

بررسی تاثیر آسیاب کاری کم انرژی و مکانولیچینگ بر فرآیند کلر اسیون کالکوپیریت

هیربد رنجکش^{۱*}، امیر حسین امامی^۲، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۳

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

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

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

*Hirbod_ranjkesht@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۰۱)

چکیده

در این تحقیق کلر اسیون کالکوپیریت (CuFeS_2) در آسیاب کم انرژی به منظور تبدیل کالکوپیریت به کلرید مس انجام گرفت. آسیاب کاری کالکوپیریت در دمای محیط و در شرایط و زمان‌های مختلف، تحت گاز کلر انجام شد. همچنین کلر اسیون توسط فرآیند مکانولیچینگ با استفاده از حلال‌های مختلف در زمان‌های متفاوت انجام شد. آنالیز پراش پرتو ایکس برای تشخیص فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها استفاده شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آسیاب کاری شده از پودر کالکوپیریت نشان داد که در کلر اسیون کالکوپیریت در آسیاب کم انرژی، بعد از گذشتن زمان‌های مشخص کالکوپیریت به کلریدهای آهن، مس و گوگرد تبدیل می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی شکل محصولات و سینتیک واکنش کلر اسیون نیز تهیه شد. در نهایت بعد از ۲۰ ساعت حدود ۶۰ درصد از کالکوپیریت به کلریدهای مختلف تبدیل شد.

کلمات کلیدی:

کلر اسیون، فعال سازی مکانیکی، مکانولیچینگ، کالکوپیریت، کلر، کلرید مس.

۱- مقدمه

دنیا از کانی‌های سولفوری و از روش پیرومتالورژی حاصل می‌شود و روش هیدرومتالورژی برای استخراج مس از کانی‌های اکسیدی به خصوص کربنات‌ها، سیلیکات‌ها و سولفات‌ها و همچنین دورریز کارخانه‌ها به کار می‌رود. روش‌های الکتروشیمیایی نیز برای تولید مس خالص نهایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که شامل تصفیه الکتریکی آندهای حاصل از

امروزه مس یکی از مهم‌ترین و پر مصرف‌ترین فلزات غیر آهنی می‌باشد که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد که از عمده‌ترین مصارف آن در سیم‌ها و لوله‌های مسی، آهن‌رباهای الکتریکی، تقویت کننده‌های الکتریکی، موتورها و غیره می‌باشد. به طور کلی مس توسط دو روش مهم استخراج می‌شود که شامل روش پیرومتالورژی (گرمایی) و روش هیدرومتالورژی (تر) می‌باشد. در حدود ۹۰٪ مس تولید شده در

طوری که این تغییرات در اتمسفرهای مؤثر فعال‌سازی منجر به شکل‌گیری فازهای جدید می‌شود. همچنین گرمای آزاد شده از واکنش‌های تشکیل این فازها، می‌تواند منجر به تشکیل فازهای جدید دیگری شود [۸]. در این تحقیق، کلراسیون کالکوپیریت با استفاده از آسیاب پراثری در دمای محیط انجام گرفت. کلراسیون در آسیاب پراثری توسط آسیاب سیاره‌ای در زمان‌های مختلف و نسبت‌های مختلف گلوله به پودر بررسی گردید و توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز شد. همچنین مدل‌های سینتیکی واکنش کلراسیون مورد بررسی قرار گرفته و جهت تایید بیشتر مدل بدست آمده، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آنالیز گردید.

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 شد. در مرحله اول این تحقیق، نمونه‌های پودر کالکوپیریت در آون خشک شد و سپس توزین شد. فرآیند فعال‌سازی در یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای کم‌انرژی ساخت ایران، ساخت شرکت فرا پژوهش اصفهان، درون محفظه‌ای از جنس تفلون و در دمای اتاق انجام شد. این دستگاه شامل یک محور استوانه‌ای چرخان می‌باشد که محفظه تفلنی بر روی آن قرار می‌گیرد و با سرعت ۶۰ دور در دقیقه از یک جهت می‌چرخد. محفظه جارمیل از جنس تفلن ساخته شده تا در تماس با گاز خورنده کلر خورده نشود. این محفظه دارای دو شیر از جنس برنج برای ورود و خروج گاز کلر می‌باشد. قطر محفظه ۱۲۰ میلی‌متر و ارتفاع ۲۵۰ میلی‌متر در نظر گرفته شد. جهت درز بندی محفظه نیز از یک واشر تفلنی به دور در پوش آن استفاده شد. همچنین از گلوله‌های آلومینایی با اندازه‌هایی با قطر ۲۰ و ۳۰ میلی‌متر استفاده شد. که هم‌زمان سایش و ضربه درون جارمیل انجام می‌گیرد. بعد از پایان هر مرحله از آسیاب کاری نمونه‌های به دست آمده توسط الگوی پراش پرتو ایکس مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

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

کالکوپیریت (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 کلراسیون در دمای بالا می‌باشد [۲-۳].

یکی از روش‌های بهبود در این شرایط، فرآیند فعال‌سازی مکانیکی است. 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 هستند 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 پراثری 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 می‌افتد [۶]. در سال ۱۹۸۹ از فعال‌سازی مکانیکی برای سنتز مکانیکی شیمیایی (مکانو شیمیایی) مواد استفاده گردید [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 می‌گردد به

VEGA2 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک، استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- کلراسیون کالکوپیریت درون جارمیل با نسبت

حجمی برابر گلوله به پودر به فضای خالی ۱:۱:

در ابتدا پودر کالکوپیریت در خشک کن به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا رطوبت آن به طور کامل از بین برود. برای آسیاب کاری درون جارمیل از گلوله‌های آلومینایی با اندازه‌های متفاوت با قطرهای ۲۰ و ۳۰ میلی‌متر استفاده شد. سرعت چرخش جارمیل ۶۰ دور در دقیقه می‌باشد و محفظه جارمیل به دلیل خورندگی شدید گاز کلر از جنس تفلن در نظر گرفته شد. کلراسیون کالکوپیریت درون جارمیل در ابتدا با نسبت حجمی برابر گلوله به پودر به فضای خالی انجام گرفت. در این آزمایش از گلوله‌های متفاوت با وزن ۱۰۰۰ گرم و ۵۰۰ گرم پودر کالکوپیریت در زمان ۱۰ ساعت استفاده شد. برای آسیاب کاری درون جارمیل از گلوله‌های آلومینایی با اندازه‌های متفاوت با قطرهای ۲۰ و ۳۰ میلی‌متر استفاده شد. سرعت چرخش جارمیل ۶۰ دور در دقیقه می‌باشد و محفظه جارمیل به دلیل خورندگی شدید گاز کلر از جنس تفلن در نظر گرفته شد.

کلراسیون کالکوپیریت درون جارمیل در ابتدا با نسبت حجمی برابر گلوله به پودر به فضای خالی انجام گرفت. در این آزمایش از گلوله‌های متفاوت با وزن ۱۰۰۰ گرم و ۵۰۰ گرم پودر کالکوپیریت در زمان ۱۰ ساعت استفاده شد.

