

بررسی تاثیر همزمان کربن و روی بر فرایند احیای مکانوشیمیایی اکسید مس

عباس زلفی گسمونی*^۱، علی سعیدی^۲ و سید امیر حسین امامی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*abbas.zolfi.g@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۲۸، تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۴/۰۷)

چکیده

در این تحقیق اثر همزمان کربن و روی بر فرایند احیای مکانوشیمیایی اکسید مس بررسی شد. آسیاب کاری مخلوط مواد اولیه در یک آسیاب گلوله ای سیاره ای با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ و با سرعت ۶۰۰rpm انجام شد. محصول تولیدی بوسیله پراش پرتوی ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد مخلوط اکسید مس و روی در زمان کوتاه ۴۵ دقیقه آسیاب کاری، بصورت خود احتراقی واکنش داده و به مس و اکسید روی تبدیل می شود ولی در صورت آسیاب کاری مخلوط گرافیت، روی و اکسید مس پیشرفت واکنش احیای اکسید مس بسیار ناچیز بوده و حتی پس از ۳۰ ساعت احیا اکسید مس به صورت جزئی انجام شده است. وقتی که اکسید مس و روی را به مدت زمان کوتاه (۳۰ دقیقه) آسیاب نموده و سپس کربن به مخلوط اضافه شد، واکنش احیای اکسید مس پس از ۵ ساعت آسیاب کاری کامل شده و پودر مس با بلورهای میکرومتری در حدود ۱۵ میکرومتر تشکیل می شود.

واژه های کلیدی:

احیای مکانوشیمیایی، اکسید مس، سنتز احتراقی.

۱- مقدمه

انجام می شود. همچنین بر اثر این برخوردها محصول تولید شده دارای ساختار بلوری ریزی خواهد بود. با این روش امکان احیای شیمیایی اکسید فلزات با عامل احیا کننده مناسب وجود دارد. این روش احیای مکانیکی در حالت جامد (MSSR) نامیده شده است. همچنین سولفید و کلرید فلزات می توانند به این روش احیا شده و به فلز خالص تبدیل شوند [۴]. تا کنون شافر و مک کورمیک احیای مکانیکی - شیمیایی اکسید مس با عوامل احیا کننده مختلف مانند Al, Ca, Fe, Mn, Mg, Ti را بررسی کرده

فرایند مکانوشیمیایی از روش های جدید سنتز مواد می باشد که برای تولید مواد نانو کریستالی استفاده می شود [۱]. در این روش احیای اکسیدها در دمای محیط توسط انرژی مکانیکی اعمال شده، امکان پذیر می باشد [۲-۳]. مکانیزم فرایند بدین صورت است که تحت برخوردهای صورت گرفته بین گلوله ها و ذرات پودر و جداره در آسیاب گلوله ای، ذرات پودر موجود دچار شکست و جوش سرد پی در پی شده و سطوح تازه به طور مداوم در معرض تماس با عامل احیا کننده قرار گرفته و احیا

نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ انجام و در هر آزمایش ۶ gr پودر اولیه استفاده شده است. به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در حین آلیاژسازی مکانیکی و تعیین اندازه دانه، آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. آزمایش ها با دستگاه فیلیپس، مدل PW1800، ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۴۰ mA صورت گرفت که در تمام آزمایش ها از اشعه Cuk α با طول موج ۱/۵۴۱ آنگستروم استفاده شد. در تمام آزمایش های XRD اندازه گام ۰/۰۵ و زمان گام ۱ ثانیه در نظر گرفته شد. اندازه متوسط دانه ها بر اساس نتایج XRD و به کمک رابطه شرر محاسبه شد:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

در این رابطه d اندازه متوسط دانه ها بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس (۱/۵۴۰۵) بر حسب آنگستروم، β عرض پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم بر حسب رادیان و θ زاویه براگ بر حسب درجه است.

۳- نتایج و بحث

با تغییر مقدار پارامتر x در معادله (۱) ابتدا ۶ سری نمونه طبق جدول (۱) تهیه شد و در شرایط تشریح شده در بخش قبل مورد آسباب کاری قرار گرفت. به منظور بررسی امکان پذیری و زمان لازم برای احیا اکسید مس توسط کربن (احیا کربوترمی) و تولید هرگونه محصول میانی نمونه شماره ۱ (مخلوط اکسید مس با گرافیت در نسبت مولی مساوی) در زمان های مختلف آسباب شد.

