिक घनत्वों के अंतर पर निर्भर करती है। अतः यह **गुरुत्वीय पृथक्करण** का एक प्रकार है। इसी प्रकार के प्रक्रम में चूर्णित अयस्क को ऊपर की ओर बहती हुई जल की तेज धारा से धोया जाता है जिसके कारण हल्के गैंग के कण जल के साथ बहकर निकल जाते हैं तथा भारी अयस्क के कण शेष रह जाते हैं।

6.2.2 चुंबकीय पृथक्करण

यह विधि अयस्क के घटकों में चुंबकीय गुणों की भिन्नता पर आधारित है। यदि अयस्क या गैंग (दोनों में से एक) चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित हो सकता है तब इस प्रकार से पृथक्करण किया जाता है (जैसे लौह अयस्कों के उदाहरण में)। चूर्णित अयस्क को एक घूमते हुए पट्टे पर डाला जाता है जो चुंबकीय रोलर पर लगा होता है (चित्र 6.1)।



चित्र 6.1— चुंबकीय पृथक्करण (आरेखीय)



चित्र 6.2— फेन प्लवन विधि (आरेखीय)

6.2.3 फेन प्लवन विधि

यह विधि सल्फाइड अयस्कों को गैंग से मुक्त करने के लिए प्रयुक्त होती रही है। इस विधि में चूर्णित अयस्क का पानी के साथ निलंबन बना लिया जाता है। इसमें **संग्राही** तथा **फेन-स्थायीकारी** मिला देते हैं। संग्राही (जैसे चीड़ का तेल, वसा अम्ल, जैथेट इत्यादि) अयस्क कणों की अक्लेदनीयता (non-wettability) को बढ़ा देते हैं तथा फेन-स्थायीकारी (जैसे क्रिसॉल, ऐनीलिन) फेन को स्थायित्व प्रदान करते हैं।

अयस्क के कण तेल से, जबकि गैंग के कण जल से भीग जाते हैं। घूर्णित क्षेपणी मिश्रण को **विलोडित** करती है एवं इसमें वायु प्रवाहित करती है। परिणामस्वरूप फेन बनता है जिसमें अयस्क के कण एकत्र हो जाते हैं। फेन हल्का होता है जिसे मथकर निकाल लिया जाता है। इसे अयस्क के कणों को अलग करने के लिए सुखा लिया जाता है।

कभी-कभी तेल तथा जल के अनुपात को संयोजित करके अथवा अवनमकों का उपयोग करके दो सल्फाइड अयस्कों को पृथक् करना संभव होता है। उदाहरणस्वरूप, एक अयस्क में से जिंक सल्फाइड तथा लेड सल्फाइड को पृथक् करने के लिए सोडियम साइनाइड (NaCN) का प्रयोग किया जाता है। यह चयनित रूप से ZnS को फेन में आने से रोकता है परंतु PbS को फेन में आने देता है।

दिमैकु ओयि एफग्यि दि उोकपि

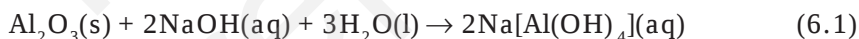
यदि वैज्ञानिक दृष्टिकोण हो तथा प्रेक्षणों के प्रति सजगता हो तो कोई भी चमत्कार कर सकता है। एक कपड़े धोने वाली महिला का भी खोजी मस्तिष्क था। उसने एक खनिक के कपड़े धोते हुए यह पाया कि रेत तथा अन्य ऐसी ही गंदगी, धोने के टब के पेंदे में गिर जाती है परंतु विशेष बात यह थी कि कॉपरयुक्त यौगिक जो खदानों से कपड़ों में पहुँचते थे, साबुन के झागों में जकड़कर ऊपरी सतह पर आ जाते थे। उसके ग्राहकों में एक रसायनज्ञ श्रीमती केरी ऐवरसन थीं। कपड़े धोने वाली महिला ने अपना अनुभव श्रीमती ऐवरसन को बताया। श्रीमती ऐवरसन ने सोचा कि यह विचार कॉपर यौगिकों को चट्टानी तथा जमीनी पदार्थों से पृथक् करने में व्यापक स्तर पर प्रयुक्त किया जा सकता है। इस प्रकार एक आविष्कार का प्रादुर्भाव हुआ। उस समय तक केवल वही अयस्क कॉपर के निष्कर्षण के लिए उपयोग किए जाते थे जिनमें धातु की मात्रा अधिक होती थी। **झाग प्लवन विधि** के आविष्कार ने निम्न श्रेणी के अयस्कों से भी कॉपर निष्कर्षण को लाभदायक बना दिया। कॉपर (ताँबा) का विश्व में उत्पादन बढ़ा और धातु सस्ती हो गई।

6.2.4 निक्षालन

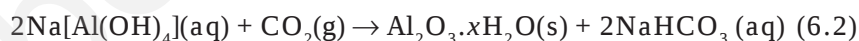
यदि अयस्क किसी उपयुक्त विलायक में विलेय हो तो प्रायः निक्षालन का उपयोग करते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इस क्रियाविधि को स्पष्ट करते हैं।

(क) बॉक्साइट से ऐलुमिना का निक्षालन

ऐलुमिनियम के मुख्य अयस्क बॉक्साइट में अधिकांशतः SiO_2 , आयरन ऑक्साइड तथा टाइटेनियम ऑक्साइड (TiO_2) की अशुद्धियाँ होती हैं। 473–523 K ताप तथा 35–36 bar दाब पर चूर्णित अयस्क को सांद्र सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन से पाचित्र (digest) कर सांद्रित किया जाता है। इस प्रकार Al_2O_3 सोडियम ऐलुमिनेट के रूप में एवं SiO_2 , सोडियम सिलिकेट के रूप में निक्षालित हो जाता है तथा अशुद्धियाँ शेष रह जाती हैं।



विलयन में कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित कर ऐलुमिनेट को उदासीन कर लिया जाता है एवं जलयोजित Al_2O_3 अवक्षेपित हो जाता है। इस अवस्था पर विलयन को ताजा बने हुए जलयोजित Al_2O_3 के नमूने से बीजारोपित किया जाता है, जो कि अवक्षेपण को प्रेरित करता है।

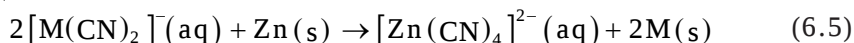


सोडियम सिलिकेट विलयन में शेष रह जाता है तथा जलयोजित ऐलुमिना को छानकर, सुखाकर तथा गरम करके पुनः शुद्ध Al_2O_3 प्राप्त कर लिया जाता है।



(ख) अन्य उदाहरण

चाँदी तथा सोने के धातुकर्म में धातुओं का निक्षालन वायु की (O_2 के लिए) उपस्थिति में सोडियम साइनाइड अथवा पोटैशियम साइनाइड के तनु विलयन द्वारा किया जाता है जिसमें से धातु बाद में प्रतिस्थापन द्वारा प्राप्त कर ली जाती है।



6.2 निष्कर्षण विधि

- 6.1 सारणी 6.1 में दर्शाए गए अयस्कों में से कौन से चुंबकीय पृथक्करण विधि द्वारा सांद्रित किए जा सकते हैं?
6.2 ऐलुमिनियम के निष्कर्षण में निक्षालन का क्या महत्व है?

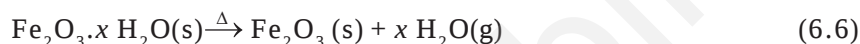
6-3 निष्कर्षण विधि

सांद्रित अयस्कों का ऐसे प्रारूपों में परिवर्तन करना आवश्यक है जो कि अपचयन के लिए उपयुक्त हों। सामान्यतः सल्फाइड अयस्कों को अपचयन से पहले ऑक्साइड के रूप में परिवर्तित करते हैं। ऑक्साइड आसानी से अपचित होते हैं (कारण जानने के लिए बाक्स देखें)। अतः सांद्रित अयस्क से धातुओं का पृथक्करण दो मुख्य पदों में होता है।

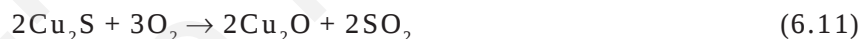
- (क) ऑक्साइड में परिवर्तन तथा
(ख) ऑक्साइड का धातु में अपचयन

(क) ऑक्साइड में परिवर्तन

(i) निस्तापन— निस्तापन में गरम करने की आवश्यकता होती है जिससे वाष्पशील पदार्थ निष्कासित हो जाते हैं तथा धातु ऑक्साइड शेष रह जाता है।



(ii) भर्जन— भर्जन में अयस्क (ore) को वायु की नियमित आपूर्ति के साथ धातु के गलनांक से नीचे के तापमान पर एक भट्टी में गरम किया जाता है। सल्फाइड अयस्क के भर्जन की कुछ अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं —



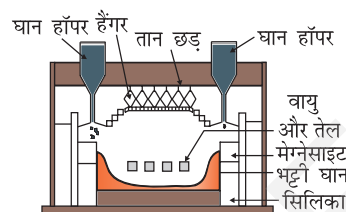
कॉपर के सल्फाइड अयस्कों को परावर्तनी भट्टी में गरम करते हैं। यदि अयस्क में लोहा हो तो गरम करने से पहले इसमें सिलिका मिलाते हैं। आयरन ऑक्साइड आयरन सिलिकेट बनाकर धातु मल* के रूप में, तथा ताँबा कॉपर मेट के रूप में प्राप्त होता है जिसमें Cu_2S तथा FeS होता है।



