

## احیا کربوترمیک اکسید نیکل

سحر بخشنده<sup>۱</sup>، نادر ستوده<sup>۲\*</sup>، محمد علی عسکری زمانی<sup>۳</sup>، عباس محصل<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

\*مسئول مکاتبات: nsetoudeh@yu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۰۲)

**چکیده:** مخلوط هایی از اکسیدنیکل-کربن فعال (۹۹٪کربن) با نسبت استوکیومتری تهیه و در یک آسیای سیاره ای در زمان های گوناگون آسیا شدند. مخلوطی از نمونه بدون فرآیند آسیاکاری نیز تهیه شد. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) در اتمسفر آرگن برای نمونه های بدون آسیاکاری و آسیاکاری انجام شد و باقی مانده های جامد واکنش احیا توسط دستگاه XRD آنالیز شدند. نتایج آزمون های TGA نشان داد واکنش احیا کربوترمیک اکسیدنیکل در مخلوط های بدون آسیاکاری و یک ساعت آسیاکاری به ترتیب از دمای حدود ۸۰۰ و ۷۲۰ درجه سانتیگراد آغاز می شود اما در نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری، این دما به حدود ۴۳۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد. افزایش مقدار کربن بیشتر از مقدار استوکیومتری تغییری در سینتیک و مسیر احیا ایجاد نکرد. محاسبات ترمودینامیکی نیز برای سیستم اکسیدنیکل-کربن با استفاده از نرم افزار HSC انجام شد. نتایج آزمون های تجربی و محاسبات ترمودینامیکی نشان دهنده نقش موثر واکنش بودوارد در واکنش احیا کربوترمیک اکسیدنیکل بود. نتایج نشان داد تشکیل گاز منوکسید کربن (CO) و افزایش مقدار آن منجر به تغییر مکانیزم احیا به حالت جامد-گاز می شود و این مورد تاثیر بسیار زیادی در افزایش سرعت احیا دارد. ریز شدن اندازه کریستالیت های (ذرات) اکسیدنیکل در نمونه های آسیاشده علاوه بر این که در کاهش دمای احیا کربوترمیک اثر داشت، منجر به کاهش اندازه ذرات محصول احیا (نیکل فلزی) شد. بنابراین با انجام عملیات فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسیدنیکل-کربن، می توان به محصول نیکل فلزی با اندازه ذرات کمتر از میکرون و حتی در حد نانومتری در واکنش احیا کربوترمیک اکسیدنیکل رسید.

### واژه های کلیدی:

آسیاکاری مکانیکی، آنالیز وزن سنجی حرارتی، واکنش بودوارد، فعال سازی مکانیکی.

### ۱- مقدمه



اگر چه احیای کربوترمیک اکسیدها به طور ساده به صورت واکنش (۳) نوشته می شود، اما همواره بایستی نقش واکنش

پژوهش های زیادی در سال های گذشته در رابطه با احیا کربوترمیک اکسیدها و ترکیبات سولفاتی انجام شده است [۱-۵]. با توجه به نتایج، متداول ترین مکانیزم مرتبط با احیا کربوترمیک اکسیدها عمدتاً شامل دو واکنش زیر است که با افزایش دما سهم گاز منوکسید کربن در احیا کربوترمیک افزایش می یابد [۶]:

در این پژوهش تاثیر فرآیند آسیاکاری بر احیای کربوترمیک اکسیدنیکل با عامل احیاکننده کربن فعال در یک آسیای سیاره ای مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از محاسبات ترمودینامیکی توسط نرم افزار HSC [۲۴]، آزمون های حرارتی TGA و آنالیزهای پراش اشعه ایکس، واکنش احیای کربوترمیک اکسیدنیکل بررسی شد. همچنین واکنش احیای کربوترمیک بین نمونه های آسیاکاری و بدون آسیاکاری مقایسه شد و تاثیر فرآیند آسیاکاری و تغییرات رخ داده در موفولوژی محصولات احیا با استفاده از میکروسکوپ SEM مورد مطالعه دقیق قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

مشخصات مواد اولیه این پژوهش در جدول (۱) آمده است. مقدار خاکستر نمونه کربن فعال کمتر از ۱٪ بود.

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه مصرفی

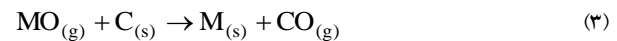
ویژگی مواد اولیه	اکسیدنیکل (NiO)	کربن فعال
رنگ	سیاه	سیاه
ساختار بلوری	JCPDS-71-1179 مکعبی	آمرف
آنالیزساز (μm)	d(0.1) = 0.86 d(0.5) = 6.153 d(0.9) = 24.805	d(0.1) = 4.961 d(0.5) = 18.806 d(0.9) = 4.961

مخلوط هایی با نسبت استوکیومتری از اکسیدنیکل و کربن فعال (مطابق با واکنش ۴) همچنین مخلوط اکسیدنیکل-کربن با نسبت مولی ۱:۱/۵ (مقدار کربن ۵۰٪ بیشتر از استوکیومتری) تهیه شدند.



برای انجام فرآیند فعالسازی مکانیکی از آسیای سیاره ای (فرآیند FP2) استفاده شد. از نسبت گلوله به پودر ۴۰:۱ و گلوله هایی با قطر ۲۰ میلیمتر در تمام آزمون های آسیاکاری

بودارد (واکنش ۲) در انجام و پیشرفت واکنش احیای کربوترمیک اکسیدها را در نظر گرفت.



پژوهش هایی در سال های گذشته در رابطه با احیا کربوترمیک اکسیدنیکل توسط عامل کربنی (زغال یا کک) و گاز منوکسیدکربن انجام شده است [۷-۱۴]. در مقالات و پژوهش های گذشته به نقش کاتالیزوری ذرات نیکل تازه احیا شده در تسریع واکنش بودارد بعنوان یکی از ویژگی های مرتبط با واکنش احیای کربوترمیک اکسیدنیکل اشاره شده است [۱۰].