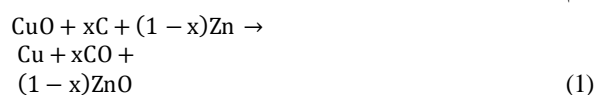
جدول (۱): درصد وزنی کربن و روی استفاده شده در نمونه های مختلف

شماره نمونه	X	درصد وزنی Zn اولیه	درصد وزنی C اولیه
۱	۱	۰	٪۱۳
۲	۰/۸	٪۱۲/۷	٪۹/۴
۳	۰/۵	٪۲۷/۵	٪۵/۱۶
۴	۰/۳	٪۳۵/۸	٪۲/۶۶
۵	۰/۱	٪۴۲	٪۱
۶	۰	٪۴۵/۱۷	۰

اند. واکنش احیا اکسید مس با این عوامل احیا کننده به صورت احتراقی انجام شده است و محصول بدست آمده در این حالت به صورت کامپوزیت زمینه فلزی مس با ذرات تقویت کننده اکسیدی است [۵]. در صورت استفاده از کربن به عنوان عامل احیا کننده به سبب خروج گاز از سیستم به صورت گاز CO $_2$ ، واکنش احیا اکسید مس به صورت تدریجی بوده و مس به صورت خالص پس از آسباب کاری در زمان های طولانی تهیه می شود [۶-۸]. همچنین شافر و مک کورمیک توانستند اکسیدهای مس و روی را به طور همزمان به کمک کلسیم احیا کنند [۹]. در این تحقیق سعی بر این شد که از روش احیا مکانوشیمیایی برای تولید مس نانو ساختار استفاده گردد. بدین منظور پودرهای اکسید مس، گرافیت و روی فلزی، به منظور بررسی روند احیا اکسید مس، در زمان های مختلف تحت فرایند آسباب کاری قرار گرفت و سپس با استفاده از آزمون XRD پودرهای حاصل از فرایند آسباب کاری، مشخصه یابی گردیدند و تاثیر زمان آسباب کاری بر روند احیا مورد بررسی قرار گرفت.

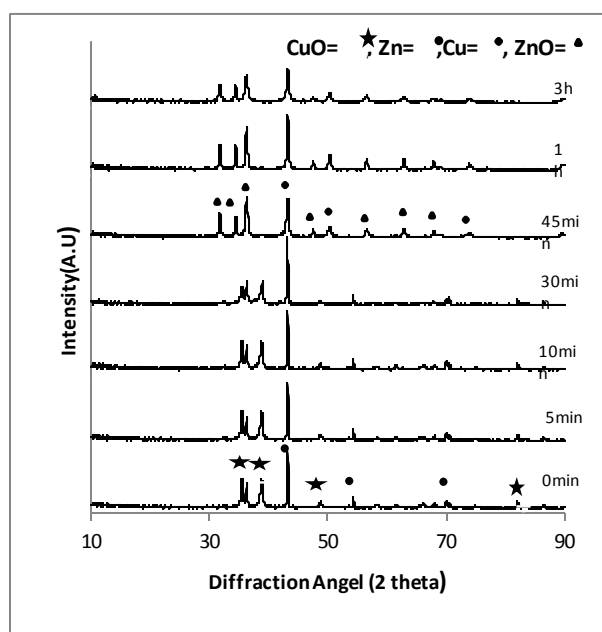
۲- مواد و روش آزمایش

مواد اولیه مورد مصرف در این تحقیق شامل پودر اکسید مس (با خلوص ۹۹٪، کمپانی مرک)، پودر فلز روی (با خلوص ۹۵٪، کمپانی مرک) و کربن به صورت گرافیت (کمپانی مرک) با میانگین اندازه ذرات ۴۵ μ m می باشند. مواد اولیه با نسبت های استوکیومتری بر اساس واکنش کلی زیر با هم مخلوط شدند:



در این واکنش X متغیری است که با تغییر آن سهم Zn و C در احیا اکسید مس تغییر می کند و لذا شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی احیا نیز تغییر خواهد کرد. آلیاژسازی مکانیکی توسط آسباب گلوله ای سیاره ای در دمای اتاق، تحت اتمسفر آرگون و با سرعت ۶۰۰rpm انجام شد. گلوله های مورد استفاده از جنس فولاد مقاوم به سایش با قطر ۲۰mm بودند. آزمایش ها با