بعد از گذشت ۱۰ ساعت آسیاب کاری درون جارمیل، نمونه آسیاب کاری شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز و مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس بعد از گذشت ۱۰ ساعت آسیاب کاری در حضور گاز کلر را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، در آسیاب کاری کم انرژی با این نسبت وزنی و حجمی گلوله به پودر به فضای خالی، هیچ

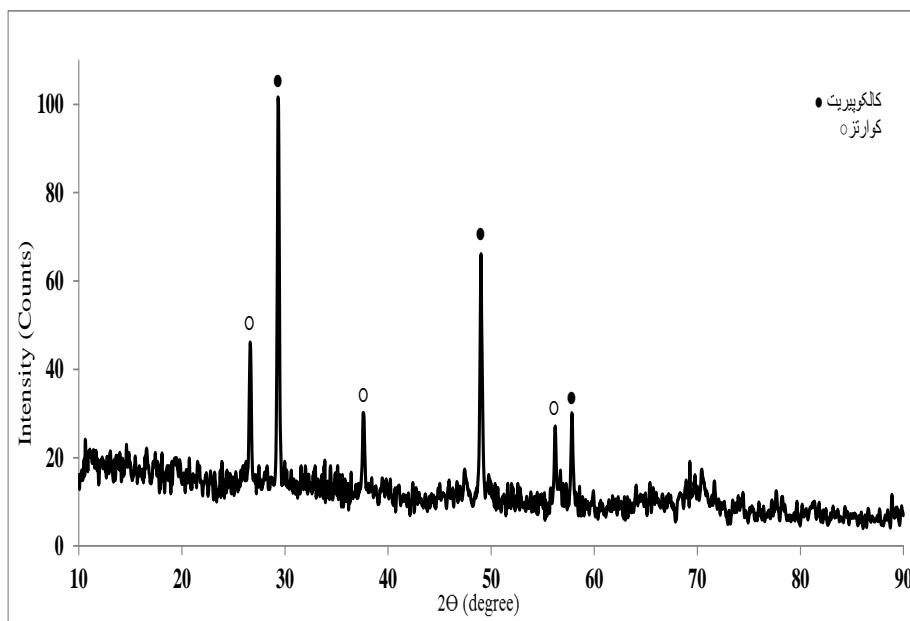
فرآیند مکانولیچینگ شامل فعال‌سازی مکانیکی و لیچینگ به صورت هم‌زمان می‌باشد. نمونه‌های پودر کالکوپیریت در جارمیل با نسبت وزنی گلوله به پودر و درصد حجمی نمونه و پودر و فضای خالی محفظه به صورت بهینه ریخته شد، و نیز نفت سفید و بنزین محصول کشور ایران و تتراکلرید کربن ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان حلال در جارمیل جداگانه شارژ شد، و فرآیند مکانولیچینگ در محیط گاز کلر در زمان‌های مختلف انجام گرفت و نمونه‌ها توسط اشعه ایکس آنالیز شد. گاز کلر مورد استفاده در کلیه آزمایش‌ها محصول شرکت نیرو کلر اصفهان با خلوص ۹۹/۹ درصد بود.

۲-۲- تجهیزات آزمایش

فرآیند فعال‌سازی در یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای، مدل FP_2 ساخت شرکت فرا پژوهش اصفهان، درون محفظه‌ای از جنس تفلن و در دمای اتاق انجام شد. ایجاد اتمسفر کلر در محفظه آسیاب توسط دو شیر که روی محفظه تعبیه شده بودند، انجام می‌گرفت. گاز کلر با فشار مورد نظر شارژ شد. جهت درزبندی محفظه نیز از یک واشر تفلن به دور درپوش آن استفاده شد. این آسیاب دارای یک PLC جهت کنترل زمان آسیاب کاری می‌باشد.

به منظور بررسی چگونگی پیدایش فازها و محصولات در جریان کارمکانیکی از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل XPERT-MPD ساخت کشور هلند استفاده شد. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلوولت و جریان اعمالی ۳۰ میلی‌آمپر بود. در کلیه آنالیزها از اشعه ایکس تک موج Cu-Ka با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم استفاده شد. 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 شد. برای این منظور از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل

گونه واکنشی بعد از گذشتن ۱۰ ساعت رخ نداده و هیچ مقداری از کالکوپیریت به کلرید تبدیل نشده است.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس بعد از گذشتن ۱۰ ساعت آسیاب کاری با نسبت حجمی گلوله به پودر به فضای خالی ۱:۱:۱

گلوله‌های متفاوت با وزن ۱۲۰۰ گرم و ۴۰۰ گرم پودر کالکوپیریت در زمان‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت استفاده شد که در جدول (۱) مشخص شده است.

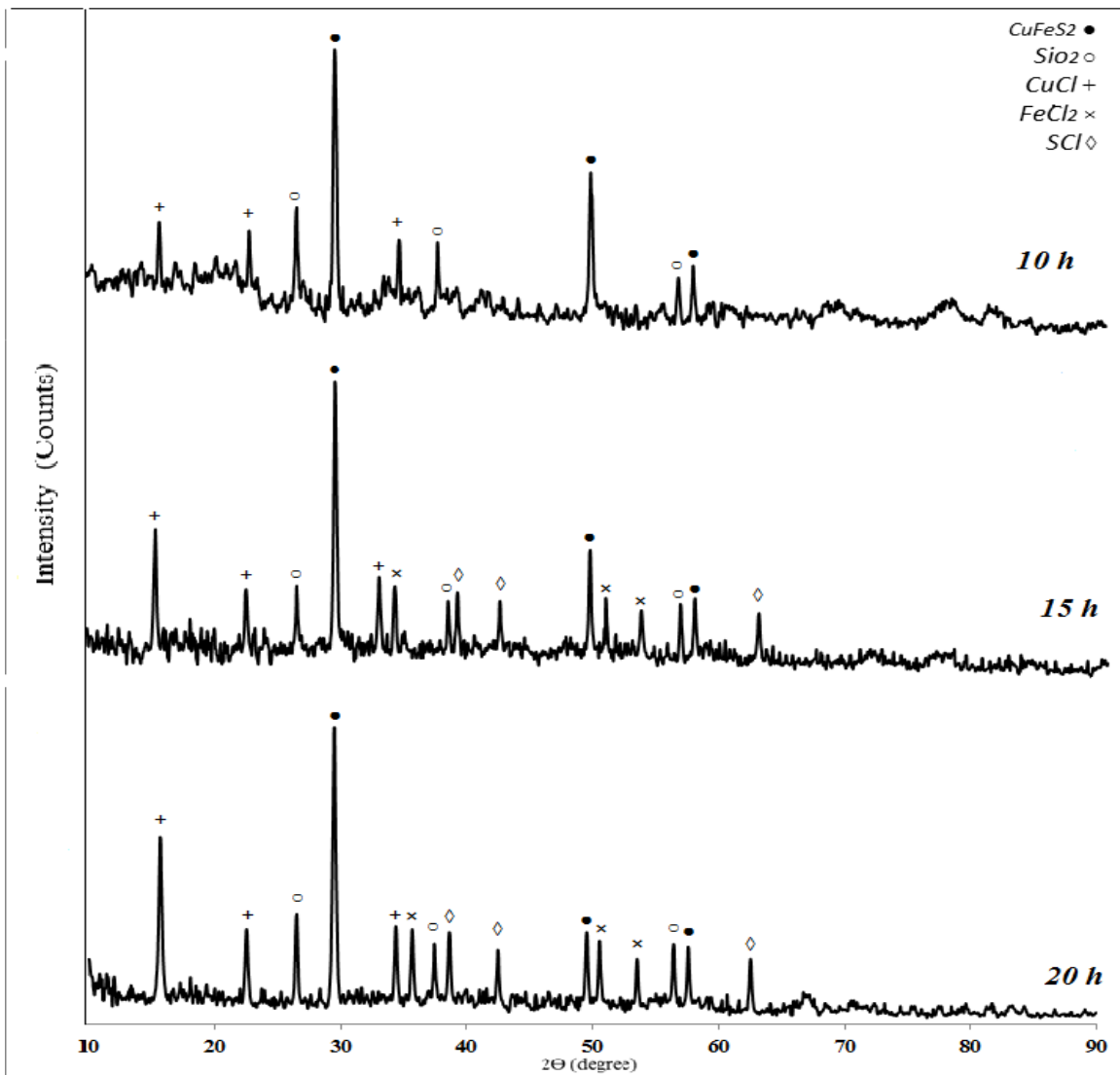
۲-۳- کلاسیون کالکوپیریت درون جارمیل با نسبت حجمی گلوله به پودر به فضای خالی ۱:۱:۲ کلاسیون کالکوپیریت درون جارمیل با نسبت حجمی گلوله به پودر به فضای خالی متفاوت نیز انجام گرفت. در این آزمایش از