उत्पादित SO_2 , H_2SO_4 के उत्पादन के लिए प्रयुक्त की जाती है।

(ख) ऑक्साइड का धातु में अपचयन

धातु ऑक्साइड के अपचयन में प्रायः इसे किसी दूसरे पदार्थ के साथ गरम किया जाता है (C या CO या अन्य धातु) जो अपचायक का कार्य करता है। अपचायक (जैसे कार्बन) धातु ऑक्साइड की ऑक्सीजन के साथ संयोग करते हैं।



चित्र 6.3— आधुनिक परावर्तनी भट्टी का अनुभाग

* धातु कर्मिकी में 'फ्लक्स' (गालक) मिलाते हैं जो 'गैंग' (अपअयस्क) के साथ मिलकर 'धातुमल' बनता है। अयस्कों से गैंग की अपेक्षा धातुमल अधिक आसानी से पृथक् हो सकता है। इस प्रकार गैंग (अपअयस्क) का पृथक्करण आसान हो जाता है।



कुछ धातु ऑक्साइड आसानी से अपचिंत होते हैं। जबकि दूसरों को अपचिंत करना कठिन होता है। (अपचयन का अर्थ इलेक्ट्रॉन प्राप्ति या इलेक्ट्रॉनीकरण होता है)। किसी भी स्थिति में, इन्हें गरम करने की आवश्यकता होती है। तापीय अपचयन (पायरोधातुकर्म) में आवश्यक तापक्रम परिवर्तन को समझने, तथा इस प्रागुक्ति के लिए, कि कौन सा तत्व दिए गए धातु ऑक्साइड (M_xO_y) के अपचयन के लिए अपचायी कर्मक के रूप में उपयुक्त होगा, गिब्स ऊर्जा से अर्थ-निर्णय किए जाते हैं।

6-4 ठोस धातुओं के अपचयन के लिए तापक्रम

उष्मागतिकी की कुछ मूल धारणाएं हमें धातुकर्मीय परिवर्तनों के सिद्धांत को समझने में सहायता करती हैं। यहाँ गिब्स ऊर्जा सबसे अधिक सार्थक पद है। किसी प्रक्रम के लिए किसी विशिष्ट तापक्रम पर गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन, ΔG , को निम्नलिखित समीकरण द्वारा बताया जाता है।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.14)$$

जहाँ किसी प्रक्रम के लिए ΔH एन्थैल्पी में परिवर्तन तथा ΔS एन्ट्रॉपी में परिवर्तन है। किसी अभिक्रिया के लिए इस परिवर्तन को निम्नलिखित समीकरण के द्वारा भी समझाया जा सकता है।

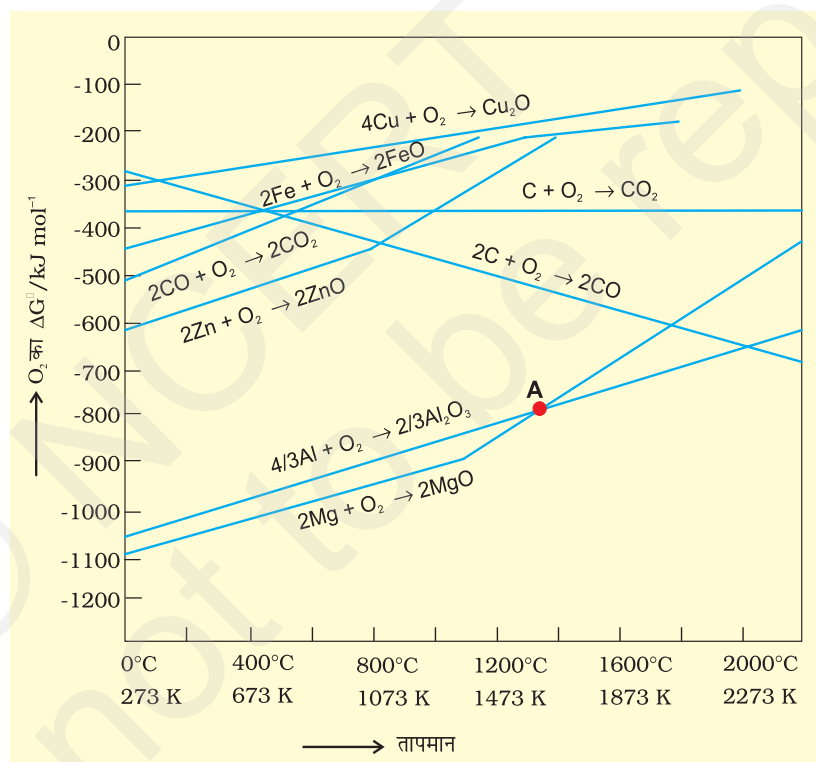
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6.15)$$

जहाँ K , 'अधिकारक-उत्पाद' तंत्र के लिए, T ताप पर, एक साम्य स्थिरांक है।

समीकरण 6.15 में ऋणात्मक ΔG धनात्मक K को प्रदर्शित करता है और यह तभी संभव है जब अभिक्रिया उत्पादों की ओर अग्रसर हो। उपरोक्त तथ्यों से हम निम्नलिखित निष्कर्ष निकालते हैं –

1. जब समीकरण 6.14 में ΔG का मान ऋणात्मक होगा, केवल तभी अभिक्रिया अग्रसर होगी। यदि ΔS धनात्मक हो जाएगा तो तापक्रम, T बढ़ाने से $T\Delta S$ का मान बढ़ जाएगा ($\Delta H < T\Delta S$) तथा तब ΔG ऋणात्मक हो जाएगा।

2. यदि किसी निकाय में दो अभिक्रियाओं के अधिकारकों तथा उत्पादों को एक साथ रखा जाए और दोनों संभव अभिक्रियाओं का परिणामी ΔG ऋणात्मक हो, तो समग्र अभिक्रिया संपन्न होगी। अतः प्रक्रम की व्याख्या में दो अभिक्रियाओं का युग्मन, इनके ΔG का योग प्राप्त करना तथा इसका परिमाण और चिह्न देखना सम्मिलित होता है। ऑक्साइडों के विरचन के लिए इस प्रकार के युग्मन को गिब्स ऊर्जा (ΔG°) तथा T के मध्य खींचे गए वक्रों से आसानी से समझा जा सकता है (चित्र 6.4)।

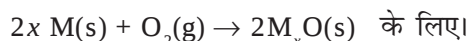


चित्र 6.4— कुछ ऑक्साइडों के विरचन में गिब्स ऊर्जा ΔG° तथा T के मध्य वक्र (आरेखीय एलिंघम आलेख)

,fy?ke vkj [k

गिब्स ऊर्जा का प्रथम आरेखी निरूपण एच. जे. टी. एलिंगम द्वारा किया गया। यह ऑक्साइडों के अपचयन में, अपचायक के चयन के लिए, प्रबल आधार प्रदान करता है। इसे एलिंगम आरेख के नाम से जाना जाता है। ऐसे आरेख हमें किसी अयस्क के ऊष्मीय अपचयन की संभावना की प्रागुक्ति करने में सहायता करते हैं। संभाव्यता की कसौटी यह है कि किसी दिए गए ताप पर अभिक्रिया की गिब्स ऊर्जा ऋणात्मक होनी चाहिए।

(क) सामान्यतः एलिंगम आरेख तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन के लिए $\Delta_f G^\circ$ तथा T के मध्य वक्र होता है। जैसे अभिक्रिया –



इस अभिक्रिया में बाएं से दाएं जाने पर गैसों के उपभोग के कारण गैसीय मात्रा (अर्थात् आण्विक यादृच्छिकता) कम हो रही है। अतः ΔS का मान ऋणात्मक हो जाता है जो समीकरण 6.14 में द्वितीय पद का चिह्न परिवर्तित कर देता है। इसके कारण ताप में वृद्धि होने के उपरान्त भी ΔG उच्च मान की ओर बढ़ता है (सामान्यतया ताप में वृद्धि के साथ ΔG घटता है अर्थात् निम्न मान की ओर बढ़ता है)। परिणामतः $M_xO(s)$ के विरचन की अधिकांश उपरोक्त अभिक्रियाओं के वक्रों का ढाल धनात्मक (+) होता है।

(ख) प्रावस्था परिवर्तन (ठोस $\rightarrow$ द्रव या द्रव $\rightarrow$ गैस) की स्थिति के अतिरिक्त प्रत्येक स्थिति में वक्र एक सीधी रेखा होती है। ढाल की धनात्मक दिशा में वृद्धि उस ताप को निदर्शित करती है जिस पर ऐसा परिवर्तन होता है। उदाहरणार्थ – Zn, ZnO वक्र में अचानक परिवर्तन गलनांक को निदर्शित करता है।

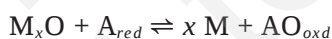
(ग) वक्र में एक ऐसा बिंदु है जिसके नीचे ΔG ऋणात्मक है (इसलिए M_xO स्थायी है) इस बिंदु के ऊपर M_xO स्वयं विघटित हो जायेगा।