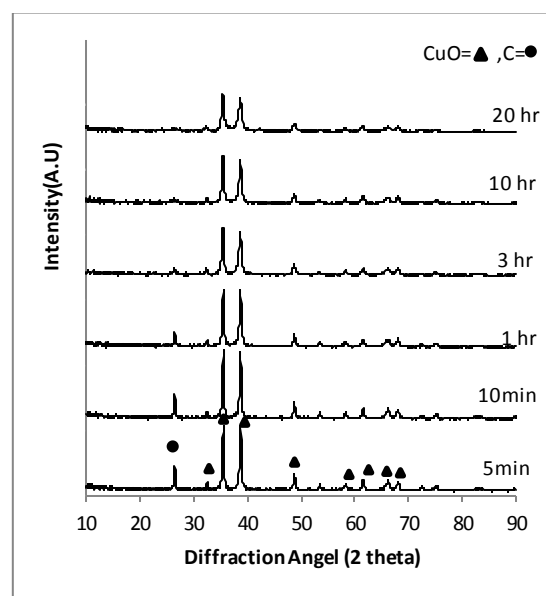
دمای آدیباتیک انجام این واکنش طبق روش ارایه شده در مرجع [۱۲] حدود ۲۳۸۲ کلوین محاسبه شد، از طرف دیگر امکان وقوع واکنش های احتراقی خود پیش رونده در دماهای بیشتر از ۱۸۰۰ کلوین وجود دارد [۱۲]. شکل ۲ نتایج XRD مربوط به این نمونه را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، تا ۳۰ دقیقه اول آسیاب کاری هیچ گونه واکنش احیایی مبنی بر احیا اکسید مس توسط روی صورت نگرفته است، ولی با گذشت زمان ۴۵ دقیقه از عملیات آسیاب کاری واکنش احیا اکسید



شکل (۲): نتایج XRD نمونه شماره ۶ آسیاب کاری شده در زمان های مختلف

این واکنش به مس توسط روی به طور کامل انجام شد و اکسید مس به مس خالص و روی به اکسید روی تبدیل شده است. دلیل دارا بودن دمای آدیباتیک ۲۳۸۲ کلوین و انجام پذیری آن در فاصله زمانی کمتر از ۱۵ دقیقه نشان می دهد که واکنش به صورت احتراقی انجام شده است. با توجه به شکل ۲ ملاحظه می شود افزایش زمان آسیاب کاری تا ۳ ساعت تغییری جز کاهش شدت پیک ها و پهن شدن آنها نداشته است که پهن شدن پیک ها در حین آسیاب کاری نشان دهنده کاهش در اندازه دانه

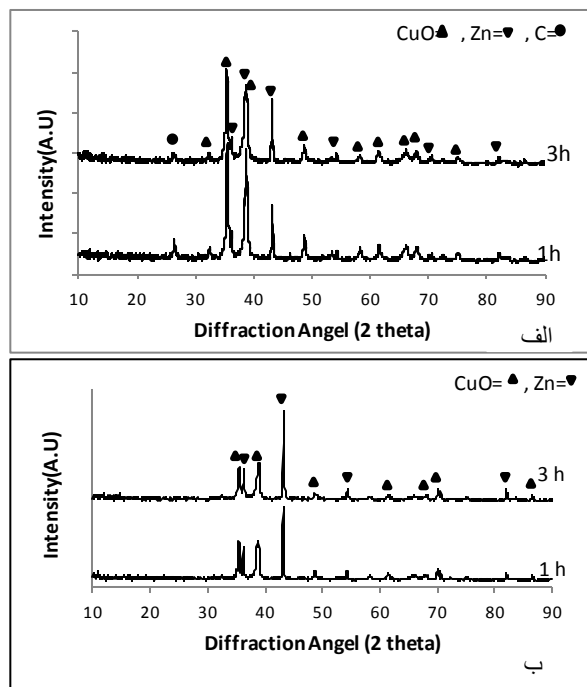
شکل ۱ نتایج XRD مربوط به این نمونه را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، با آسیاب کاری مخلوط تا ۲۰ ساعت بجز کاهش شدت پیک های اکسید مس و حذف تدریجی پیک کربن تغییر دیگری در الگوی پراش پرتو ایکس صورت نگرفته است. به عبارت دیگر نشانی از انجام واکنش احیا در الگوی پراش دیده نمی شود. دلیل حذف تدریجی پیک کربن را می توان آمورف شدن کربن در اثر آسیاب کاری در زمان های طولانی دانست [۱۱-۱۰]، همچنین کاهش شدت و پهن تر شدن پیک های اکسید مس به دلیل کاهش اندازه بلورها و ایجاد کرنش در شبکه کریستالی اکسید مس است. عدم انجام کامل واکنش احیا و تولید محصول میانی (Cu₂O) پس از ۳۰ ساعت آسیاب کاری توسط لیو و همکارانش [۱۲] گزارش شده است. در هر حال نتایج این تحقیق نشان داد تا ۲۰ ساعت آسیاب کاری هیچ محصول میانی نیز تولید نمی شود.



