

# بررسی تاثیر آسیاب کاری پرانرژی بر فرآیند کلرآسیون کالکوپیریت

هیربد رنجکش\*<sup>۱</sup>، امیر حسین امامی<sup>۲</sup>، رضا ابراهیمی کهریزسنگی<sup>۳</sup>

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

۲- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد،

اصفهان، ایران

۳- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان،

ایران

\*Hirbod\_ranjesh@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۰۱)

## چکیده

در این تحقیق کلرآسیون کالکوپیریت ( $CuFeS_2$ ) در آسیاب پر انرژی به منظور تبدیل کالکوپیریت به کلرید مس انجام گرفت. آسیاب کاری کالکوپیریت در دمای محیط و در شرایط خشک، تحت گاز کلر جهت یافتن شرایط بهینه، در زمان های ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه و با نسبت های وزنی گلوله به پودر ۱۰ و ۲۰ انجام شد. آنالیز پراش پرتو ایکس برای تشخیص فازهای تشکیل شده در نمونه ها استفاده شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آسیاب کاری شده از پودر کالکوپیریت نشان داد که در کلرآسیون کالکوپیریت در آسیاب پر انرژی، بعد از گذشتن زمان های مشخص کالکوپیریت به کلریدهای آهن، مس و گوگرد تبدیل می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی شکل محصولات و سینتیک واکنش کلرآسیون نیز تهیه شد. در نهایت زمان آسیاب کاری ۱۰۰ دقیقه با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. تحلیل های سینتیکی نیز نشان داد که این فرآیند، کنترل شیمیایی است.

## واژه های کلیدی:

کلرآسیون، فعال سازی مکانیکی، کالکوپیریت، کلر، کلرید مس.

## ۱- مقدمه

در حدود ۹۰٪ مس تولید شده در دنیا از کانی های سولفوری و از روش پیرومتالورژی حاصل می شود و روش هیدرومتالورژی برای استخراج مس از کانی های اکسیدی به خصوص کربنات ها، سیلیکات ها و سولفات ها و همچنین دورریز کارخانه ها به کار می رود. روش های الکتروشیمیایی نیز برای تولید مس خالص نهایی مورد استفاده قرار می گیرند که شامل تصفیه الکتریکی

امروزه مس یکی از مهم ترین و پر مصرف ترین فلزات غیر آهنی می باشد که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد که از عمده ترین مصارف آن در سیم ها و لوله های مسی، آهنرباهای الکتریکی، تقویت کننده های الکتریکی می باشد. به طور کلی مس توسط دو روش مهم استخراج می شود که شامل روش پیرومتالورژی (گرمایی) و روش هیدرومتالورژی (تر) می باشد.

فازهای جدید می‌شود. همچنین گرمای آزاد شده از واکنش‌های تشکیل این فازها، می‌تواند منجر به تشکیل فازهای جدید دیگری شود [۸].

در یک پژوهش دونالدسون کلاسیون کالکوپیریت را توسط کلر خالص در دمای محیط تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد بررسی کرد. او مشاهده کرد که کلاسیون کالکوپیریت، کلریدهای آهن و مس را تولید می‌کند که تشکیل این کلریدها در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد شروع شده و در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد کامل می‌شود و مراحل سینتیکی و ترمودینامیکی آن مورد بررسی قرار گرفته است [۹].

در این تحقیق، کلاسیون کالکوپیریت با استفاده از آسیاب پرانرژی در دمای محیط انجام گرفت. کلاسیون در آسیاب پرانرژی توسط آسیاب سیاره‌ای در زمان‌های مختلف و نسبت-های مختلف گلوله به پودر بررسی گردید و فازهای تشکیل شده آن توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مدل‌های سینتیکی واکنش کلاسیون بررسی و جهت تایید بیشتر مدل به دست آمده، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و روش انجام آزمایش

از کالکوپیریت معادن مس کرمان به عنوان ماده اولیه در این پژوهش استفاده گردید که الگوی پراش پرتو ایکس آن در شکل (۱) آمده است.

در مرحله اول این تحقیق، نمونه‌های پودر کالکوپیریت در آون خشک و سپس توزین شده و در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای و در محفظه‌ای از جنس فولاد سخت گرم‌دار قرار گرفت و با سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه تحت اتمسفر کلر با خلوص ۹۹/۹ درصد قرار گرفت. عملیات آسیاب‌کاری در دمای محیط و از ۵ گلوله از جنس فولاد زنگ نزن با قطرهای ۱۰ و ۲۰ میلی متر استفاده گردید. وزن پودر مصرفی برای آسیاب‌کاری با توجه به نسبت گلوله به پودر (۱:۱۰ و ۱:۲۰) و وزن گلوله‌ها محاسبه

آندهای حاصل از روش پیرومتالورژی و استخراج الکترولیزی از محلول حاصل از روش هیدرومتالورژی می‌باشد [۱].

کالکوپیریت ( $\text{CuFeS}_2$ ) فراوان‌ترین ماده معدنی حامل مس است که شامل مقدار زیادی مس، آهن و گوگرد می‌باشد. استخراج مس از کالکوپیریت به دو روش ذوبی-الکترولیتی و غیر ذوبی انجام می‌گیرد. استخراج مس به روش غیر ذوبی به دلیل محدودیت‌های زیاد مقرون به صرفه نمی‌باشد و به همین دلیل تنها به صورت آزمایشگاهی انجام می‌گیرد. این روش‌ها شامل جداسازی به روش اکسیداسیون و کلاسیون در دمای بالا می‌باشد [۲-۳].