(घ) एक एलिंगम आरेख में साधारण धातुओं तथा कुछ अपचायकों के ऑक्सीकरण (अतः संगत स्पीशीज़ के अपचयन) के लिए $\Delta_f G^\circ$ के वक्र दिए जाते हैं। विभिन्न तापों पर $\Delta_f G^\circ$ आदि के मान (ऑक्साइडों के विरचन के लिए) दर्शाये जाते हैं जो व्याख्या को सरल बनाते हैं।

(च) इसी प्रकार के आलेख सल्फाइडों तथा हैलाइडों के लिए भी बनाये जाते हैं और यह स्पष्ट हो जाता है, कि M_xS का अपचयन कठिन क्यों है। वहाँ M_xS के $\Delta_f G^\circ$ की क्षतिपूर्ति नहीं होती।

एलिंगम आरेख की सीमाएं

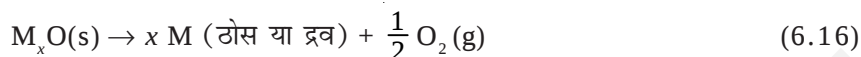
1. ग्राफ केवल यह प्रदर्शित करता है कि कोई अभिक्रिया संभव है या नहीं अर्थात् अपचायक के साथ अपचयन की प्रवृत्ति प्रदर्शित होती है। ऐसा इसलिए है क्योंकि यह केवल ऊष्मागतिकी की धारणा पर आधारित है। यह अपचयन प्रक्रमों की बलगतिकी के बारे में कुछ नहीं बताता (यह कितनी तीव्रता से होगा? जैसे प्रश्नों का उत्तर नहीं दे सकता)।
2. ΔG की व्याख्या $K (\Delta G^\circ = -RT \ln K)$ पर आधारित है। अतः यह माना गया है कि अभिक्रियक और उत्पाद साम्यावस्था में हैं।



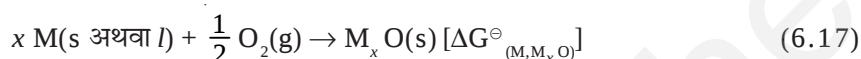
यह सदैव सत्य नहीं होता क्योंकि अभिक्रियक/उत्पाद ठोस भी हो सकते हैं। यद्यपि यह व्याख्या करता है कि जब सभी स्पीशीज़ ठोस अवस्था में होती हैं तब अभिक्रिया मंद और अयस्क के पिघल जाने पर आसानी से कैसे होती है। यहाँ यह ध्यान देना रोचक है कि किसी अभिक्रिया के लिए ΔH (एन्थैल्पी में परिवर्तन) तथा ΔS (एन्ट्रॉपी में परिवर्तन) के मान ताप में परिवर्तन होने पर भी लगभग स्थिर रहते हैं। अतः समीकरण 6.14 में केवल T ही प्रमुख चर बन जाता है तथापि ΔS यौगिक की भौतिक अवस्था पर अधिक निर्भर करता है। चूँकि एन्ट्रॉपी निकाय में अव्यवस्था या अस्तव्यस्तता पर निर्भर करती है, अतः यह यौगिक के पिघलने (ठोस $\rightarrow$ द्रव) या वाष्पित (द्रव $\rightarrow$ गैस) होने पर बढ़ेगी; क्योंकि ठोस से द्रव या द्रव से गैस प्रावस्था में परिवर्तन पर आण्विक अस्तव्यस्तता बढ़ती है।

जब धातु ऑक्साइड अपचयित होता है तो अपचायक अपना ऑक्साइड विरचित करता है। अपचायक की भूमिका $\Delta_r G^\circ$ का इतना अधिक ऋणात्मक मान देने में है, जिससे दो अभिक्रियाओं (अपचायक का ऑक्सीकरण और धातु ऑक्साइड का अपचयन) के $\Delta_r G^\circ$ का योग ऋणात्मक हो जाए।

जैसा कि हम जानते हैं धातु का ऑक्साइड अपचयन के दौरान विघटित होता है।



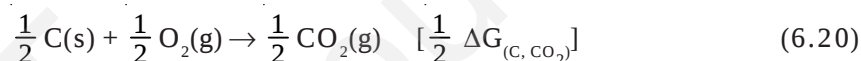
अपचायक इस ऑक्सीजन को प्राप्त कर लेता है। समीकरण 6.16 को धातु के ऑक्सीकरण की प्रतिलोम अभिक्रिया के रूप में देखा जा सकता है और तब $\Delta_r G^\circ$ का मान सामान्य प्रकार से लिखा जा सकता है –



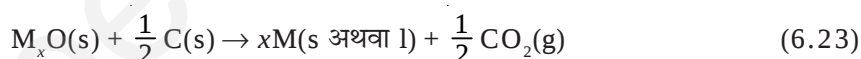
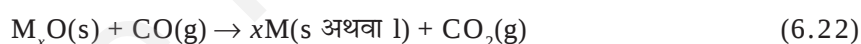
यदि ऑक्साइड का अपचयन उपरोक्त समीकरण 6.16 के अनुसार होता है तो अपचायक का (उदाहरणार्थ C या CO) ऑक्सीकरण भी होगा –



यदि अपचयन के लिए कार्बन लिया जाता है तो इस तत्व का CO_2 में पूर्ण ऑक्सीकरण भी हो सकता है –



उपरोक्त तीनों समीकरणों (6.18, 6.19 एवं 6.20) में से समीकरण 6.17 घटाने पर (इसका अर्थ यह है, कि इस समीकरण के ऋणात्मक या प्रतिलोम को, जो कि समीकरण 6.16 है, जोड़ने पर) हम पाते हैं –



ये अभिक्रियाएं धातु ऑक्साइड, M_xO के वास्तविक अपचयन को दर्शाती हैं जिसे हम निष्पादित करना चाहते हैं। सामान्यतः इन अभिक्रियाओं $\Delta_r G^\circ$ के मान, इसी प्रकार संगत $\Delta_r G^\circ$ का मान घटाकर प्राप्त कर सकते हैं।

जैसा कि हम देख चुके हैं, तापन (अर्थात् बढ़ता T) $\Delta_r G^\circ$ के ऋणात्मक मान के लिए सहायक होता है, अतः इस प्रकार का तापमान चुना जाता है जिस पर दो संयुक्त रेडॉक्स प्रक्रमों के $\Delta_r G^\circ$ के मानों का योग ऋणात्मक हो। $\Delta_r G^\circ$ तथा T के मध्य वक्रों में यह दोनों वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदु द्वारा प्रदर्शित होता है (M_xO का वक्र तथा अपचायक पदार्थ के ऑक्सीकरण का वक्र)। इस बिंदु के बाद संयुक्त प्रक्रमों का, जिनमें M_xO का अपचयन भी सम्मिलित है, $\Delta_r G^\circ$ का मान अधिक ऋणात्मक हो जाता है। उस बिंदु के बाद दोनों $\Delta_r G^\circ$ मानों में अंतर यह निर्धारित करता है कि ऊपरी रेखा के ऑक्साइड का अपचयन नीचे की रेखा द्वारा प्रदर्शित तत्व द्वारा संभव है या नहीं। यदि अंतर अधिक है तो अपचयन आसानी से होगा।

mnkgj.k 6.1

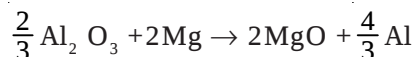
gy

ऐसी स्थिति सुझाइए जिसमें मैग्नीशियम ऐलुमिना का अपचयन कर सके।

इस प्रक्रम में निहित अभिक्रियाओं के दो समीकरण हैं –



Al_2O_3 तथा MgO वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदु (चित्र 6.4 में 'A' द्वारा चिह्नित) पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta G^\ominus$ शून्य हो जाता है—



उस बिंदु से पहले मैग्नीशियम ऐलुमिना को अपचित कर सकता है।

mnkgj.k 6.2

gy

ऊष्मागतिकी के अनुसार संभव होते हुए भी व्यावहारिक रूप से ऐलुमिनियम के धातुकर्म में मैग्नीशियम धातु का उपयोग ऐलुमिना के अपचयन में नहीं किया जाता। क्यों?

Al_2O_3 तथा MgO वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदु से पहले के तापों पर मैग्नीशियम ऐलुमिना को अपचित कर सकता है परंतु प्रक्रम अलाभकर होगा।

mnkgj.k 6.3

gy

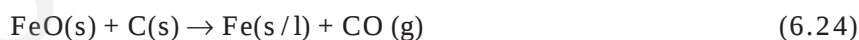
यदि अपचयन के ताप पर निर्मित धातु द्रव अवस्था में हो तो धातु ऑक्साइड का अपचयन आसान क्यों होता है?

