

بررسی تأثیر فرایندهای آسیاکاری و گرمایش روی تغییرات فازی یک نوع بوکسیت ایرانی

حسین حدادی، نادر ستوده*، عباس محصل و راضیه حیاتی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۲۹)

چکیده: نمونه‌های بوکسیت از منابع معدنی استان کهگیلویه و بویراحمد تهیه شد و پس از فرایندهای خردایش، ترکیب شیمیایی و مینرالوژیکی نمونه‌ها مشخص شد. فرایندهای آسیاکاری نمونه‌های بوکسیت با استفاده از یک آسیای سیاره‌ای در محفظه فولادی و محفظه زیرکونیایی انجام شد. آزمون‌های گرمایش در اتمسفر هوا و در دماهای ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان نگهداری یک ساعت انجام شد. نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه بوکسیت، کانی (مینرال) بوهمیت را به عنوان مینرال غالب نشان داد و با استفاده از آنالیز گرماسنجی همزمان، دمای واکنش تکلیس (آبزدایی) بوهمیت موجود در نمونه بوکسیت در حدود ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. فاز بوهمیت در نمونه بوکسیت در اثر گرمایش به اکسید آلومینیم تبدیل شد و کاهش وزن مربوط به این تغییر فاز در محصولات پس از گرمایش با درصد اتلاف حرارتی در آنالیزهای شیمیایی مطابقت داشت. گرمایش نمونه‌های بوکسیت پس از آسیاکاری در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشانه‌هایی از فاز اکسید آلومینیم را در الگوهای پراش اشعه ایکس نشان دادند. به دلیل هم‌پوشانی پیک‌های اصلی اکسید آلومینیم با پیک‌های فاز مگنتیت در الگوهای پراش اشعه ایکس، از آزمون‌های مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی استفاده شد. نتایج این آزمون‌ها، نشانه‌های یک فاز مغناطیسی را در نمونه‌های بوکسیت پس از آسیاکاری نشان دادند. با توجه به نتایج این پژوهش، ورود ناخالصی‌های آهن به دلیل سایش جداره محفظه و گلوله‌های آسیا در نمونه‌های بوکسیت هنگام آسیاکاری در محفظه فولادی و یا وجود آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت می‌توانند دلایل این نشانه‌های مغناطیسی باشند. این عوامل همچنین از جمله دلایل اصلی تشکیل فاز مگنتیت هستند.

واژه‌های کلیدی: آسیاکاری، بوکسیت، بوهمیت، تغییرات فازی، مگنتیت.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: nsetoudeh@yu.ac.ir

Investigating the Effect of Ball Milling and Heating Processes on the Phase Changes of an Iranian Type of Bauxite

H. Haddady, N. Setoudeh*, A. Mohassel and R. Hayati

Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

ABSTRACT

The bauxite samples were prepared from the resources of Kohgiluyeh and Boyer-Ahmad province, Iran. The chemical and mineralogical compositions were determined after crushing of the specimens. The ball milling of the bauxite samples was done via a planetary ball mill in both steel and zirconia cups. The isothermal heating was performed in the temperature range of 600-1000°C for one hour under the air atmosphere. The boehmite phase was observed as the major mineral in the XRD patterns of the bauxite sample. The calcination (dehydration) temperature of the bauxite sample containing boehmite mineral was determined at ~540°C using STA analysis. The boehmite phase of the bauxite sample was decomposed into aluminum oxide after heating, and the weight loss of the heated products caused by this phase transition was in the range of L.O.I in the chemical analysis. After heating of the milled bauxite samples at 800°C, the traces of aluminum oxide were detected in the XRD patterns. The overlapping of the major peaks of aluminum oxide and magnetite phase in the XRD patterns was the reason to perform the VSM analysis. The VSM results confirmed the signs of a magnetic phase in the as-milled bauxite samples. The results of this research indicated that either the presence of iron impurities due to the abrasion of the chamber wall and the balls during the milling of the bauxite sample in the steel cup or the presence of the ferrous iron in the bauxite sample could be the origin of the magnetic sings. These items are also the main reasons for appearance of the magnetite phase.

Keywords: Ball milling, Bauxite, Boehmite, Phase changes, Magnetite.

۱- مقدمه

آلومینیم سومین عنصر فراوان در پوسته زمین و بوکسیت یکی از مهم‌ترین منابع معدنی تأمین‌کننده اکسید آلومینیم (آلومینا) و فلز آلومینیم است. بر اساس شرایط زمین‌شناسی، کانی (مینرال) غالب در بوکسیت می‌تواند به صورت یکی از کانی‌های ژپسایت با فرمول شیمیایی $Al(OH)_3$ ، دیاسپور $\alpha-AlO(OH)$ ، بوهمیت $\gamma-AlO(OH)$ و یا مخلوطی از آن‌ها باشد (۱-۳). البته ناخالصی‌های آهن به صورت کانی‌های گوتیت و یا هماتیت، همچنین سایر ناخالصی‌ها از جمله سیلیس، کائولینیت، آنتاز، ایلمنیت می‌توانند در نمونه بوکسیت موجود باشند (۲-۳).

روش بایر^۱ یکی از مهم‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها برای تهیه اکسید آلومینیم با خلوص مناسب از کانه بوکسیت است (۲) و (۴). اما این روش مشکلات زیادی دارد و یکی از مهم‌ترین مشکلات آن، تولید پسماند گل قرمز به عنوان باطله در مسیر فرایند بایر است. این پسماند، مشکلات بسیار زیادی برای

محیط زیست به دلیل ترکیب شیمیایی، خاصیت قلیایی و موارد مرتبط به انباشت و نگهداری آن ایجاد می‌کند (۲). ترکیب اساسی گل قرمز شامل اکسیدهای آهن، سیلیس و در کل اکسیدها و ترکیباتی است که امکان انحلال در محلول سود سوزآور در فرایند بایر را ندارند و عمدتاً به صورت ناخالصی جامد در گل قرمز جمع می‌شوند.

به دلیل وجود ناخالصی‌های متعدد در نمونه بوکسیت از جمله اکسیدهای آهن و مشکلاتی که این ناخالصی‌ها در فرایند بایر ایجاد می‌کنند، روش‌های پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی متفاوتی برای آهن‌زدایی و کاهش میزان آهن محتوی بوکسیت به خصوص در نمونه‌های بوکسیت با عیار بالای آهن، ارائه شده است (۱۴-۵). به دلیل این که اکسیدهای آهن ماده اساسی در پسماند گل قرمز است، آهن محتوی بوکسیت اهمیت زیادی در رابطه با مشکلات زیست محیطی مرتبط به باطله گل قرمز در فرایند فراوری بوکسیت به روش بایر دارد. استفاده از نمونه‌های بوکسیت با عیار پایین آهن، علاوه بر کاهش مقدار پسماند گل

دیاسپوری پراهن منطقه بلبلویه کرمان با استفاده از روش گرمایشی شامل مراحل کلسینه کردن (دماهای ۶۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد) و اسیدشویی با استفاده از اسیدکلریدریک انجام شده است (۱۵).

پژوهش‌هایی در سال‌های گذشته در رابطه با فرایند آسیاکاری مکانیکی و یا روش‌های مکانوشیمیایی در رابطه با سنتز مواد، ارزیابی تغییرات ساختاری مواد در فرایندهای آسیاکاری و یا تأثیر فرایند فعالسازی مکانیکی در استخراج و فراوری لیتیم از منابع آن انجام شده است (۲۰-۱۶). با این حال، اطلاعات و پژوهش‌های زیادی در رابطه با آسیاکاری مکانیکی نمونه بوکسیت در دسترس نیست. مطالعاتی در سال‌های گذشته در رابطه با فرایند مکانوشیمیایی نمونه بوکسیت با آهک توسط آسیای آتریتور انجام شده است (۲۱). فرایند مکانوشیمیایی نمونه بوکسیت با مجموعه‌ای از ترکیبات از جمله CaO ، Ca(OH)_2 ، CaCO_3 و $\text{CaO}+\text{HCl}$ با غلظت‌های متفاوت بررسی شده است (۲۲). در پژوهشی جدیدتر، فرایند مکانوشیمیایی نمونه دیاسپور بررسی شده است. در این فرایند از یک آسیای سیاره‌ای با محفظه کاربیدتنگستن و زمان ۲ تا ۸ ساعت استفاده شد و ارزیابی نمونه‌های پس از آسیاکاری همچنین لیچینگ این نمونه‌ها در اسیدکلریدریک ۲ مولار در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت بررسی شده است (۲۳). اهمیت مطالعات و پژوهش‌های آسیاکاری در نمونه بوکسیت را می‌توان به تأثیر این فرایند در تغییرات ساختاری نمونه بوکسیت و یا تغییرات فازها در کانی‌های محتوی آن ارزیابی کرد. از نتایج این مطالعات می‌توان تأثیر فرایند آسیاکاری را در واکنش‌های تکلیس (آب‌زدایی) و تجزیه کانی‌های محتوی بوکسیت ارزیابی کرد همچنین، تغییرات فازهای ناخالصی از جمله اکسیدهای آهن محتوی نمونه بوکسیت را می‌توان در اثر فرایند آسیاکاری ارزیابی نمود.

با توجه به وجود منابعی از بوکسیت با عیار بالای آهن در استان کهگیلویه و بویراحمد، اطلاعات اندکی در رابطه با ترکیب شیمیایی، نوع فازهای محتوی و ترکیب مینرالورژی آن‌ها در

قرمز، نقش مؤثری در کاهش مصرف سودسوزآور در فرایند بایر دارد. با توجه به این‌که برخی از معادن و ذخایر بوکسیت، درصد زیادی ناخالصی آهن به صورت ترکیبات اکسیدی دارند، بنابراین روش‌های آهن‌زدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت مورد توجه پژوهشگران است.