شکل (۱): نتایج XRD نمونه شماره ۱ آسیاب کاری شده در زمان های مختلف

به منظور بررسی امکان وقوع واکنش احیا در شرایطی که واکنش احیا کاملاً متالوترمی باشد، نمونه ۶ (مخلوط روی فلزی و اکسید مس با نسبت مولی مساوی) در زمان های مختلف آسیاب کاری شد.

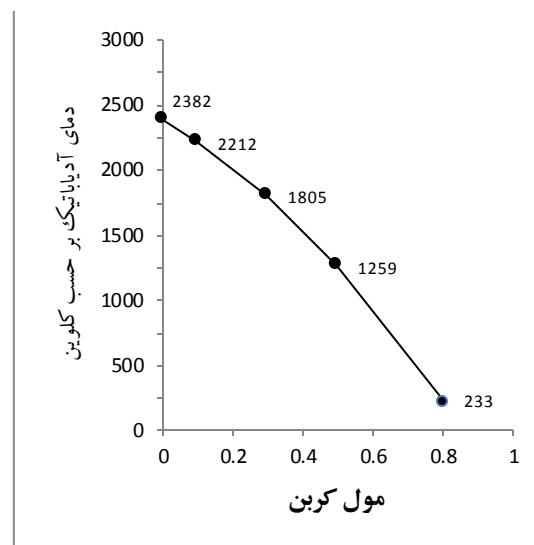
با افزایش مقدار کربن از ۰/۵ به ۰/۸ دمای آدیباتیک افزایش شدیدی پیدا می کند (۱۰۲۶ k). نمونه های ۲، ۳، ۴ و ۵ (طبق جدول ۱) در شرایط آزمایشی مشابه با نمونه های ۱ و ۶، تا ۳ ساعت آسیاب و نتایج بدست آمده با یکدیگر مقایسه شد. نتایج در شکل ۴ آورده شده است.



شکل (۴): الف: نتایج XRD نمونه شماره ۲ آسیاب شده در زمان های مختلف، ب: نتایج XRD نمونه شماره ۵ آسیاب شده در زمان های مختلف

در الگوی XRD گرفته شده از نمونه ها که در زمان های مختلف آسیاب کاری شده اند، مشاهده شد که در این زمان ها هیچ گونه واکنش احیایی صورت نگرفته و فقط با کاهش مقدار X (افزایش مقدار روی) شدت پیک مربوط به روی افزایش و پیک کربن کاهش یافته است. این در حالی است که طی محاسبات انجام شده دمای آدیباتیک انتظار می رفت که نمونه های ۴ و ۵ به صورت احتراقی فعال و احیای اکسید مس به صورت کامل انجام شود. اگرچه احیا بوسیله کربن به زمان های آسیاب کاری در حد ۴۰ تا ۶۰ ساعت نیاز دارد [۱۲-۱۵] ولی به صورت منطقی به نظر می رسد با مخلوطی از کربن و روی به عنوان عامل احیا کننده بتوان در زمان های کوتاه آسیاب کاری

ذرات پودر و کرنش داخلی ایجاد شده در اثر عیوب شبکه ها می باشد. با استفاده از روش شرر اندازه دانه مس پس از ۳ ساعت آسیاب کاری حدود ۲۴ نانومتر تعیین شد. در ادامه کار اثر افزودن کربن بر احیا اکسید مس توسط روی بررسی شد. در مرحله اول این بخش بر اساس محاسبات ترمودینامیکی انجام شده نمودار تغییر دمای آدیباتیک و واکنش احیا اکسید مس به صورت همزمان با کربن و روی بر حسب افزایش مول کربن رسم گردید (شکل ۳). بدیهی است به دلیل منفی تر بودن ΔH°_{ZnO} نسبت به ΔH°_{CO} ($\Delta H^{\circ}_{ZnO} = -350Kj$, $\Delta H^{\circ}_{CO} = -110Kj$) احیا با Zn نسبت به کربن گرماتر است و لذا دمای آدیباتیک واکنش با جایگذاری کربن (بجای Zn) طبق شکل ۳ کاهش می یابد.