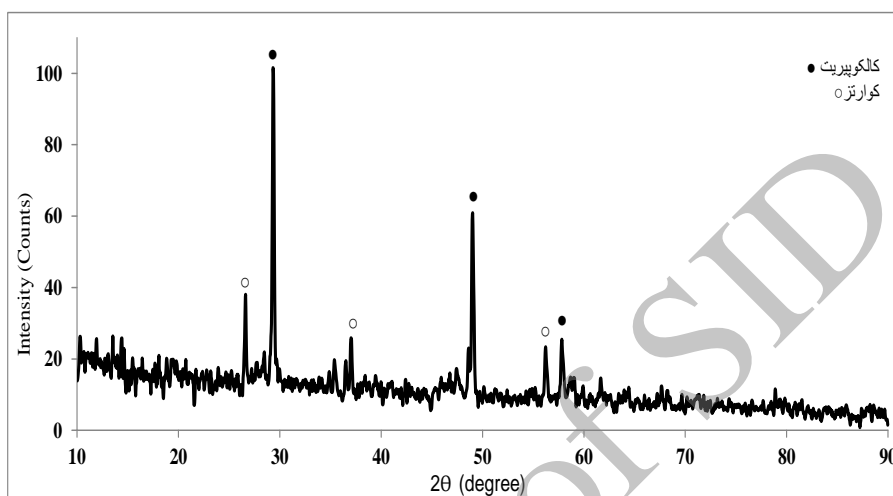
اصطلاح فعال‌سازی مکانیکی در سال ۱۸۸۷ توسط Smekal در خصوص کانی‌های سولفیدی مطرح شد. او نشان داد فعال‌سازی قادر است موادی که بدون تغییر و تبدیل اند را به انجام واکنش شیمیایی در فرآیندهای پس از فعال‌سازی تشویق کند [۴]. بر اساس مطالعات صورت گرفته، فرآوری مواد تحت شرایط غیر تعادلی از قابلیت کنترل بهتری برخوردار است. در بین چنین فرآیندهایی مواردی چون انجماد سریع از حالت مذاب، آلیاژسازی مکانیکی، فرآوری به روش پلاسما و تشکیل رسوب از فاز بخار توجه زیادی را در بین محققین به خود جلب نموده است [۵]. فعال‌سازی مکانیکی فرآیندی است که در آن مخلوط پودری در یک آسیاب در معرض برخوردهای پرانرژی گلوله‌ها قرار می‌گیرد. این فرآیند اغلب در محیط اتمسفر خنثی انجام می‌شود. در حین آلیاژسازی مکانیکی دو رخداد مهم جوش خوردن و شکستن مکرر ذرات پودر اتفاق می‌افتند [۶]. در سال ۱۹۸۹ از فعال‌سازی مکانیکی برای سنتز مکانیکی شیمیایی (مکانو شیمیایی) مواد استفاده شد [۷].

در طی فرآیند فعال‌سازی مکانیکی مجموعه مواد پودری به طور مکرر بین گلوله‌ها و یا گلوله‌ها و محفظه آسیاب به دام افتاده و تحت تأثیر نیروهای فشاری، ضربه‌ای و برشی قرار می‌گیرند. در اثر اعمال نیرو بر روی ذرات پودر، تغییراتی در ساختار درونی و مورفولوژی ذرات پودری حاصل می‌شود به طوری که این تغییرات در اتمسفرهای مؤثر فعال‌سازی منجر به شکل‌گیری

تراکلرید کربن محصول شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده و مورد بررسی قرار گرفت. گاز کلر مورد استفاده در کلیه آزمایش‌ها محصول شرکت نیروکلر اصفهان با خلوص ۹۹/۹ درصد بود.

شد. بعد از پایان هر مرحله از آسیاب کاری نمونه‌های به دست آمده توسط الگوی پراش پرتو ایکس مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

برای لیچینگ نمونه‌های آسیاب کاری شده حلال‌های مختلف مانند نفت سفید و بنزین محصول کشور ایران و استون، اتانول و



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به کالکوپیریت قبل از فرایند آسیاب کاری و کلراسیون.

۲-۲- تجهیزات آزمایش  
فرآیند فعال‌سازی در یک دستگاه آسیاب سیاره‌ای پرانرژی، ساخت شرکت فرا پژوهش اصفهان، با محفظه‌ای از جنس فولاد سخت گرم‌دار و در دمای اتاق انجام شد. سرعت چرخش دیسک قابل تنظیم بوده و برای کلیه آزمایش‌ها ۶۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. محفظه‌ها حول محور عمودی خود و در جهت خلاف دوران دیسک آسیاب می‌چرخند. همواره سرعت چرخشی محفظه‌ها ۱/۷ برابر سرعت چرخش دیسک است. محفظه‌ها تحت اتمسفر کلر با خلوص ۹۹/۹ درصد قرار گرفت. ایجاد اتمسفر کلر در محفظه آسیاب توسط دو شیر که روی محفظه تعبیه شده بود، انجام می‌گرفت. گاز کلر با فشار ۲ اتمسفر شارژ شد. جهت درزبندی محفظه نیز از یک واشر تفلون به دور در پوش آن استفاده شد. این آسیاب دارای یک PLC جهت کنترل سرعت چرخش و زمان آسیاب کاری می‌باشد. به منظور بررسی چگونگی پیدایش فازها و محصولات در جریان کار مکانیکی از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل

XPERT-MPD ساخت کشور هلند استفاده گردید. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلوولت و جریان اعمالی ۳۰ میلی‌آمپر بود. در کلیه آنالیزها از اشعه ایکس تک موج Cu-Kα با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم استفاده گردید. نرخ روبش ۰/۰۵ درجه، اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش ۱۰ تا ۹۰ درجه انتخاب شد. همچنین جهت بررسی مورفولوژی محصولات واکنش کلراسیون از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. برای این منظور از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA2 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک برای مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰

در جدول (۱) کلیه مشخصات مربوط به فرآیند آسیاب کاری پرانرژی کالکوپیریت در محیط گاز کلر در زمان‌های مختلف با نسبت گلوله به پودر (BPR) ۱:۱۰<sup>۱</sup> مشاهده می‌شود. برای

همانطور که ملاحظه می‌شود پس از ۳۰ دقیقه آسیاب کاری مقدار جزیی از کالکوپیریت به کلرید مس تبدیل می‌شود. بعد از گذشت یک ساعت از آسیاب کاری، مقدار زیادی از کالکوپیریت به کلرید مس و کلرید آهن تبدیل شده است. بعد از ۸۰ دقیقه آسیاب کاری هنوز کالکوپیریت کاملاً به کلرید تبدیل نشده است و علاوه بر کلرید مس و کلرید آهن هنوز کالکوپیریت وجود دارد. در ادامه فرایند آسیاب کاری و کلاسیون در زمان ۹۰ دقیقه هنوز کالکوپیریت وجود دارد و در این نمونه علاوه بر کلرید آهن و کلرید مس، کلرید گوگرد نیز تشکیل شده است. در نهایت با انجام ۱۲۰ دقیقه آسیاب کاری در حضور گاز کلر، کلاسیون کالکوپیریت کامل انجام شده و کالکوپیریت کاملاً به کلرید مس، کلرید آهن و کلرید گوگرد تبدیل شده است.

آسیاب کاری از ۵ گلوله (۳ گلوله با قطر ۲۰ میلی‌متر و ۲ گلوله با قطر ۱۰ میلی‌متر) از جنس فولاد زنگ نزن (فولاد بلبرینگ) استفاده شد.