در روش‌های هیدرومتالورژی از یک اسید معدنی (عمدتاً اسیدکلریدریک) برای آهن‌زدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت استفاده می‌شود و برخی از مطالعات سینتکی مرتبط به فرایند انحلال آهن از نمونه‌های بوکسیت در پژوهش‌های گذشته انجام شده است (۱۰-۵). البته مشکلات مرتبط به استفاده از اسیدکلریدریک همچنین چگونگی بازیابی آهن از محلول اسیدکلریدریک و یا اتلاف احتمالی آلومینیم در فرایندهای اسیدشویی، از جمله ایرادهای اساسی روش‌های هیدرومتالورژی هستند. روش‌های پیرومتالورژی برای کاهش آهن محتوی نمونه بوکسیت، عمدتاً مبتنی بر روش احیاکربوترمیک^۲ بوکسیت و استفاده از عوامل احیاکننده‌ای مانند زغال‌سنگ، کک، گاز مونوکسیدکربن و یا گاز هیدروژن است. در این دسته از روش‌ها، اکسیدهای آهن محتوی نمونه بوکسیت مانند هماتیت و یا گوتیت با استفاده از عوامل احیاکننده به فازهای مگنتیت و یا آهن تبدیل می‌شوند تا بتوان آن‌ها را در مراحل بعدی با استفاده از روش جدایش مغناطیسی از بخش‌های باقی‌مانده غیرمغناطیسی، جدا نمود (۱۴-۱۱). البته از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی امکان تشکیل فاز هرسنیت (FeAl_2O_4) در روش احیای کربوترمیک بوکسیت وجود دارد و به دلیل ساختار بلوری آن، تشکیل فاز اسپینل هرسنیت یکی از مشکلات اساسی روش‌های پیرومتالورژی برای آهن‌زدایی از نمونه‌های بوکسیت است (۱۴-۱۳). فاز هرسنیت خاصیت مغناطیسی ندارد، احیاپذیری بسیار کمی دارد از طرف دیگر به دلیل مشکلات مرتبط به انحلال‌پذیری آن در بیش‌تر اسیدها مانند اسیدکلریدریک و یا اسیدسولفوریک (واکنش‌پذیری بسیار کم)، تشکیل آن منجر به اتلاف فلز آلومینیم می‌شود. پژوهشی در مورد امکان انحلال انتخابی آهن از نمونه بوکسیت

ظرفیتی، نمونه‌ای از بوکسیت به مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران (تهران) ارسال و آنالیزهای شیمیایی مرتبط در آن مرکز انجام شد. برای تعیین اکسیدهای نمونه بوکسیت، از روش XRF در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران (تهران) استفاده شد. علیرغم تعیین درصد اکسید آهن محتوی بوکسیت به روش XRF، لازم است مقدار آهن کل نمونه بوکسیت نیز مشخص شود. برای تعیین مقدار آهن کل و مقدار آهن دو ظرفیتی نمونه بوکسیت، از روش آنالیز دستگاهی مانند روش ICP-OES و روش شیمیایی (Auto titrator) در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران استفاده شد.

آنالیز گرماسنجی همزمان^۵ نمونه بوکسیت با دستگاه (Perkin Elmer STA6000) در اتمسفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه در دقیقه، آزمون‌های XRD با دستگاه (Rigaku Ultima IV) تحت تابش مس و آزمون‌های مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM- MDK VSM, Iran) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج انجام شدند. فرایند آسیاکاری نمونه بوکسیت در یک آسیای سیاره‌ای با استفاده از محفظه فولادی-گلوله‌هایی فولادی (محیط فولادی) در زمان‌های ۲، ۵ و ۱۰ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک انجام شد. کلیه آزمون‌های آسیاکاری در شرایط خشک انجام شد و از اتمسفر خاصی در هنگام آسیاکاری استفاده نشد. همچنین فرایند آسیاکاری نمونه بوکسیت با همین شرایط در محفظه زیرکونیایی-گلوله‌های زیرکونیایی (محیط زیرکونیایی) در زمان دو ساعت انجام شد. آزمون‌های گرمایش در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هوا درون یک کوره لوله‌ای (LENTON, LFT, 16-180) انجام شد. زمان نگهداری هر نمونه در دماهای مذکور، یک ساعت بود. پس از پایان هر مرحله از آزمون گرمایش و سرد شدن نمونه درون کوره، باقی‌مانده جامد از درون بوته زیرکونیایی خارج و برای آزمون‌های تکمیلی نگهداری شد.

دسترس است. از طرف دیگر، اطلاعات و داده‌های مستند علمی در رابطه با تغییرات فازهای محتوی نمونه بوکسیت این استان در اثر فرایندهای گرمایش و یا آسیاکاری مکانیکی موجود نیست. به همین دلیل، پژوهش جامعی با هدف ارزیابی ترکیب شیمیایی، ساختار، نوع فازهای محتوی و واکنش‌های محتمل در اثر فرایندهای گرمایش و آسیاکاری این منابع بوکسیت در دانشگاه یاسوج تعریف شد تا بر اساس این نتایج بتوان ارزیابی لازم را در مورد روش‌های آهن‌زدایی از نمونه بوکسیت، انجام داد. در این مقاله که بخشی از نتایج این پژوهش جامع است، تمرکز اصلی بر تغییرات فازی در نمونه بوکسیت در اثر فرایندهای آسیاکاری و گرمایش نمونه‌ها در اتمسفر هوا است. در این مقاله، ابتدا اطلاعاتی در مورد ترکیب شیمیایی، فازها و نوع کانی (مینرال) غالب در نمونه بوکسیت مورد مصرف ارائه می‌شود. سپس تغییرات فازی در شرایط گرمایش هم‌دما در دماهای متفاوت در اتمسفر هوا برای نمونه‌های بدون آسیاکاری و نمونه‌های پس از آسیاکاری مکانیکی در محفظه زیرکونیایی با گلوله‌های زیرکونیایی (محیط زیرکونیایی) و محفظه فولادی با گلوله‌های فولادی (محیط فولادی)، ارائه شده است. برای ارزیابی دقیق‌تر تغییرات فازی رخ داده در شرایط آسیاکاری، از نتایج آزمون‌های مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی^۳ برای نمونه بوکسیت و نمونه‌های بوکسیت پس از آسیاکاری در این مقاله استفاده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه بوکسیت از اداره صنایع و معادن استان کهگیلویه و بویراحمد (مربوط به معدن مندون سرفاریاب) تهیه و پس از خردایش اولیه در یک دستگاه سنگ شکن فکی، فرایند پودر کردن ذرات در یک آسیای گلوله‌ای تا مبلر^۴ درون یک محفظه چینی و با گلوله‌هایی از همین جنس به مدت چهار ساعت انجام شد. سپس محصولات را از یک الک مش ۳۰ (۳۲۵ میکرون) عبور داده و ذرات با اندازه کم‌تر از ۳۲۵ میکرون جدا شدند. برای آنالیز شیمیایی، تعیین مقدار آهن کل و آهن دو

جدول ۱- آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) نمونه بوکسیت مورد استفاده به روش XRF (روش ذوب)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	ZrO ₂	V ₂ O ₅	L.O.I
۸/۵۵	۵۸/۱۵	۰/۴۹	۰/۳۴	۲/۶۲	۰/۰۴	۰/۲۶	<۰/۰۱	۱۵/۳۸	<۰/۰۱	۰/۲۹	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۶	۱۳/۸۴

۳- نتایج و بحث

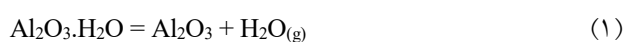
۳-۱- ارزیابی مینرالوژی و ترکیب شیمیایی بوکسیت

با توجه به نتایج جدول (۱)، درصد اکسید آلومینیم نمونه بوکسیت در حدود ۵۸ درصد و مقدار اکسید آهن (فازهماتیت) در حدود ۱۵/۴ درصد است. بر اساس نتایج آنالیز XRF، مقدار برخی از اکسیدهای ناخالصی مانند (Cr₂O₃, PbO, ZnO, BaO, CuO, NiO, SnO₂, CeO₂) در نمونه بوکسیت مورد مصرف در حد صفر گزارش شد. البته نتایج آنالیز شیمیایی نمونه بوکسیت به روش ICP-OES نشان داد مقدار این دسته از ناخالصی‌ها بسیار کم است و عمدتاً در حد ppm گزارش شدند. بر اساس آنالیز شیمیایی به روش ICP-OES، مقدار آهن نمونه بوکسیت در حدود ۱۰/۹۶ درصد گزارش شد. با توجه به آنالیز شیمیایی در جدول (۱) که آهن محتوی نمونه را به صورت Fe₂O₃ (هماتیت) نشان می‌دهد و با محاسبه توازن جرم، مقدار آهن نمونه بوکسیت در حدود ۱۰/۷۷ درصد محاسبه می‌شود که تفاوتی اندکی با مقدار آهن ۱۰/۹۶ درصد در روش آنالیز ICP-OES دارد.

