

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: ۲/۱۱/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۲۹)

چکیده: نمونههای بوکسیت از منابع معدنی استان کهگیلویه و بویراحمد تهیه شد و پس از فرایندهای خردایش، ترکیب شدیمایی و میزالوژیکی 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 سانتی گراد با زمان نگهداری یک ساعت انجام شد. نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه بوکسیت، کانی (مینرال) بوهمیت را بهعنوان مینرال غالب نشان داد و با استفاده از آنالیز گرماسنجی همزمان، دمای واکنش تکلیس (آبزدایی) بوهمیت موجود در نمونه بوکسیت در حدود ۵۰ درجه سانتی گراد با زمان نگهداری یک ساعت انجام گرمایش با درصد اتلاف حرارتی در اثر گرمایش به اکسیدآلومینیم 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 ۵۰۰ درجه سانتی گراد، نشانههایی از فاز اکسید آلومینیم را در الگوهای پراش اشعه ایکس نشان دادند. به دلیل هم پوشانی پیکهای اصلی اکسیدآلومینیم با پیکهای فاز مگنتیت در الگوهای پراش اشعه ایکس، از آزمونهای مغناطیس سنج نمونه ار تعاشی استفاده شد. نتایج این آ

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

^{*} مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: nsetoudeh@yu.ac.ir

۱- مقدمه

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 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.

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 می شوند.

بهدلیل وجود ناخالصی های متعدد در نمونه بوکسیت از جمله اکسیدهای آهن و مشکلاتی که این ناخالصی ها در فرایند بایر ایجاد میکنند، روش های پیرومت الورژی و هیدرومتالورژی متفاوتی برای آهنزدایی و کاهش میزان آهن محتوی بوکسیت به خصوص در نمونه های 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 نمونه های بوکسیت با عیار پایین آهن، علاوه بر کاهش مقدار پسماند گل آلومینیم سومین عنصر فراوان در پوسته زمین و بوکسیت یکی از مهم ترین منابع معدنی تأمین کننده اکسید آلومینیم (آلومینا) و فلز آلومینیم است. بر اساس شرایط زمین شناسی، کانی (مینرال) غالب در بوکسیت می تواند به صورت یکی از کانی های ژیپسایت با فرمول شیمیایی ε(OH) ۵، دیاسپور (OH) مای در ایسایت با فرمول شیمیایی از آن ها باشد (۳–۱). البته ناخالصی های آهن به صورت کانی های گوتیت و یا هماتیت، همچنین سایر ناحالصی ها از جمله سیلیس، کائولینیت، آناتاز، ایلمنیت می توانند در نمونه بوکسیت موجود باشند (۳–۲).

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

قرمز، نقش مؤثری در کاهش مصرف سودسوز آور در فرایند بایر دارد. با توجه به این که برخی از معادن و ذخایر بوکسیت، درصد زیادی ناخالصی آهن به صورت ترکیبات اکسیدی دارند، بنابراین روش های آهن زدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت مورد توجه پژوهشگران است.

در روشهای هیدرومتالورژی از یک اسـید معـدنی (عمـدتاً اسیدکلریدریک) برای آهنزدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت استفاده می شود و برخی از مطالعات سینتکی مرتبط به فرايند انحلال آهن از نمونه هاي بوكسيت در پژوهش هاي گذشته انجام شده است (۱۰-۵). البته مشکلات مرتبط به استفاده از اسیدکلریدریک همچنین چگونگی بازیابی آهن از محلول اسيدكلريدريك ويا اتلاف احتمالي ألومينيم در فرایندهای اسیدشویی، از جمله ایرادهای اساسی روشهای هیدرومتالورژی هستند. روش های پیرومتالورژی برای کاهش آهــن محتــوى نمونــه بوكســيت، عمــدتاً مبتنــى بــر روش احیاکربوترمیک^۲ بوکسیت و استفاده از عوامل احیاکنندهای مانند زغالسنگ، کک، گاز مونوکسیدکربن و یا گاز هیـدروژن اسـت. در این دسته از روش ها، اکسیدهای آهن محتوی نمونه بوکسیت مانند هماتیت و یا گوتیت با استفاده از عوامل احیاکننده به فازهای مگنتیت و یا آهن تبدیل می شوند تا بتوان آن ها را در مراحل بعدی با استفاده از روش جـدایش مغناطیسـی از بخـش های باقیمانده غیرمغناطیسی، جدا نمود (۱۴–۱۱). البتـه از نظـر ترمودینامیکی و سینتیکی امکان تشکیل فاز هرسنیت (FeAl₂O₄) در روش احیای کربوترمیک بوکسیت وجـود دارد و به دلیل ساختار بلوری آن، تشکیل فاز اسپینل هرسـنیت یکـی از مشکلات اساسی روش های پیرومت الورژی برای آهنزدایی از نمونه های بوکسیت است (۱۴–۱۳). فاز هرسنیت خاصیت مغناطیسی ندارد، احیاپذیری بسیار کمی دارد از طرف دیگر به دلیل مشکلات مرتبط به انحلال پذیری آن در بیشتر اسیدها مانند اسیدکلریدریک و یا اسیدسولفوریک (واکنشپذیری بسیار كم)، تشكيل أن منجر به اتلاف فلز ألومينيم مي شـود. پژوهشـي در مورد امكان انحالال انتخابي أهن از نمونه بوكسيت