यदि धातु ठोस अवस्था की बजाय द्रव अवस्था में हो तो एन्ट्रॉपी अधिक होती है। जब निर्मित धातु द्रव अवस्था में होती है और अपचयित होने वाली धातु ऑक्साइड ठोस अवस्था में होती है तो अपचयन प्रक्रम के एन्ट्रॉपी परिवर्तन (ΔS) का मान अधिक धनात्मक हो जाता है। अतः $\Delta G^\ominus$ का मान अधिक ऋणात्मक हो जाता है और अपचयन आसान हो जाता है।

6.4.1 अनुप्रयोग

(क) आयरन का इसके ऑक्साइड से निष्कर्षण

आयरन के ऑक्साइड अयस्कों को निस्तापन/भर्जन (जल को हटाने के लिए, कार्बोनेटों का अपघटन करने के लिए तथा सल्फाइड को ऑक्सीकृत करने के लिए) के द्वारा सांद्रण के उपरांत चूना पत्थर तथा कोक के साथ वात्या भट्टी (धमन भट्टी) में ऊपर से डाल देते हैं। यहाँ ऑक्साइड धातु में अपचित हो जाता है। ऊष्मागतिकी हमें यह समझने में सहायता करती है कि कोक, ऑक्साइड को क्यों अपचित करता है तथा इस भट्टी का चयन क्यों किया जाता है। इस प्रक्रम में एक महत्वपूर्ण चरण अपचयन है –



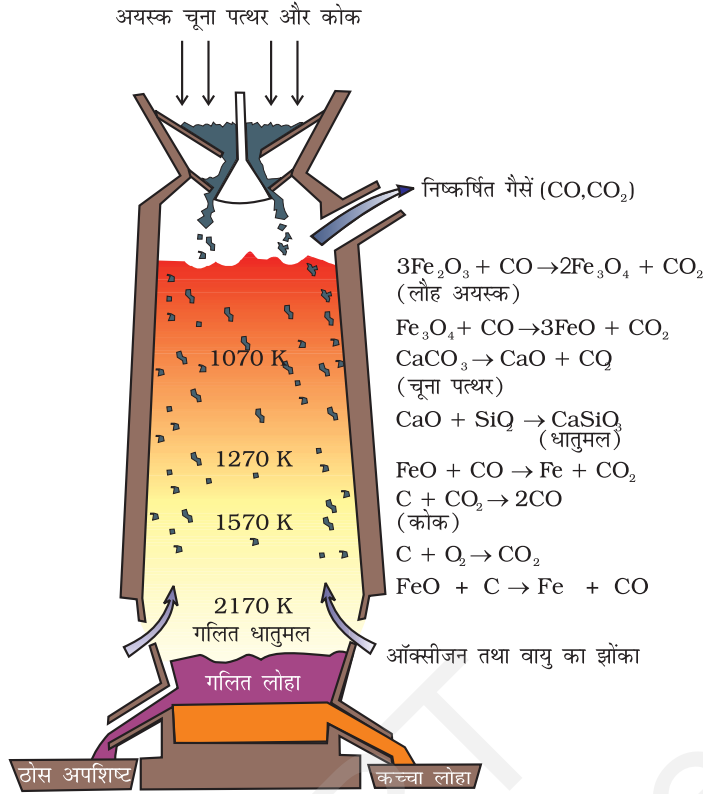
इसे दो सामान्य अभिक्रियाओं के युग्म के रूप में देखा जा सकता है। इनमें से एक में FeO का अपचयन हो रहा है तथा दूसरे में C , CO में ऑक्सीकृत हो रहा है –



दोनों अभिक्रियाओं के साथ होने पर समीकरण 6.23 प्राप्त होती हैं, जिसमें सकल गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन निम्नलिखित प्रकार से होता है –



स्वाभाविक है कि परिणामी अभिक्रिया तभी संपन्न होगी जब समीकरण 6.27 में दायीं पक्ष ऋणात्मक होगा। $\Delta G^\ominus$ तथा T के मध्य जो वक्र अभिक्रिया 6.25 को निरूपित करता है, ऊपर की ओर जाता है तथा जो $C \rightarrow CO$ (C , CO रेखा) परिवर्तन को निरूपित



चित्र 6.5- वात्या भट्टी

करता है, वह नीचे की ओर जाता है। लगभग 1073 K से अधिक ताप पर C , CO रेखा Fe , FeO रेखा के नीचे आ जाती है [$\Delta G_{(C, CO)} < \Delta G_{(Fe, FeO)}$], अतः इस परिसर में कोक, FeO को अपचित करेगा और स्वयं CO में ऑक्सीकृत होगा। इसी प्रकार से Fe_3O_4 एवं Fe_2O_3 का CO द्वारा अपेक्षाकृत कम ताप पर अपचयन, चित्र 6.4 में CO तथा CO_2 के वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदुओं के नीचे होने के आधार पर समझाया जा सकता है।

वात्या भट्टी (चित्र 6.5) में आयरन ऑक्साइडों का अपचयन विभिन्न ताप परिसरों में होता है। भट्टी में गरम हवा निचले पेंदे से प्रवाहित की जाती है एवं कोयले (कोक) के द्वारा निचले भाग का ताप लगभग 2200 K तक पहुँचा दिया जाता है। इस प्रकार कोयले का दहन इस प्रक्रिया के लिए आवश्यक अधिकतर ऊष्मा की पूर्ति कर देता है। CO व ऊष्मा, भट्टी के ऊपरी भाग की ओर बढ़ती है। भट्टी के ऊपरी भाग में ताप कम होता है तथा ऊपर से आने वाले आयरन के ऑक्साइड (Fe_2O_3 तथा Fe_3O_4) विभिन्न पदों में FeO में अपचित हो जाते हैं। अतः अपचयन अभिक्रियाएँ निम्न ताप परिसरों व उच्च ताप परिसरों में संपन्न होती हैं, जो $\Delta_r G^\ominus$ तथा T के मध्य वक्रों के संगत

प्रतिच्छेदन बिंदुओं पर निर्भर करती हैं। इन अभिक्रियाओं को संक्षेप में निम्नानुसार लिखा जा सकता है—

500 - 800K पर (वात्या भट्टी में निम्न ताप परिसर में) —



900 - 1500K पर (वात्या भट्टी में उच्च ताप परिसर में) —



चूना पत्थर भी CaO में अपघटित हो जाता है। सिलिकेट, अयस्क से अशुद्धियों को धातुमल के रूप में निकाल लेता है। धातुमल गलित अवस्था में लोहे से अलग हो जाता है।

वात्या भट्टी से प्राप्त लोहे में लगभग 4% कार्बन तथा अन्य अशुद्धियाँ, जैसे S, P, Si Mn, सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित रहती हैं। यह कच्चे लोहे (पिग लोहा) के नाम से जाना जाता है तथा विभिन्न आकृतियों में ढाला जा सकता है। ढलवाँ लोहा, कच्चे लोहे से भिन्न होता है तथा इसे कच्चे लोहे को, रद्दी लोहे एवं कोक के साथ गरम हवा के झोंकों द्वारा पिघलाकर बनाया जाता है। इसमें थोड़ा कम कार्बन (लगभग 3%) होता है तथा यह अति कठोर और भंगुर होता है।

अन्य अपचयन – पिटवाँ लोहा या आघातवर्ध्य लोहा वाणिज्यिक लोहे का शुद्धतम रूप है और इसे हेमाटाइट की परत चढ़ी हुई परावर्तनी भट्टी में ढलवाँ लोहे की अशुद्धियों को ऑक्सीकृत करके बनाया जाता है। हेमाटाइट कार्बन को कार्बन मोनो ऑक्साइड में ऑक्सीकृत कर देता है –



चूने के पत्थर को गालक के रूप में मिलाया जाता है जिससे सल्फर, सिलिकन तथा फ़ॉस्फ़ोरस ऑक्सीकृत होकर धातुमल में चले जाते हैं। धातु को निकाल लिया जाता है और रोलरों पर से गुज़ार कर धातुमल से मुक्त कर लिया जाता है।

(ख) क्यूप्रस ऑक्साइड (कॉपर (I) ऑक्साइड) से ताँबे (कॉपर) का निष्कर्षण

ऑक्साइडों के विरचन के लिए $\Delta_r G^\ominus$ तथा T के मध्य आलेख में [चित्र (6.4)] Cu_2O की रेखा लगभग शिखर पर है अतः कॉपर के ऑक्साइड अयस्कों को कोक के साथ गरम करके सीधे धातु में अपचयित करना अत्यधिक आसान होता है। (विशेषकर 500–600 K के बाद C, CO तथा C, CO_2 दोनों ही रेखाएं आलेख में स्थिति में बहुत नीचे हैं) तथापि बहुत से अयस्क सल्फाइड होते हैं तथा कुछ में लोहा भी हो सकता है। सल्फाइड अयस्कों का भर्जन/गलन करने पर ऑक्साइड प्राप्त होते हैं।



ऑक्साइड को कोक के द्वारा आसानी से धात्विक कॉपर में अपचयित किया जा सकता है।



वास्तविक प्रक्रम में, अयस्क को सिलिका मिलाने के बाद परावर्तनी भट्टी में गरम किया जाता है। भट्टी में आयरन ऑक्साइड, आयरन सिलिकेट के रूप में धातुमल बनाता है तथा कॉपर, कॉपर मेट के रूप में प्राप्त होता है। इसमें Cu_2S तथा FeS होते हैं।