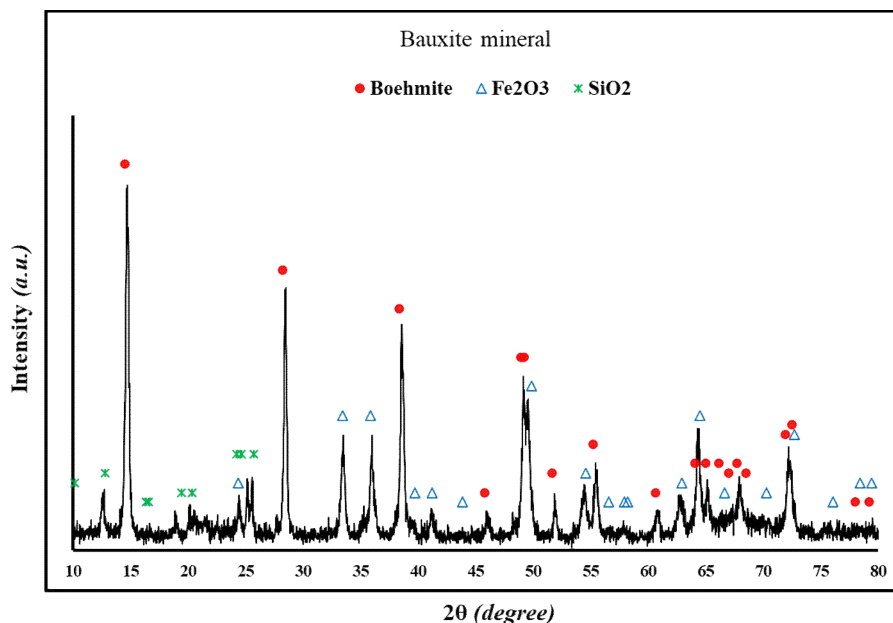
اندازه‌گیری مقدار آهن کل محتوی نمونه بوکسیت با دستگاه (Auto titrator)، مقدار آهن کل نمونه بوکسیت را ۱۲/۳۷ درصد و مقدار آهن دو ظرفیتی را کم‌تر از یک درصد گزارش کرد. تفاوت‌های مرتبط در مقدار آهن محتوی نمونه بوکسیت، می‌تواند به دلیل تفاوت در نوع روش اندازه‌گیری و خطاهای مرتبط به روش آنالیز باشد. البته در روش‌هایی مانند ICP-OES و یا روش Auto titrator، مقدار آهن کل محتوی نمونه بوکسیت اندازه‌گیری می‌شود و انتظار است، تفاوت‌هایی با نتایج روش XRF مشاهده شود. توجه شود که در روش XRF مطابق با داده‌های جدول (۱)، آهن محتوی نمونه بوکسیت به صورت اکسید آهن (Fe₂O₃) اعلام شده است.

شکل (۱) الگوی XRD مرتبط به نمونه بوکسیت را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و فازبندی توسط نرم‌افزار دستگاه، کانی (مینرال) غالب در نمونه بوکسیت مورد مصرف، بوهمیت (JCPDS-021-1307) با فرمول شیمیایی AlO(OH) یا Al₂O₃.H₂O است که پیک‌های اصلی آن در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸، ۳۸ و ۴۹ درجه مشاهده می‌شوند. البته نشانه‌هایی مرتبط به فاز هِماتیت (اکسید آهن) (JCPDS-084-0311) و اکسید سیلیسیم (SiO₂) با شماره کارت (JCPDS-80-1288) در شکل (۱) مشاهده می‌شوند که با توجه به نتایج آنالیز XRF در جدول (۱)، این نشانه‌ها قابل انتظار هستند. فرمول شیمیایی کانی‌های بوهمیت و دیاسپور یکسان است و هر دو از جمله کانی‌های آب‌دار آلومینیم (تک مولکول آب‌دار) هستند. هر دو کانی، ساختار بلوری اورتورمبیک دارند اما ساختار بلوری بوهمیت شبیه کانی لپیدوکروسیت FeO(OH) است (۲۴). علیرغم فرمول شیمیایی و ساختار بلوری یکسان بوهمیت و دیاسپور، این دو کانی سختی موس متفاوتی دارند. سختی موس کانی بوهمیت در حدود ۳-۳/۵ است که به مراتب کمتر از سختی موس کانی دیاسپور (حدود ۶/۵-۷)، است (۲۶-۲۵).

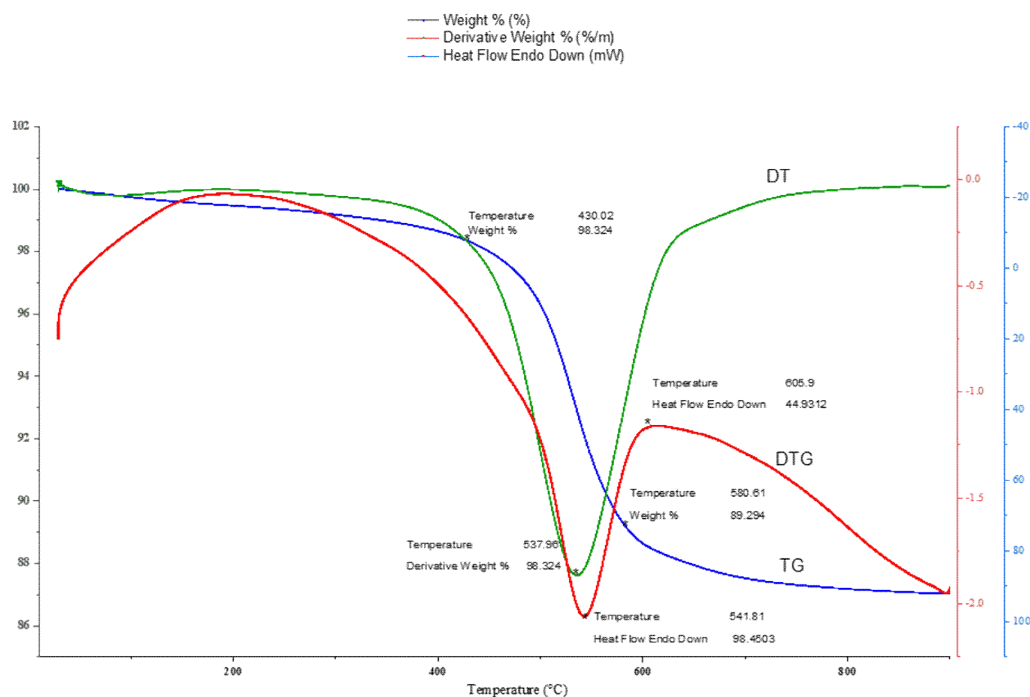
شکل (۲)، نتایج آنالیز گرماسنجی STA مرتبط به نمونه بوکسیت مورد مصرف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۲)، یک پیک گرماگیر در دمای حدود ۵۴۰°C مشاهده می‌شود که مرتبط به واکنش تکلیم (آب‌زدایی) کانی بوهمیت (واکنش ۱) است.



محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۱) گرماگیر و رخداد آن در دماهای بالاتر از ۲۲۰°C امکان‌پذیر است (۲۷). نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد واکنش تکلیم فاز بوهمیت در نمونه بوکسیت از دمای حدود ۴۳۰°C آغاز و پیک گرماگیر



شکل ۱- الگوی XRD مرتبط به نمونه بوکسیت مورد مصرف.



شکل ۲- نتایج آزمون TGA-DTA مرتبط به نمونه بوکسیت در اتمسفر هوا.

حدود 48°C آغاز و در دمای حدود 52°C کامل می‌شود. نتایج آنالیز گرماسنجی در پژوهش مذکور نشان داد الگوی فرایند آب‌زدایی شامل یک پیک گرماگیر در دمای حدود 502°C درجه است (۲۸). در پژوهشی دیگر مرتبط به سیستم تجزیه نمونه

مرتبط به واکنش تکلیس (واکنش (۱))، در دمای حدود 540°C مشاهده می‌شود.

پژوهشی در مورد واکنش تجزیه و آب‌زدایی نمونه بوهمیت نشان داد برای نمونه بوهمیت طبیعی واکنش آب‌زدایی از دمای

دماهای گرمایش ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و بر اساس نتایج نمودارهای TGA-DTA در شکل (۲) و با توجه به واکنش تکلیس نمونه بوکسیت و آبزدایی از کانی بوهمیت، انتخاب شدند. الگوهای XRD مرتبط به باقی مانده جامد پس از گرمایش این نمونه‌ها و مقایسه آن‌ها با نمونه بوکسیت پیش از گرمایش در شکل (۳) آمده است. با توجه به نتایج شکل (۳)، پس از گرمایش نمونه بوکسیت در دمای ۶۰۰°C، نشانه‌های مرتبط به فاز بوهمیت در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸، ۳۸ و یا ۴۹ درجه از بین رفته است اما نشانه‌های مرتبط به فاز هماتیت به خصوص در زاویه‌های حدود ۳۳/۵ و ۳۶ درجه وجود دارند. پس از گرمایش در دمای ۶۰۰°C، نشانه جدیدی در زاویه حدود ۲۵/۵ درجه آشکار می‌شود و با افزایش دمای گرمایش به ۸۰۰°C، این نشانه به همراه نشانه‌های جدید در زوایایی مانند ۳۵، ۳۷/۷، ۴۳، ۵۲/۵ و یا ۵۷/۵ درجه آشکار می‌شوند که با فازیابی الگوهای اشعه ایکس توسط نرم‌افزار دستگاه، این نشانه‌ها مرتبط به فاز اکسید آلومینیم (Al_2O_3 JCPDS-046-1212) هستند. این نتایج، بیانگر تجزیه فاز بوهمیت مطابق با واکنش (۱) و تشکیل فاز اکسید آلومینیم در اثر تکلیس کانی بوهمیت است. نتایج شکل (۳) نشان می‌دهد با افزایش دمای گرمایش از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، شرایط سینتیکی برای متبلور شدن فاز اکسید آلومینیم فراهم می‌شود. با افزایش دما به ۱۰۰۰°C، شدت نسبی پیک‌های اکسید آلومینیم افزایش یافته که این موارد به دلیل افزایش بلورینگی این فاز با افزایش دما است. با توجه به نتایج شکل (۳)، کاهش جرم مرتبط به شکل (۲) در تطابق با واکنش تجزیه بوهمیت مطابق با واکنش (۱) و تشکیل فاز اکسید آلومینیم در اثر افزایش دما است.