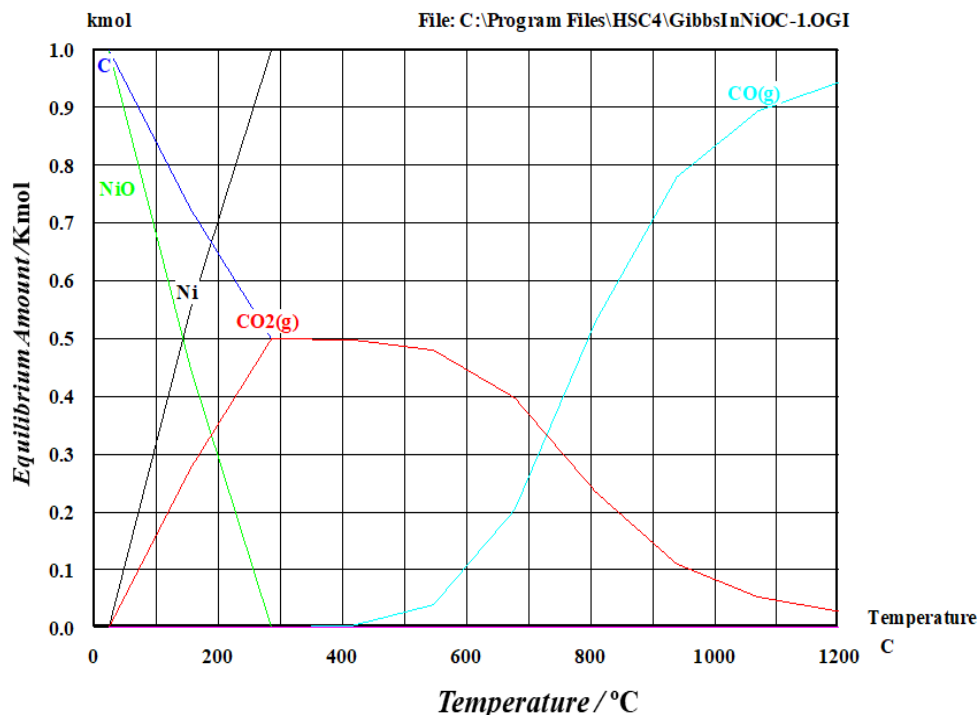
پژوهش های گذشته نقش موثر آسیاکاری پر انرژی و فرآیندهای فعالسازی مکانیکی را بر واکنش های احیای کربوترمیک و احیای متالوترمی ترکیبات اکسیدی و سولفیدی نشان داده است [۱۵-۲۱]. تاثیر هم زمان کربن به همراه یک عامل احیاکننده فلزی (مانند روی) در رابطه با احیای اکسیدمس در شرایط آسیاکاری نیز بررسی شده است [۲۲]. هنگامی که مخلوط اکسید ماده مورد نظر و نمونه کربن دار (زغال، کک ...) همراه با هم در یک دستگاه آسیای پر انرژی به مدت زمان مشخصی فعال شوند، واکنش احیای کربوترمیک در دمای به مراتب کمتری انجام خواهد شد [۱۵، ۱۸]. البته میزان کاهش دمای احیای کربوترمیک در نمونه های آسیا شده بستگی به شرایط آسیاکاری (نوع آسیا، جنس محفظه و گلوله ها، نسبت وزنی گلوله به پودر، ...)، زمان آسیاکاری و خصوصیات فیزیکی مواد اولیه دارد. در رابطه با اکسیدنیکل پژوهش های کمی در مورد تاثیر فرآیند آسیاکاری بر احیای کربوترمیک آن موجود است. در یکی از کارهای انجام شده با عامل احیاکننده گرافیت، کاهش دمای احیا در نمونه های آسیا شده به ریزش ذرات/کریستالیت های اکسیدنیکل ربط داده شد [۲۳]. روشن است تغییر شرایط آسیاکاری (به خصوص نوع آسیا) همچنین نوع عامل احیاکننده (به عنوان مثال استفاده از کک، زغال و یا کربن اکتیو) تاثیر به سزایی در احیا کربوترمیک اکسیدنیکل و مسیر سینتیکی احیا دارد.

هال [۲۷، ۲۵] محاسبه شدند. محاسبات مربوط به رابطه شرر برای پیک اصلی فاز اکسید نیکل ( $2\theta = 50.705$ ) در تابش کبالت انجام شد. بررسی های میکروسکوپی کلیه نمونه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN-VEGA3) انجام شد.

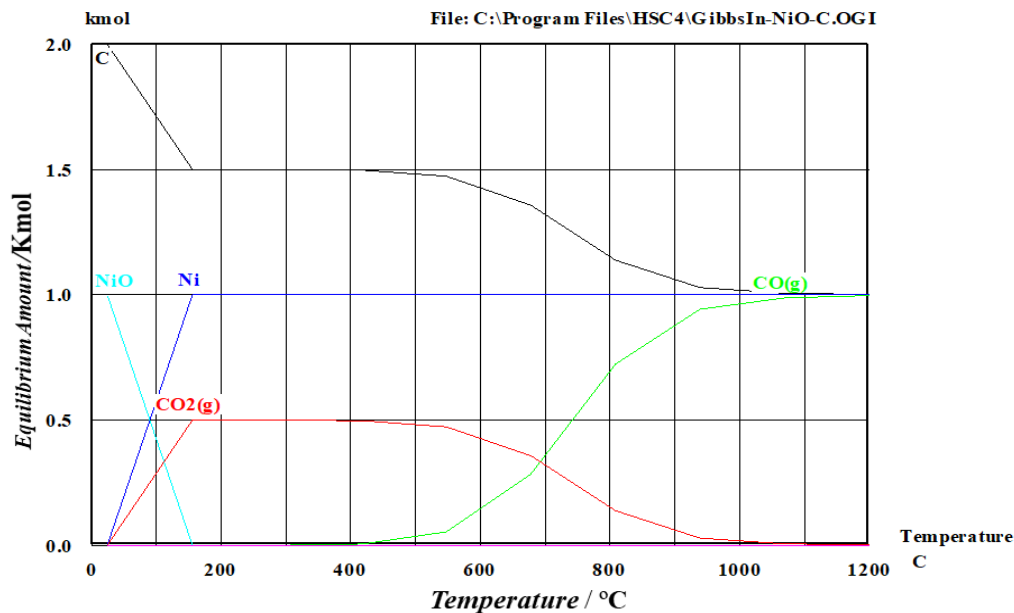
### ۳- نتایج و بحث

مشخصات آنالیز سائز مواد اولیه در جدول (۱) نشان می دهد متوسط اندازه ذرات اکسید نیکل بسیار کوچکتر از نمونه کربن فعال است. با استفاده از نرم افزار HSC مدل سازی ترمودینامیکی برای مخلوط های اکسید نیکل-کربن انجام شد [۲۴]. در این روش کلیه واکنش هایی که از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر هستند، در نظر گرفته می شوند سپس تغییرات در پایداری محصولات و فازهای در دماهای گوناگون ثبت می شود. محاسبات برای مخلوط استوکیومتری (مطابق واکنش ۴) و مخلوط با کربن بیش از نسبت استوکیومتری (نسبت مولی اکسید نیکل به کربن برابر با ۱:۲) انجام شد. نتایج این محاسبات در شکل های (۱) و (۲) آمده است.

استفاده شد. مشخصات دستگاه آسیا و سایر پارامترهای آسیاکاری در پژوهش های پیشین آمده است [۱۷-۲۰]. آزمون های وزن سنجی حرارتی (TGA) در شرایط ناهمدمای با نرخ گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر آرگن در پژوهشگاه مواد و انرژی (BAHR thermoanalyse-) انجام شد. آزمون های گرمایش همدمای توسط کوره لوله ای (LENTON, LFT, 16-180) در اتمسفر آرگن در دماهای مشخص و به مدت یک ساعت انجام شد. ابتدا نمونه های مورد نظر را درون بوته آلومینایی درون کوره گذاشته و پس از برقرار شدن جریان گاز آرگن، کوره روشن شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر، نمونه به مدت یک ساعت در آن دما نگه داری سپس کوره خاموش تا نمونه درون کوره تحت جریان گاز آرگن به دمای اتاق برسد. آزمون های آنالیز اشعه ایکس با تابش کبالت (XRD, Philips Analytical, Co-K $\alpha$  radiation, 40 kV, 40 mA, X'Pert APD) انجام شد. اندازه کریستالیت های ذرات اکسید نیکل در نمونه های پس از آسیاکاری، با استفاده از سه روش شرر [۲۵]، روش شرر اصلاح شده [۲۶] و روش ویلیامسون-



شکل (۱): تغییرات مواد اولیه و محصولات با دما برای مخلوط اکسید نیکل-کربن با نسبت مولی ۱:۱ (مخلوط استوکیومتری) با استفاده از نرم افزار HSC



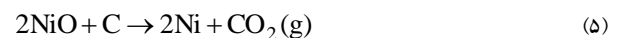
شکل (۲): تغییرات مواد اولیه و محصولات با دما برای سیستم اکسیدنیکل-کربن با نسبت مولی ۱:۲ با استفاده از نرم افزار HSC

اکسیدنیکل از طریق واکنش های (۱) تا (۳) می تواند انجام شود که از نظر ترمودینامیکی رخ دادن هر کدام از این واکنش ها عمدتاً تابع دما است.