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

یـ ژوهش هـ ایی در سـ ال هـ ای گذشـ ته در رابطـ ه بـ ا فراینـ د آسیاکاری مکانیکی و یا روش های مکانوشیمیایی در رابطه با سنتز مواد، ارزیابی تغییرات ساختاری مواد در فرایندهای آسیاکاری و یا تأثیر فرایند فعالسـازی مکـانیکی در اسـتخراج 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 آتریتورانجام شده است (۲۱). فرایند مکانوشییمایی نمونه بوکسیت با مجموعهای از ترکیبات از جمله Ca(OH)₂ ،CaO، ر CaCO₃ و CaO+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 زمان۲ 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 می توان به تأثیر این فرایند در تغییرات ساختاری نمونه بوکسیت و یا تغییرات فازها در کانی های محتوی آن ارزیابی کرد. از نتایج این مطالعات می توان تأثیر فرایند آسیاکاری را در واکنش های تكليس (أبزدايي) و تجزيه كاني هاي محتوى بوكسيت ارزيابي کرد همچنین، تغییرات فازهای ناخالصی از جمله اکسیدهای آهن محتوى نمونه بوكسيت را مي توان در اثر فرايند آسياكاري ارزيابي نمود.

با توجه به وجود منابعی از بوکسیت با عیار بالای آهـن در استان کهگیلویه و بویراحمد، اطلاعات اندکی در رابطه با ترکیب شیمیایی، نوع فازهـای محتـوی و ترکیـب مینرالـوژی آنهـا در

دسترس است. از طرف دیگر، اطلاعات و دادههای مستند علمی در رابطه با تغییرات فازهای محتوی نمونه بوکسیت ایـن اسـتان در اثر فرایندهای گرمایش و یا آسیاکاری مکانیکی موجود نيست. به همين دليل، پژوهش جامعي با هدف ارزيابي تركيب 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 ارزیـابی 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 اتسمفر هـوا اسـت. در این مقاله، ابتدا اطلاعاتی در مورد ترکیب شـیمیایی، فازهـا و نوع کانی (مینرال) غالب در نمونه بوکسیت مورد مصرف ارائه می شود. 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 فـولادی با گلولههای فولادی (محیط فولادی)، ارائه شده است. برای ارزیابی دقیقتر تغییرات فازی رخ داده در شرایط آسیاکاری، از نتایج آزمونهای مغناطیسسنج نمونیه ارتعاشی ۳ برای نمونیه بوکسیت و نمونههای بوکسیت پس از آسیاکاری در ایـن مقالـه 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 گلوله ای تامبلر⁴ 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