جدول (۱): مشخصات مربوط به آسیاب کاری کالکوپیریت در BPR=10

نمونه ها	زمان آسیاب کاری (دقیقه)	وزن گلوله ها (gr)	وزن پودر (gr)
A	۳۰	۹۸/۲۸	۹/۸۲
B	۶۰	۹۷/۶۹	۹/۷۶
C	۸۰	۹۷/۴۱	۹/۷۴
D	۹۰	۹۸/۱۰	۹/۸۱
E	۱۰۰	۹۶/۸۹	۹/۶۸
F	۱۱۰	۹۸/۵۹	۹/۸۵
G	۱۲۰	۹۸/۲۷	۹/۸۲

شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در زمان‌های مختلف آسیاب کاری کالکوپیریت در محیط گاز کلر را نشان می‌دهد،



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های A=30، B=60، C=80، D=90، E=100، F=110 و G=120 دقیقه آسیاب کاری در محیط گاز کلر

## ۳-۱-۱- نسبت تبدیل کالکوپیریت

با استفاده از عبارت شماره (۱) می توان نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها را در زمانهای مختلف بررسی نمود [۱۰].

$$I_j = \frac{ij}{\sum ix} \times 100 \quad (1)$$

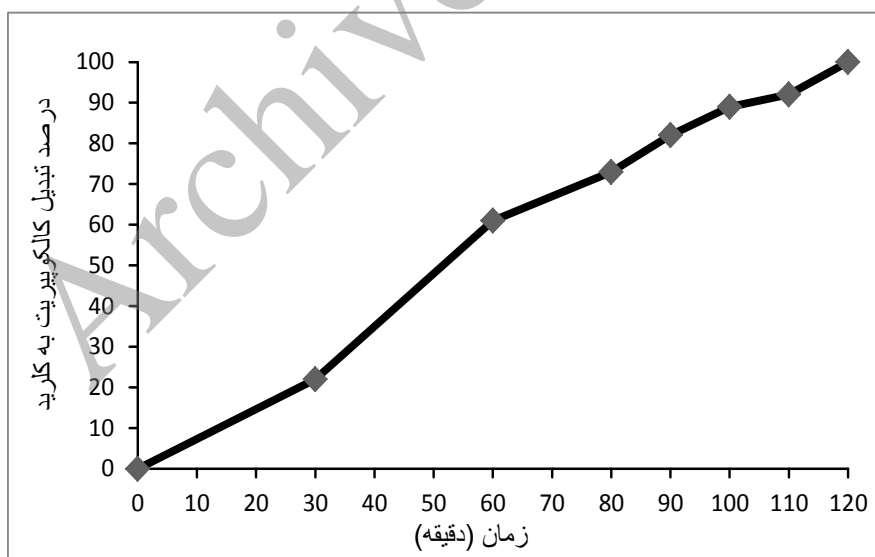
$I_j$  → درصد فاز

$ij$  → مساحت زیر پیکهای فاز  $j$

$\sum ix$  → مجموع مساحت زیر پیکهای اصلی فازها

در شکل (۳) درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در زمانهای مختلف آسیاب کاری مشخص شده است. در یک ساعت اول آسیاب کاری، کلاسیون با سرعت بالایی انجام می گیرد و بیشتر از ۶۰ درصد کالکوپیریت به کلرید تبدیل شده است. اما در یک ساعت دوم کمتر از ۴۰ درصد از کالکوپیریت به کلرید تبدیل شده و کلاسیون با سرعت کمتری پیش رفته است. دلیل این روند می تواند این باشد که در یک ساعت اول کلرید آهن

وکلرید مسی که تولید شده است ممانعتی با ادامه کلاسیون ندارد، اما در یک ساعت دوم به دلیل وجود فاز کلرید گوگرد (SCI) که پایه گریس و بسیار چرب می باشد، سرعت کلاسیون کم می شود. کلرید گوگرد به وجود آمده روی کالکوپیریت، مانند یک لایه محافظ عمل می کند و به دور ذره های کالکوپیریت می چسبد و باعث چسبیدن ذرات به یکدیگر می شود و مانع رسیدن گاز کلر به کالکوپیریت شده و به همین علت سرعت کلاسیون پایین می آید. البته این کاهش سرعت چندان زیاد نیست و علت آن قاعدتا ضربات وارد شده بر ذرات درون آسیاب است که باعث ایجاد تخلخل و عیب در لایه ممانعت کننده و جدا شدن ذرات از یکدیگر می شود. همچنین علت کاهش در سرعت کلاسیون بر اثر گذشت زمان، می تواند مصرف شدن  $Cl_2$  موجود در محفظه و در نتیجه کاهش فشار جزیی و اکتیویته گاز کلر باشد. بر اساس قانون اثر جرم در سینتیک، کاهش اکتیویته مواد اولیه یک واکنش شیمیایی، باعث کاهش سرعت آن واکنش می شود.

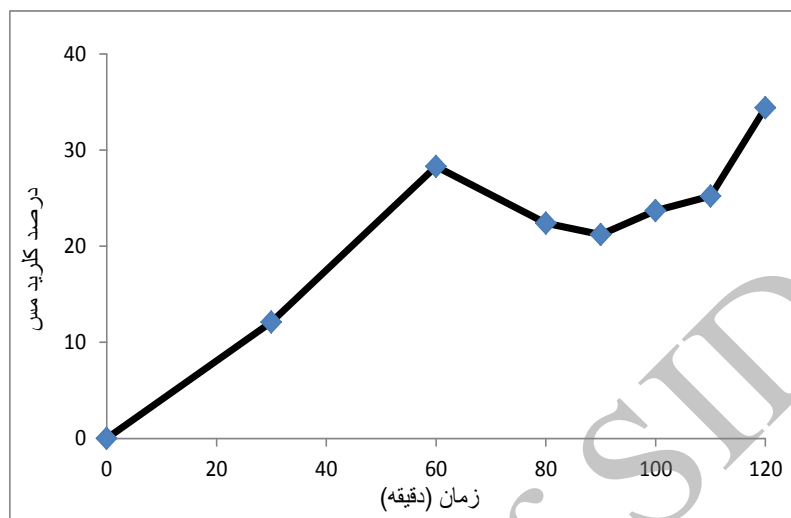


شکل (۳): درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در زمانهای مختلف آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰

پایان ساعت اول بیش از ۲۵ درصد از فازهای موجود، فاز کلرید مس می باشد و سپس به دلیل تولید کلریدهای آهن و گوگرد، نسبت فاز کلرید مس کاهش پیدا نموده است و در زمانهای

در شکل (۴) روند تشکیل کلرید مس در زمانهای مختلف کلاسیون و آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ با توجه به عبارت شماره (۱) مشخص شده است. با توجه به شکل (۴) در

آخر کلراسیون، درصد فاز کلرید مس به بالاتر از ۳۰ درصد رسیده است. با توجه به این که کالکوپیریت به طور تقریبی ۳۰ درصد وزنی مس دارد، شکل (۴) می تواند نشان دهد که احتمالاً تمام مس کالکوپیریت به کلرید مس تبدیل شده است.