با توجه به نتایج شکل های (۱) و (۲)، مخلوط های استوکیومتری از مواد اولیه مطابق با واکنش (۴) تهیه و در زمان های گوناگون یک، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۵ ساعت آسیاکاری شدند. نتایج مقدماتی آنالیز اشعه ایکس نشان داد حتی با افزایش زمان آسیاکاری به ۲۵ ساعت، نشانه هایی از فلز نیکل (انجام واکنش احیا) در نمونه های آسیاکاری دیده نمی شود. از نظر ترمودینامیکی و مطابق با شکل های (۱) و (۲)، احیا کربوترمیک اکسیدنیکل در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد نمی تواند رخ دهد. البته نشانه هایی از وجود ناخالصی آهن بدلیل سایش جداره آسیا با گلوله ها و یا برخورد گلوله های آسیا به یکدیگر در نتایج آنالیز اشعه ایکس مشاهده شد. شدت نسبی پیک های آهن در آنالیزهای اشعه ایکس بسیار ضعیف بود و برای مشخص کردن وجود ناخالصی آهن همچنین مقدار دقیق آن، از روش آنالیز جذب اتمی استفاده شد.

نتایج آنالیز آهن در جدول (۲) به روشی نشان می دهد افزایش زمان آسیاکاری منجر به افزایش مقدار ناخالصی آهن می شود.

در هر دو شکل، تغییرات مواد اولیه و محصولات همراه با دما به عنوان متغیرهای اصلی رسم شدند. با توجه به شکل های (۱) و (۲)، محصولات نهایی عمدتاً مطابق با واکنش (۴) یعنی مخلوطی از فلز نیکل و گاز CO است. البته پایداری گاز دی اکسیدکربن به خصوص در دماهای پایین تر در هر دو نمودار مشاهده می شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهد مقدار  $\Delta G^0$  برای انجام واکنش (۵) در دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتیگراد منفی می شود [۲۴]. بنابراین بر اساس محاسبات ترمودینامیکی، احیا کربوترمیک اکسیدنیکل در دماهای بالاتر از ۱۸۰ درجه سانتیگراد می تواند بر اساس واکنش (۵) پیش برود [۲۴].



اما با افزایش دما، گاز CO پایدارتر می شود که این مورد بواسطه انجام واکنش بودوارد (واکنش ۲) است. انجام واکنش بودوارد بعنوان یک واکنش مهم در احیا کربوترمیک اکسیدها، دلیلی بر افزایش مقدار گاز منوکسیدکربن از دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد در شکل های (۱) و (۲) است. در هر صورت نتایج شکل های (۱) و (۲) نشان می دهد واکنش احیا کربوترمیک

سنجی حرارتی برای مخلوط استوکیومتری اکسید نیکل-کربن در شرایط بدون آسیاکاری نیز انجام شد که نتایج آن در شکل (۳-الف) آمده است. برای هر سه نمونه موجود در شکل (۳-الف) سه ناحیه با شیب های متفاوت مشاهده می شود که تغییرات شیب در این منحنی ها بیانگر تغییر در مکانیزم احیا کربوترمیک اکسید نیکل است. در نمونه های بدون آسیاکاری تغییر جرم اندکی تا دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد اما پس از آن میزان کاهش جرم زیاد می شود و در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد این مقدار به حدود ۳۰٪ می رسد. برای نمونه یک ساعت آسیاکاری، مقداری افزایش جرم تا دمای حدود ۷۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد سپس در دمای حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد کاهش جرم به حدود ۳۰٪ می رسد و پس از آن شیب منحنی تغییر می کند. برای نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری تقریباً از دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد کاهش جرم مشاهده می شود. یک تغییر شیب ناگهانی در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای این نمونه دیده می شود و در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد، میزان کاهش جرم به حدود ۳۰٪ می رسد. در صورتیکه واکنش (۴) به طور کامل انجام شود، میزان کاهش جرم تئوری آن در حدود ۳۲/۳٪ است. نتایج شکل (۳-الف) نشان می دهد کاهش جرم در نمونه های بدون آسیاکاری و یک ساعت آسیاکاری در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مقدار تئوری نزدیک می شود. اما برای نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد کاهش جرم به مقدار تئوری مرتبط با واکنش (۴) می رسد ولی پس از آن با افزایش دما، افزایش جرم مشاهده می شود. نتایج آنالیز اشعه ایکس باقی مانده های جامد پس از پایان آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA) نشان داد تنها فاز موجود در نمونه های بدون آسیاکاری و یک ساعت آسیاکاری، نیکل فلزی است. اما مشاهده نشانه هایی از اکسید نیکل در باقی مانده های جامد نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری پس از پایان آزمون وزن سنجی حرارتی، می تواند بیانگر اکسید شدن ذرات نیکل احیا شده در دماهای بالاتر باشد. این مورد می تواند دلیلی بر افزایش جرم رخ داده در این نمونه در دماهای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد باشد.

علاوه بر اندازه گیری مقدار ناخالصی آهن در نمونه های آسیاکاری، اندازه کریستالیت های اکسید نیکل نیز برای این نمونه ها محاسبه شدند. روشن است تفاوت هایی در اندازه کریستالیت های محاسبه شده در هر روش برای یک زمان مشخص آسیاکاری وجود دارد. در هر حال، نتایج جدول (۲) نشان می دهد روند کلی شامل کاهش اندازه کریستالیت های اکسید نیکل با افزایش زمان آسیاکاری است.

جدول (۲): تغییرات اندازه کریستالیت های اکسید نیکل و ناخالصی آهن با افزایش زمان آسیاکاری