ظرفیتی، نمونه ای 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 اکسیدآهن 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 اتسمفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجـه در دقیقه، آزمون، ای XRD با دستگاه (Rigaku Ultima IV) تحت تابش مس و آزمون، ای مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با استفاده از دسـتگاه مغنـاطیسسـنج نمونـه ارتعاشـی (VSM- MDK VSM, Iran) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج انجام شدند. فرایندآسیاکاری نمونه بوکسیت در یک آسیای سیارهای با استفاده از محفظه فولادی-گلولههایی فولادی (محیط فولادی) در زمانهای ۲، ۵ و ۱۰ ساعت با نسبت وزنبی گلوله به پودر ۴۰ به یک انجام شد. کلیه آزمون های آسیاکاری در شرایط خشک انجام شد و از اتمسفر خاصبی 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. آزمون های گرمایش در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد 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 آزمون های تکمیلی نگەدارى شد.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) نمونه بو کسیت مورد استفاده به روش XRF (روش دوب)														
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	P_2O_5	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	ZrO ₂	V_2O_5	L.O.I
٨/۵۵	۵۸/۱۵	•/۴٩	۰/۳۴	۲/۶۲	•/•¥	۰/۲۶	<•/•١	۱۵/۳۸	<•/•١	०/४٩	/ • Y	•/•¥	o/o9	۱۳/۸۴

۳– نتايج و بحث

۳–۱– ارزیابی مینرالوژی و ترکیب شیمیایی بوکسیت با توجه به نتايج جدول (١)، درصد اكسيد الومينيم نمونه بوکسیت در حدود ۵۸ درصد و مقدار اکسیدآهن (فازهماتیت) در حدود۱۵/۴ درصد است. بر اساس نتایج آنالیز XRF، مقدار رتحى از اكسيدهاى ناخالصى مانند (Cr₂O₃, PbO, ZnO, BaO,) برخى از 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 ناخالصی ها 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 جـدول (۱) کـه آهـن محتـوی نمونـه را بـهصـورت Fe₂O₃ (هماتیت) نشان میدهد و با محاسبه توازن جرم، مقدار آهن نمونه بوکسیت در حدود ۷۷/۱۰درصد محاسبه میشود که تفاوتی اندکی با مقدار آهن ۱۰/۹۶ درصد در روش آنالیز -ICP OES دارد.

اندازه گیری مقدار آهن کل محتوی نمونه بوکسیت با دستگاه (Auto titrator)، مقدار آهـن کـل نمونـه بوکسـیت را ۱۲/۳۷ درصد و مقدار آهن دو ظرفیتی را کمتر از یک درصـد گـزارش کرد. تفاوتهای مرتبط در مقدار آهن محتوی نمونه بوکسیت، می تواند بهدلیل تفاوت در نوع روش اندازه گیری و خطاهای مرتبط به روش آنالیز باشد. البته در روش هایی مانند ICP-OES و یا روش Auto titrator، مقدار آهن کال 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 بـهصـورت اکسیدآهن (Fe₂O₃) اعلام شده است.

شکل (۱) الگوی XRD مرتبط به نمونه بوکسیت را نشان میدهد. با توجه به این شکل و فازیابی توسط نرمافزار دستگاه، کانی (مینرال) غالب در نمونه بوکسیت مورد مصرف، بوهمیت (JCPDS-021-1307) ب_ا فرم_ول ش_يميايي (AlO(OH ي_ا Al₂O₃.H₂O است که پیکهای اصلی آن در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸، ۳۸ و ۴۹ درجه مشاهده می شوند. البت نشانه هایی مرتبط به فاز هماتيت (اكسيداًهن) (JCPDS-084-0311) و اکسیدسیلیسیم (SiO₂) با شماره کارت (JCPDS-80-1288) در شکل (۱) مشاهده می شوند که با توجه به نتایج آنالیز XRF در جدول (١)، این نشانه ها قابل انتظار هستند. فرمول شیمیایی کانی های بوهمیت و دیاسپور یکسان است و هر دو از جمله کانی های آبدار آلومینیم (تک مولکول آبدار) هستند. هر دو کانی، ساختار بلوری اورتورمبیک دارند اما ساختار بلوری بوهميـت شـبيه كـاني لپيدوكروسـيت (FeO(OH اسـت (۲۴). عليرغم فرمول شيميايي و ساختار بلوري يكسان بوهميت و دیاسپور، این دو کانی سختی موس متفاوتی دارند. سختی موس کانی بوهمیت در حدود ۲/۵-۳ است که به مراتب کمتر از سختی موس کانی دیاسپور (حدود ۷-۶/۵)، 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 C°۵۴۰ مشاهده میشود که مرتبط به واکنش تکلیس (آبزدایی) کانی بوهمیت (واکنش ۱) است.