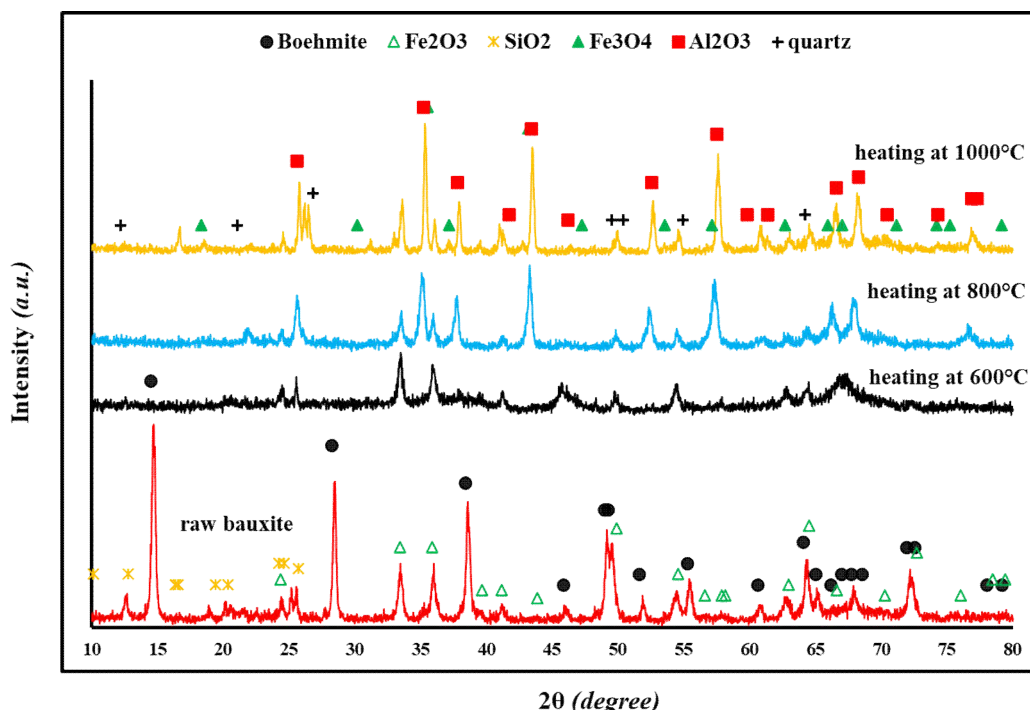
نکته بسیار مهم در شکل (۳)، شناسایی نشانه‌های فاز مگنتیت (JCPDS-088-0315)، بر اساس فازیابی نرم‌افزار دستگاه اشعه ایکس است. نشانه‌های فاز مگنتیت به خصوص در زاویه‌های حدود ۳۵ و ۴۳ درجه با فاز اکسید آلومینیم هم‌پوشانی دارند و از طرفی اتمسفر گرمایش کوره برای نمونه‌ها، هوا بود. بر اساس داده‌های آنالیز شیمیایی نمونه بوکسیت اولیه، مقدار

بوکسیت شامل مخلوطی از کانی‌های (مینرال‌های) دیاسپور و بوهمیت توسط آزمون وزن‌سنجی حرارتی در اتمسفر هلیوم، دماهای تجزیه مرتبط به آبزدایی مینرال‌های بوهمیت و دیاسپور و تبدیل آن‌ها به اکسید آلومینیم (Al_2O_3) به ترتیب در حدود ۵۰۵ و ۵۳۲ درجه سانتی‌گراد (۷۷۸/۳ و ۸۰۵/۵ درجه کلون) گزارش شد (۲۹). با توجه به نوع کانی غالب آلومینیم در نمونه بوکسیت، ناخالصی‌ها، تفاوت‌ها در مینرالوژی نمونه بوکسیت همچنین شرایط آزمون‌های گرماسنجی STA (نوع اتمسفر و یا نرخ حرارتی)، انتظار است تفاوت‌هایی در دمای آغاز واکنش همچنین دمای تکلیس اکسیدهای آب‌دار آلومینیم مشاهده شود. در هر حال، نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد دمای تجزیه و تکلیس کانی بوهمیت در نمونه بوکسیت در محدوده نتایج دیگران است.

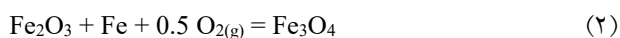
با توجه به شکل (۲)، درصد کاهش جرم نهایی نمونه بوکسیت پس از گرمایش تا دمای ۹۰۰°C در حدود ۱۳ درصد است که با درصد اتلاف حرارتی^۶ روش آنالیز XRF در جدول (۱) تطابق خوبی دارد. محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد در صورت انجام واکنش تکلیس اکسید آلومینیم آب‌دار، مقدار بخار آب آزاد شده مطابق با واکنش (۱)، برابر با ۱۵ درصد است. اما نتایج کاهش جرم در آزمون STA در شکل (۲) و مقدار L.O.I مرتبط به نمونه بوکسیت در جدول (۱)، تفاوتی با مقدار کاهش جرم تئوری مرتبط به واکنش (۱) دارد. با توجه به جدول (۱)، مقدار اکسید آلومینیم در نمونه بوکسیت برابر با ۵۸/۱۵ درصد است. در صورتی که اگر نمونه بوکسیت دارای ۱۰۰ درصد بوهمیت باشد، مقدار اکسید آلومینیم آن برابر با ۸۵ درصد است. بنابراین انتظار است درصد کاهش جرم مرتبط به واکنش (۱) بر اساس نتایج شکل (۲)، کم‌تر از مقدار تئوری (۱۵ درصد) باشد.

۳-۲- ارزیابی فازها در نمونه بوکسیت پس از گرمایش

برای ارزیابی تغییرات فاز در نمونه بوکسیت پس از گرمایش، آزمون‌های مرتبط در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان نگهداری یک ساعت در اتمسفر هوا انجام شد.

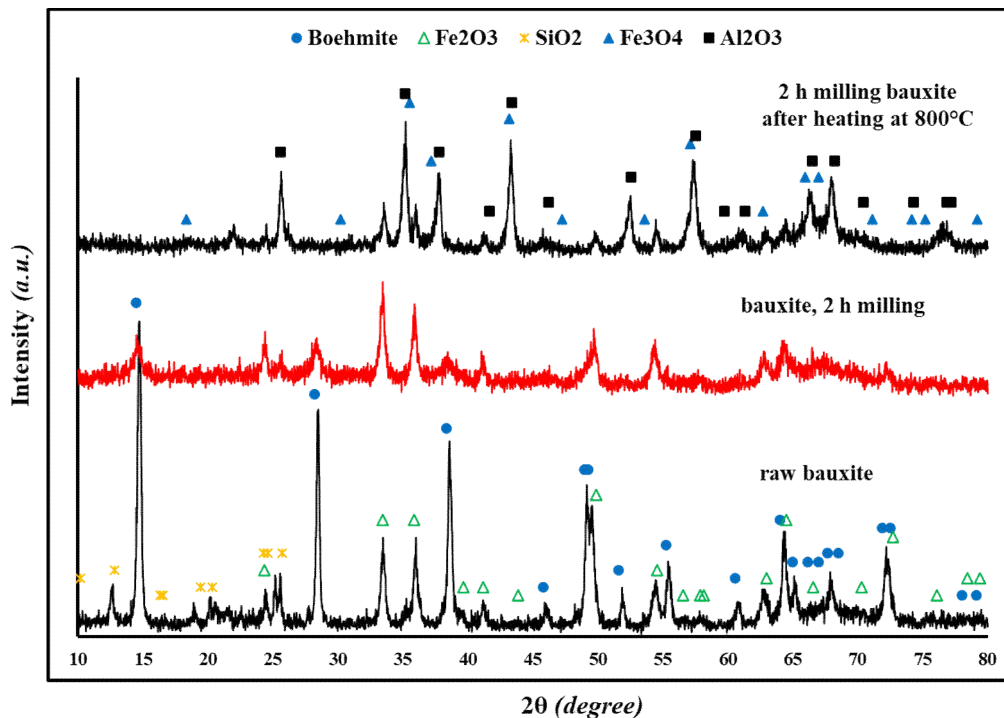


شکل ۳- مقایسه الگوهای XRD نمونه بوکسیت پیش از گرمایش و نمونه‌های بوکسیت پس از گرمایش در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت.



مورد دیگر در شکل (۳) مرتبط به نشانه‌های اکسیدسیلیسیم (SiO_2) است به‌طوری‌که نشانه‌های بسیار ضعیفی از این ترکیب در زوایای کمتر از ۲۵ درجه در نمونه‌های بوکسیت پس از گرمایش مشاهده می‌شود. فازبایی با نرم‌افزار دستگاه اشعه ایکس نشان می‌دهد در زاویه‌های حدود ۱۲، ۲۱، ۲۶، ۳۶ و ۵۰ درجه برخی از پیک‌های فاز کوارتز (JCPDS-003-0444) می‌توانند آشکار شوند. برخی از این نشانه‌ها با شدت نسبی ضعیف در شکل (۳)، برای نمونه پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰°C، مشاهده می‌شوند. البته برخی از نشانه‌های فاز کوارتز با فازهای هماتیت و یا اکسید آلومینیم هم‌پوشانی دارند از طرفی درصد اکسیدسیلیسیم (SiO_2) محتوی نمونه بوکسیت با توجه به داده‌های جدول (۱) حدود ۸/۵ درصد است. با این‌حال نشانه‌های مشاهده شده در زاویه حدود ۲۶ درجه و یا حدود ۵۰ درجه می‌توانند مرتبط به فاز کوارتز باشند.

آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) کم‌تر از یک درصد در این نمونه گزارش شد. البته احتمال نفوذ یون‌های آهن دو ظرفیتی و واکنش آن‌ها با فاز هماتیت (یون آهن سه ظرفیتی) درون بوکسیت در اثر گرمایش در اتمسفر هوا در دمای ۸۰۰°C را می‌توان به‌عنوان یک احتمال برای تشکیل فاز مگنتیت در نظر گرفت. مسئله فاز مگنتیت از این نظر مهم است که تفاوت‌هایی در شدت نسبی پیک‌های هماتیت در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۶ درجه در نمونه بوکسیت و نمونه‌های پس از گرمایش با توجه به شکل (۳)، مشاهده می‌شود. شدت نسبی این دو پیک پس از گرمایش در دمای ۸۰۰°C نسبت به دمای ۶۰۰°C و یا نمونه بوکسیت، کاهش یافته است. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۲) در دمای اتاق به‌شدت گرمازا و رخداد آن از نظر ترمودینامیکی در هر دمایی امکان‌پذیر است (۲۷). لازم به ذکر است بر اساس آنالیزهای شیمیایی، آهن آزاد در نمونه بوکسیت شناسایی نشد و مقدار آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت، کم‌تر از یک درصد گزارش شد.



شکل ۴- الگوهای XRD نمونه بوکسیت، نمونه پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی (محیط فولادی) و نمونه دو ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای 800°C به مدت یک ساعت.

۳-۳- ارزیابی فازها در نمونه‌های بوکسیت پس از فرایندهای

آسیاکاری و گرمایش

پس از انجام دو ساعت آسیاکاری نمونه بوکسیت درون محفظه فولادی (محیط فولادی)، فرایند گرمایش برای نمونه پس از آسیاکاری در دمای 800°C انجام شد. انتخاب دمای 800°C بر اساس نتایج شکل‌های (۲) و (۳) تعیین شد. شکل (۴) تغییرات فازها را در نمونه دو ساعت آسیاکاری و نمونه‌های پس از گرمایش، نشان می‌دهند همچنین تغییرات فازها با نمونه بوکسیت اولیه مقایسه شده است. با توجه به شکل (۴)، پس از دو ساعت آسیاکاری شدت نسبی پیک‌های اصلی فاز بوهمیت در زوایای حدود $14/5^{\circ}$ ، 28° ، 38° و 49° در نمونه بوکسیت به شدت کاهش یافته و نشانه‌های پهن‌شدگی در این پیک‌ها آشکار است. کاهش شدت نسبی پیک‌ها و پهن‌شدگی آن‌ها به دلیل ریز شدن اندازه ذرات و افزایش کرنش‌های شبکه‌ای ناشی از تنش‌های اعمالی و ضربات مکانیکی در اثر فرایند آسیاکاری مکانیکی است (۳۰). با توجه به شکل (۴)، کاهش شدت نسبی

و پهن‌شدگی پیک‌ها برای فاز هماتیت به‌خصوص در زوایای حدود $33/5^{\circ}$ و 36° درجه چندان چشمگیر نیست. تفاوت در شدت نسبی پیک‌ها در نمونه بوکسیت و پهن‌شدگی آن‌ها پس از دو ساعت آسیاکاری می‌تواند مرتبط به سختی موس آن‌ها باشد. با توجه به فازهای محتوی نمونه بوکسیت در شکل (۱)، سختی موس فاز بوهمیت ($3-3/5$) به مراتب کم‌تر از سختی موس فاز هماتیت ($5/5-6/5$) و یا فاز سیلیس (در حدود ۷ برای ساختار کوارتز) است (۲۵ و ۳۱). نتایج شکل (۴) نشان می‌دهد تأثیر تنش‌ها و ضربات مکانیکی در فرایند آسیاکاری برای فازی با سختی موس کم‌تر مانند بوهمیت به مراتب بیش‌تر از فازهای سختی مانند هماتیت و یا سیلیس است.

با مقایسه الگوی XRD نمونه بوکسیت دو ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای 800°C در اتمسفر هوا در شکل (۴) با نمونه بوکسیت پس گرمایش در همین دما در شکل (۳)، تفاوتی در نوع فازها پس از گرمایش مشاهده نمی‌شود و عمدتاً نشانه‌های فازهای اکسید آلومینیم به همراه هماتیت در هر دو نمونه

وجود دارند. با توجه به نتایج شکل‌های (۳) و (۴)، در نمونه بوکسیت بدون آسیاکاری و یا بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری تفاوتی در نوع فازها پس از گرمایش مشاهده نمی‌شود و در هر حال در اثر گرمایش نمونه بوکسیت در دمای 800°C تجزیه فاز بوهمیت رخ می‌دهد و نشانه فازهایی مانند هماتیت و یا اکسید آلومینیم در نمونه پس از گرمایش مشاهده می‌شوند.

لازم به ذکر است در اثر آسیاکاری در محفظه فولادی با گلوله‌های فولادی و به دلیل ضربات مکانیکی و سایش جداره (دیواره) محفظه آسیا و یا گلوله‌های آسیا، احتمال ورود ذرات ریز آهن به نمونه بوکسیت وجود دارد. این مسئله در پژوهش پیشین مرتبط به آسیاکاری درون محفظه‌های فولادی، مشاهده شده است (۳۲). در صورت ورود ناخالصی آهن در نمونه بوکسیت در اثر آسیاکاری در محفظه فولادی، تشکیل فاز مگنتیت در اثر واکنش (۲) را می‌توان امکان‌پذیر و منطقی در نظر گرفت. البته به مسئله هم‌پوشانی پیک‌های اکسید آلومینیم و مگنتیت در زوایایی حدود 35° و 43° یا 57° درجه، باید توجه کرد اما با توجه به احتمال ورود ذرات ریز آهن در هنگام آسیاکاری در محفظه فولادی و داده‌های ترمودینامیکی مرتبط به واکنش (۲)، امکان رخ دادن این واکنش حتی در دمای اتاق (هنگام آسیاکاری) وجود دارد (۲۷).

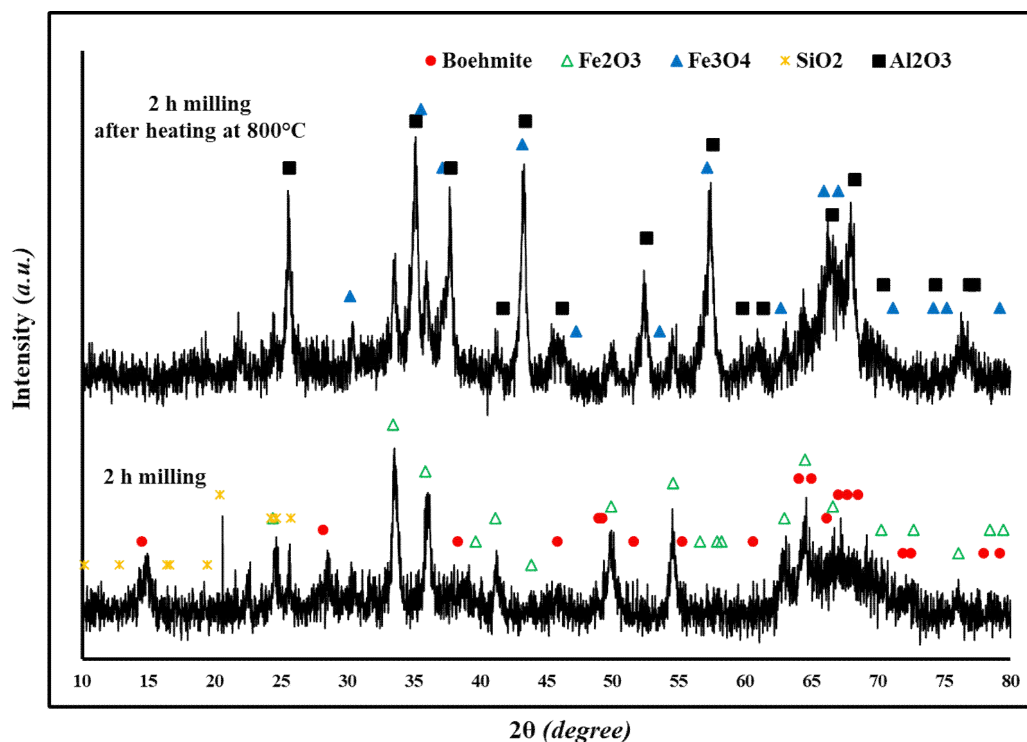
عدم مشاهده نشانه‌های فاز مگنتیت در الگوی XRD نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در شکل (۴) می‌تواند دلایل سینتیکی داشته باشد. لازم به ذکر است در صورت انجام واکنش (۲) در هنگام فرایند آسیاکاری، برای آشکار شدن نشانه‌های فاز مگنتیت در الگوی XRD لازم است این فاز متبلور شود. با توجه به نتایج شکل (۴)، به نظر می‌رسد حتی در صورت تشکیل فاز مگنتیت، شرایط سینتیکی لازم برای متبلور شدن این فاز در نمونه پس از دو ساعت آسیاکاری فراهم نشده است.