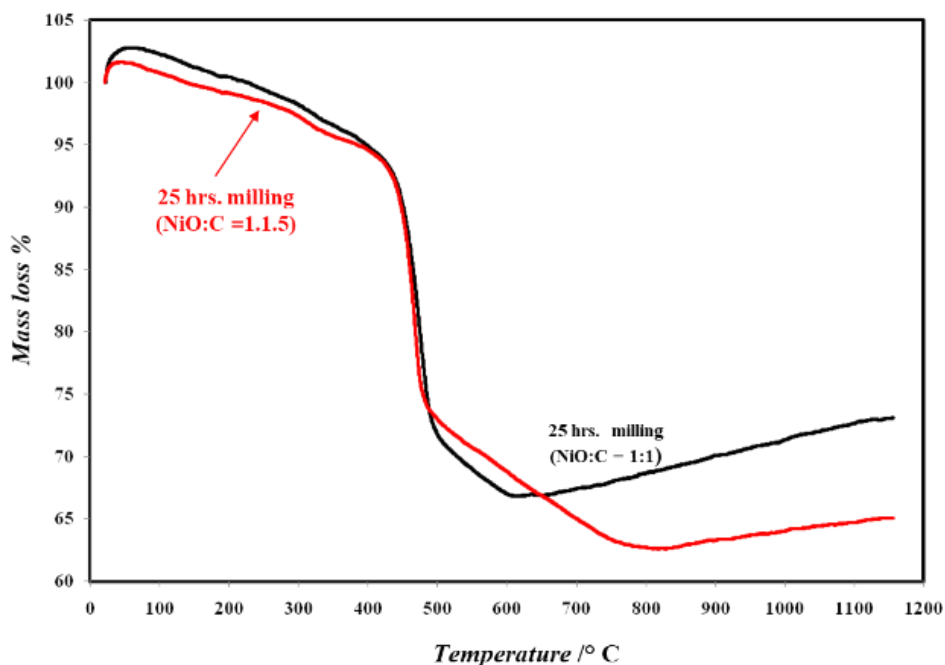
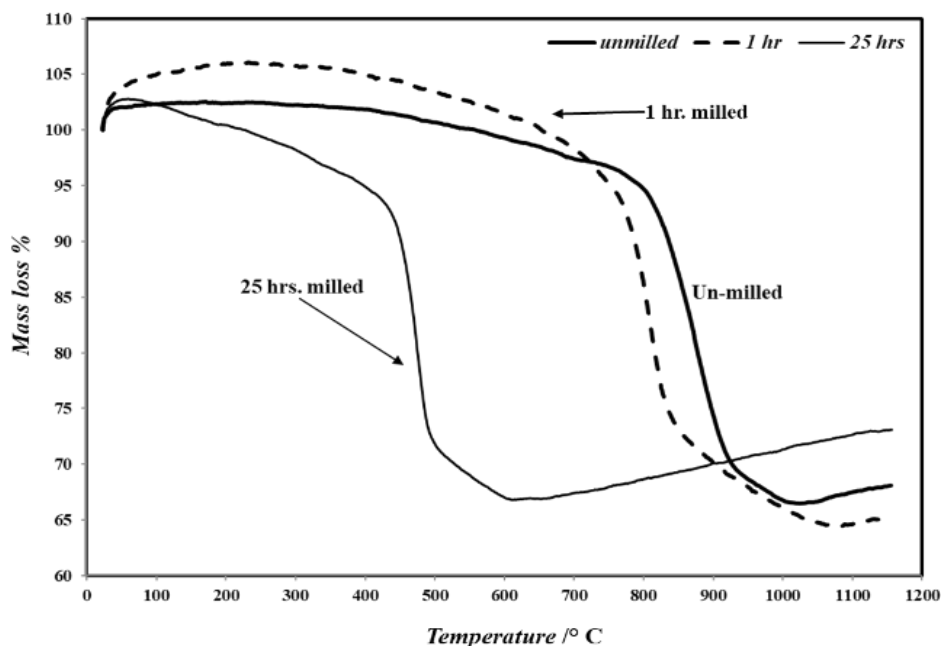
زمان آسیاکاری (ساعت)	اندازه کریستالیت (nm)			مقدار آهن (in ppm)
	روش شرر	روش شرر اصلاح شده	روش ویلیامسون-هال	
۱	۳۸/۷۶	۴۰/۱	۵۲/۶۳	۶/۶۱
۵	۲۸/۹۱	۳۰/۲۸	۳۸/۴۶	۱۲/۴۱
۱۰	۲۵/۵۶	۲۶/۱۷	۳۴/۴۸	۱۱/۵۴
۱۵	۲۵/۷۸	۲۸/۳۲	۳۱/۲۵	۱۳/۹۲
۲۵	۱۹/۸۴	۲۱/۹۹	۲۷	۱۴/۷۲

کاهش اندازه کریستالیت ها که مرتبط با افزایش پهنای پیک ها در آنالیز اشعه ایکس است یکی از مهم ترین نشانه های ریز شدن اندازه ذرات در اثر آسیاکاری است. البته علاوه بر ریز شدن اندازه ذرات، تاثیر کرنش های شبکه ای نیز در افزایش پهنای پیک ها دارای اهمیت است. مهمترین ویژگی روش محاسباتی ویلیامسون-هال، تفکیک تاثیر این دو عامل در پهن شدگی پیک های آنالیز اشعه ایکس است [۲۵]. بنابراین داده های بدست آمده از روش ویلیامسون-هال نسبت به دو روش دیگر (روش شرر و روش شرر اصلاح شده) دقت بهتری دارند.

با توجه به نتایج جدول (۲)، دو نمونه یک ساعت و ۲۵ ساعت آسیاکاری برای آزمون های بعدی انتخاب شدند. شکل (۳-الف) نتایج آزمون های وزن سنجی حرارتی (TGA) را برای این دو نمونه در اتمسفر آرگن نشان می دهد. برای مقایسه، آنالیز وزن

بین برخی از ذرات نیکل تازه احیا شده با ناخالصی های موجود در گاز آرگن رخ می دهد که منجر به مقداری افزایش جرم می شود.

با توجه به شکل (۳-الف) به نظر می رسد در نمونه ۲۵ ساعت آسیابکاری واکنش احیا کربوترمیک دردمای حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد کامل می شود اما پس از آن و با افزایش دما، واکنشی



شکل (۳): نتایج آزمون های وزن سنجی حرارتی (TGA): (الف): در اتمسفر آرگن برای مخلوط اکسیدنیکل-کربن با نسبت مولی ۱:۱ (مخلوط استوکیومتری) در شرایط بدون آسیابکاری، یک ساعت و ۲۵ ساعت آسیابکاری و (ب): نمونه ۲۵ ساعت آسیابکاری در اتمسفر آرگن برای مخلوط اکسیدنیکل-کربن با دو نسبت مولی متفاوت

درجه سانتیگراد ادامه دارد. با افزایش دما از ۸۰۰ درجه سانتیگراد، تغییر بسیار کمی در جرم مخلوط مشاهده می شود. نشانه های اکسیدینیکل در آنالیز باقی مانده های جامد آنالیز حرارتی مخلوط ۱/۵: ۱ دیده نشد. بنابراین شکل (۳-ب) نشان می دهد افزودن کربن بیشتر از مقدار استوکیومتری واکنش (۴)، تاثیری بر شکل منحنی و یا شیب مناطق کاهش جرم در آزمون (TGA) ندارد. عبارت دیگر افزودن مقدار کربن تاثیری در سینتیک احیا ندارد اما نقش موثری در ممانعت از واکنش بین ذرات نیکل تازه