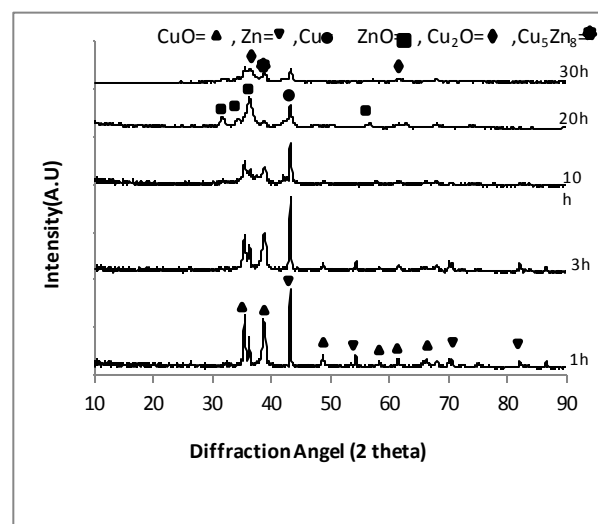
شکل (۳): نمودار تغییر دمای آدیباتیک و واکنش احیا همزمان اکسید مس با کربن و روی بر حسب افزایش میزان مول کربن

طبق نظریه مونیر که شرط به وقوع پیوستن واکنش های احتراقی خود پیش رونده در سیستم های سنتز احتراقی را داشتن دمای آدیباتیک بیشتر از ۱۸۰۰ درجه کلورین عنوان کرده است [۱۲] و با توجه به شکل (۳) می توان نتیجه گرفت، تا زمانی که میزان کربن از ۰ به ۰/۳ افزایش پیدا می کند واکنش به صورت احتراقی و در مقادیر بیشتر کربن به صورت تدریجی خواهد بود.

می توان نتیجه گرفت که احیای انجام شده در این زمان توسط روی صورت گرفته است. پس از ۳۰ ساعت آسیاب کاری علاوه بر مشاهده پیک مربوط به فاز Cu_5Zn_8 ، تعدادی از پیک های Cu_2O نیز مشاهده شد. اگر چه احیا بوسیله Zn در زمان ۴۵ دقیقه و به صورت احتراقی انجام شد ولی با اضافه کردن مقدار ناچیز کربن حتی پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری احیا صورت نگرفته است. دلیل احتمالی این پدیده را می توان به گرافیت نسبت داد که مقادیر ناچیز گرافیت به دلیل دانسیته کم و دانه بندی میکرونی حجم بالایی دارد و می تواند سطوح ذرات Zn و CuO را بپوشاند و امکان تماس کامل بین Zn و CuO را از بین ببرد. با افزایش زمان آسیاب کاری به دلیل شکست های مکرر که صورت گرفته است، سطوح تازه Zn و CuO زیاد شده و در اثر تماس این سطوح با یکدیگر واکنش احیا به صورت جزئی انجام شده و علاوه بر شکل گیری Cu هنوز مقداری Zn وجود دارد. در زمان های آسیاب کاری بالاتر Cu تشکیل شده علاوه بر واکنش با CuO و تشکیل Cu_2O با سطوح تازه Zn باقی مانده نیز واکنش داده و منجر به تشکیل فاز Cu_5Zn_8 شده است. در این بخش احیا به صورت تدریجی بوده و دمای محفظه به صورت یکباره افزایش پیدا نکرده و از طرف دیگر به دلیل آمورف شدن کربن موجود در این آزمایش پیک مربوط به آن در الگوی XRD گرفته شده، قابل رویت نیست. در هر حال بر اساس این نظریه، پوشیده شدن سطح ذرات Zn و CuO توسط گرافیت مانع تماس کافی برای انجام واکنش بین آن دو می شود. برای اثبات این نظریه که کربن سطح اکسید مس و روی را می پوشاند و مانع از انجام واکنش می شود می توان اکسید مس و روی فلزی را ابتدا در مدت زمان کوتاه با یکدیگر آسیاب نمود (به طوری که در اثر جوش سرد تماس ایجاد شود ولی واکنش انجام نشود) و سپس کربن اضافه گردد.