جدول (۱): مشخصات مربوط به آسیاب کاری کالکوپیریت با نسبت حجمی گلوله به پودر به فضای خالی ۱:۱:۲.

نمونه	وزن پودر کالکوپیریت (gr)	وزن گلوله (gr)	زمان آسیاب کاری (ساعت)
B	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۰
C	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۵
D	۴۰۰	۱۲۰۰	۲۰

انجام شد. در این نمونه، کلاسیون کالکوپیریت ادامه پیدا کرده و علاوه بر کلرید مس، کلریدهای آهن و گوگرد نیز تشکیل شده است. بعد از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، کلاسیون ادامه پیدا کرده ولی هنوز مقدار زیادی از کالکوپیریت به کلرید تبدیل نشده است (شکل ۲).

کلاسیون به مدت ۱۰ ساعت در آسیاب کم انرژی انجام شد و سپس توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز شد. شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس بعد از ۱۰ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، کلاسیون به مقدار جزئی انجام شده است و مقداری از کالکوپیریت به کلرید مس تبدیل شده است. کلاسیون به مدت ۱۵ ساعت در آسیاب کم انرژی نیز



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه B، C و D بعد از ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری

$ij \rightarrow$ مساحت زیر پیک های فاز j
 $\sum ix \rightarrow$ مجموع مساحت زیر پیک های اصلی فازها

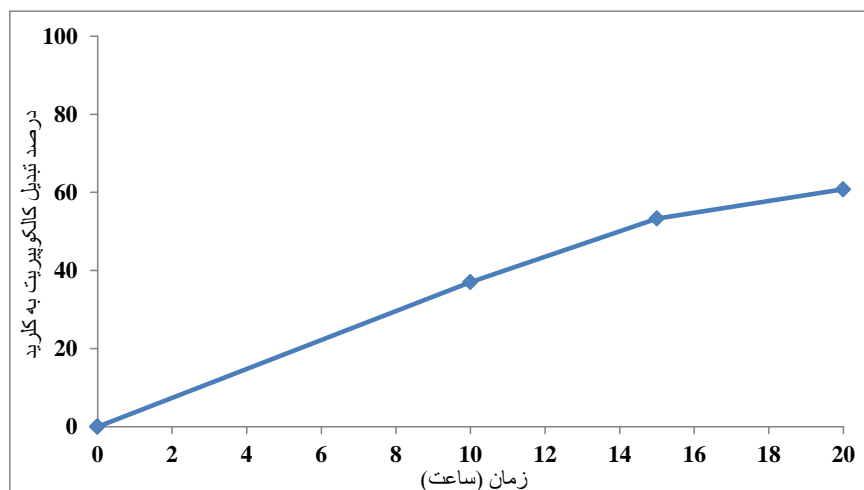
با توجه به شیب نمودار در زمان صفر تا ۱۰ ساعت، سرعت کلراسیون بیشترین مقدار خود را دارد و در زمان ۱۰ تا ۱۵ ساعت شیب نمودار کمتر شده و سرعت کلراسیون کاهش پیدا کرده است و در نهایت در زمان ۱۵ تا ۲۰ ساعت سرعت کلراسیون کالکوپیریت در حال کاهش است.

۳-۲-۱- نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در آسیاب کم انرژی

در شکل (۳) درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها با استفاده از عبارت (۱) در زمان های مختلف آسیاب کاری مشخص شده است [۹].

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

$Ij \rightarrow$ درصد فاز j



شکل (۳): درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در زمان‌های مختلف آسیاب کاری در آسیاب کم انرژی

جارمیل، گلوله‌هایی که به ذرات کلرید گوگرد برخورد می‌کنند، انرژی لازم برای شکستن لایه کلرید گوگرد را ندارند و این لایه‌های محافظ تا زمان‌های آخر آزمایش باقی مانده اند و با ادامه کلراسیون باعث کاهش سرعت واکنش می‌شوند.

۳-۲-۲- لیچینگ نمونه آسیاب کاری شده در آسیاب کم-انرژی

بعد از ۲۰ ساعت کلراسیون کالکوپیریت و تبدیل بخشی از کالکوپیریت به کلریدهای آهن، مس و گوگرد درون آسیاب کم انرژی، نمونه تحت عملیات لیچینگ قرار داده شد. ۳ گرم نمونه آسیاب کاری شده در ۲۰۰ سی سی نفت سفید به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط و با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه درون همزن قرار داده شد (جدول ۲).

جدول (۲): شرایط لیچینگ نمونه آسیاب کاری شده در آسیاب کم انرژی

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)
۳	۸۰۰	۲۵	۳۰	نفت سفید	۲۰۰	۲.۴۹

خشک شد. نمونه خشک شده بر روی کاغذ صافی را دوباره وزن کرده و ملاحظه شد که به مقدار ۱۷/۱ درصد از وزن نمونه

با توجه به شیب نمودار در زمان صفر تا ۱۰ ساعت، سرعت کلراسیون بیشترین مقدار خود را دارد و در زمان ۱۰ تا ۱۵ ساعت شیب نمودار کمتر شده و سرعت کلراسیون کاهش پیدا کرده است و در نهایت در زمان ۱۵ تا ۲۰ ساعت سرعت کلراسیون کالکوپیریت به شدت کاهش پیدا کرده است. در زمان صفر تا ۱۰ ساعت به دلیل نبودن کلرید گوگرد و چسبندگی کم ذرات کالکوپیریت، سرعت واکنش بالاترین مقدار خود را دارد و بعد از گذشت ۱۰ ساعت از آسیاب کاری با بوجود آمدن کلرید گوگرد و ایجاد یک لایه محافظ بر روی ذرات کالکوپیریت و همچنین ایجاد چسبندگی بین ذرات و تشکیل کلوخه و نرسیدن اتم‌های کلر به ذرات کالکوپیریت، سرعت کلراسیون کاهش می‌یابد و در زمان‌های آخر به دلیل ازدیاد کلرید گوگرد سرعت واکنش به شدت کاهش می‌یابد. به دلیل سرعت کم چرخش

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 مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد درون خشک کن،