شکل (۴): درصد کلرید مس در زمان‌های مختلف کلراسیون و آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰

۲-۳- آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ در جدول (۲) کلیه مشخصات مربوط به فرآیند آسیاب کاری پراورژی کالکوپیریت در محیط گاز کلر در زمان‌های مختلف با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ مشاهده می‌شود. برای آسیاب کاری از

۵ گلوله (۳ گلوله با قطر ۲۰ میلی‌متر و ۲ گلوله با قطر ۱۰ میلی‌متر) از جنس فولاد ضدزنگ (فولاد بلبرینگ) استفاده شد.

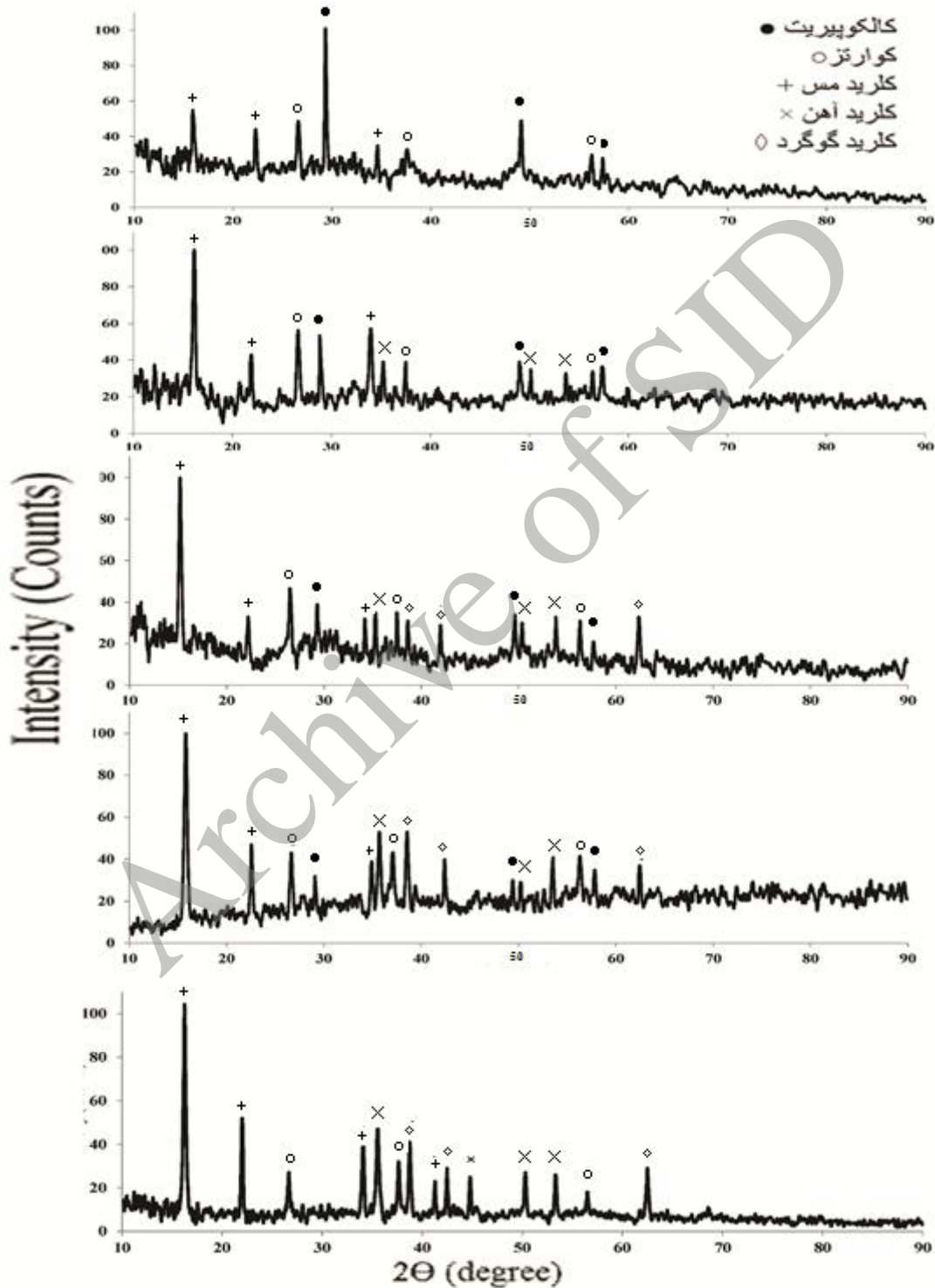
جدول (۲): مشخصات مربوط به آسیاب کاری کالکوپیریت در  $BPR=20$ .

وزن پودر (gr)	وزن گلوله‌ها (gr)	زمان آسیاب کاری (دقیقه)	نمونه‌ها
۴/۶۸	۹۳/۶۴	۳۰	H
۴/۶۵	۹۲/۰۲	۶۰	I
۴/۷۹	۹۵/۸۹	۸۰	J
۴/۷۱	۹۴/۳۳	۹۰	K
۴/۷۵	۹۵/۱۳	۱۰۰	L

کالکوپیریت به کلرید مس و کلرید آهن تبدیل شده است. در ادامه فرایند آسیاب کاری و کلراسیون در زمان ۸۰ دقیقه هنوز کالکوپیریت وجود دارد. در این نمونه علاوه بر کلرید آهن و کلرید مس، کلرید گوگرد نیز تشکیل شده است. در نمونه ۹۰ دقیقه هنوز کالکوپیریت وجود دارد، اما درصد آن نسبت به

شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آسیاب کاری شده در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ دقیقه در محیط گاز کلر را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود پس از ۳۰ دقیقه مقدار جزیی از کالکوپیریت به کلرید مس تبدیل می‌شود. بعد از گذشت یک ساعت از آسیاب کاری مقدار زیادی از

نمونه‌های قبلی کمتر شده و کلریدهای بیشتری تولید شده است. در نهایت با انجام ۱۰۰ دقیقه آسیاب کاری در حضور گاز کلر، کلرید مس، کلرید آهن و کلرید گوگرد تبدیل شده است. کلاسیون کالکوپیریت کامل انجام شده و کالکوپیریت کاملاً به