برای مقایسه تغییرات فازها، آسیاکاری مکانیکی نمونه بوکسیت در زمان دو ساعت در محفظه زیرکونیایی و با گلوله‌های زیرکونیایی (محیط زیرکونیایی) انجام شد. با توجه به

نتایج شکل (۵)، کاهش چشمگیری در شدت نسبی پیک‌های فاز بوهمیت در مقایسه با فاز هماتیت در نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی مشاهده می‌شود. این مورد همچنین در شکل (۴) برای نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی، مشاهده شد. پس از گرمایش نمونه دو ساعت آسیاکاری در دمای 800°C نشانه‌های فازهای اکسید آلومینیم و هماتیت در الگوی XRD در شکل (۵)، آشکار می‌شوند. تشکیل فاز اکسید آلومینیم با توجه به واکنش (۱)، در نتایج شکل (۵)، قابل انتظار است. مقایسه نتایج شکل‌های (۴) و (۵) نشان می‌دهد تغییر جنس محفظه‌ها و گلوله‌های آسیاکاری از فولادی به زیرکونیایی، تغییری در نوع فازها در نمونه بوکسیت پس از فرایند آسیاکاری و یا شرایط پس از گرمایش ایجاد نمی‌کند.

با توجه به هم‌پوشانی برخی از نشانه‌های فاز مگنتیت با اکسید آلومینیم به‌خصوص در زوایای حدود 35° و 43° درجه و مشاهده این نشانه‌ها در شکل‌های (۳)، (۴) و (۵)، به نظر می‌رسد تشخیص دقیق پیک‌های فاز مگنتیت (در صورت تشکیل) و تمایز آن‌ها از اکسید آلومینیم در نمونه بوکسیت پس از گرمایش در دمای 800°C با استفاده از نتایج الگوهای XRD دشوار است. البته وجود آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت مورد مصرف (کمتر از ۱ درصد) با توجه به نتایج آنالیز شیمیایی، می‌تواند دلیلی برای تشکیل فاز مگنتیت باشد. اما به دلیل سایش جداره محفظه آسیا، گلوله‌های آسیا و یا ضربات مکانیکی هنگام آسیاکاری در محفظه فولادی، می‌توان امکان تشکیل این فاز را مطابق با واکنش (۲) تفسیر کرد.

برای ارزیابی دقیق‌تر، آسیاکاری نمونه بوکسیت در زمان‌های ۵ و ۱۰ ساعت در محفظه فولادی و با گلوله‌های فولادی انجام شد سپس فرایند گرمایش هر کدام از نمونه‌های پس از ۵ و ۱۰ ساعت آسیاکاری، در دمای 800°C در اتمسفر هوا با زمان نگهداری یک ساعت انجام شد. با توجه به شکل (۶) افزایش زمان آسیاکاری به ۱۰ ساعت منجر به کاهش شدت نسبی و

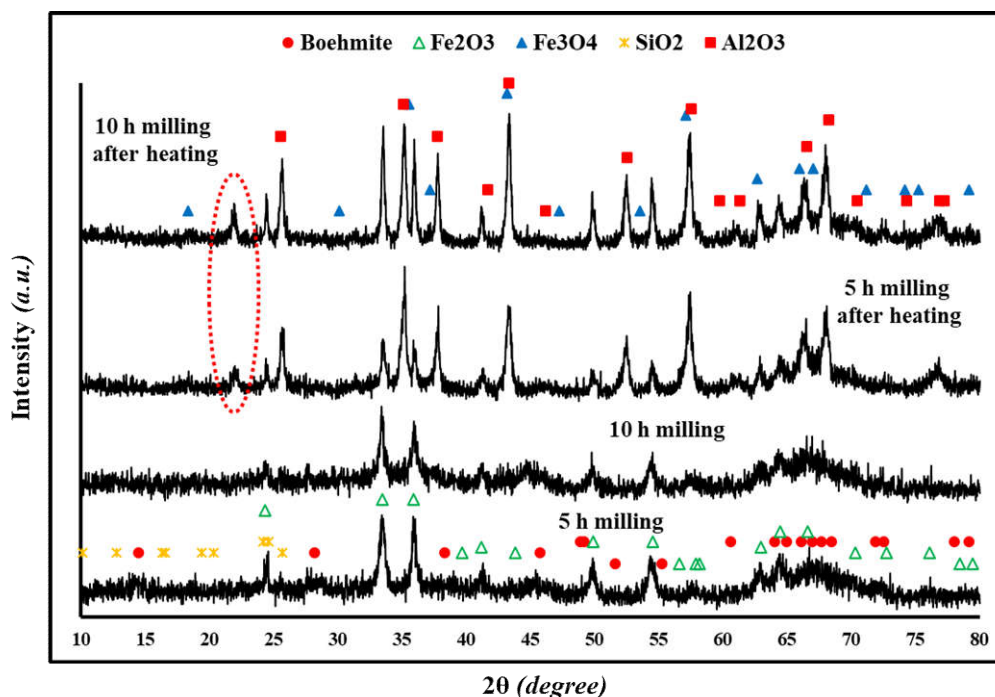


شکل ۵- الگوهای XRD نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی و با گلوله‌های زیرکونیایی (محیط زیرکونیایی) و نمونه دو ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای 800°C به مدت یک ساعت.

مانند بوهمیت و یا هماتیت است (۳۱).

با توجه به شکل (۶) نشانه‌های مرتبط به اکسید آلومینیم و هماتیت در نمونه‌های پس از گرمایش به روشنی مشاهده می‌شوند اما شدت نسبی پیک مربوط به زاویه حدود 43° درجه در محصول پس از گرمایش نمونه 10 ساعت آسیاکاری بیش‌تر از نمونه 5 ساعت آسیاکاری است. هم‌چنین افزایش شدت نسبی پیک‌های هماتیت در زوایای حدود 33° و 36° درجه در محصول گرمایش نمونه 10 ساعت آسیاکاری افزایش چشمگیری نسبت به نمونه 5 ساعت دارد که احتمال دارد مرتبط به اکسید شدن بخشی از ناخالصی‌های آهن در اثر آسیاکاری باشد. در هر حال آشکار شدن نشانه‌های فاز اکسید آلومینیم در شکل (۶) در تطابق با واکنش تکلیس بوهمیت (واکنش ۱) و متبلور شدن این فاز در نمونه‌های پس از گرمایش است.

پهن‌شدگی پیک‌های فاز بوهمیت می‌شود و الگوی XRD در شکل (۶) نشان می‌دهد فاز بوهمیت در نمونه پس از 10 آسیاکاری، آمورف شده است. البته در این نمونه، نشانه‌های فاز هماتیت به‌خصوص در زوایای حدود 33° و 36° درجه هنوز وجود دارند. نکته جالب در شکل (۶)، از بین رفتن نشانه‌های اکسیدسیلیسیم (SiO_2) در زوایای کم‌تر از 25° درجه در نمونه بوکسیت پس از 10 ساعت آسیاکاری است اما پس از گرمایش نمونه‌های 5 و 10 ساعت آسیاکاری در دمای 800°C ، نشانه‌هایی در محدوده زاویه $21-22^{\circ}$ درجه (ناحیه هاشور قرمز رنگ در شکل ۶) آشکار می‌شوند که مرتبط به فاز کوارتز (JCPDS-003-0444) است. از بین رفتن نشانه‌های فاز اکسیدسیلیسیم در زوایای کمتر از 25° درجه در نمونه پس از 10 ساعت آسیاکاری (شکل ۶) نشان می‌دهد اکسیدسیلیسیم محتوی نمونه بوکسیت اولیه به‌صورت فاز کوارتز نیست زیرا سختی موس فاز کوارتز (در حدود ۷) به مراتب بیش‌تر از فازهایی



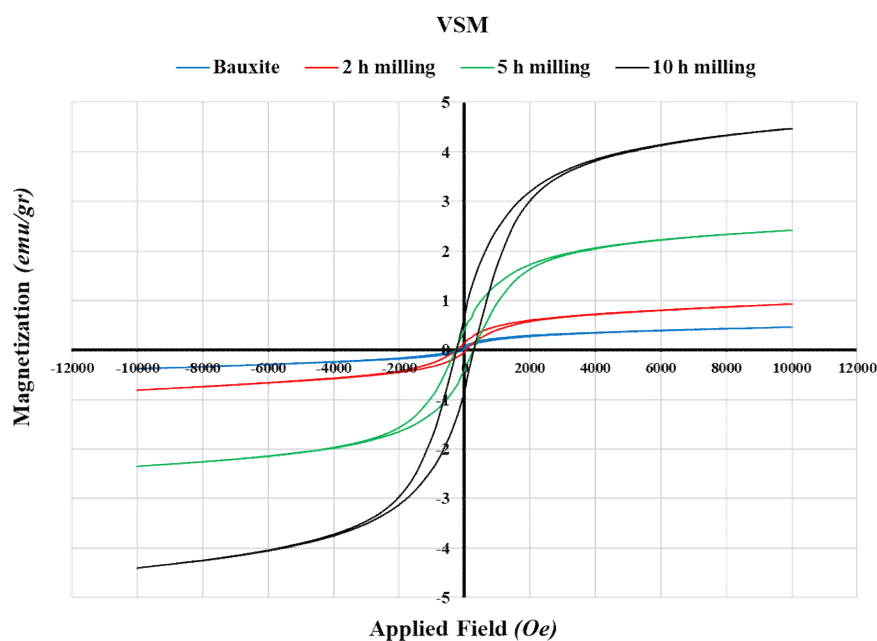
شکل ۶- الگوهای XRD نمونه‌های بوکسیت پس از ۵ و ۱۰ ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی و نمونه‌های مذکور پس از گرمایش در دمای 800°C به مدت یک ساعت.