بر این اساس اکسید مس و روی فلزی را مطابق با درصد های موجود در نمونه شماره ۳ با یکدیگر مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه آسیاب شد (طبق آزمایش های قبلی در این زمان واکنشی انجام نمی شود) و سپس کربن به مخلوط اکسید مس و روی آسیاب

اکسید مس را احیا نمود. به عبارت دیگر چنانچه احیای اکسید مس توسط روی شروع شود، گرمای حاصل از احیا، انرژی فعال سازی لازم برای احیا توسط کربن را فراهم خواهد ساخت. برای بررسی بیشتر آسیاب کاری نمونه ۳ تا زمان های طولانی تر ادامه یافت که نتیجه آن در شکل ۵ آمده است.



شکل (۵): نتایج XRD نمونه شماره ۳ آسیاب کاری شده در زمان های مختلف

با توجه به شکل ۵ ملاحظه شد که با گذشت ۱۰ ساعت از آغاز آسیاب کاری هیچ واکنش احیایی صورت نگرفته ولی با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۲۰ ساعت احیا اکسید مس به صورت جزئی و تک مرحله ای انجام شده است. با این حال هنوز تعدادی از پیک های مربوط به Zn و CuO قابل مشاهده اند که این نشان می دهد واکنش به صورت کامل انجام نشده و نیاز به افزایش زمان آسیاب کاری دارد.

طبق مطالعات انجام شده توسط آقای لیو و همکارانش در سال ۱۹۹۹ [۱۳]، توکومیتسو در سال ۱۹۹۷ [۱۴]، یانگ و همکارانشان در سال ۱۹۹۸ [۱۵]، احیا اکسید مس توسط کربن در طی یک فرآیند دو مرحله ای انجام می شود.



در نتایج فوق تا زمان ۲۰ ساعت هیچ پیکی مربوط به Cu_2O مشاهده نشد و تعدادی پیک کوتاه ZnO ظاهر شده است. پس

۴- نتیجه گیری

۱- آسیاب کاری اکسید مس با گرافیت تا ۲۰ ساعت هیچ گونه واکنش احیایی را در پی نداشته است و ترکیب مواد اولیه بدون تغییر باقی می ماند.

۲- مخلوط استوکیومتری از CuO و Zn پس از ۴۵ دقیقه آسیاب کاری بصورت احتراقی واکنش می دهد و اکسید مس به طور کامل به مس تبدیل می شود.

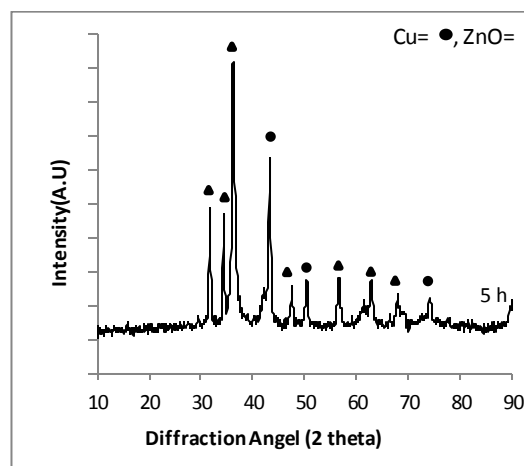
۳- افزایش گرافیت به مخلوط های مختلف از CuO و Zn باعث می شود واکنش احیا تا ۱۰ ساعت آسیاب کاری هم انجام نشود و تنها پس از ۳۰ ساعت آسیاب کاری بخش کمی از مس احیا شده و همراه با روی باقی مانده ایجاد Cu-Zn می کند.

۴- چنانچه مخلوط Zn و CuO ابتدا به مدت کمتر از ۳۰ دقیقه آسیاب کاری شده و سپس گرافیت به آن اضافه شود و آسیاب کاری ادامه یابد، واکنش احیا در زمان ۱ ساعت کامل می شود و در واقع بخشی از احیا توسط گرافیت انجام می شود.