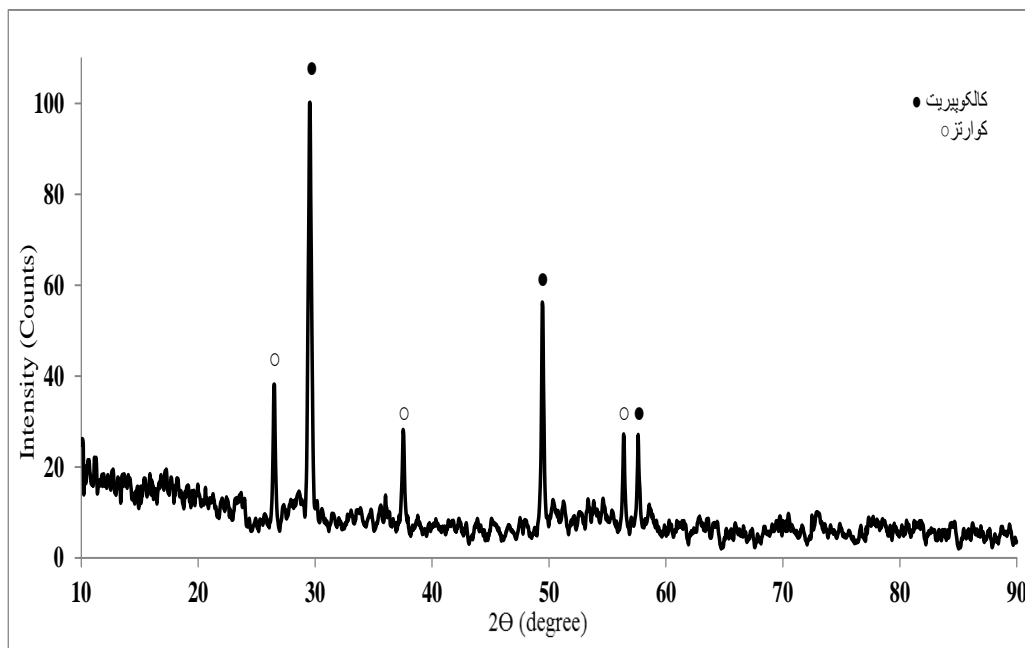
طور که از شکل (۴) ملاحظه می‌شود، بعد از ۱۰ ساعت کلاسیون، هیچ‌گونه واکنشی صورت نگرفته و کلریدی تشکیل نشده است. نفت سفید موجود در جارمیل در ابتدا حدود ۱۵۰ سی‌سی بود و با گذشت کلاسیون، نفت با کلر واکنش داده و اسید هیدرو کلریدریک تولید می‌کند. در ابتدا pH درون جارمیل حدود ۶ بود و با گذشت ۳ ساعت از آسیاب کاری pH درون جارمیل به یک رسید و مقداری از نفت سفید به اسید تبدیل شد و به همین علت ۱۰۰ سی‌سی نفت سفید به درون جارمیل شارژ شد. اما به دلیل وجود نفت مایع به مقدار بیش از اندازه درون جارمیل و ایجاد یک محیط مایع درون جارمیل، گلوله‌ها در محیط مایع انرژی کافی برای برخورد با ذرات کالکوپیریت را نداشته و کلاسیون انجام نشده است.

بعد از لیچینگ کم شده است که نشان می‌دهد کلرید گوگرد تشکیل شده در حلال حل شده و از نمونه به راحتی جدا می‌شود.

۳-۳- کلاسیون کالکوپیریت و مکانولیچینگ با استفاده از نفت سفید

۳-۳-۱- کلاسیون کالکوپیریت و مکانولیچینگ با استفاده از ۱۷۰ سی‌سی نفت سفید

این فرآیند شامل فعال‌سازی مکانیکی و لیچینگ به صورت هم-زمان می‌باشد. در این آزمایش از ۱۲۰۰ گرم گلوله‌های آلومینایی با قطرهای مختلف ۲۰ و ۳۰ میلی‌متری و ۴۰۰ گرم کالکوپیریت به همراه ۱۷۰ سی‌سی نفت سفید به عنوان حلال و گاز کلاستفاده شد. زمان فرآیند برابر ۱۰ ساعت انتخاب شد. در این آزمایش بعد از گذشت ۱۰ ساعت آسیاب کاری نمونه توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز شد. شکل (۴) پراش پرتو ایکس نمونه (E) بعد از ۱۰ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. همان-



شکل (۴): پراش پرتو ایکس نمونه (E) بعد از ۱۰ ساعت آسیاب کاری با استفاده از ۱۷۰ سی‌سی نفت سفید

سی‌سی نفت سفید به عنوان حلال و گاز کلاستفاده شد. شرایط این آزمایش در جدول (۳) مشخص شده است.

۳-۳-۲- کلاسیون کالکوپیریت و مکانولیچینگ با استفاده از ۷۰ سی‌سی نفت سفید

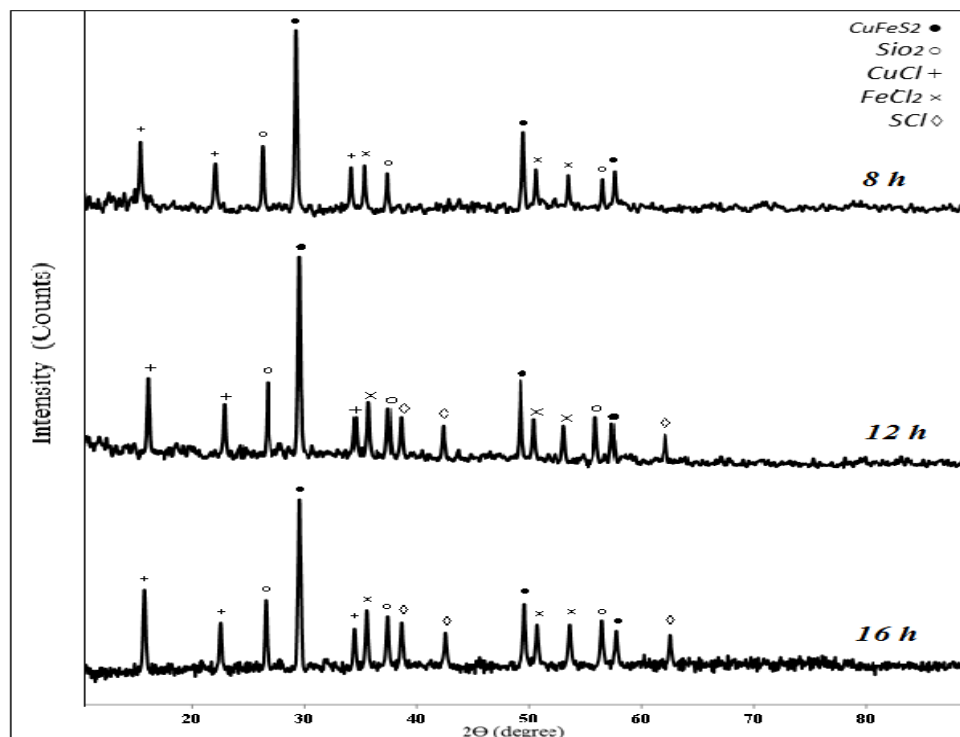
در این آزمایش از ۱۲۰۰ گرم گلوله‌های آلومینایی با قطرهای مختلف ۲۰ و ۳۰ میلی‌متری و ۴۰۰ گرم کالکوپیریت به همراه ۷۰

جدول (۳): شرایط آزمایش مکانولیچینگ با استفاده از ۷۰ سی سی نفت سفید

نمونه	نوع حلال	وزن حلال (CC)	وزن پودر کالکوپیریت (gr)	وزن گلوله (gr)	زمان آسیاب کاری (ساعت)
G	نفت سفید	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۸
H	نفت سفید	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۲
I	نفت سفید	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۶

انجام شد. همانطور که در شکل (۵) مشخص است، کالکوپیریت علاوه بر کلرید آهن و کلرید مس به کلرید گوگرد هم تبدیل شده است. اما هنوز مقدار زیادی از کالکوپیریت در نمونه وجود دارد که به کلرید تبدیل نشده است. نمونه (I) به مدت ۱۶ ساعت درون جارمیل تحت فرایند مکانولیچینگ به همراه گاز کلر قرار گرفت و در این نمونه کلریدهای بیشتری تشکیل شد.