۳-۴- نتایج آزمون‌های VSM

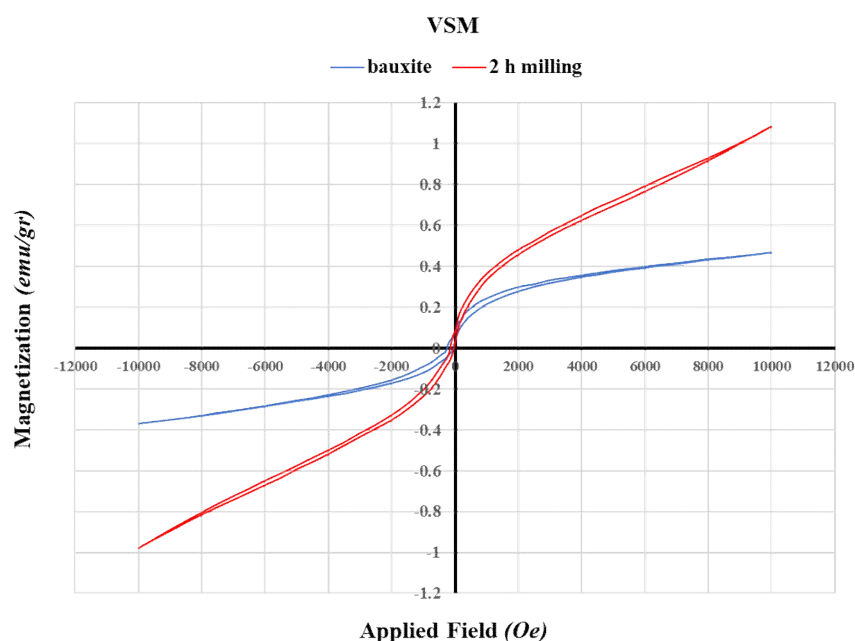
با توجه به هم‌پوشانی برخی از پیک‌های اکسید آلومینیم و مگنتیت بر اساس نتایج شکل‌های (۳) تا (۶)، برای ارزیابی امکان‌پذیری رخ‌دادن واکنش (۲) و تشکیل فاز مگنتیت، ارزیابی خصوصیت مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از آزمون VSM انجام شد. نتایج شکل (۷-الف) نشان می‌دهد مقدار مغناطش اشباع^۷ در نمونه اولیه بوکسیت بسیار ناچیز و کم‌تر از 0.5 emu/gr است (داده‌های محور عمودی)، اما با افزایش زمان آسیاکاری نمونه بوکسیت، مقدار آن افزایش یافته و در نمونه پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی (محیط فولادی) به حدود 4.5 emu/gr می‌رسد. این افزایش، تقریباً ۹ برابر مقدار مغناطش اشباع در مقایسه با نمونه بوکسیت اولیه است. همچنین، افزایش مقادیر مغناطیس باقی‌مانده، مغناطش اشباع و مساحت درون منحنی هسترزیس در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری در مقایسه با نمونه بوکسیت اولیه در شکل (۷-الف)، بیانگر افزایش خصوصیات مغناطیسی با افزایش زمان آسیاکاری در محفظه

فولادی است. در شکل (۷-ب) مقایسه‌ای از نتایج آزمون VSM برای نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی (محیط زیرکونیایی) و نمونه بوکسیت اولیه ارائه شده است.

افزایش دو برابری مقدار مغناطش اشباع (M_s) برای نمونه دو ساعت آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی در مقایسه با نمونه بوکسیت (افزایش داده‌ها از حدود 0.5 به حدود 1 در محور عمودی شکل (۷-ب))، نشان‌دهنده افزایش خاصیت مغناطیسی نمونه پس از آسیاکاری است. مقایسه نتایج شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) نشان می‌دهد مقدار مغناطش اشباع (M_s) در نمونه پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی و یا محفظه زیرکونیایی تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند. اما افزایش زمان آسیاکاری در محفظه فولادی به ۱۰ ساعت در شکل (۷-الف)، منجر به افزایش قابل توجهی در مقدار مغناطش اشباع هم‌چنین افزایش سطح ناحیه هسترزیس شده است. این افزایش می‌تواند به وجود یک فاز با خواص مغناطیسی ارتباط داشته باشد. در



(الف)



(ب)

شکل ۷- الف- نتایج آزمون‌های VSM برای نمونه بوکسیت و نمونه‌های بوکسیت پس از ۲ ساعت، ۵ ساعت و ۱۰ ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی، (ب) نتایج آزمون‌های VSM نمونه بوکسیت و نمونه بوکسیت پس از ۲ ساعت آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی.

را کم‌تر از یک درصد نشان داد. با توجه به نتایج شکل (۷)، داده‌های مغناطش اشباع نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در محفظه‌های فولادی و زیرکونیایی تفاوت زیادی

نمونه بوکسیت اولیه بر اساس نتایج جدول (۱) و شکل (۱) نشانه‌ای از فاز مگنتیت مشاهده نشد اما نتایج آنالیز شیمیایی، مقدار آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) در نمونه بوکسیت مورد مصرف

تشکیل فاز مگنتیت توسط الگوهای XRD دشوار است، اما نتایج شکل (۷) نشان می‌دهد تشکیل فاز مگنتیت در اثر واکنشی شبیه به واکنش شیمیایی (۲) امکان‌پذیر است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد نمونه بوکسیت مصرفی شامل کانی (مینرال) بوهمیت و نشانه‌های فازهای ناخالصی مانند هماتیت و اکسیدسیلیسیم در الگوی XRD آن شناسایی شد. واکنش شیمیایی تکلیس (آب‌زدایی) نمونه بوکسیت محتوی کانی بوهمیت از دمای حدود 430°C آغاز و پیک گرماگیر مرتبط به واکنش تکلیس در دمای حدود 540°C آشکار می‌شود. میزان کاهش جرم نهایی در آزمون STA در حدود ۱۳ درصد بود که با درصد اتلاف حرارتی (L.O.I) در آنالیز XRF مطابقت داشت. نشانه‌های فاز اکسیدآلومینیم (Al_2O_3) در الگوهای XRD نمونه‌های بوکسیت پس از گرمایش در دمای 800°C مشاهده شدند که بیانگر رخداد واکنش آب‌زدایی کانی بوهمیت و متبلور شدن فاز اکسیدآلومینیم در اثر فرایند گرمایش است. نشانه‌هایی از اکسیدآلومینیم و یا فاز مگنتیت در نمونه‌های بوکسیت پس از آسیاکاری در محفظه فولادی و یا محفظه زیرکونیایی (نمونه‌های بدون گرمایش) مشاهده نشدند. نتایج آزمون‌های VSM در نمونه‌های بوکسیت پس از آسیاکاری بیانگر وجود فازی با خاصیت مغناطیسی است اما در نمونه بوکسیت اولیه نشانه‌هایی از فاز مگنتیت یافت نشد. این نتایج بیانگر تشکیل فازی با خواص مغناطیسی در نمونه بوکسیت پس از آسیاکاری است. ناخالصی‌های آهن ناشی از سایش جداره محفظه و یا گلوله‌ها در شرایط آسیاکاری در محفظه فولادی و یا تشکیل فاز مگنتیت در اثر واکنش بین یون‌های آهن دو ظرفیتی محتوی بوکسیت با فاز هماتیت (یون آهن سه ظرفیتی)، می‌تواند دلایل این مسئله باشند.

تشکر و سپاسگزاری

این مقاله بخشی از نتایج پایان‌نامه کارشناسی ارشد حسین

ندارند. به احتمال زیاد وجود ناخالصی‌های آهن ناشی از ضربات مکانیکی، سایش جداره محفظه آسیا و یا گلوله‌های آسیا در اثر فرایند آسیاکاری در محفظه فولادی در زمان‌های آسیاکاری طولانی و یا تشکیل فاز مگنتیت در اثر واکنش (۲) می‌تواند علت افزایش خواص مغناطیسی بر اساس نتایج شکل ۷-الف) باشند. وجود خاصیت مغناطیسی در نمونه پس از دو ساعت آسیاکاری در شرایط آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی و گلوله‌های زیرکونیایی (شکل ۷-ب)) می‌تواند در اثر وجود آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) در نمونه بوکسیت مورد مصرف و یا در نتیجه واکنش بین آهن دو ظرفیتی با فاز هماتیت (آهن سه ظرفیتی) محتوی بوکسیت در اثر فرایند آسیاکاری باشد. به نظر می‌رسد فرایند آسیاکاری مکانیکی می‌تواند نقش مؤثری در نفوذ این یون‌ها و رخداد واکنش مرتبط، ایفا کند. البته مقدار بسیار کم آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت (کم‌تر از یک درصد)، می‌تواند دلیل مقدار کم مغناطش اشباع در نمونه بوکسیت و یا نمونه پس از آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی باشد اما با توجه به نتایج شکل ۷-الف) و با افزایش زمان آسیاکاری در محفظه فولادی، مقدار مغناطش اشباع افزایش می‌یابد.

در پژوهش پیشین مقدار مغناطش اشباع (M_s) با استفاده از آزمون VSM برای نمونه‌های مگنتیت سنتز شده در محدوده $65-73 \text{ emu/gr}$ ذکر شده است (۳۳). نتایج پژوهش جدیدتر نشان می‌دهد نانو ذرات اکسیدآهن که با اندازه کوچک‌تری سنتز شوند، مقدار مغناطش اشباع آن‌ها تقریباً به مقدار نمونه مگنتیت نزدیک است. محدوده مغناطش اشباع در نانو ذرات اکسیدآهن مگنتیت در محدوده $40 \text{ تا } 80 \text{ emu/gr}$ اعلام شده است که این تغییرات به اندازه نانو ذرات مرتبط است (۳۴).