۵- مراجع

- [1] E. Godocikov, P. Balaz & E. Boldizarov, "Mechanochemical reduction of lead sulphide by elemental iron", Journal of materials science, Vol. 39, PP. 5353-5355, 2004.
- [2] T. Mushove, H. K. Chikwanda, C. Machio & S. Ndlovu, "Ti-Mg Alloy powder synthesis via direct reduction of TiO₂", 4th International Light Metals Technology Conference, 2009.
- [3] J. Che, X. Yao, X. Wan & H. Q. Jiang, "Synthesis of ZnSenanocrystalline powders by mechanochemical reaction", J Electroceram, PP. 729-732, 2008.
- [4] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, PP. 1-184, 2001.
- [5] G. B. Schaffer & P. G. McCormick, "Displacement reactions during mechanical alloying", Metallurgical Transactions A, Vol. 21A, PP. 2789-2794, 1990.

شده اضافه شد و آسیاب کاری تا زمان ۵ ساعت ادامه یافت. در پایان مشاهده شد که احیا اکسید مس توسط روی و کربن به صورت کامل انجام شده است که نتیجه آنالیز XRD آن در شکل ۶ آورده شده است.



شکل (۶): نتایج XRD نمونه شماره ۳ آسیاب کاری شده دو مرحله ای در زمان ۵ ساعت

مکانیزم فرایند در مراحل مختلف این آزمایش را می تواند این طوری بیان کرد که در ۳۰ دقیقه اول آسیاب کاری ذرات اکسید مس و روی در اثر قرار گرفتن بین گلوله ها و بین گلوله و دیواره آسیاب و وارد شدن انرژی به آنها در یکدیگر فرو رفته و می توان گفت که روی فلزی درون ساختار اکسید مس نفوذ کرده و پس از افزودن کربن به آنها، کربن مانع تماس Zn و CuO نمی شود. به دلیل اینکه پس از پایان آسیاب کاری هیچ پیکی از فازهای اکسید مس و کربن مشاهده نشده است می توان این احتمال را داد که بالا رفتن دمای محفظه به صورت ناگهانی به دلیل انجام شدن واکنش احیا اکسید مس با روی باعث فعال شدن واکنش احیا اکسید مس با کربن به صورت کربوترمی نیز شده است. الگوی XRD گرفته شده از این نمونه (شکل ۶) نشان دهنده احیا کامل اکسید مس با کربن و روی پس از ۵ ساعت آسیاب کاری است. میانگین اندازه دانه ها بلوری مس تولید شده در این آزمایش توسط رابطه شرر حدود ۱۵ میکرومتر تعیین شد.

- [12] M. S. Marashi & J. Vahdati Khaki, "The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO", *Journal of Alloys and Compounds*, PP. 522-525, 2009.
- [13] L. Liu, T. J. Zhang & K. Cui, "Reduction of copper oxide with graphite by mechanical alloying", *Materials Research*, Vol. 14, No. 10, 1999.
- [14] K. Tokumitsu, "Reduction of metal oxides by mechanical alloying method", *Solid State Ionics*, Vol. 101-103, PP. 25-31, 1997.
- [15] H. Yang, G. Nguyen & P. G. McCormick, "Mechanochemical reduction of CuO by graphite", *Scripta Metallurgica & Materialia*, Vol. 32, No. 5, PP. 681-684, 1995.
- [6] P. G. McCormick, "Application of mechanical alloying to chemical refining", *materials Transactions, JIM*, Vol. 36, PP. 161-169, 1995.
- [7] H. Yang, G. Nguyen & P. G. McCormick, "Mechanochemical reduction of CuO by graphite", *Scripta Metallurgica & Materialia*, Vol. 32, No. 5, PP. 681-684, 1995.
- [8] L. Liu, T. J. Zhang & K. Cui, "Reduction of copper oxide with graphite by mechanical alloying", *Materials Research*, Vol. 14, No. 10, 1999.
- [9] P. G. McCormick, "Application of mechanical alloying to chemical refining", *materials Transactions, JIM*, Vol. 36, PP. 161-169, 1995.
- [10] E. Kasai, K. Mae & F. Satio, "Effect of Mixed-Grinding on Reduction Process of Carbonaceous Material and Iron Oxide Composite", *ISIJ International*, Vol. 35, PP. 1444-1451, 1995.

۶- پی نوشت

- [1] Mechanical solid state reduction

[۱۱] ش. رایگان، "بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر چگونگی احیای مخلوط پودری هماتیت و گرافیت در دمای بالا"، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، بهمن ۱۳۸۱.