نمونه (G) به مدت ۸ ساعت درون جارمیل تحت فرایند مکانولیچینگ به همراه گاز کلر قرار گرفت و سپس توسط پراش پرتو ایکس آنالیز شد. شکل (۵) پراش پرتو ایکس نمونه (G) بعد از ۸ ساعت آسیاب کاری را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود بعد از ۸ ساعت آسیاب کاری مقداری از کالکوپیریت به کلریدهای مس و آهن تبدیل شده است. کلراسیون نمونه (H) به مدت ۱۲ ساعت در آسیاب کم انرژی



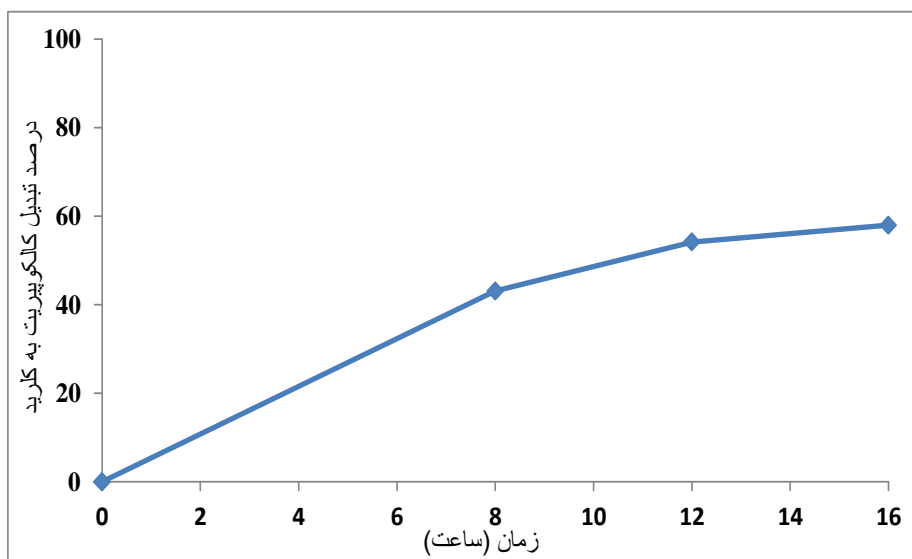
شکل (۵): پراش پرتو ایکس نمونه های G, H و I بعد از به ترتیب ۸، ۱۲ و ۱۶ ساعت آسیاب کاری با استفاده از ۷۰ سی سی نفت سفید

سازي ذرات کالکوپیریت را داشته و فرایند کلراسیون انجام شده است. نفت و اسید موجود در نمونه باعث حل شدن و شسته شدن

در فرایند مکانولیچینگ با ۷۰ سی سی نفت سفید به دلیل ایجاد جامد خمیری نرم درون جارمیل، گلوله ها انرژی لازم برای فعال-

۳-۲-۱- نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در فرایند مکانولیچینگ با استفاده از نفت سفید
در شکل (۶) درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها با استفاده از عبارت (۱) در زمانهای مختلف آسیاب کاری مشخص شده است.

کلرید گوگرد از روی کالکوپیریت می شود و همچنین از چسبیدن ذرات به یکدیگر و جداره داخلی جارمیل جلوگیری می کند و باعث ادامه روند کلراسیون می شود.



شکل (۶): نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در فرایند مکانولیچینگ با استفاده از نفت سفید

به همین علت در ۸ ساعت آخر کلراسیون تنها ۲۰ درصد از کالکوپیریت به کلرید تبدیل شده است.

۳-۴- کلراسیون کالکوپیریت و مکانولیچینگ با استفاده از بنزین

در این آزمایش از ۱۲۰۰ گرم گلوله های آلومینایی با قطرهای مختلف ۲۰ و ۳۰ میلی متری و ۴۰۰ گرم کالکوپیریت به همراه ۷۰ سی سی بنزین به عنوان حلال و گاز کلراستفاده شد. شرایط این آزمایش در جدول (۴) مشخص شده است.

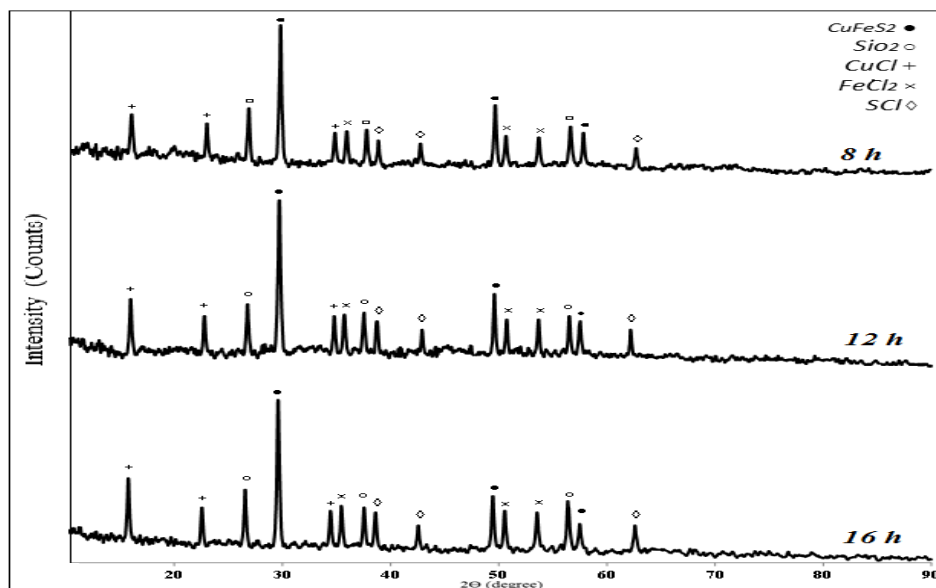
با توجه به شکل (۶) در ۸ ساعت اول فرایند، سرعت واکنش بیشتر از ۸ ساعت دوم می باشد. در زمان صفر تا ۸ ساعت به دلیل شرایط مناسب درون جارمیل حدود ۴۳ درصد کالکوپیریت به کلرید تبدیل شده است. با گذشت زمان و تبدیل بیشتر نفت به اسید و خروج آن از محفظه جارمیل به صورت بخار در زمان شارژ گاز کلر، نفت موجود در جارمیل کاهش پیدا کرده و باعث چسبندگی ذرات به یکدیگر شده است که این مسئله باعث نرسیدن گاز کلر به ذرات کالکوپیریت شده و سرعت کلراسیون را کاهش داده است.

جدول (۴): شرایط آزمایش مکانولیچینگ با استفاده از ۷۰ سی سی بنزین

نمونه	نوع حلال	وزن حلال (CC)	وزن پودر کالکوپیریت (gr)	وزن گلوله (gr)	زمان آسیاب کاری (ساعت)
K	بنزین	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۸
L	بنزین	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۲
M	بنزین	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۶

جارمیل تحت فرایند مکانولیچینگ به همراه گاز کلر قرار گرفت، و بعد از ۱۲ ساعت آسیاب کاری هنوز مقدار زیادی از کالکوپیریت باقی مانده است. کلاسیون نمونه (M) به مدت ۱۶ ساعت در آسیاب کم انرژی انجام شد. شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه (M) بعد از ۱۶ ساعت آسیاب کاری را نشان می دهد.