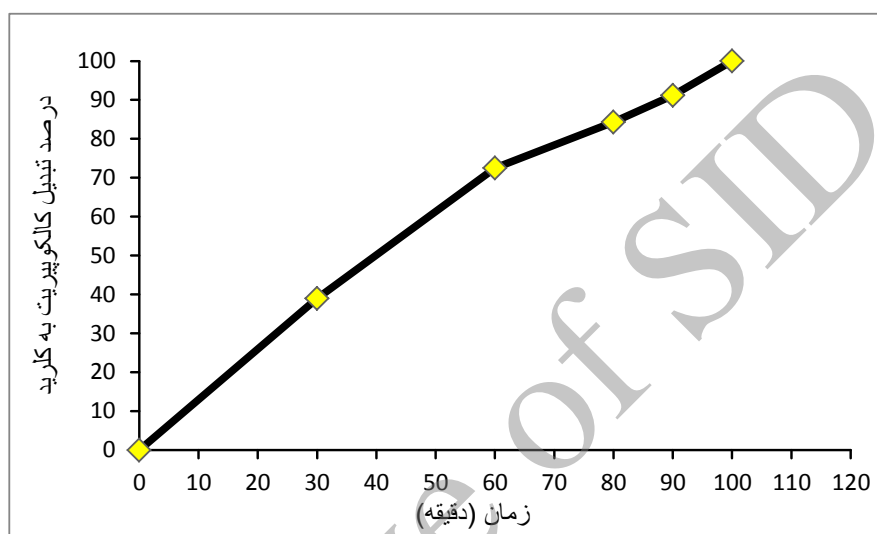
شکل (۵): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های H=30, I=60, J=80, K=90 و L=100 دقیقه آسیاب کاری در محیط گاز کلر

## ۳-۲-۱- نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها با نسبت

## گلوله به پودر ۱:۲۰

در فرآیند کلراسیون کالکوپیریت با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ حدود ۱۰۰ دقیقه آسیاب کاری لازم است تا کالکوپیریت به کلریدهای مس، آهن و گوگرد تبدیل شود. با استفاده از عبارت شماره (۱) می توان نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها را در

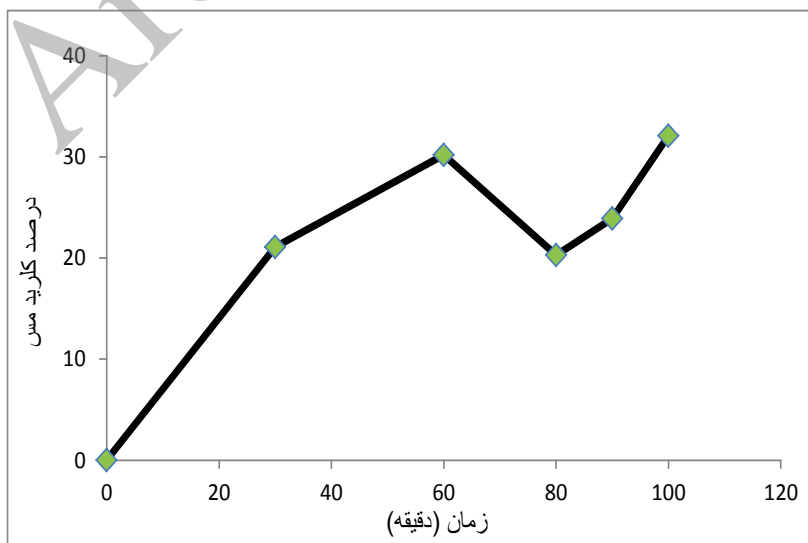
زمانهای مختلف بررسی نمود. در شکل (۶) درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در زمانهای مختلف آسیاب کاری مشخص شده است. روند انجام فرآیند مانند نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ است، البته سرعت کامل شدن فرآیند در این حالت بیشتر است.



شکل (۶): درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در زمانهای مختلف آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰

نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ با توجه به عبارت شماره (۱) مشخص شده است. در این حالت نیز روند تغییرات درصد کلرید مس با زمان مانند حالت گلوله به پودر ۱:۱۰ می باشد.

با توجه به رابطه شماره (۱) می توان درصد فاز کلرید مس را نسبت به دیگر فازها محاسبه نمود. در شکل (۷) روند تشکیل کلرید مس در زمانهای مختلف کلراسیون و آسیاب کاری با



شکل (۷): درصد کلرید مس در زمانهای مختلف کلراسیون و آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰

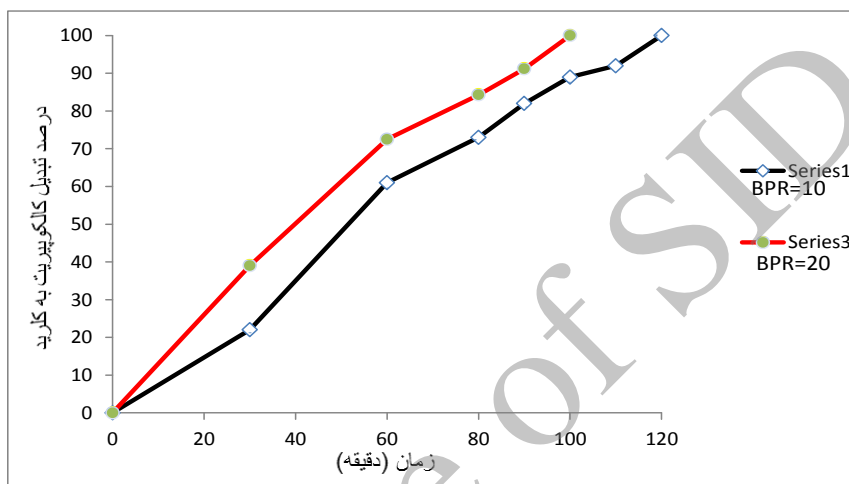


۳-۳- مقایسه نسبت گلوله به پودر (BPR) ۱:۲۰ و ۱:۱۰ در

کلاسیون کالکوپیریت

در آسیاب کاری و کلاسیون کالکوپیریت نسبت گلوله به پودر ۱۰ و ۲۰ مورد بررسی قرار گرفت که در هر دو نسبت، فرایند کلاسیون به طور کامل انجام شد. تفاوت عمده بین این دو نسبت  $BPR^1$ ، یکی زمان کل آسیاب کاری و دیگر سرعت کلاسیون در زمان‌های مختلف می‌باشد.

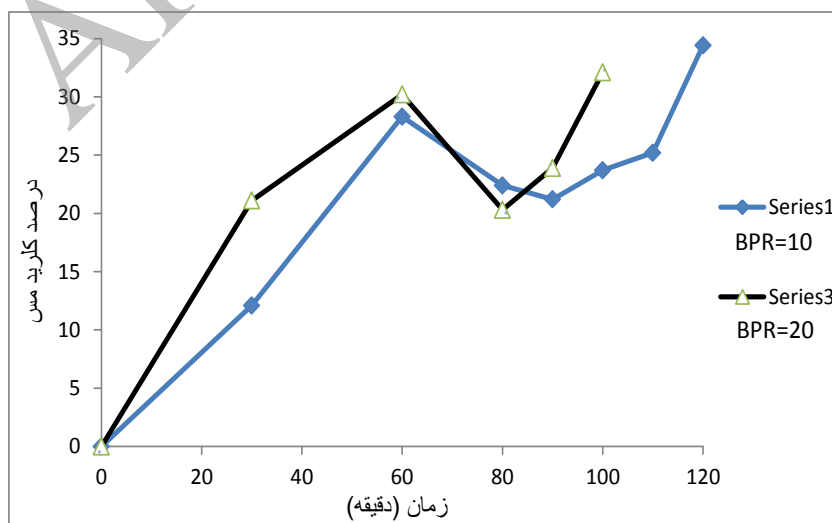
با توجه به شکل (۸) مشخص است که زمان آسیاب کاری در نسبت  $BPR=10$  حدود ۱۲۰ دقیقه می‌باشد و در نسبت  $BPR=20$  زمان آسیاب کاری و کامل شدن کلاسیون حدود ۱۰۰ دقیقه می‌باشد که در این نسبت، حدود ۱۵ درصد زمان کمتری برای آسیاب کاری لازم است.