इसके बाद कॉपर मेट को सिलिका परत चढ़े परिवर्तित (परिवर्तक) में भर दिया जाता है। कुछ सिलिका भी मिलाते हैं तथा बचे हुए FeS , FeO तथा $\text{Cu}_2\text{S} / \text{Cu}_2\text{O}$ को धात्विक कॉपर में परिवर्तित करने के लिए गरम वायु के झोंके प्रवाहित करते हैं।

निम्नलिखित अभिक्रियाएं संपन्न होती हैं –



प्राप्त ठोस कॉपर (ताँबा), SO_2 के निकलने के कारण फफोलेदार दिखाई देता है, इसलिए यह फफोलेदार ताँबा (ब्लिस्टर्ड कॉपर) कहलाता है।

(ग) जिंक ऑक्साइड से जिंक का निष्कर्षण

जिंक ऑक्साइड का अपचयन कोक द्वारा किया जाता है। इसमें कॉपर की स्थिति की अपेक्षा ताप अधिक रखा जाता है। तापन के लिए ऑक्साइड की कोक तथा मृदा के साथ छोटी-छोटी ईंटें बनाई जाती हैं।



धातु को आसवित कर तथा तीव्र शीतलन द्वारा एकत्र कर लेते हैं।

अभिक्रिया

6.3 अभिक्रिया



के गिब्स ऊर्जा मान से लगता है कि अभिक्रिया ऊष्मागतिकी के अनुसार संभव है, पर यह कक्ष ताप पर संपन्न क्यों नहीं होती?

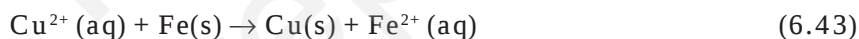
6.4 क्या यह सत्य है कि कुछ विशिष्ट परिस्थितियों में मैग्नीशियम, Al_2O_3 को अपचित्र कर सकता है और Al , MgO को? वे परिस्थितियाँ कौन सी हैं?

6-5 /krde dk o|rj lk;u fl)kr

हमने देखा कि किस प्रकार ऊष्मागतिकी के सिद्धांत उत्पादधातुकर्मिकी में प्रयुक्त होते हैं। धातु आयनों के विलयन में अथवा गलित अवस्था में अपचयन में समान सिद्धांत प्रभावी होते हैं। धातु के गलित लवण का अपचयन वैद्युतअपघटन द्वारा किया जाता है। ये विधियाँ वैद्युतरसायन सिद्धांत पर आधारित हैं, जिसे निम्नलिखित समीकरण के द्वारा समझा जा सकता है—

$$\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F \quad (6.42)$$

यहाँ n इलेक्ट्रॉनों की संख्या तथा $E^\ominus$ निकाय के रेडॉक्स युग्म का इलेक्ट्रोड विभव है। अधिक क्रियाशील धातुओं के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान अधिक ऋणात्मक होता है इसलिए उनका अपचयन कठिन होता है। यदि समीकरण 6.42 में दो $E^\ominus$ मानों में अंतर धनात्मक $E^\ominus$ के, एवं परिणामतः ऋणात्मक $\Delta G^\ominus$ के संगत हो, तो कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर तथा अधिक क्रियाशील धातु विलयन में चली जाती है। उदाहरणार्थ —



सामान्य वैद्युतअपघटन में M^{n+} आयन ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (कैथोड) पर विरसजित होते हैं और वहाँ निक्षेपित हो जाते हैं। उत्पादित धातु की क्रियाशीलता को ध्यान में रखते हुए सावधानियाँ रखी जाती हैं एवं उपयुक्त पदार्थों के इलेक्ट्रोड का उपयोग किया जाता है। कभी-कभी गलित पदार्थ को अधिक सुचालक बनाने के लिए गालक मिला दिया जाता है।

एलुमिनियम

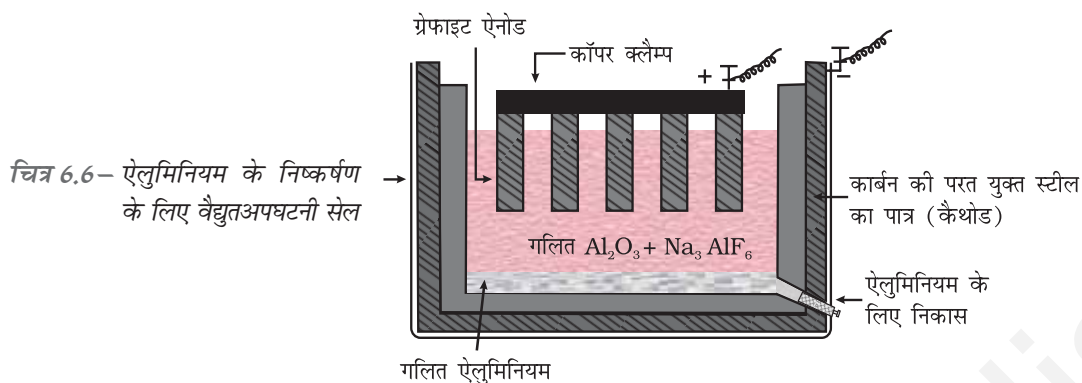
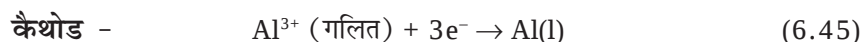
इसके धातुकर्म में, शुद्ध Al_2O_3 में Na_3AlF_6 या CaF_2 मिलाया जाता है, जिससे मिश्रण का गलनांक कम हो जाता है और इसमें चालकता आ जाती है। गलित आधात्री (मैट्रिक्स) का वैद्युतअपघटन किया जाता है। कार्बन की परत युक्त स्टील का पात्र कैथोड का कार्य करता है तथा ग्राफाइट के एनोड उपयोग में लेते हैं।

संपूर्ण अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जा सकता है —



वैद्युतअपघटन की यह विधि **हॉल-हेरॉल्ट प्रक्रम** के नाम से सुप्रसिद्ध है। गलित द्रव्य का वैद्युतअपघटन एक वैद्युतअपघटनी सेल में, कार्बन इलेक्ट्रोड का प्रयोग करके किया जाता है। एनोड पर उत्सर्जित ऑक्सीजन एनोड के कार्बन से अभिक्रिया करके CO एवं CO_2 बनाती है। इस प्रकार एलुमिनियम के प्रत्येक किलोग्राम के उत्पादन के लिए कार्बन एनोड का लगभग 0.5 किलोग्राम कार्बन जल जाता है।

वैद्युतअपघटनी अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं –



चित्र 6.6- ऐलुमिनियम के निष्कर्षण के लिए वैद्युतअपघटनी सेल

निम्नकोटि (अपकृष्ट) अयस्कों तथा रद्दी धातु से कॉपर

निम्नकोटि (अपकृष्ट) अयस्कों से कॉपर का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा करते हैं। इसे अम्ल या जीवाणु के उपयोग से निक्षालित करते हैं तथा Cu^{2+} आयन युक्त विलयन की रद्दी लोहे या H_2 से क्रिया करते हैं [समीकरण (6.42), (6.48)]।



mnkgj.k 6.4

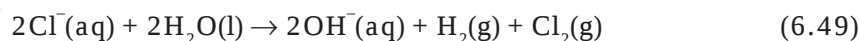
एक स्थान पर, निम्न कोटि के कॉपर अयस्कों के साथ जिंक तथा आयरन की रद्दी धातु भी उपलब्ध हैं। निक्षालित कॉपर अयस्क के अपचयन के लिए दोनों में से कौन-सी रद्दी धातु अधिक अनुकूल है तथा क्यों?

gy

वैद्युतरसायनिक श्रेणी में जिंक आयरन से ऊपर होता है (जिंक अधिक क्रियाशील धातु है)। यदि रद्दी जिंक का उपयोग किया जाए तो अपचयन तेज़ी से होगा। परंतु जिंक आयरन से ज़्यादा कीमती धातु है, इसलिए रद्दी आयरन का उपयोग उपयुक्त एवं लाभकारी होगा।

6-6 vkDlhdj.k vip;u

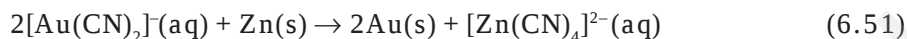
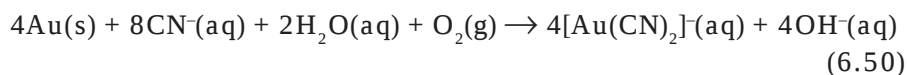
अपचयन के अतिरिक्त, कुछ निष्कर्षण विशेषतः अधातुओं के लिए, ऑक्सीकरण पर आधारित हैं। ऑक्सीकरण पर आधारित एक अत्यंत सामान्य उदाहरण है— लवण-जल से क्लोरीन का निष्कर्षण (क्लोरीन समुद्री जल में सामान्य लवण के रूप में बहुतायत में उपलब्ध है)।