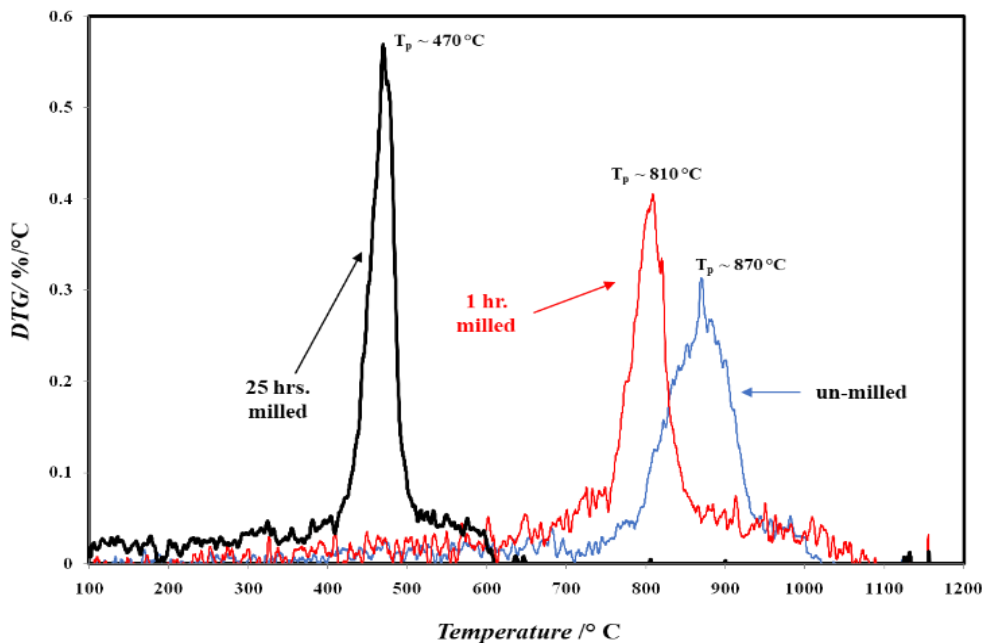
احیاشده با ناخالصی های اتمسفر محیط احیا دارد. با استفاده از داده های آزمون وزن سنجی حرارتی (شکل ۳-الف)، نمودار DTG بر حسب دما برای کلیه نمونه ها رسم شد. با توجه به شکل (۴)، برای تمام نمونه ها فقط یک پیک دیده می شود که بیانگر انجام یک واکنش احیا است. چنانچه واکنش دیگری انجام شود و یا ترکیبات میانی در مسیر احیا کربوترمیک اکسیدینیکل تشکیل شود، بایستی پیک ها و یا نشانه های مشخصی در منحنی های DTG (شکل ۴) دیده شود. نکته جالب توجه در شکل (۴) کاهش چشمگیر دمای پیک در نمونه بدون آسیاکاری از حدود  $870^{\circ}\text{C}$  به  $470^{\circ}\text{C}$  در نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری است. شکل های (۱) و (۲) نشان می دهند با افزایش دما، میزان گاز CO افزایش می یابد. احیا کربوترمیک اکسیدها بطور کلی از واکنش های (۱) تا (۳) تبعیت می کند. اما از نظر سینتیکی سرعت واکنش احیا بصورت جامد-جامد (واکنش ۳) نسبتاً کند است. روشن است افزایش دما، پایدار شدن گاز منوکسید کربن و بهبود شرایط ترمودینامیکی برای انجام واکنش بودارد (واکنش ۲) را به همراه خواهد داشت. این مورد می تواند باعث تغییر مسیر واکنش احیا از حالت جامد-جامد (واکنش ۳) به حالت جامد-گاز شود. بنابراین تغییر ناگهانی شیب در منحنی های TGA (شکل ۳-الف) با افزایش دما، به تغییر در مکانیزم احیا (حالت جامد-گاز) و مشارکت بیشتر گاز CO در احیا اکسید نیکل مربوط است. از سوی دیگر با توجه به جدول (۲) و ریز شدن اندازه کریستالیت های اکسیدینیکل با افزایش زمان آسیاکاری همچنین فعال شدن بیشتر ذرات کربن، انتظار است دمای آغاز واکنش احیا کاهش

مقایسه سه نمونه مخلوط استوکیومتری اکسیدینیکل-کربن در شکل (۳-الف) نشان می دهد با انجام آسیاکاری تغییراتی در دمای انجام واکنش ها رخ می دهد. با توجه به این شکل به نظر می رسد با افزایش زمان آسیاکاری به ۲۵ ساعت، کاهش جرم از دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد آغاز می شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهد، واکنش های (۴) و (۵) در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد نمی توانند انجام شوند [۲۴]. پژوهش های پیشین مرتبط با احیا کربوترمیک اکسیدها نشان داد که این مدل از کاهش جرم می تواند بواسطه آزاد شدن گازهای جذب شده توسط ذرات کربن باشد [۱۵، ۱۸]. در اثر فرآیند آسیاکاری مکانیکی، اندازه ذرات کربن در مخلوط مواد اولیه ریز می شوند بنابراین مساحت سطحی ذرات افزایش می یابد. این مورد منجر به فعال شدن ذرات کربن می شود در نتیجه ذرات ریز کربن فعال در اثر تماس با اتمسفر، تمایل زیادی به جذب گاز (جذب فیزیکی) دارند. در هنگام گرمایش در اتمسفر آرگن، این گازهای جذب شده آزاد و منجر به کاهش جرم در منحنی های (TGA) می شوند [۲۸-۳۰]. با توجه به شکل (۳-الف)، میزان کاهش جرم در دماهای حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است که نشان دهنده تاثیر زمان آسیاکاری در افزایش میزان جذب گاز در ذرات کربن است.

با توجه به شکل (۳-الف) و مشاهده مقداری افزایش جرم در دماهای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد برای نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری، نمونه ای از مخلوط اکسیدینیکل-کربن با نسب مولی ۱/۵: ۱ (مقدار کربن ۵۰٪ بیشتر از استوکیومتری - واکنش ۴) تهیه و پس از انجام ۲۵ ساعت آسیاکاری، آنالیز حرارتی (TGA) برای آن انجام شد. کلیه شرایط آسیاکاری و آزمون وزن سنجی حرارتی این دو نمونه یکسان بود. مقایسه نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی این نمونه با نمونه مخلوط استوکیومتری در شکل (۳-ب) آمده است. با توجه به شکل (۳-ب)، تغییر چندانی در شکل منحنی دو نمونه تا دمای حدود ۴۷۰ درجه سانتیگراد مشاهده نمی شود. پس از دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد، شیب هر دو منحنی یکسان است اما روند کاهش جرم در مخلوط ۱/۵: ۱ تا دمای ۸۰۰

صورت رخداد واکنش (۴) حدود ۳۲/۳٪ است. از سوی دیگر محاسبات نشان می‌دهد در صورت انجام واکنش (۵)، میزان کاهش جرم نهایی بدلیل آزاد شدن گاز CO<sub>2</sub> حدود ۲۷٪ است. این میزان کاهش جرم تقریباً با مقدار بدست آمده در دمای ۵۰۰°C در شکل (شکل ۳-الف) برای نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری برابر است.

یابد. این مورد به خوبی در شکل (۴) و تغییرات دمای پیک ها دیده می‌شود. نکته مهم این است که مطابق با شکل های (۱) و (۲) و براساس محاسبات ترمودینامیکی، میزان گاز CO در دماهای کمتر از ۶۰۰°C بسیار کم است. اما میزان کاهش جرم نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری در شکل (۳-الف) در دمای ۶۰۰ به حدود ۳۵ درصد می‌رسد. لازم به ذکر است مقدار کاهش جرم تئوری در



شکل (۴): نمودار DTG بر حسب دما برای مخلوط های اکسید نیکل-کربن با نسبت ملی ۱:۱ (مخلوط استوکیومتری)