$$Al_2O_3.H_2O = Al_2O_3 + H_2O_{(g)}$$
 (1)

محاسبات ترمودینامیکی نشان میدهـد واکـنش (۱) گرمـاگیر و رخداد آن در دماهای بالاتر از C°۲۲ امکان پذیر است (۲۷). نتایج شکل (۲) نشان میدهد واکنش تکلیس فاز بوهمیت در نمونه بوکسیت از دمای حـدود C°۴۳۰ آغـاز و پیک گرمـاگیر



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

Weight % (%)
 Derivative Weight % (%/m)
 Heat Flow Endo Down (mW)



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

مرتبط به واکنش تکلیس (واکنش (۱))، در دمای حدود ۵۴۰°C مشاهده میشود.

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

حدود C°۴۸۰ آغاز و در دمای حدود C°۵۲۵ کامل می شود. نتایج آنالیزگرماسنجی در پژوهش مذکور نشان داد الگوی فرایند آبزدایی شامل یک پیک گرماگیر در دمای حدود ۵۰۲ درجـه است (۲۸). در پژوهشی دیگر مرتبط به سینتیک تجزیـه نمونـه

بوکسیت شامل مخلوطی از کانی های (مینرال های) دیاسپور و بوهمیت توسط آزمون وزنسنجی حرارتی در اتمسفر هلیم، دماهای تجزیه مرتبط به آبزدایی مینرال های بوهمیت و دیاسپور و تبدیل آنها به اکسید آلومینیم (Al₂O₃) بهترتیب در حدود ۵۰۵ و ۵۳۲ درجه سانتی گراد (۷۸/۳ و ۵۵۰۸ درجه کلوین) گزارش شد (۲۹). با توجه به نوع کانی غالب آلومینیم در نمونه بوکسیت، ناخالصی ها، تفاوت ها در مینرالوژی نمونه اتمسفر و یا نرخ حرارتی)، انتظار است تفاوت هایی در دمای آغاز واکنش همچنین دمای تکلیس اکسیدهای آبدار آلومینیم مشاهده شود. در هر حال، نتایج شکل (۲) نشان می دهد 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 ۲۰۰۰ 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 اکسیدآلومینیم 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 کاهش مرتبط به نمونه بوکسیت در جدول (۱)، تفاوتی با مقدار کاهش مقدار اکسیدآلومینیم در نمونه بوکسیت برابر با ۵۵ درصد است. درصورتی که اگر نمونه بوکسیت دارای ۱۰۰ درصد بوهمیت باشد، مقدار اکسیدآلومینیم آن برابر با ۸۵ درصد بر میناراین انتظار است درصد کاهش جرم مرتبط به واکنش (۱) بر بنابراین انتظار است درصد کاهش جرم مرتبط به واکنش (۱) بر

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 سانتی گراد با زمان نگهداری یک ساعت در اتمسفر هوا انجام شد.

حدادی و همکاران

دماهای گرمایش ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد و بر اساس نتایج نمودارهای TGA-DTA در شکل (۲) و با توجه به واکنش تکلیس نمونه بوکسیت و آبزدایم 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 نمونـه بوکسیت در دمـای C°۰۰°، نشـانههای مرتبط به فاز بوهمیت در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸، ۳۸ و یا ۴۹ درجه از بین رفته است اما نشانه های مرتبط به فاز هماتیت به خصوص در زاویههای حدود ۳۳/۵ و ۳۶ درجه وجود دارند. پس از گرمایش در دمای C°۰۰، نشانه جدیدی در زاویه حدود ۲۵/۵ درجه آشکار میشود و با افزایش دمای گرمایش به C°۰۰C این نشانه به همراه نشانه های جدید در زوایایی مانند ۳۵، ۳۷/۷، ۴۳، ۵۲/۵ و یا ۵۷/۵ درجه آشکار می شوند که با فازیابی الگوهای اشعه ایکس توسط نـرمافـزار دسـتگاه، ایـن نشانه ها مرتبط به فاز اکسید آلومینیم Al₂O₃ (-JCPDS-046 1212) هستند. این نتایج ، بیانگر تجزیه فاز بوهمیت مطابق با واکنش (۱) و تشکیل فاز اکسیدآلومینیم در اثر تکلیس کانی بوهمیت است. نتایج شکل (۳) نشان میدهد با افزایش دمای گرمایش از ۶۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتی گراد، شرایط سینتیکی برای متبلور شدن فاز اکسید آلومینیم فراهم می شود. با افزایش دما به C°۰۰۰، شدت نسبی پیکهای اکسید آلومینیم افزایش یافته که این موارد بهدلیل افزایش بلورینگی این فاز با افـزایش دما است. با توجه به نتایج شکل (۳)، کاهش جـرم مـرتبط بـه شکل (۲) در تطابق با واکنش تجزیه بوهمیت مطابق با واکنش (۱) و تشکیل فاز اکسیدآلومینیم در اثر افزایش دما است.