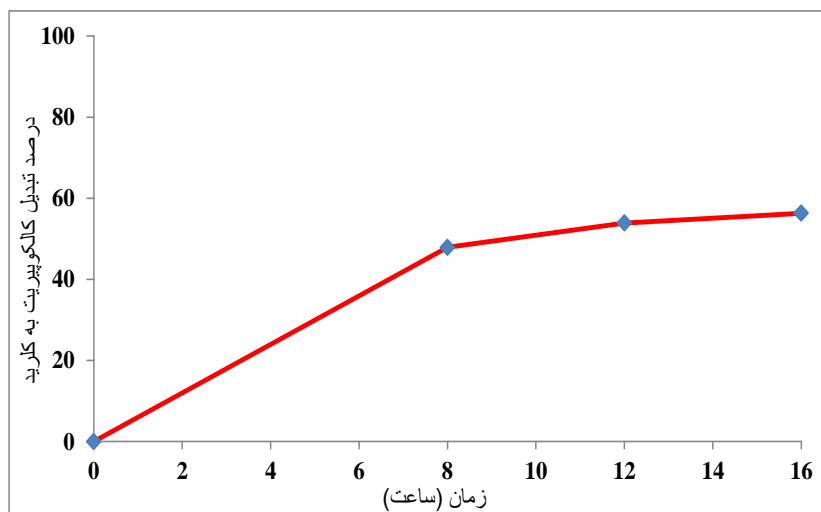
کلاسیون نمونه (K) به مدت ۸ ساعت در آسیاب کم انرژی انجام شد و سپس توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز شد. شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه (K) بعد از ۸ ساعت آسیاب کاری را نشان می دهد. همان طور که مشخص است، مقداری از کالکوپیریت به کلرید آهن و کلرید مس به کلرید گوگرد تبدیل شده است. نمونه (L) به مدت ۱۲ ساعت درون



شکل (۷): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های K، L و M بعد از ۸، ۱۲ و ۱۶ ساعت آسیاب کاری با استفاده از ۷۰ سی سی بنزین

در شکل (۸) درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها با استفاده از عبارت (۱) در زمان های مختلف آسیاب کاری مشخص شده است.

۳-۴-۱- نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در فرایند مکانولیچینگ با استفاده از بنزین



شکل (۸): نسبت تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در فرایند مکانولیچینگ با استفاده از بنزین

ذرات بیشتر شده و سرعت واکنش در زمان‌های آخر به شدت کاهش می‌یابد.

۳-۵- کلاسیون کالکوپیریت و مکانولیچینگ با استفاده از تتراکلرید کربن بدون حضور گاز کلر

در این آزمایش کلاسیون کالکوپیریت بدون استفاده از گاز کلر و به وسیله تتراکلرید کربن هم به عنوان حلال و هم به عنوان عامل کلردار استفاده شد. شرایط آزمایش در جدول (۵) مشخص شده است.

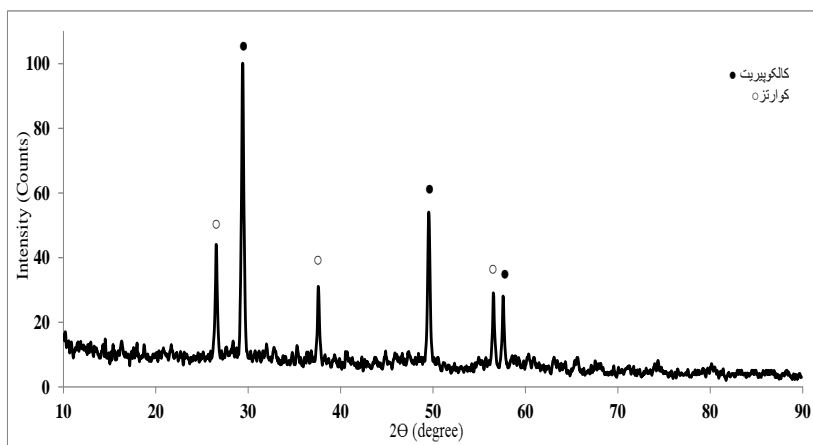
سرعت واکنش در ۸ ساعت اول کلاسیون به دلیل برخورد گلوله‌ها به ذرات کالکوپیریت و چسبندگی کم ذرات به دلیل مقدار مناسب بنزین و اسید درون جارمیل و شستشو و حل شدن لایه ممانعت کننده کلرید گوگرد بیشتر از ۸ ساعت دوم می‌باشد. در ۸ ساعت دوم به دلیل کم شدن بنزین و تبدیل آن به اسید و خروج آن از جارمیل به صورت بخار در هنگام شارژ کلر، چسبندگی بین ذرات زیاد شده و مانع رسیدن گاز به ذرات کالکوپیریت می‌شود و همچنین لایه‌های کلرید گوگرد بر روی

جدول (۵): شرایط آزمایش مکانولیچینگ با استفاده از تتراکلرید کربن بدون حضور گاز کلر.

نمونه	نوع حلال	وزن حلال (cc)	وزن پودر کالکوپیریت (gr)	وزن گلوله (gr)	زمان آسیاب کاری (ساعت)
N	تتراکلرید کربن	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۲

می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۹) ملاحظه می‌شود، در آسیاب کاری کم انرژی هیچ گونه واکنشی بعد از گذشتن ۱۲ ساعت رخ نداده و کالکوپیریت به کلرید تبدیل نشده است.

بعد از گذشت ۱۲ ساعت آسیاب کاری درون جارمیل، نمونه آسیاب کاری شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز و مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۹) الگوی پراش پرتو ایکس بعد از گذشت ۱۲ ساعت آسیاب کاری بدون حضور گاز کلر را نشان



شکل (۹): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه (N) بعد از ۱۲ ساعت آسیاب کاری با استفاده از تتراکلرید کربن بدون حضور گاز کلر

بعد از گذشت ۱۲ ساعت آسیاب کاری درون جارمیل، نمونه آسیاب کاری شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس آنالیز و مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۰) الگوی پراش پرتو ایکس بعد از گذشت ۱۲ ساعت آسیاب کاری در حضور گاز کلر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱۰) ملاحظه می‌شود، در آسیاب