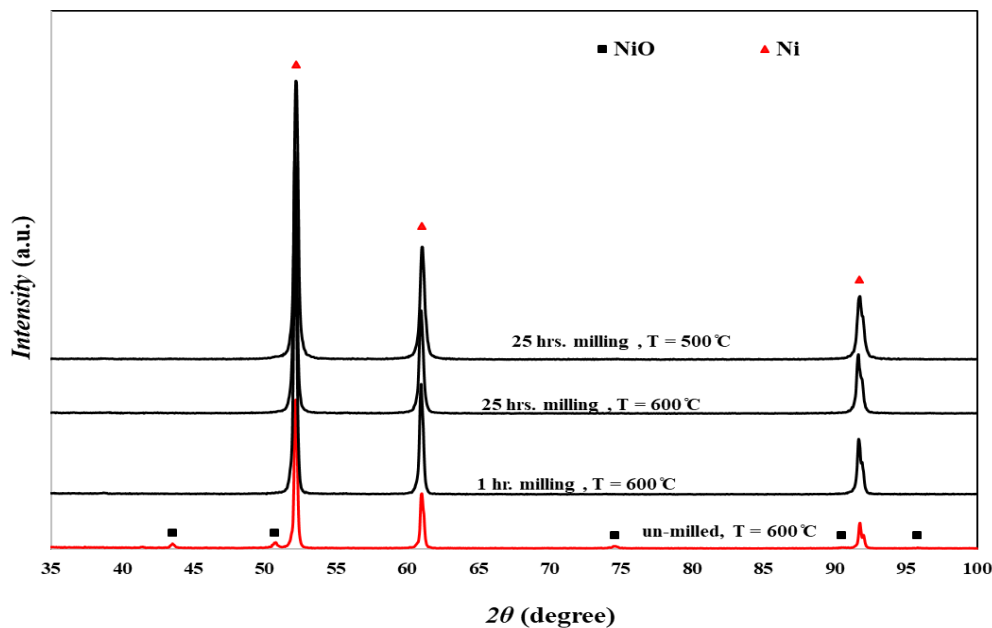
شود. از طرف دیگر با افزایش زمان آسیاکاری میزان فعالیت ذرات کربن نیز افزایش خواهد یافت. این موارد همگی نقش موثری در افزایش سرعت واکنش (۵) دارند. از سوی دیگر نقش اتوکاتالیزوری نیکل در واکنش احیا کربوترمیک اکسید نیکل نیز توسط برخی از پژوهشگران اثبات شده است [۱۰]. به طوری که فلز نیکل احیا شده نقش موثری در انجام واکنش بودوارد در مسیر واکنش احیا کربوترمیک دارد [۱۰]. در هر حال، با افزایش دما و در نتیجه افزایش مقدار گاز CO مطابق با شکل های (۱) و (۲)، نقش عامل احیا کننده CO بیشتر خواهد شد و احیا کربوترمیک اکسید نیکل در دماهای بالاتر از طریق مکانیزم جامد-گاز پیش می‌رود.

با توجه به نتایج جدول (۲)، فرآیند فعالسازی مکانیکی در مخلوط اکسید نیکل-کربن منجر به ریزش اندازه کریستالیت ها (یا ذرات پودر) و در نتیجه افزایش سطح تماس مواد اولیه می‌شود. این موارد همگی شرایط مناسبی برای بهبود شرایط سینتیکی در واکنش های حالت جامد هستند. پژوهش های شماره [۱۳] نشان می‌دهد سرعت احیای اکسید نیکل به نرخ رسیدن اتمهای کربن در فصل مشترک نیکل/اکسید نیکل وابسته است. سرعت رسیدن اتمهای کربن به این فصل مشترک نیز تابع غلظت مکان های فعال در سطح کربن و سطح تماس بین ذرات کربن فعال و اکسید نیکل است. بنابراین انتظار است افزایش زمان آسیاکاری منجر به ریزش شدن اندازه ذرات و افزایش سطح تماس ذرات اکسید نیکل-کربن



آزمون گرمایش همدمای این نمونه در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  نیز انجام شد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس باقی مانده های جامد آزمون های گرمایش همدمای در شکل (۵) آمده است.

با توجه به نتایج آزمون های حرارتی، آزمایش گرمایش همدمای اتمسفر آرگن برای نمونه های یک ساعت و ۲۵ ساعت آسیاکاری در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد انجام شد. با توجه به کاهش دمای احیای کربوترمیک در نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری (شکل ۴)،



شکل (۵): نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس باقی مانده های جامد آزمون های گرمایش همدمای اتمسفر آرگن برای مخلوط اکسید نیکل-کربن با نسبت مولی ۱:۱ (مخلوط استوکیومتری) در دماهای گوناگون. نمونه ها در شرایط یک ساعت آسیاکاری، ۲۵ ساعت آسیاکاری و مخلوط بدون آسیاکاری هستند

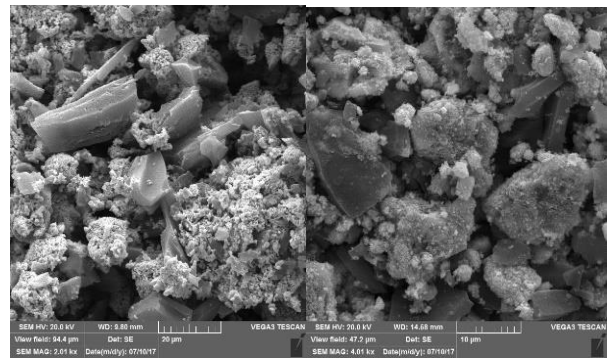
مواد اولیه (اکسید نیکل-کربن) با نسبت استوکیومتری و نمونه های آزمون گرمایش همدمای در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد را نشان می دهد. با توجه به تصویر (الف) ذرات بزرگتر کربن در مخلوط با توده های ریز و آگلومره اکسید نیکل مشاهده می شوند. بزرگتر بودن اندازه ذرات در مقایسه با ذرات اکسید نیکل که در شکل (۶-الف) دیده می شود، تاییدی بر نتایج آنالیز ذرات موجود در جدول (۱) است. شکل های (۶-ب)، (۶-ج) و (۶-د) به ترتیب ریزساختار باقی مانده های جامد نمونه های بدون آسیاکاری، یک ساعت و ۲۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای در  $600^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر آرگن را نشان می دهند. در شکل (۶-ب) دو نوع موفولوژی متفاوت دیده می شود که ذرات بزرگتر مرتبط با کربن باقی مانده و ذرات ریز آگلومره شده، مربوط به نیکل هستند. با توجه به شکل (۵) و نتایج پراش اشعه ایکس این نمونه و وجود

شکل (۵) نشان می دهد برای هر دو نمونه یک ساعت و ۲۵ ساعت آسیاکاری، واکنش احیا کربوترمیک اکسید نیکل در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کامل شده است. این واکنش برای نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  نیز بطور کامل انجام شده است. در شکل (۵)، نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس باقی مانده جامد آزمون گرمایش همدمای برای نمونه بدون آسیاکاری در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  نیز آمده است. با توجه به این شکل، برخی از نشانه های اکسید نیکل در نمونه بدون آسیاکاری دیده می شود در حالیکه این نشانه ها برای آزمون گرمایش همدمای در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  برای نمونه یک ساعت آسیاکاری دیده نمی شود. بعبارت دیگر مقایسه نتایج آزمون های گرمایش همدمای در شکل (۵) نشان می دهد آسیاکاری مخلوط اولیه حتی به مدت یک ساعت، نقش تعیین کننده ای در کاهش دمای احیا کربوترمیک دارد. شکل (۶) تصاویر SEM از مخلوط

شکل (۶-ج) تصویر ریزساختار نمونه یک ساعت آسیاکاری در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. در این تصویر نشانه ای از ذرات کربن دیده نمی شود. در این تصویر ذرات نیکل فلزی با اندازه های گوناگون به خوبی دیده می شوند که برخی از ذرات رشد کرده و بزرگ شده است. شکل (۶-د) نشان می دهد که اندازه ذرات نیکل فلزی در نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری بسیار کوچک شده است. این ذرات که عمدتاً در محدوده زیر میکرون هستند بصورت توده های به هم پیوسته (آگلومره) در شکل (۶-د) دیده می شوند. عدم وجود نشانه ای از ذرات کربن در شکل های (۶-ج) و (۶-د) تایید کننده نتایج شکل (۵) و تکمیل احیا کربوترمیک اکسید نیکل در این دو نمونه است.