इस अभिक्रिया के लिए $\Delta G^\ominus, +422\text{kJ}$ है। जब इसे $E^\ominus$ में परिवर्तित करते हैं ($\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$ का उपयोग करते हुए) तब हम $E^\ominus = 2.2\text{ V}$ प्राप्त करते हैं। स्वाभाविक रूप से इसके लिए 2.2 V से अधिक बाह्य विद्युत वाहक बल (emf) की आवश्यकता होगी। लेकिन वैद्युतअपघटन में कुछ अन्य बाधक अभिक्रियाओं पर नियंत्रण के लिए अतिरिक्त विभव की आवश्यकता होती है, अतः Cl_2 वैद्युतअपघटन से प्राप्त होती है जिसमें H_2 तथा जलीय NaOH सहउत्पाद होते हैं। गलित NaCl का भी वैद्युतअपघटन किया जाता है, परंतु इस स्थिति में Na धातु प्राप्त होती है तथा NaOH नहीं।

6-7 'kk/ku

जैसा कि पहले अध्ययन कर चुके हैं, सोने और चाँदी के निष्कर्षण में धातुओं का निक्षालन CN^- के साथ किया जाता है। यह एक ऑक्सीकरण अभिक्रिया है ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ या $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$)। धातु को बाद में विस्थापन विधि द्वारा पुनः प्राप्त किया जाता है। इस अभिक्रिया में जिंक अपचायक की तरह व्यवहार करता है—



किसी भी विधि द्वारा निष्कर्षण से प्राप्त धातुओं में सामान्य रूप से कुछ अशुद्धियाँ मिली रहती हैं। उच्च शुद्धता की धातु प्राप्त करने के लिए अनेक विधियाँ प्रयोग में लाई जाती हैं। ये विधियाँ धातु एवं उसमें उपस्थित अशुद्धियों के गुणों में अंतर पर निर्भर करती हैं जिनमें से कुछ नीचे दी गई हैं—

- | | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| (क) आसवन | (घ) मंडल परिष्करण |
| (ख) द्रावगलन परिष्करण | (च) वाष्प प्रावस्था परिष्करण |
| (ग) वैद्युतअपघटन | (छ) वर्णलेखिकी (क्रोमैटोग्राफी) विधि |

यहाँ इनका वर्णन संक्षेप में किया गया है।

(क) आसवन

यह विधि कम क्वथनांक वाली धातुओं जैसे जिंक तथा पारद के लिए बहुत उपयोगी है। अशुद्ध धातु को वाष्पीकृत करके शुद्ध धातु को आसुत के रूप में प्राप्त कर लिया जाता है।

(ख) द्रावगलन परिष्करण

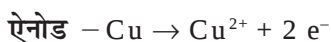
इस विधि में कम गलनांक वाली धातु जैसे टिन को पिघलाकर ढालू सतह पर बहने दिया जाता है, जिससे अधिक गलनांक वाली अशुद्धियाँ अलग हो जाती हैं।

(ग) वैद्युतअपघटनी शोधन

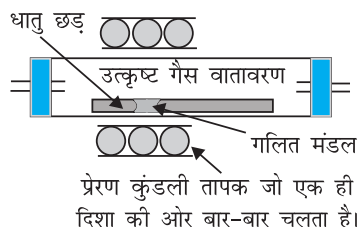
इस विधि में अशुद्ध धातु को एनोड बनाते हैं। उसी धातु की शुद्ध धातु-पट्टी को कैथोड की तरह प्रयुक्त करते हैं। इन्हें एक उपयुक्त वैद्युतअपघटनी विश्लेषित्र में रखते हैं जिसमें उसी धातु का लवण घुला रहता है। अधिक क्षारकीय धातु विलयन में रहती है तथा कम क्षारकीय धातुएं एनोड पंक में चली जाती हैं। इस प्रक्रम की व्याख्या, वैद्युत विभव की धारणा, अधिविभव तथा गिब्स ऊर्जा के द्वारा (उपयोग) भी की जाती है, जिसको आपने पहले खंडों में देखा है। ये अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं—



ताँबे का शोधन वैद्युतअपघटनी विधि के द्वारा किया जाता है। अशुद्ध कॉपर एनोड के रूप में तथा शुद्ध कॉपर पट्टी कैथोड के रूप में लेते हैं। कॉपर सल्फेट का अम्लीय विलयन वैद्युतअपघटनी होता है तथा वैद्युतअपघटन के वास्तविक परिणामस्वरूप, शुद्ध कॉपर एनोड से कैथोड की तरफ़ स्थानांतरित हो जाता है।



फफोलेदार कॉपर से अशुद्धियाँ एनोड पंक के रूप में जमा होती हैं जिसमें एन्टीमनी सिलीनियम टेल्यूरियम, चाँदी, सोना तथा प्लैटिनम मुख्य होती हैं। इन तत्वों की पुनः प्राप्ति से शोधन की लागत की क्षतिपूर्ति हो सकती है। जिंक का शोधन भी इसी प्रकार से किया जा सकता है।



चित्र 6.7— मंडल परिष्करण प्रक्रम

(घ) मंडल परिष्करण

यह विधि इस सिद्धांत पर आधारित है कि अशुद्धियों की विलेयता धातु की ठोस अवस्था की अपेक्षा गलित अवस्था में अधिक होती है। अशुद्ध धातु की छड़ के एक किनारे पर एक वृत्ताकार गतिशील तापक लगा रहता है (चित्र 6.7)। तापक जैसे ही आगे की ओर बढ़ता है, गलित से शुद्ध धातु क्रिस्टलित हो जाती है तथा अशुद्धियाँ संलग्न गलित मंडल में चली जाती हैं।

इस क्रिया को कई बार दोहराया जाता है तथा तापक को एक ही दिशा में बार-बार चलाते हैं। अशुद्धियाँ छड़ के एक किनारे पर एकत्रित हो जाती हैं। इसे काटकर अलग कर लिया जाता है। यह विधि मुख्य रूप से अतिउच्च शुद्धता वाले अर्धचालकों तथा अन्य अतिशुद्ध धातुओं; जैसे – जर्मेनियम, सिलिकॉन, बोरॉन, गैलियम तथा इंडियम को प्राप्त करने के लिए बहुत उपयोगी है—

(च) वाष्प प्रावस्था परिष्करण

इस विधि में, धातु को वाष्पशील यौगिक में परिवर्तित किया जाता है तथा दूसरी जगह एकत्र कर लेते हैं। इसके बाद इसे विघटित करके शुद्ध धातु प्राप्त कर लेते हैं। इसके लिए दो आवश्यकताएँ होती हैं—

- उपलब्ध अभिकर्मक के साथ धातु वाष्पशील यौगिक बनाती हो तथा
- वाष्पशील पदार्थ आसानी से विघटित हो सकता हो, जिससे धातु आसानी से पुनः प्राप्त की जा सके।

निम्नलिखित उदाहरण इस तकनीक को स्पष्ट करेंगे—

निकैल शोधन का मॉन्ड प्रक्रम— इस प्रक्रम में निकैल को कार्बन मोनोक्साइड के प्रवाह में गरम करने से वाष्पशील निकैल टेट्राकार्बोनिल संकुल बन जाता है —



इस कार्बोनिल को और अधिक ताप पर गरम करते हैं, जिससे यह विघटित होकर शुद्ध धातु दे देता है।



जर्कोनियम या टाइटेनियम शोधन के लिए वॉन-आरकैल विधि— यह विधि Zr तथा Ti जैसी कुछ धातुओं से अशुद्धियों की तरह उपस्थित संपूर्ण ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन को हटाने में बहुत उपयोगी है। परिष्कृत धातु को निर्वातित पात्र में आयोडीन के साथ गरम करते हैं। धातु आयोडाइड अधिक सहसंयोजी होने के कारण वाष्पीकृत हो जाता है।



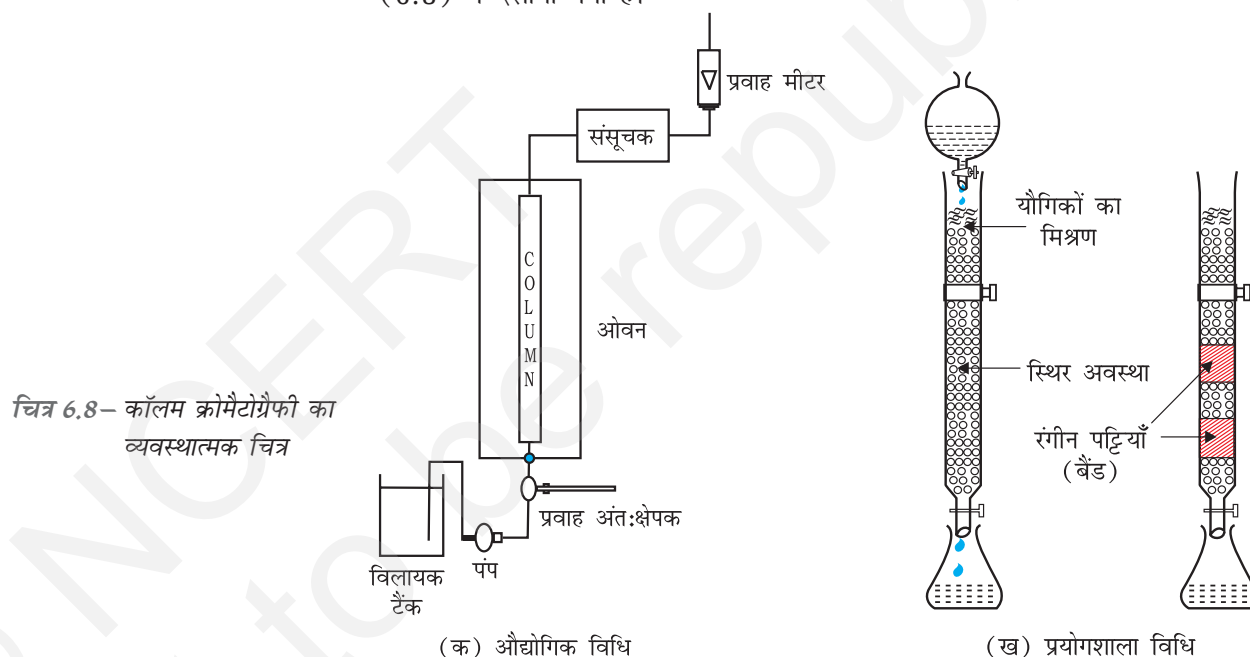
धातु आयोडाइड को विद्युतधारा द्वारा 1800 K ताप पर गरम किए गए टंगस्टन तंतु पर विघटित किया जाता है। इस प्रकार से शुद्ध धातु तंतु पर जमा हो जाती है।