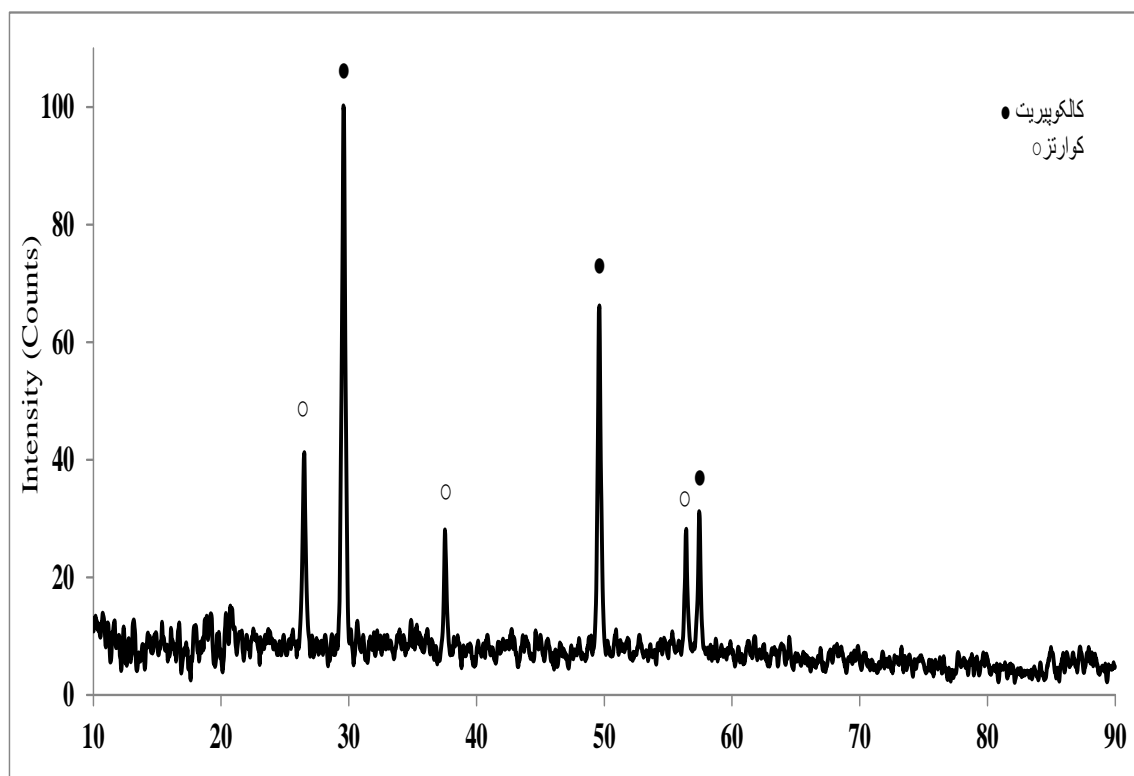
۳-۶- کلاسیون کالکوپیریت و مکانولیچینگ با استفاده از تتراکلرید کربن با حضور گاز کلر

در این آزمایش کلاسیون کالکوپیریت با استفاده از گاز کلر و به وسیله تتراکلرید کربن به عنوان حلال استفاده شد. شرایط آزمایش در جدول (۸) مشخص شده است.

کم انرژی هیچ گونه واکنشی بعد از گذشتن ۱۲ ساعت به دلیل کالکوپیریت به کلرید تبدیل نشده است. حلالیت کم گاز کلر در تتراکلرید کربن رخ نداده و

جدول (۶): شرایط آزمایش مکانولیچینگ با استفاده از تتراکلرید کربن با حضور گاز کلر

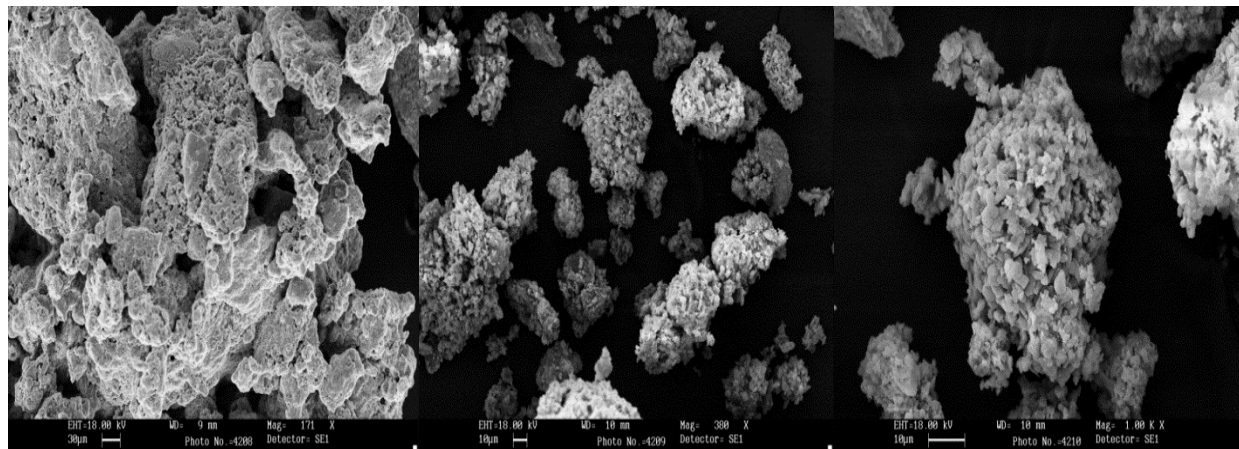
نمونه	نوع حلال	وزن حلال (CC)	وزن پودر کالکوپیریت (gr)	وزن گلوله (gr)	زمان آسیاب کاری (ساعت)
P	تتراکلرید کربن	۷۰	۴۰۰	۱۲۰۰	۱۲



شکل (۱۰): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه (P) بعد از ۱۲ ساعت آسیاب کاری با استفاده از تتراکلرید کربن در حضور گاز کلر

این روند ادامه دارد تا زمانی که کلریدهای گوگرد بوجود آید. در این زمان کلرید گوگرد که نوعی گریس است باعث چسبندگی شدید ذرات به یکدیگر شده و مانع رسیدن گاز به ذرات کالکوپیریت می شود و با برخورد گلوله های کم انرژی به ذرات باعث فشردگی بیشتر ذرات در هم می شود و تشکیل کلوخه می دهد و روند کلراسیون به شدت کاهش پیدا می کند (شکل ۱۱).

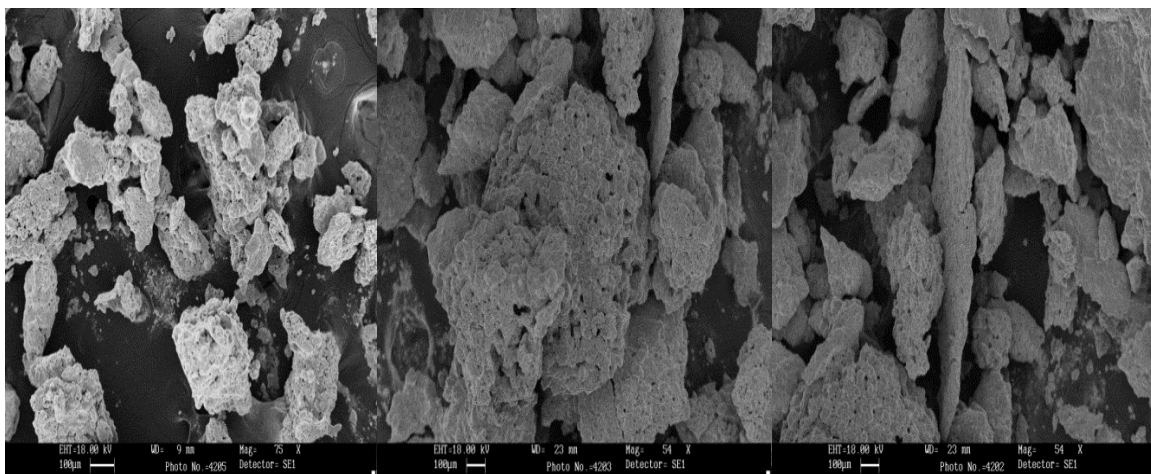
۳-۷- مکانیزم واکنش های کلراسیون در آسیاب کم انرژی
در آسیاب کم انرژی به دلیل قطرهای متفاوت گلوله ها، هم سایس و هم ضربه اتفاق می افتد. در آسیاب کم انرژی بدون حضور حلال در اثر برخورد گلوله ها به ذرات کالکوپیریت به مرور زمان کلرید تشکیل می شود و یک لایه کلرید روی ذرات را می پوشاند و برخورد و سایس گلوله ها روی ذرات کلریدی باعث کنار زدن آن ها از روی ذرات کالکوپیریت می شود و ذرات دیگر کالکوپیریت به کلرید تبدیل می شود.