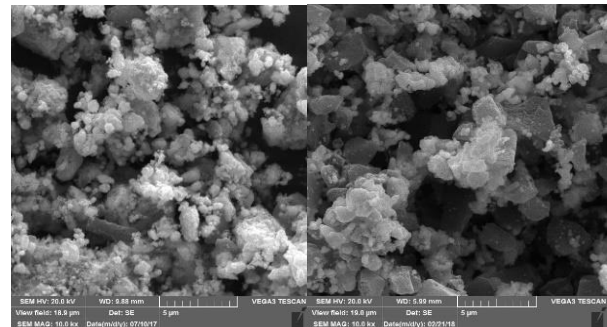
آزمون گرمایش همدمای برای مخلوط اکسید نیکل-کربن در شرایط ۲۵ ساعت آسیاکاری (مخلوط استوکیومتری) در اتمسفر آرگن در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت نیز انجام شد. با توجه به میزان کاهش جرم در شکل (۳) و نتایج شکل (۵)، واکنش احیا کربوترمیک اکسید نیکل در این نمونه در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد به طور کامل انجام شد. در شکل (۶-ذ) تصویر میکروسکوپی از این نمونه در شرایط گرمایش همدمای در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد آمده است. با مقایسه این تصویر با شکل (۶-د) مشخص می شود که بیشتر ذرات نیکل اندازه ای در حدود زیر میکرون دارند البته تعدادی ذره بزرگتر نیز در هر دو حالت دیده می شود. نگاهی دقیق تر به ریزساختار نمونه های گرمایش همدمای نشان می دهد انجام ۲۵ ساعت آسیاکاری منجر به ریز شدن اندازه ذرات نیکل می شود. بعبارت دیگر مقایسه نتایج جدول (۲) و شکل های (۳) تا (۶) نشان می دهد، ریز شدن اندازه کریستالیت ها (ذرات) در نمونه های آسیاکاری علاوه بر این که منجر به کاهش دمای احیا کربوترمیک می شود، نقش مهمی نیز در اندازه ذرات نیکل بدست آمده در فرآیند گرمایش همدمای دارد. بنابراین با توجه به ریز شدن اندازه ذرات نیکل فلزی در تصاویر میکروسکوپی نمونه های آسیاکاری (شکل ۶)، می توان با استفاده از فرآیند آسیاکاری به محصولی با اندازه ذرات کمتر از میکرون و حتی در محدوده نانومتری رسید.

نشانه های اکسید نیکل باقی مانده در نمونه گرمایش در دمای ۶۰۰°C، دلیل وجود ذرات کربن در تصویر (۶-ب) روشن می شود.



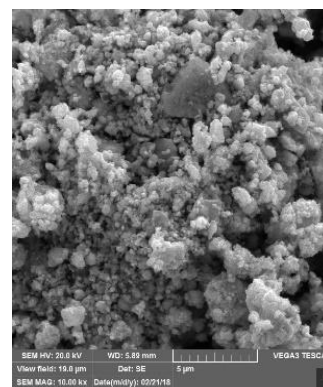
(ب)

(الف)



(د)

(ج)



(ذ)

شکل (۶): تصاویر SEM از مخلوط مواد اولیه اکسید نیکل-کربن با نسبت مولی ۱:۱ (مخلوط استوکیومتری): (الف): مخلوط اولیه، (ب): نمونه بدون آسیاکاری پس از گرمایش همدمای در ۶۰۰°C در اتمسفر آرگن، (ج): نمونه یک ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای در ۶۰۰°C در اتمسفر آرگن، (د): نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای در ۶۰۰°C در اتمسفر آرگن و (ذ): نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای در ۵۰۰°C در اتمسفر آرگن

zinc oxide with various additives”, Mater Trans., Vol. 47, No. 9, pp. 2421-2426, 2006.

- [3] R. Ebrahimi-Kahrizsangi & E. Amini-Kahrizsangi, “Zirconia carbothermal reduction: Non-isothermal kinetics”, Inter. J. Refractory Metals & Hard Mater., Vol. 27, pp. 637-641, 2009.
- [4] D. Guzman, J. Fernandez, S. Ordonez, C. Aguilar, P. A. Rojas & D. Serafini, “Effect of mechanical activation on the barite carbothermic reduction”, Inter. J. Miner. Process., Vol. 102-103, pp. 124-129, 2012.
- [5] G. Wang, Y. xing Du, J. song Wang & Q. Guo Xue, “Carbothermic reduction behaviors of Ti-Nb-bearing Fe concentrate from Bayan Obo ore in China”, Int. J. Miner. Metall. Mater., Vol. 25, No. 1, pp. 28-36, 2018.
- [6] B. V. L'VOV, “Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides”, Thermochim. Acta, Vol. 360, No. 2, pp. 109-120, 2000.
- [7] J. H. Krasuk & J. M. Smith, “Kinetics of reduction of nickel oxide with CO”, AIChE Journal, Vol. 18, No. 3, pp. 506-512, 1972.
- [8] J. Szekely & C. I. Lin, “The reduction of nickel oxide disks with carbon monoxide”, Metall. Trans. B, Vol. 7, No. 3, pp. 493-495, 1976.
- [9] C. I. Lin, “The effect of alkali salt catalyst on the carbothermic reduction of nickel oxide”, Metall. Trans. B, Vol. 19, No. 4, pp. 685-686, 1988.
- [10] B. J. Satish, B. K. Bharat, N. G & Ashok, “Carbothermal reduction of nickel oxide: Effect of caralysis on kinetics”, Metall. Trans. B, Vol. 23, No. 1, pp. 93-95, 1992.
- [11] S. K. Sharma, F. J. Vastola & P. L. Walker, JR, “Reduction of nickel oxide by carbon: I. Interaction between nickel oxide and pyrolytic graphite”, Carbon, Vol. 34, No. 11, pp. 1407-1412, 1996.
- [12] S. K. Sharma, F. J. Vastola & P. L. Walker, JR, “Reduction of nickel oxide by carbon: II. Interaction between nickel oxide and natural graphite”, Carbon, Vol. 35, No. 4, pp. 529-533, 1997.
- [13] S. K. Sharma, F. J. Vastola & P. L. Walker, JR, “Reduction of nickel oxide by carbon: III. Kinetic studies of the interaction between nickel oxide and