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



گرمایش در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت.

Fe₂O₃ + Fe + 0.5 O_{2(g)} = Fe₃O₄ (۲)
مورد دیگر در شکل (۳) مرتبط به نشانههای اکسیدسیلیسیم
(SiO₂) است بهطوریکه نشانههای بسیار ضعیفی از این ترکیب
در زوایای کمتر از ۲۵ درجه در نمونههای بوکسیت پس از
گرمایش مشاهده می شود. فازیابی با نرمافزار دستگاه اشعه

ایکس نشان میدهد در زاویههای حدود ۱۲، ۲۱، ۲۶، ۳۶ و یا

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

°۰۰۰۵، مشاهده می شوند. البته برخی از نشانههای فاز کوارتز با فازهای هماتیت و یا اکسید آلومینیم هم پوشانی دارند از طرفی

درصد اکسیدسیلیسیم (SiO2) محتوی نمونه بوکسیت با توجه به داده های جدول (۱) حدود ۸/۵ درصد است. با این حال

نشانههای مشاهده شده در زاویه حدود ۲۶ درجه و یا حدود

۵۰ درجه می توانند مرتبط به فاز کوارتز باشند.

آهن دو ظرفیتی (+Fe²⁺) کمتر از یک درصد در این نمونه گزارش شد. البته احتمال نفوذ يون،اي آهن دو ظرفيتي و واکنش آنها با فاز هماتیت (یون آهن سه ظرفیتی) درون بوکسیت در اثر گرمایش در اتمسفر هوا در دمای C°۰۰ را می توان بهعنوان یک احتمال برای تشکیل فاز مگنتیت در نظر گرفت. مسئله فاز مگنتیت از این نظر مهم است که تفاوت،ایی در شدت نسبی پیکهای هماتیت در زوایای حـدود ۳۶/۵ و ۳۶ درجه در نمونه بوکسیت و نمونههای پس از گرمایش با توجـه به شکل (۳)، مشاهده می شود. شدت نسبی این دو پیک پـس از گرمایش در دمای C°۰۰ نسبت به دمای C°۰۰ و یا نمونه بوكسيت، كاهش يافته است. محاسبات ترموديناميكي نشان مي دهد واکنش (۲) در دمای اتاق بهشدت گرمازا و رخـداد آن از نظر ترمودینامیکی در هر دمایی امکانیذیر 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 ۲۰۰۰۸ 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 ۲۰۰۰۸ انجام شد. انتخاب دمای ۲۰۰۰۸ 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 در زوایای حدود ۲۸٬۱۸٬۸۸ و یا ۴۹ 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

و پهنشدگی پیکها برای فاز هماتیت به خصوص در زوایای حدود ۵/۳۳ و ۳۶ 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 (۵/۳–۳) به مراتب کمتر از سختی موس فاز هماتیت (۵/۶–۵/۵) و یا فاز سیلیس (در حدود ۷ برای ساختار کوارتز) است (۲۵ و ۳۱). نتایج شکل (۹) 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 ۲۰۰۰ 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 نمی شود 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 نمی شود و در هرحال در اثر گرمایش نمونه بوکسیت در دمای ۲۰۰۰ تجزیه فاز بوهمیت رخ می دهد و نشانه فازهایی مانند هماتیت و یا اکسید آلومینیم در نمونه پس از گرمایش مشاهده می شوند.