شکل (۱۱): تصاویر SEM نمونه D بعد از ۲۰ ساعت آسیاب کاری درون جارمیل بدون استفاده از حلال و تشکیل کلوخه

باعث می‌شود انرژی گلوله‌ها گرفته شود و گلوله‌ها به آهستگی به ذرات برخورد کنند و کلراسیون انجام نگیرد. در صورتی که مقدار حلال کم باشد، نمونه به صورت خمیری شکل می‌شود که ذرات در هم گیر کرده و کلوخه‌هایی را تشکیل می‌دهند که گلوله‌ها نمی‌توانند آنها را بشکنند و از هم جدا کنند. به همین دلیل در این شرایط نیز سرعت کلراسیون به شدت کاهش پیدا می‌کند (شکل ۱۲).

در آسیاب کم انرژی و حضور حلال در جارمیل در شرایطی که به مقدار کافی از حلال استفاده شود، کلراسیون به این صورت پیش می‌رود که درون جارمیل نمونه به صورت جامد خمیری تشکیل می‌شود و در اثر برخورد گلوله‌ها، کلرید تشکیل شده و این کلریدها به دلیل وجود حلال و اسید حل و از روی ذرات کالکوپیریت شسته می‌شود و این روند ادامه پیدا می‌کند. اما اگر مقدار حلال زیاد باشد، نمونه به صورت دوغاب در می‌آید و



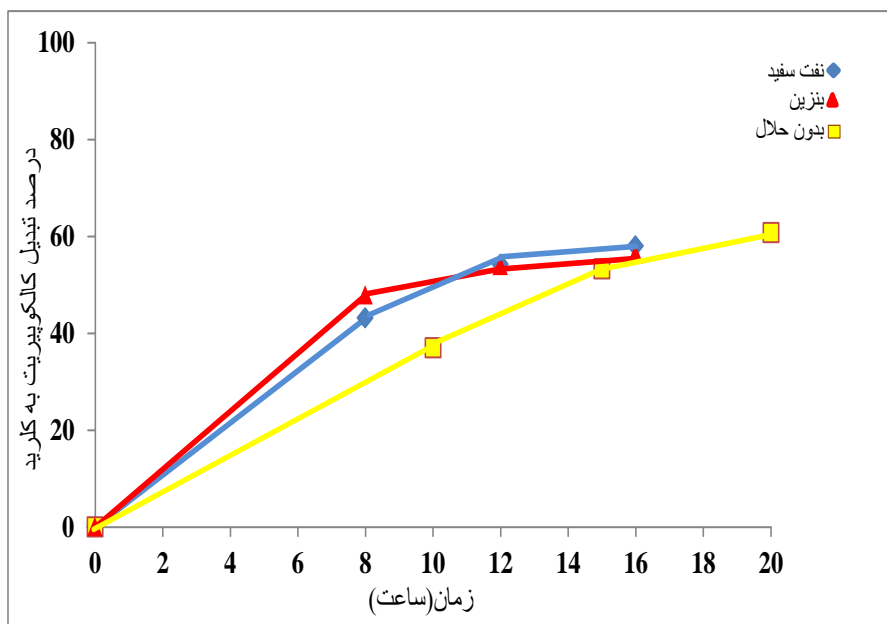
شکل (۱۲): تصاویر SEM نمونه I بعد از ۱۶ ساعت آسیاب کاری درون جارمیل با استفاده از نفت سفید و تشکیل کلوخه

به شکل (۱۳) واکنش کلراسیون در فرآیند مکانولیچینگ با استفاده از حلال‌های نفت سفید و بنزین شرایط مشابهی دارد. در هر دو شرایط در ۸ ساعت اول سرعت واکنش زیاد است و در هر ساعت دوم سرعت واکنش به شدت کاهش یافته است و در هر

۳-۸- مقایسه تبدیل کالکوپیریت به کلرید در شرایط مختلف کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب کم انرژی شکل (۱۳) نمودار درصد تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در شرایط مختلف آسیاب کاری کم انرژی را نشان می‌دهد. با توجه

آسیاب کاری حدود ۶۰ درصد از کالکوپیریت به کلریدهای مختلف تبدیل شده است. در فرایند مکانولیچینگ بعد از ۸ ساعت ۵۰ درصد از کالکوپیریت به کلرید تبدیل شده و این در حالی است که در فرایند کلراسیون بدون استفاده از حلال، حدود ۱۵ ساعت آسیاب کاری لازم است که ۵۰ درصد از کالکوپیریت به کلرید تبدیل شود.

دو فرایند بعد از ۱۶ ساعت آسیاب کاری نزدیک به ۶۰ درصد از کالکوپیریت به کلریدهای مختلف تبدیل شده است. در آسیاب کاری بدون استفاده از حلال، سرعت واکنش نسبت به فرایند مکانولیچینگ کمتر بوده و تا زمان ۱۵ ساعت آسیاب کاری با شیب یکسانی کلراسیون پیش رفته است و بعد از ۱۵ ساعت سرعت واکنش کاهش پیدا کرده و بعد از گذشت ۲۰ ساعت



شکل (۱۳): نمودار کسر تبدیل کالکوپیریت به کلریدها در شرایط مختلف آسیاب کاری

آن به عنوان گیرس استفاده کرد. در صورتی که در روش‌های ذوبی استخراج مس مقدار زیادی از گوگرد در 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, 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

۴- نتیجه گیری

کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب کم انرژی در دمای محیط انجام پذیر است و با توجه به آزمایش‌های انجام شده می‌توان در ۲۰ ساعت بیش از ۶۰ درصد از کالکوپیریت را به کلریدهای مختلف تبدیل نمود. با توجه به آزمایش‌های انجام شده کلراسیون کالکوپیریت در فرایند مکانولیچینگ در دمای محیط انجام پذیر می‌باشد و می‌توان با استفاده از حلال‌های مناسب مانند نفت سفید و بنزین در آسیاب کم انرژی در ۸ ساعت حدود ۵۰ درصد از کالکوپیریت را به کلریدهای آهن، مس و گوگرد تبدیل نمود و بعد از ۱۶ ساعت می‌توان ۶۰ درصد از کالکوپیریت را به کلریدهای مختلف تبدیل کرد. بعد از کلراسیون کالکوپیریت در آسیاب کم انرژی با استفاده از نفت سفید می‌توان کلرید گوگرد را از سایر کلریدها جدا نمود و از

- [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 CuFeS₂ chalcopyrite", physica E33, Vol. 10, pp.144-146, 2006.
- [9] P. Balaz, TL. akacs, E. Boldizarova & E. Godocikova, "Mechanochemical transformations and reactivity in copper sulphids", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 64, pp. 1413-1417, 2003.
- 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.
- [۵] ا. عطائی، س. شبیانی، غ. خیاطی و س. اسدی کوهنجان، "آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانو مواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران، ص. ۱۹-۲۸، ۱۳۸۵.
- [۶] م. عنایتی و ز. صادقیان، "آلیاژسازی مکانیکی (اصول و کاربردها)"، نشریه مهندسی متالورژی، ش. ۲۰، ص. ۴۴-۵۵، ۱۳۸۴.