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد آسیاکاری مکانیکی نقش موثری در کاهش دمای احیا کربوترمیک اکسید نیکل دارد به طوری که با انجام فقط یک ساعت آسیاکاری مخلوط اکسید نیکل-کربن، کاهش دمای در حدود ۷۰ درجه سانتیگراد در دمای آغاز احیا مشاهده شد. مطابق با محاسبات ترمودینامیکی، واکنش بودارد نیز نقش موثری در واکنش های احیا کربوترمیک دارد. از طرف دیگر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بدلیل ریز شدن اندازه ذرات و افزایش سطح تماس بین ذرات اکسید نیکل با کربن، نقش موثری در افزایش سرعت واکنش در حالت جامد-جامد دارد. بر این اساس و با توجه به نتایج این پژوهش و تغییرات رخ داده در دمای واکنش ها، به نظر می رسد برای نمونه های آسیاکاری (به خصوص نمونه ۲۵ ساعت آسیاکاری) واکنش احیا کربوترمیک اکسید نیکل از طریق واکنش (۵) انجام شود. همچنین با انجام آسیاکاری مکانیکی در مخلوط اکسید نیکل-کربن و بدلیل کاهش دمای واکنش احیا کربوترمیک، اندازه ذرات نیکل بدست آمده از واکنش احیا ریزتر می شود. بنابراین با افزایش زمان آسیاکاری می توان به ذرات نیکل در مقیاس زیر میکرون و حتی نانومتری رسید. محاسبات سینتیکی برای تعیین انرژی اکتیواسیون واکنش احیا کربوترمیک اکسید نیکل در شرایط آسیاکاری، برنامه آینده این کار پژوهشی خواهد بود.

#### ۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی و معنوی دانشگاه یاسوج برای این کار پژوهشی تشکر می نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] L. Hong, H. Y. Sohn & M. Sano, “Kinetics of carbothermic reduction of magnesia and zinc oxide by thermogravimetric analysis technique”, Scandinavian J. Metall., Vol. 32, pp. 171-176, 2003.
- [2] B. Su Kim, J. Min Yoo, J. Tae Park & J. Chum Lee, “A kinetic study of the carbothermic reduction of

- [24] HSC Chemistry for Windows, Outokumpu, Oy, Vol. 5, No. 1, 1994.
- [25] C. Suryanarayana & M. Grant Norton, "X-ray diffraction, a practical approach", Springer Science+Business Media, LLC, 1998.
- [26] Monshi, M. R. Foroughi & M. R. Monshi, "Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD", World J. Nano Sci. and Eng., Vol. 2, pp. 154-160, 2012.
- [27] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. Sai Kumar & B. S. Kumari, "X-ray analysis by williamson-hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation", World J. Nano Sci. and Eng., Vol. 4, pp. 21-28, 2014.
- [28] N. J. Welham & N. Setoudeh, "Highly adsorbent carbon formed by ball milling", Carbon, Vol. 43, No. 4, pp. 892-894, 2005.
- [29] N. J. Welham, V. Berbenni & P. G. Chapmen, "Effect of extended ball milling on graphite", J. Alloys and Compd, Vol. 349, No. 1-2, pp. 255-263, 2003.
- [30] N. J. Welham, V. Berbenni & P. G. Chapmen, "Increased chemisorption onto activated carbon after ball-milling", Carbon, Vol. 40, No. 13, pp. 2307-2315, 2002.
- natural graphite", Carbon, Vol. 35, No. 4, pp. 535-541, 1997.
- [14] E. G. Grigoryan, O. M. Niazyan & S. L. Kharatyan, "Nickel oxide reduction under nonisothermal conditions", Kinetics and Catalysis, Vol. 48, No. 6, pp. 773-777, 2007.
- [15] N. Setoudeh, A. Saidi & N. J. Welham, "Carbothermic reduction of anatase and rutile", J. Alloys and Compd., Vol. 390, pp. 138-143, 2005.
- [16] M. Erdemuglu, "Carbothermic reduction of mechanically activated celestite", Int. J. Miner. Process., Vol. 92, pp. 144-152, 2009.
- [17] N. Setoudeh, M. Ali Askari Zamani & N. J. Welham, "Carbothermic reduction of mechanically activated mixtures of celestite and carbon", World Academy Sci. Eng. and Tech., Vol. 74, pp. 531-534, 2011.
- [18] N. Setoudeh & N. J. Welham, "Carbonitridation of mechanically activated mixtures of zircon and carbon", J. Alloys and Compd., Vol. 586, pp. 730-735, 2014.
- [19] N. Setoudeh & N. J. Welham, "Metallothermic reduction of zinc sulfide induced by ball Milling", J. Mater.Sci., Vol. 52, No. 11, pp. 6388-6400, 2017.
- [۲۰] ن. ستوده، م. علی عسکری زمانی و ع. محصل، "تاثیر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک زیرکن"، مجله مواد نوین، جلد ۳، شماره ۳، صفحه ۹۹-۸۹، بهار ۱۳۹۲.
- [۲۱] ع. اصغر بیگ زاده و س. ع. حسن زاده تبریزی، "سنتر و مشخصه یابی پودر نانو ساختار VB به روش آسیاکاری و احیای مکانوشیمیایی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره سوم، صفحه ۲۲-۱۳، پاییز ۱۳۹۵.
- [۲۲] ع. زلفی گسمنونی، ع. سعیدی و س. ال. حسین امامی، "بررسی تاثیر هم زمان کربن و روی بر فرآیند احیای مکانوشیمیایی اکسیدمس"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره چهارم، صفحه ۱۸۱-۱۷۵، زمستان ۱۳۹۴.
- [23] H. Yang & P. G. McCormick, "Mechanically activated reduction of nickel oxide with graphite", Metall. Mater. Trans. B, Vol. 29, No. 2, pp. 449-455, 1998.

## Carbothermic reduction of nickel oxide

Sahar Bakhshandeh<sup>1</sup>, Nader Setoudeh<sup>2,\*</sup>, Mohamad Ali Askari Zamani<sup>3</sup>, Abbas Mohassel<sup>3</sup>

1- M.Sc. Student, Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

2- Associate Professor, Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

3- Assistant Professor, Materials Engineering Department, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

\*Corresponding Author: nsetoudeh@yu.ac.ir

---

### Abstract

Mixtures of nickel oxide and activated carbon (99% carbon) with stoichiometric ratio were milled for different times in a planetary ball mill. The stoichiometric ratio of mixture was prepared in an un-milled condition. The unmilled mixture and milled samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) under an argon atmosphere and their solid products of the reduction reaction were studied using XRD experiments. TGA showed that the reduction of NiO started at ~800°C and ~720°C in un-milled and one-hour milled samples respectively whilst after 25 h milling it decreased to about 430°C. Increasing the amount of carbon more than stoichiometric ratio did not effect on the kinetics of carbothermic reduction. Thermodynamics assessments for NiO-C system were done using HSC software. Thermodynamics assessment and the experimental results indicated that Boudouard reaction plays a significant role in the carbothermic reduction reaction of nickel oxide. The results revealed that formation and increasing of monoxide carbon gas (CO<sub>g</sub>) can change the kinetic reaction mechanism into solid-gas mechanism which has the major effect on increasing the rate of reaction. The decrease in the particle size/crystallite size of the nickel oxide in the milled samples not only resulted in decreasing in the reaction temperature, but also resulted in formation of fine particles of metallic nickel. Therefore, it is possible to achieve the metallic nickel particle in the range of submicron or nanometer via carbothermic reduction reaction of NiO using mechanical activation of NiO-C mixture.

**Key words:** Ball Milling, Boudouard Reaction, Mechanical Activation, Thermal Gravimetric Analysis.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Sahar Bakhshandeh, Nader Setoudeh, Mohamad Ali Askari Zamani, Abbas Mohassel, Carbothermic reduction of nickel oxide, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2019, 13(2), 63-75.