(छ) वर्णलेखिकी (क्रोमैटोग्रैफी) विधियाँ

यह विधि इस सिद्धांत पर आधारित है कि अधिशोषक पर मिश्रण के विभिन्न घटकों का अधिशोषण अलग-अलग होता है। मिश्रण को द्रव या गैसीय माध्यम में रखा जाता है जो कि अधिशोषक में से गुजरता है। स्तंभ में विभिन्न घटक भिन्न-भिन्न स्तरों पर अधिशोषित हो जाते हैं। बाद में अधिशोषित घटक उपयुक्त विलायकों (निक्षालक) द्वारा निक्षालित कर लिए जाते हैं। गतिशील माध्यम की भौतिक अवस्था, अधिशोषक पदार्थ की प्रकृति एवं गतिशील माध्यम के गमन के प्रक्रम पर भी निर्भर होने के कारण इसे वर्णलेखिकी* नाम दिया जाता है। इस प्रकार की एक विधि में काँच की नली में Al_2O_3 का एक स्तंभ बनाया जाता है तथा गतिशील माध्यम जिसमें अवयवों का विलयन उपस्थित होता है, द्रव प्रावस्था में होता है। यह स्तंभ-वर्णलेखिकी (कॉलम क्रोमैटोग्रैफी) का एक उदाहरण है।

यह सूक्ष्म मात्रा में पाए जाने वाले तत्वों के शुद्धिकरण और शुद्ध किए जाने वाले तत्व तथा अशुद्धियों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता न होने की स्थिति में, शुद्धिकरण के लिए अत्यधिक उपयोगी होती है। अनेक वर्णलेखिकी तकनीक हैं, जैसे कि पेपर वर्णलेखिकी, स्तंभ वर्णलेखिकी, गैस वर्णलेखिकी आदि। स्तंभ वर्णलेखिकी में प्रयुक्त प्रक्रम को चित्र (6.8) में दर्शाया गया है।



* अन्य रूप में, सामान्यतया वर्णलेखिकी में एक गतिशील प्रावस्था और एक स्थिर प्रावस्था होती है। नमूना या नमूना-सत्व एक गतिशील प्रावस्था में घुला रहता है। गतिशील प्रावस्था कोई गैस, द्रव अथवा अतिक्रांतिक तरल हो सकती है। स्थिर प्रावस्था अगतिशील तथा अमिश्रणीय होती है। जैसे उपरोक्त स्तंभ वर्ण लेखन में Al_2O_3 स्तंभ। गतिशील प्रावस्था को स्थिर प्रावस्था में से प्रवाहित किया जाता है। गतिशील प्रावस्था और स्थिर प्रावस्था का चयन इस प्रकार किया जाता है कि नमूने के अवयवों की विलेयता दोनों प्रावस्थाओं में भिन्न-भिन्न हो। स्थिर प्रावस्था में पर्याप्त घुलनशीलता वाला घटक, इस प्रावस्था से गुजरने में, उस अवयव की अपेक्षाकृत अधिक समय लेता है, जो स्थिर प्रावस्था में अधिक घुलनशील नहीं है, परंतु गतिशील प्रावस्था में अत्यधिक घुलनशील है। इस प्रकार नमूने के घटक जैसे-जैसे स्थिर प्रावस्था में से गमन करते हैं, एक दूसरे से पृथक होते जाते हैं। दोनों प्रावस्थाओं तथा नमूने को प्रवेशित कराने के तरीके के आधार पर वर्णलेखन की तकनीकी विधि का नाम दिया जाता है। यह विधियाँ कक्षा XI की पाठ्यपुस्तक के एकक 12 (12.8.5) में विस्तार से वर्णित की गई हैं।

6-8 ,yfefu;e] dki j] ft d] rFk ykg d mi ;lx

ऐलुमिनियम पन्नी का उपयोग चॉकलेट के लिए आवरण-पत्र (रैपर) के रूप में होता है। धातु की सूक्ष्म धूलि का उपयोग प्रलेपों (पेंट) व प्रलाक्षों (रोगन) में किया जाता है। अत्यधिक क्रियाशील होने के कारण ऐलुमिनियम का उपयोग क्रोमियम तथा मैंगनीज के ऑक्साइडों से, उनके निष्कर्षण में किया जाता है। ऐलुमिनियम के तारों का उपयोग विद्युत चालकों के रूप में किया जाता है। ऐलुमिनियम युक्त मिश्रातु हल्की होने के कारण बहुत उपयोगी होती हैं।

ताँबे का उपयोग विद्युत उद्योग में तार बनाने तथा जल और भाप के लिए पाइप बनाने में होता है। इसका उपयोग कई प्रकार की मिश्रधातुओं में भी किया जाता है, जो धातु से अधिक कठोर होती हैं। जैसे पीतल (ज़िंक के साथ), काँसा (टिन के साथ) तथा मुद्रा मिश्रधातु (निकैल के साथ)।

ज़िंक का उपयोग जस्तेदार लोहा बनाने में किया जाता है। व्यापक मात्रा में इसका उपयोग बैटरियों में, कई मिश्रधातु घटकों में, जैसे – पीतल (Cu, 60%; Zn, 40%) तथा जर्मन सिल्वर (Cu, 25-30%; Zn, 25-30%; Ni, 40-50%) में होता है। यशद रज का उपयोग रंजक सामग्री, प्रलेप आदि के उत्पादन में अपचायक के रूप में किया जाता है। ढलवाँ लोहा, जो कि लोहे का सबसे महत्वपूर्ण प्रकार है, इसका उपयोग स्टोवों, रेलवे स्लीपर्स, गटर पाइपों तथा खिलौने आदि को ढालने में होता है। इसका उपयोग पिटवाँ लोहे तथा इस्पात को बनाने में किया जाता है। पिटवाँ लोहे का उपयोग लंगरों, तारों, बोल्टों, चेनों तथा कृषि उपयोगी उपकरणों के बनाने में किया जाता है। स्टील (इस्पात) के अनेक उपयोग हैं। जब इसमें दूसरी धातुएं मिलाई जाती हैं तो मिश्रातु इस्पात प्राप्त होता है। निकैल इस्पात का उपयोग रस्से बनाने, स्वचालित वाहनों तथा हवाई जहाजों के हिस्से, लोलक, मापक फ्रीतों, कटाई के औजारों तथा संदलन मशीनों के बनाने में और स्टेनलेस स्टील का उपयोग साइकिलों, स्वचालित वाहनों, बरतनों तथा पेनों इत्यादि में किया जाता है।

lkjk'k

धातुओं की आवश्यकता विभिन्न प्रकार के कार्यों के लिए होती है, अतः हमें उन खनिजों में से इनके निष्कर्षण की आवश्यकता होती है जिनमें यह पाई जाती है तथा जिनसे इनका निष्कर्षण वाणिज्यिक रूप से व्यावहारिक होता है। इन खनिजों को **अयस्कों** के नाम से जाना जाता है। धात्विक अयस्कों में कई प्रकार की अशुद्धियाँ पाई जाती हैं। इन अशुद्धियों का निष्कासन एक सीमा तक **सांद्रण** चरणों (पदों) द्वारा प्राप्त किया जाता है। सांद्रित अयस्क से धातु प्राप्त करने के लिए रासायनिक क्रिया की जाती है। सामान्यतः धात्विक यौगिक (जैसे ऑक्साइड, सल्फाइड) धातु में अपचित किए जाते हैं। कार्बन CO या कुछ धातुएं भी अपचायक की तरह प्रयुक्त की जाती हैं। इन अपचयन की प्रक्रियाओं में **ऊष्मागतिकी** तथा **वैद्युतरासायनिक** अवधारणाओं पर उचित विचार किया जाता है। धात्विक ऑक्साइड अपचायक से क्रिया करते हैं जिससे ऑक्साइड धातु में अपचित हो जाता है तथा अपचायक ऑक्सीकृत हो जाता है। दोनों अभिक्रियाओं में गिब्स ऊर्जा में वास्तविक परिवर्तन ऋणात्मक होता है जो ताप बढ़ाने पर और अधिक ऋणात्मक हो जाता है। ठोस से द्रव या द्रव से गैस में भौतिक अवस्था परिवर्तन तथा गैसीय अवस्थाओं की उत्पत्ति, संपूर्ण तंत्र की गिब्स ऊर्जा में कमी लाने में सहायक होती है। यह अवधारणा इस प्रकार की ऑक्सीकरण/अपचयन अभिक्रियाओं के लिए विभिन्न तापों पर, $\Delta G^\ominus$ तथा T के मध्य वक्र (एलिंघम आरेख) द्वारा दर्शाई जा सकती है। विद्युत विभव की अवधारणा धातु (जैसे Al, Ag, Au) के निष्कर्षण में उपयोगी है। जहाँ दो रेडॉक्स युग्मों के इलैक्ट्रोड विभवों का योग धनात्मक होता है। इसलिए गिब्स ऊर्जा परिवर्तन ऋणात्मक हो जाता है। सामान्य विधियों द्वारा प्राप्त धातुओं में अभी भी अल्प अशुद्धियाँ विद्यमान होती हैं। शुद्ध धातु प्राप्त करने के लिए **शोधन** की आवश्यकता होती है। शोधन की प्रक्रिया धातु तथा अशुद्धियों के गुणों में अंतर पर निर्भर करती है। सामान्यतः ऐलुमिनियम का निष्कर्षण बॉक्साइट अयस्क को NaOH के साथ निक्षालित करके किया जाता है। इस प्रकार बना सोडियम ऐलुमिनेट पृथक् कर लिया