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 آهان در نمونه شده است (۲۳). در صورت ورود ناخالصی آهان در نمونه بوکسیت در اثر واکنش (۲) را میتوان امکان پذیر و منطقی در نظر گرفت. البته به مسئله هم پوشانی پیکهای اکسید آلومینیم و مگنتیت در زوایایی حدود ۲۵، ۳۴ و یا ۵۷ درجه، بایا توجه کرد اما با توجه به احتمال ورود ذرات ریاز آهان در هنگام آسیاکاری در محفظه فولادی و دادههای ترمودینامیکی مرتبط به (هنگام آسیاکاری) وجود دارد (۲۷).

عدم مشاهده نشانههای فاز مگنتیت در الگوی XRD نمونه بوکسیت پس از دو ساعت آسیاکاری در شکل (۴) می تواند 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)، بهنظر می رسد 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 می شود. 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 ۲^o ۵۰۸ نشانههای فازهای اکسید آلومینیم و هماتیت در الگوی XRD در شکل (۵)، آشکار می شوند. تشکیل فاز اکسید آلومینیم با توجه به واکنش (۱)، در نتایج شکل (۵)، قابل انتظار است. مقایسه نتایج شکلهای (۴) و (۵) نشان می دهد 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 هم پوشانی برخی از نشانه های ف از مگنتیت با اکسید آلومینیم به خصوص در زوایای حدود ۳۵ و ۴۳ درجه و مشاهده این نشانه ها در شکل ه ای (۳)، (۴) و (۵)، به نظر می رسد تشخیص دقیق پیک ه ای ف از مگنتیت (در صورت می رسد تشخیص دقیق پیک ه ای ف از مگنتیت (در صورت تشکیل) و تمایز آن ها از اکسید آلومینیم در نمونه بوکسیت پس از گرمایش در دمای ۲۰۰۰ با استفاده از نتایج الگوه ای XRD دشوار است. البته وجود آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت مورد مصرف (کمتر از ۱ درصد) با توجه به نتایج آنالیز شیمیایی، می تواند دلیلی برای تشکیل ف از مگنتیت باشد. اما به دلیل سایش جداره محفظه آسیا، گلوله های آسیا و یا ضربات مکانیکی هنگام آسیاکاری در محفظه ف ولادی، می توان امکان

برای ارزیابی دقیق تر، 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 ۲۰۰۰ 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 ۲۰۰۰ به مدت یک ساعت.

مانند بوهمیت و یا هماتیت است (۳۱).

با توجه به شکل (۶) نشانههای مرتبط به اکسیدآلومینیم و هماتیت در نمونههای پس از گرمایش به روشنی مشاهده می شوند اما شدت نسبی پیک مربوط به زاویه حدود ۴۳ درجه در محصول پس از گرمایش نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری بیش تر از نمونه ۵ ساعت آسیاکاری است. همچنین افزایش شدت نسبی پیکهای هماتیت در زوایای حدود ۳۳ و ۳۶ درجه در نسبی پیکهای هماتیت در زوایای حدود ۳۳ و ۳۶ درجه در محصول گرمایش نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری افزایش مرتبط به اکسید شدن بخشی از ناخالصیهای آهن در اثر آسیاکاری باشد. در هر حال آشکارشدن نشانههای فاز اکسیدآلومینیم در شکل (۶) در تطابق با واکنش تکلیس بوهمیت (واکنش ۱) و متبلور شدن این فاز در نمونههای پس از گرمایش پهنشدگی پیکهای فاز بوهمیت می شود و الگوی XRD در شکل (۶) نشان می دهد فاز بوهمیت در نمونه پس از ۱۰ آسیاکاری، آمورف شده است. البته در این نمونه، نشانههای فاز هماتیت به خصوص در زوایای حدود ۳۳ و ۳۶ درجه هنوز اکسیدسیلیسیم (SiO2) در زوایای کم تر از ۵۰ درجه در نمونه اکسیدسیلیسیم (SiO2) در زوایای کم تر از ۵۰ درجه در نمونه نوکسیت پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری است اما پس از گرمایش نمونههای ۵ و ۱۰ ساعت آسیاکاری در دمای ۵۰ م نشانههایی در محدوده زاویه ۲۲–۲۱ درجه (ناحیه هاشور قرمز زرنگ در شکل ۶) آشکار می شوند که مرتبط به فاز کوارتز اردا دا است. از بین رفتن نشانههای فاز از می در محدوده زاویه ۲۵–۲۱ درجه در نمونه پس از ۱۰ ماعت آسیاکاری (شکل ۶) نشان می دهد اکسیدسیلیسیم محتوی ساعت آسیاکاری (شکل ۶) نشان می دهد اکسیدسیلیسیم محتوی نمونه بوکسیت اولیه به صورت فاز کوارتز نیست زیرا سختی موس فاز کوارتز (در حدود ۷) به مراتب بیش تر 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 ۲۰۰۰ به مدت یک ساعت.