شکل (۸): درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در زمان‌های مختلف آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ و ۱:۱۰

در شکل (۹) درصد تبدیل کالکوپیریت به کلرید مس در زمان‌های مختلف آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ و ۱:۱۰ مشخص می‌باشد. در یک ساعت اول هر دو نمودار با شیب زیادی مشخص می‌باشد و بعد از یک ساعت این شیب کاهش

پیدا کرده و سپس در ادامه کلاسیون درصد کلرید مس دوباره افزایش پیدا کرده است. که در اینجا نیز واکنش با افزایش نسبت  $BPR$ ، زمان کمتری را برای کامل شدن نیاز دارد.



شکل (۹): درصد تبدیل کالکوپیریت به کلرید مس در زمان‌های مختلف آسیاب کاری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ و ۱:۱۰

### ۳-۴- بررسی مدل‌های سینتیکی واکنش کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب پراثری

مدل سینتیکی واکنش کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب پراثری با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ و ۱:۱۰ بررسی شد. با توجه

به جدول (۳) مدل‌های سینتیکی در حالت‌های مختلف دیفوزیونی و واکنش‌های منظم با اشکال مختلف هندسی محاسبه شد [۱۱].

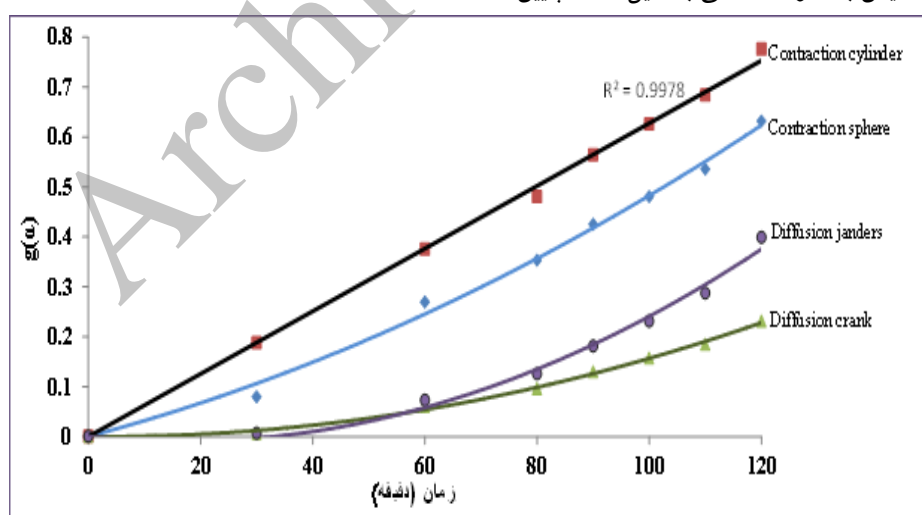
جدول (۳): روابط مختلف مدل‌های سینتیکی در حالت جامد گاز [۱۱].

مدل سینتیکی	$g(\alpha)$
کنترل نفوذی استوانه‌ای	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
کنترل نفوذی کروی	$1-2/3 \alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
کنترل شیمیایی استوانه‌ای	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
کنترل شیمیایی کروی	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

واکنش امکان پذیر نمی‌باشد. مدل سینتیکی واکنش‌های شیمیایی برای اشکال دایره‌ای و استوانه‌ای نیز محاسبه شد. همانطور که در شکل (۱۰) مشخص است ذرات کروی شکل به صورت منحنی در آمده‌اند و به همین دلیل نمی‌تواند مورد تایید این مدل هندسی باشد. اما در مدل واکنش شیمیایی با اشکال استوانه‌ای نمودار به صورت خط راست مشخص می‌باشد که این موضوع بیان‌گر تایید این مدل سینتیکی می‌باشد.

در شکل (۱۰) نمودارهای مدل‌های مختلف سینتیکی نمونه آسیاب کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ با توجه به روابط موجود در جدول (۳) رسم شده است.

با توجه به شکل (۱۰) مدل‌های سینتیکی دیفوزیونی بر حسب  $g(\alpha)$  بر زمان به صورت منحنی تشکیل شده است و به صورت خط راست نمی‌باشد، در نتیجه این مدل‌ها از لحاظ سینتیکی قابل قبول نمی‌باشند و علاوه بر این احتمال وجود مدل‌های دیفوزیونی در این آزمایش به صورت عملی به دلیل دمای پایین



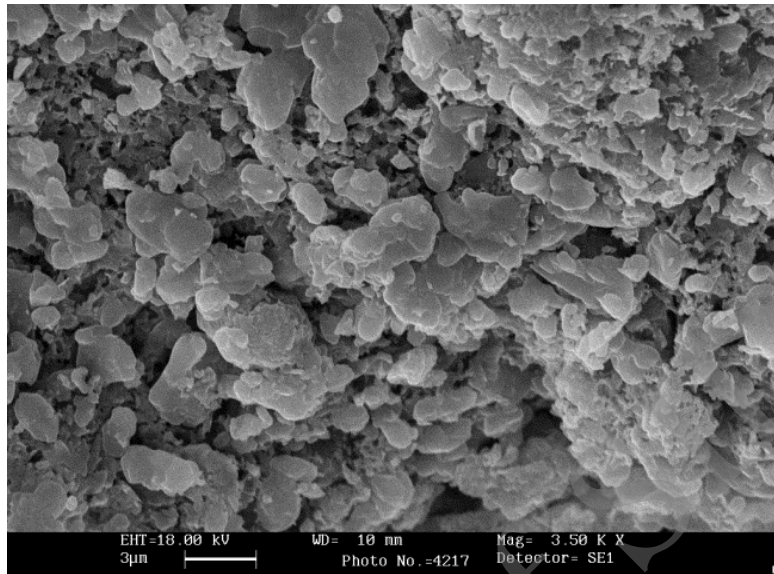
شکل (۱۰): محاسبه مدل‌های مختلف سینتیکی نمونه آسیاب کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰

(۱۱) مشخص است. در اثر برخورد گلوله‌ها و انباشته شدن ذرات بر روی یکدیگر و ایجاد ترک و تخلخل بر روی ذرات، درزها و

نمونه آسیاب کاری شده در آسیاب اثری با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ توسط دستگاه SEM مورد بررسی قرار گرفت که در شکل

و می تواند این مدل سینتیکی را در عمل نیز توجیه نماید.