روشن است که محصول نهایی در اثر آسیاکاری در محفظه فولادی و با گلوله‌های فولادی و یا پس از گرمایش به‌طور کامل به فاز مگنتیت تبدیل نشده است اما مقادیر مغناطش اشباع (M_s) با توجه به نمودارهای شکل (۷) نشان‌دهنده تشکیل فازی با خواص مغناطیسی است. به دلیل هم‌پوشانی پیک‌های مگنتیت با فاز اکسید آلومینیم با توجه به نتایج شکل‌های (۳) تا (۶)، اثبات

بوکسیت تشکر و قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ‌نوع تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

حدادی است که در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله انجام شده است. نویسندگان مقاله از حوزه معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه یاسوج برای حمایت مالی و معنوی این پایان‌نامه و پژوهش مرتبط تشکر و قدردانی می‌کنند. نویسندگان مقاله از اداره صنعت، معدن و تجارت (صمت) استان کهگیلویه و بویر احمد برای تهیه و ارسال نمونه‌های

واژه‌نامه

1. Bayer process
2. carbothermic reduction
3. vibrating-sample magnetometer (VSM)
4. tumbler ball mill

5. simultaneous thermal analysis (STA)
6. loss on ignition (L.O.I)
7. saturation magnetization (M_s)

مراجع

1. Alp A, Aydin AO. The Investigation of efficient conditions for alumina production from diasporic bauxite. *Can Metall Q*. 2002; 41(1): 41-46. <https://doi.org/10.1179/cm.2002.41.1.41>.
2. Sellaeg H, Kolbeinsen L, Safarian, J. Iron separation from bauxite through smelting-reduction process. *Light Metals, The Miner, Metals and Mater Soc*. 2017: 127-135. doi:10.1007/978-3-319-51541-0_19.
3. Gupta, Ch.K. *Chemical Metallurgy, Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; 2003.
4. Navab Tehrani T. *Metallurgy of non-ferrous metals*. Publication by Sharif University of Technology. First edition; 2013(In Persian) .
5. Paspaliaris Y, Tsolakis Y. Reaction Kinetics for the Leaching of Iron Oxides in Diasporic Bauxite from the Parnassus-Giona Zone (Greece) by Hydrochloric Acid. *Hydromet*. 1987; 19: 259-266. [https://doi.org/10.1016/0304386X\(87\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0304386X(87)90010-7).
6. Patermarakis G, YANNIS Paspaliaris Y. The Leaching of Iron Oxides in Boehmitic Bauxite by Hydrochloric Acid. *Hydromet*. 1989; 23: 77-90. [https://doi.org/10.1016/0304386X\(89\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0304386X(89)90019-4).
7. Reddy BR, Mishra SK, Banerjee GN. Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid. *Hydromet*. 1999; 51: 131-138. [http://doi.org/10.1016/S0304386X\(98\)00075-9](http://doi.org/10.1016/S0304386X(98)00075-9).
8. Zhao A, Zhang T-an, Guozhi Lv, Tian W. Kinetics of the Leaching Process of an Australian Gibbsitic Bauxite by Hydrochloric Acid. *Adv in Mater Sci and Eng*. 2016; 2016: 5813542. <http://doi.org.10.1155/2016/5813542>.
9. Zhao A-ch, Liu, Y, Zhang T-an, Lu G-zh, Dou Zh-h. Thermodynamics study on leaching process of gibbsitic bauxite by hydrochloric acid. *Trans. Nonferrous Met Soc China*. 2013; 23: 266-270. [https://doi.org/10.1016/S10036326\(13\)62455-3](https://doi.org/10.1016/S10036326(13)62455-3).
10. Valeev D, Denis Psnkratov D, Andrei Shoppert A, Sokolov A, Kasikov A, Mikhailova, A, Salaza-Concha C, Rodionov I. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite-kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2021; 31: 3128-3149. doi: 10.1016/S1003-6326(21)65721-7.
11. Rao RB. Effect of thermal pretreatment on grindability and upgradation of bauxite for refractory applications. *Light Metals TMS Annual Meeting*. 2002; 205-208.
12. Banerjee GN. Deironation of bauxite by gaseous reduction and magnetic separation for refractory uses. *Trans. of the Indian Inst. of Metals (India)*. 2000; 53(4-5): 527-529.
13. RaJ D, Harchand KS, Aggarwal K, Taneja SP. High temperature transformation of Iron Minerals in bauxite. *Hyperfine Interact*. 2004; 153(1); 153-158.
14. Gu F, Li, G, Peng Zh, Luo J, Deng B, Rao M, Zhang Y, Jiang T. Upgrading Diasporic Bauxite Ores for Iron and Alumina Enrichment Based on Reductive Roasting. *JOM*. 2018; 70(9): The Minerals, Metals & Materials Society. doi:10.1007/s11837-018-3000-3.
15. Moazemi Goodarzi M, Rezaei B, Amini A. Iron removal studies of low grade diasporic bauxite by using thermochemical treatment. *Sci Q J Geosci..* 2007; 16(63): 72-76 (In Persian). <https://doi.org/10.22071/gsj.2008.58442>.
16. Yahyazameh M, Kavanlouei M, Shahbaz M, Beygi-Khosrowshahi Y. Evaluating the effect of milling time on the microstructural changes and phase

- analysis of Mg_3Zn powder synthesized by mechanical alloying. *J Adv Mater Eng. (Esteghlal)* 2023; 42(1): 45-57 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jame.42.1.1016>.
17. Omid Z, Bakhshi SR, Ghasemi A. Effect of mechanical milling treatment and reaction temperature on the fabrication of silicon nitride. *J of Adv Mat Eng. (Esteghlal)* 2015; 33(3): 51-59 (In Persian).
 18. Setoudeh N. Effect of high-energy milling on the formation temperature of the resultant phases in $Al/Al_2O_3/ZrSiO_4$ system. *J Adv Mater Eng (Esteghlal)*, 2013; 32(2): 77-89 (In Persian).
 19. Setoudeh N, Nosrati A, Welham NJ. Lithium extraction from mechanically activated of petalite- Na_2SO_4 mixtures after isothermal heating. *Miner Eng.* 2020; 15: 106294. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106294>.
 20. Setoudeh N, Nosrati A Welham NJ. Lithium recovery from mechanically activated mixtures of lepidolite and sodium sulfate. *Miner Process Ext Metall.* 2021; 130(4): 354-361. <https://doi.org/10.1080/25726641.2019.1649112>.
 21. McCormick PG, Picaro T, Smith PAI. Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime. *Miner Eng.* 2002; 15: 211-214. [https://doi.org/10.1016/S08926875\(01\)00207-2](https://doi.org/10.1016/S08926875(01)00207-2).
 22. Fernanda ANG, Carla NB, Rachel DS, Diego SG de Almeida, João AS, Marta. EM, Francisco M.S G. Mechanochemical activation of bauxite. *Light Metals*. In: Carlos E S, editor. *TMS The Minerals, Metals & Materials Society*; 2012, p.27-32.
 23. Kumar A, Agrawal S, Dhawan N. Mechano-Chemical Processing of Diaspore Sample for Extraction and Synthesis of Gamma-Alumina and Potash Values. *JOM.* 2020; 72(10): The Minerals, Metals & Materials Society. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04222-4>.
 24. Deer WA, Howie RA, Zussman J. *An Introduction to the Rock forming Minerals*. Longman Scientific Technical, Seventeenth insperson,; 1991.
 25. Boehmite, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Boehmite>>; 2023 [Free accessed].
 26. Diaspore, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Diaspore>>; 2023 [Free accessed].
 27. HSC, Version 6.12, Outotec Research Oy, 1974-2007.
 28. Klopogge JT, Ruan HD, Frost RL. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *J. Mater Sci.* 2002; 37(6): 1121 – 1129. doi:10.1023/A:1014303119055.
 29. Samouhos M, Angelopoulos P, Pilatos G, Taxiarchou M, Papageorgiou S. Kinetic study of non-isothermal decomposition of a composite diasporic-boehmitic bauxite. 3rd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (IC-CMTP3), IOP Conf. Series: Mater Sci Eng.. 2016; 123: 012048. doi:10.1088/1757-899X/123/1/012048.
 30. Suryanarayana C. *Mechanical alloying and milling*. First ed. New York:Marcel Dekker; 2004 [chapter 7] ., U.S.A., 2004.
 31. Mineralogy Database, <<https://www.webmineral.com/MineralogyDatabase/>>;2024 [Free accessed].
 32. Ehrambaf L, Setoudeh N, Askari Zamani MA, Hayati R. Synthesis of strontium titanate from celestite concentrate. *J New Mater*, 2019; 10(37): 105-118 (In Persian).
 33. Sulistyaningsih T, Santosa SJ, Siswanta D, Rusdiarso B. Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. *International J Mater, Mech Manufacturing.* 2017; 5(1): 16-19. doi: 10.18178/ijmmm.2017.5.1.280
 34. Hadadian Y, Masoomi H, Dinari A, Ryu Ch, Hwang S, Kim S, ki Cho B, Young Lee J, Yoon J. From Low to High Saturation Magnetization in Magnetite Nanoparticles: The Crucial Role of the Molar Ratios Between the Chemicals. *ACS Omega.* 2022; 7: 15996–16012. <http://doi.org/10.1021/acsomega.2c01136>.