۳–۴– نتایج آزمونهای VSM

با توجه به هم پوشانی برخی از پیکهای اکسید آلومینیم و مگنتیت بر اساس نتایج شکلهای (۳) تا (۶)، برای ارزیابی امکان پذیری رخدادن واکنش (۲) و تشکیل فاز مگنتیت، ارزیابی خصوصیت مغناطیسی نمونه ها با استفاده از آزمون VSM انجام شد. نتایج شکل (۷-الف) نشان می دهد مقدار مغناطش اشباع^۷ مدر نمونه اولیه بوکسیت بسیار ناچیز و کمتر از rgm ۵/۰ است (داده های 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 اشباع در مقایسه با نمونه بوکسیت اولیه است. همچنین، افزایش مقادیر مغناطیس باقی مانده، مغناطش اشباع و مساحت درون منونه بوکسیت اولیه در نمونه ۱۰ ساحت درون منحنی هسیترزیس در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری در مقایسه با نمونه بوکسیت اولیه در شکل (۷- الف)، بیانگر افزایش نمونه بوکسیت اولیه در شکل (۷- الف)، بیانگر افزایش

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 ۵/۵ به حدود ۱ 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 هیسترزیس شده است. این افزایش می تواند



شکل ۷- الف- نتایج آزمون های VSM برای نمونه بوکسیت و نمونه های بوکسیت پس از ۲ ساعت، ۵ ساعت و ۱۰ ساعت آسیاکاری در محفظه فولادی، (ب) نتایج آزمون های VSM نمونه بو کسیت و نمونه بو کسیت پس از ۲ ساعت آسیاکاری در محفظه زیر کونیایی.

را کمتر از یک درصد نشان داد. با توجـه بـه نتـایج شـکل (۷)، دادههای مغناطش اشباع نمونیه بوکسیت پس از دو ساعت

نمونه بوکسیت اولیه بر اسـاس نتـایج جـدول (۱) و شـکل (۱) نشانهای از فاز مگنتیت مشاهده نشد اما نتـایج آنـالیز شـیمیایی، مقدار آهن دو ظرفیتی (+Fe²) در نمونه بوکسیت مـورد مصـرف آسیاکاری در محفظه های فولادی و زیرکونیایی تفاوت زیادی

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 زمان های آسیاکاری طولانی و یا تشکیل فاز مگنتیت در اثر واکنش (۲) می توانند علت افزایش خواص مغناطیسی بر اساس نتایج شکل ۷-الف) باشند. وجود خاصیت مغناطیسی در نمونے یے از دو ساعت آسیاکاری در شرایط آسیاکاری در محفظه زیرکونیایی و گلولههای زیرکونیایی (شکل (۷- ب)) می تواند در اثر وجود آهن دو ظرفیتی (+Fe²⁺) در نمونه بوکسیت مورد مصرف و یا در نتيجه واكنش بين أهن دو ظرفيتي بـا فـاز هماتيـت (أهـن سـه ظرفیتی) محتوی بوکسیت در اثر فرایند آسیاکاری باشد. بـهنظـر میرسد فرایند آسیاکاری مکانیکی میتواند نقش مؤثری در نفوذ این یونها و رخداد واکنش مرتبط، ایفا کند. البتـه مقـدار بسـیار کم آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت (کمتر از یک درصد)، می تواند 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 فولادي، مقدار مغناطش اشباع افزايش مييابد.