जाता है, जो उदासीनीकरण करने पर पुनः जलीय ऑक्साइड बनाता है जिसका क्रायोलाइट को गालक (Flux) की तरह प्रयोग में लाकर वैद्युतअपघटन किया जाता है। लोहे का निष्कर्षण, इसके ऑक्साइड अयस्क को वात्या भट्टी में अपचित करके किया जाता है। ताँबे का निष्कर्षण परावर्तनी भट्टी में प्रगलन तथा गरम करके किया जाता है। जिंक का जिंक ऑक्साइड से निष्कर्षण कोक का उपयोग करके किया जाता है। धातुओं के शोधन के लिए अनेक विधियों का उपयोग किया जाता है। सामान्यतः धातुएं व्यापक रूप से उपयोग में लाई जाती हैं तथा विभिन्न प्रकार के उद्योगों के विकास में इनका महत्वपूर्ण योगदान है। कुछ धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण का संक्षिप्त विवरण निम्नलिखित सारणी में दिया गया है।

कुछ धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण का संक्षिप्त विवरण

धातुएं	उपस्थिति	निष्कर्षण की सामान्य विधि	टिप्पणी
ऐलुमिनियम	1. बॉक्साइट, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 2. क्रायोलाइट, Na_3AlF_6	गलित Na_3AlF_6 में विलेय Al_2O_3 का वैद्युतअपघटन	निष्कर्षण के लिए विद्युत के अच्छे स्रोत की आवश्यकता होती है।
आयरन	1. हेमाटाइट, Fe_2O_3 2. मैग्नेटाइट, Fe_3O_4	वात्या भट्टी में CO तथा कोक के साथ ऑक्साइड का अपचयन	ताप 2170 K के आसपास होना चाहिए।
कॉपर (ताँबा)	1. कॉपर पाइराइट, CuFeS_2 2. कॉपर ग्लान्स, Cu_2S 3. मैलाकाइट, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 4. क्युप्राइट, Cu_2O	सल्फाइड अयस्क का आंशिक भर्जन तथा अपचयन	यह विशेष रचना के बने परिवर्तित (परिवर्तक) में स्वतः अपचयन है। अपचयन आसानी से होता है। निम्न कोटि के अयस्क के हाइड्रोधातुकर्म में सल्फ्यूरिक अम्ल निक्षालन का भी उपयोग होता है।
जिंक	1. जिंक ब्लेंड या स्फेलेराइट, ZnS 2. कैलामीन, ZnCO_3 3. जिंकाइट, ZnO	भर्जन तत्पश्चात् कोक द्वारा अपचयन	धातु का शोधन प्रभाजी आसवन द्वारा किया जा सकता है।

vH;k l

- कॉपर का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा किया जाता है, परंतु जिंक का नहीं। व्याख्या कीजिए।
- फेन प्लवन विधि में अवनमक की क्या भूमिका है?
- अपचयन द्वारा ऑक्साइड अयस्क की अपेक्षा पाइराइट से ताँबे का निष्कर्षण अधिक कठिन क्यों है?
- व्याख्या कीजिए – (1) मंडल परिष्करण (2) स्तंभ वर्णलेखिका
- 673 K ताप पर C तथा CO में से कौन सा अच्छा अपचायक है?
- कॉपर के वैद्युतअपघटन शोधन में ऐनोड पंक में उपस्थित सामान्य तत्वों के नाम दीजिए। वे वहाँ कैसे उपस्थित होते हैं?
- आयरन (लोहे) के निष्कर्षण के दौरान वात्या भट्टी के विभिन्न क्षेत्रों में होने वाली अभिक्रियाओं को लिखिए।
- जिंक ब्लेंड से जिंक के निष्कर्षण में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को लिखिए।

- 6.9 कॉपर के धातुकर्म में सिलिका की भूमिका समझाइए।
- 6.10 'वर्णलेखिकी' पद का क्या अर्थ है?
- 6.11 वर्णलेखिकी में स्थिर प्रावस्था के चयन में क्या मापदंड अपनाए जाते हैं?
- 6.12 निकैल-शोधन की विधि समझाइए।
- 6.13 सिलिका युक्त बॉक्साइट अयस्क में से सिलिका को ऐलुमिना से कैसे अलग करते हैं? यदि कोई समीकरण हो तो दीजिए।
- 6.14 उदाहरण देते हुए भर्जन व निस्तापन में अंतर बताइए।
- 6.15 ढलवाँ लोहा कच्चे लोहे से किस प्रकार भिन्न होता है?
- 6.16 अयस्कों तथा खनिजों में अंतर स्पष्ट कीजिए।
- 6.17 कॉपर मेट को सिलिका की परत चढ़े हुए परिवर्तक में क्यों रखा जाता है?
- 6.18 ऐलुमिनियम के धातुकर्म में क्रायोलाइट की क्या भूमिका है?
- 6.19 निम्न कोटि के कॉपर अयस्कों के लिए निक्षालन क्रिया को कैसे किया जाता है?
- 6.20 CO का उपयोग करते हुए अपचयन द्वारा जिंक ऑक्साइड से जिंक का निष्कर्षण क्यों नहीं किया जाता?
- 6.21 Cr_2O_3 के विरचन के लिए $\Delta_f G^\ominus$ का मान -540 kJ mol^{-1} है तथा Al_2O_3 के लिए -827 kJ mol^{-1} है क्या Cr_2O_3 का अपचयन Al से संभव है?
- 6.22 C व CO में से ZnO के लिए कौन-सा अपचायक अच्छा है?
- 6.23 किसी विशेष स्थिति में अपचायक का चयन ऊष्मागतिकी कारकों पर आधारित है। आप इस कथन से कहाँ तक सहमत हैं? अपने मत के समर्थन में दो उदाहरण दीजिए।
- 6.24 उस विधि का नाम लिखिए जिसमें क्लोरीन सहउत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। क्या होगा यदि NaCl के जलीय विलयन का वैद्युतअपघटन किया जाए?
- 6.25 ऐलुमिनियम के वैद्युत-धातुकर्म में ग्रेफाइट छड़ की क्या भूमिका है?
- 6.26 निम्नलिखित विधियों द्वारा धातुओं के शोधन के सिद्धांतों की रूपरेखा दीजिए।
 (i) मंडल परिष्करण
 (ii) वैद्युतअपघटन परिष्करण
 (iii) वाष्प प्रावस्था परिष्करण
- 6.27 उन परिस्थितियों का अनुमान लगाइए जिनमें Al, MgO को अपचयित कर सकता है।
 (संकेत - पाठ्यनिहित प्रश्न 6.4 देखिए)

निष्कर्ष

- 6.1 उन अयस्कों को जिनमें एक घटक चुंबकीय (या तो अशुद्धता या वास्तविक अयस्क) होता है, इस प्रकार से संद्रित किया जा सकता है। जैसे लोह युक्त अयस्क (हेमेटाइट, मैग्नेटाइट, सिडेराइट तथा आयरन पाइराइट)
- 6.2 निक्षालन का महत्व बाक्साइट अयस्क से SiO_2 , Fe_2O_3 आदि अशुद्धियों के निष्कासन में सहायक होने के कारण है।
- 6.3 ऊष्मागतिकी रूप से सुसंगत कुछ अभिक्रियाओं के लिए भी निश्चित मात्रा में सक्रियण उर्जा की आवश्यकता होती है। अतः तापन आवश्यक है।
- 6.4 हाँ, 1350°C से कम ताप पर Mg, Al_2O_3 को अपचित कर सकता है तथा 1350°C से अधिक ताप पर Al, MgO का अपचयन कर सकता है। यह अनुमान $\Delta G^\ominus$ तथा T के मध्य आलेख से लगाया जा सकता है (चित्र 6.4)।