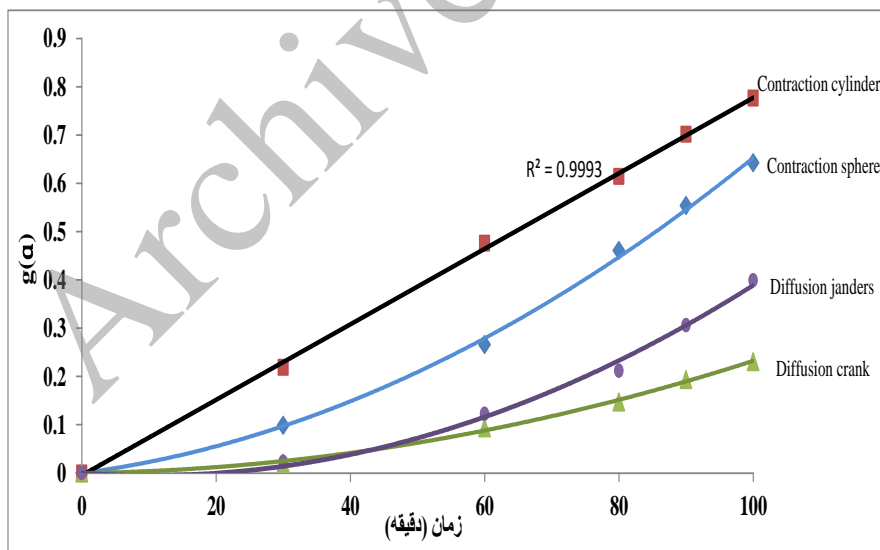
تونل های استوانه ای شکل بوجود می آید که گاز کلر درون این تونل ها و درزهای استوانه ای نفوذ کرده و واکنش انجام می شود



شکل (۱۱): تصویر SEM نمونه آسیاب کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰

روابط سینتیکی در جدول (۳) نشان می دهد.

شکل (۱۲) نمودار مدل های سینتیکی مختلف برای نمونه آسیاب کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ را با توجه به



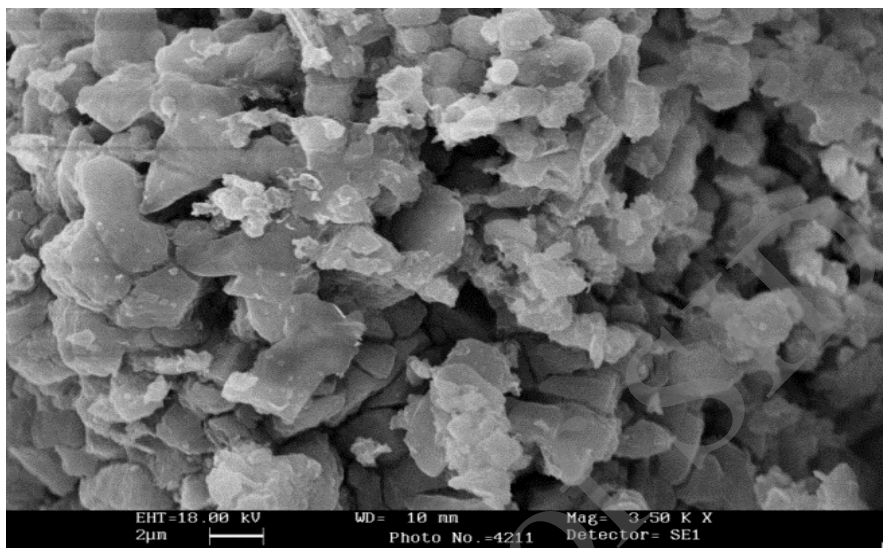
شکل (۱۲): محاسبه مدل های مختلف سینتیکی نمونه آسیاب کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰

استوانه ای به صورت خط صاف مشخص است و در این نسبت گلوله به پودر نیز از این مدل سینتیکی پیروی می شود.

در این نمونه مدل های دیفوزیونی و مدل واکنش های شیمیایی با اشکال کروی به صورت خط صاف تشکیل نشده است و از این مدل ها پیروی نمی کند. اما مدل واکنش های شیمیایی با اشکال

عبور گاز کلر باشد و واکنش کلراسیون در این تونل‌های استوانه‌ای تشکیل شود و این مدل سینتیکی را به صورت عملی توجیه نماید

شکل (۱۳) نمونه آسیاب کاری شده در آسیاب پرانرژی با نسبت ۱:۲۰ را نشان می‌دهد که در این نمونه نیز به دلیل تجمع ذرات بر روی هم و تشکیل درزها و حفره‌های استوانه‌ای شکل که به صورت تونل‌های استوانه‌ای می‌باشد که می‌تواند محلی برای



شکل (۱۳): تصویر SEM نمونه آسیاب کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰

ذرات در مقابل حمله گاز کلر به عمل آورد. دلیل این اتفاق فاندتا آن است که این لایه در اثر ضربات مداوم گلوله‌ها دارای شکستگی و ترک‌های فراوانی شده است.

**۳-۶- لیچینگ نمونه آسیاب کاری شده در آسیاب پرانرژی**  
بعد از تکمیل کلراسیون کالکوپیریت و تبدیل کالکوپیریت به کلریدهای آهن، مس و گوگرد درون آسیاب پرانرژی، نمونه طبق شرایط جدول (۴) تحت عملیات لیچینگ قرار گرفت.