در پژوهش پیشین مقدار مغناطش اشباع (Ms) با استفاده از آزمون VSM برای نمونههای مگنتیت سنتز شده در محدوده معارفت ۷۳–۶۵ فکر 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 نانوذرات اکسیدآهن مگنتیت در محدوده اندازه نانوذرات 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 (Ms) با توجه به نمودارهای شکل (۷) نشاندهنده تشکیل فازی با خواص مغناطیسی است. بهدلیل همپوشانی پیکهای مگنتیت با فاز اکسید آلومینیم با توجه به نتایج شکلهای (۳) تا (۶)، اثبات

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- نتیجه گیری

نتايج اين پژوهش نشان داد نمونه بوكسيت مصرفي شامل كاني (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 C°۴۳۰ آغاز و پیک گرماگیر مرتبط بـه واکنش تکلیس در دمای حدود C°۵۴ آشکار می شود. 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 (Al₂O₃) در الگوهای XRD نمونههای بوکسیت پس از گرمایش در دمای C°۰۰ 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 اَزمونهای VSM در نمونههای بوکسیت پس از آسیاکاری بیانگر وجود فازی با خاصيت مغناطيسي است اما در نمونه بوكسيت اوليه نشانههايي از فاز مگنتیت یافت نشد. ایـن نتـایج بیـانگر تشـکیل فـازی بـا خواص مغناطیسی در نمونه بوکسیت پس از آسیاکاری است. ناخالصیهای آهن ناشی از سایش جداره محفظه و یا گلولـهها در شرایط آسیاکاری در محفظه فولادی و یا تشکیل فاز مگنتیت در اثر واکنش بین یونهای آهن دو ظرفیتی محتوی بوکسیت بـا فاز هماتیت (یون آهن سه ظرفیتی)، میتوانند دلایل این مسئله باشند.

تشکر و سپاسگزاری این مقاله بخشی از نتایج پایانامه کارشناسی ارشد حسین

تضاد منافع

نويسندگان مقاله اذعان دارند هيچنوع تضاد منافعي با شــخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

حدادی است که در راسـتای برنامـه جـامع تحقیقـاتی نویسـنده 🦳 بوکسیت تشکر و قدردانی میکنند. مسئول مقالمه انجرام شده است. نویسندگان مقالمه از حروزه معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه یاسوج برای حمایت مالی و معنوی این پایاننامه و پژوهش مرتبط تشکر و قدردانی میکنند. نو سندگان مقاله از اداره صنعت، معدن و تجارت (صمت) استان کهگیلویه و بویر احمد برای تهیه و ارسال نمونههای

واژەنامە

- 1. Bayer process
- 2. carbothermic reduction
- 3. vibrating-sample magnetometer (VSM)
- 4. tumbler ball mill
- 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/cmq.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.
- 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/101016/034386X(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.
- 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

5. simultaneous thermal analysis (STA)

- 6. loss on ignition (L.O.I)
- 7. saturation magnetization (M_s)

مراجع

gibbsitic bauxite by hydrochloric acid. Trans. Nonferrous Met Soc China. 2013; 23: 266-270. 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 Mg₃Zn 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.

- Omidi Z, Bakhsi 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).
- Setoudeh N. Effect of high-energy milling on the formation temperature of the resultant phases in Al/Al₂O₃/ZrSiO₄ system. J Adv Mater Eng (Esteghlal), 2013; 32(2): 77-89 (In Persian).
- Setoudeh N, Nosrati A, Welham NJ. Lithium extraction from mechanically activated of petalite-Na₂SO₄ 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.
- 22. Fernanda ANGS, 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 inspersion,; 1991.

- Boehmite, <https://en.wikipedia.org/wiki/Boehmite>;
 2023 [Free accessed].
- Diaspore, https://en.wikipedia.org/wiki/Diaspore; 2023 [Free accessed].
- 27. HSC, Version 6.12, Outotec Research Oy, 1974-2007.
- 28. Kloprogge JT, Ruan HD, Frost RL. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. 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.
- Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. First ed. New York:Marcel Dekker; 2004 [chapter 7] ., U.S.A., 2004.
- Mineralogy Database, https://www.webmineral.com /Mineralogy Database/>;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 Assissted Co-precipitation and Reverse Coprecipitation 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.