### ۳-۵- مکانیزم واکنش کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب پرانرژی

در آسیاب پرانرژی به دلیل وجود پنج گلوله با قطر متفاوت، گلوله‌ها همزمان سایش و ضربه درون محفظه ایجاد می‌کنند. ذرات کالکوپیریت در اثر برخورد با گاز کلر تبدیل به کلرید می‌شود و یک لایه کلریدی بین ذرات کالکوپیریت و اتم‌های کلر تشکیل می‌دهد که این لایه ممکن است بتواند به صورت یک لایه ممانعت کننده بین گاز کلر و ذرات کالکوپیریت عمل کند. اما در بخش قبل مشاهده گردید که این فرآیند کنترل شیمیایی است. بنابراین، این لایه نتوانسته است محافظت کافی از

جدول (۴): شرایط لیچینگ نمونه آسیاب کاری شده در آسیاب پرانرژی

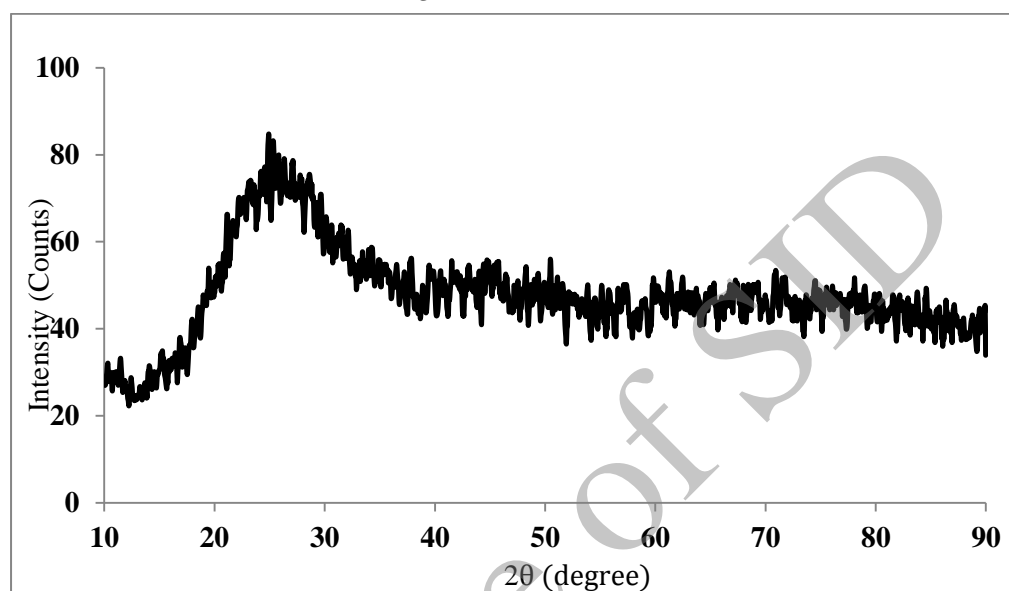
وزن نمونه قبل از لیچینگ (gr)	سرعت همزدن (دور بر دقیقه)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	حلال	وزن حلال (CC)	وزن نمونه بعد از لیچینگ (gr)
۲	۸۰۰	۲۵	۳۰	نفت سفید	۲۰۰	۱.۴۴

مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد درون خشک کن، خشک گردید. محلول عبور کرده از کاغذ صافی را تقطیر نموده

بعد از گذشت ۳۰ دقیقه محلول را با استفاده از پمپ خلا از کاغذ صافی عبور داده و نمونه باقی مانده بر روی کاغذ صافی به

کم شده است. با توجه به شکل (۱۴) و کاهش وزن نمونه به مقدار قابل توجه، به این نتیجه می‌توان رسید که کلرید گوگرد درون همزن توسط نفت سفید حل شده و کاملاً از کلریدهای مس و آهن جدا شده است که می‌توان از آن به عنوان پایه گریس استفاده نمود.

و باقیمانده جامدی که حاصل از تقطیر بود توسط دستگاه اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۴). همانطور که ملاحظه می‌شود نمونه یک فاز آمورف تشکیل داده است. نمونه خشک شده بر روی کاغذ صافی را مجدد وزن نموده و ملاحظه گردید که به مقدار ۲۸/۳ درصد از وزن نمونه بعد از لیچینگ



شکل (۱۴): پراش پرتو ایکس نمونه آسیاب کاری شده بعد از لیچینگ

مراحل مختلف جداسازی مس قابل بازیافت نیست و به صورت گاز در محیط آزاد شده و باعث آلودگی محیط زیست می‌شود.

#### ۵- مراجع

- [1] A. K. Biswas & W. G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Copper", Pergamon, Oxford, New York, pp. 8-27, 1976.
- [2] F. Aramu, T. Bressani & P. Manca, "Mossbauer Effect of Chalcopyrite" Nuovo Cimento, Vol. B51, No. 2, pp. 370-375, 1967.
- [3] S. R. Hall & J. M. Stewart, "Crystal Structures Refinement of Chalcopyrite", Acta Crystallographica, Vol. B29, No. 3, pp. 579-585, 1973.
- [4] P. Balaz, "Mechanical activation in hydrometallurgy", Int. J. Mineral processing, Vol. 72, pp. 341-354, 2003.

#### ۴- نتیجه گیری

- ۱- با توجه به آزمایش‌های انجام شده کلراسیون کالکوپیریت درون آسیاب پرانرژی در دمای محیط امکان پذیر است و در آسیاب پرانرژی تقریباً تمام کالکوپیریت به کلریدهای آهن، مس و گوگرد تبدیل می‌شود.
- ۲- در آسیاب کاری پرانرژی با استفاده از نسبت‌های مختلف گلوله به پودر ۱:۱۰ و ۱:۲۰ کلراسیون به صورت کامل انجام می‌شود و با افزایش نسبت گلوله به پودر، زمان کامل شدن واکنش، کاهش می‌یابد.
- ۳- بعد از کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب پرانرژی با استفاده از نفت سفید می‌توان کلرید گوگرد را از سایر کلریدها جدا نمود و از آن به عنوان گریس استفاده نمود. در صورتی که در روش‌های ذوبی استخراج مس مقدار زیادی از گوگرد در

Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 30B, PP. 567-576, 1999.

[10] P. Balaz, L. Takacs, E. Boldizarova & E. Godocikova, "Mechanochemical transformations and reactivity in copper sulphids", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 64, pp. 1413-1417, 2003.

[11] R. Ebrahimi-Kahrizangi & E. Amini-Kahrizangi, "Zirconia carbothermal reduction: Non-isothermal kinetics: Journal of Refractory Metals and Hard Materials, pp. 1-5, 2008.

#### ۶- پی نوشت

[1] Ball to powder weight ration

[۵] ا. عطائی، س. شیبانی، غ. خیاطی، س. اسدی کوهنجانی، "آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانو مواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران، ص. ۱۹-۲۸. ۱۳۸۵.

[۶] م. عنایتی، ز. صادقیان، "آلیاژسازی مکانیکی (اصول و کاربردها)"، نشریه مهندسی متالورژی، ش. ۲۰، ص. ۴۴-۵۵. ۱۳۸۴.

[7] B. Lustman & F. Karze, "The Metallurgy of Zirconium", Mc Graw-Hill Book Company, Inc, New York, 1995.

[8] S. K. Pradhan, B. Ghoshand & L. K. Samanta, "Mechano synthesis of nanocrystalline CuFeS<sub>2</sub> chalcopyrite", physica E33, Vol. 10, pp. 144-146, 2006.

[9] N. Kanari, I. Gaballah, E. Allain & N. Menad, "Chlorination of Chalcopyrite Concentrates",

Archive of SID