

احیای کربوترمیک کنسانتره سلسیت معدن لیکک

نادر ستوده^{۱*}، محمد علی عسکری زمانی^۲ و عباس محصل^۲

چکیده

مخلوط‌هایی از کنسانتره‌ی سلسیت (خلوص ۹۸ درصد) معدن لیکک و کربن اکتیو (۹۸ درصد کربن) تهیه و در اتمسفر آرگن (خلوص ۹۹/۹۹ درصد) احیا شدند. محصولات واکنش احیای کربوترمیک به وسیله‌ی آزمایش‌های (XRD) و (TGA/DTA) بررسی شدند. نتایج آنالیزهای حرارتی و پراش اشعه‌ی ایکس محصولات نشان داد که نخستین نشانه‌های تشکیل سولفید استرانسیم (SrS) در دمای 720°C مشاهده می‌شود. واکنش احیای کربوترمیک به صورت مرحله به مرحله پیش می‌رود و در دمای حدود 1100°C به پایان می‌رسد. نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس و آنالیزهای ترمودینامیکی نشان دادند که تنها محصول جامد بدست آمده سولفید استرانسیم است و هیچ‌گونه ترکیب میانی در مسیر احیا مشاهده نشد.

واژه‌های کلیدی: احیای کربوترمیک، سولفات استرانسیم، کنسانتره‌ی سلسیت، سولفید استرانسیم.

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی مهندسی، دانشگاه یاسوج.

۲- مربی، گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی مهندسی، دانشگاه یاسوج.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: nsetoudeh@mail.yu.ac.ir

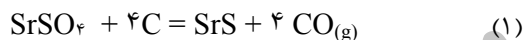
پیشگفتار

سلسیت با فرمول شیمیایی SrSO_4 ، مهم‌ترین کانه‌ی استرانسیم در طبیعت است که از آن برای تهیه‌ی ترکیبات استرانسیم و تولید استرانسیم خالص استفاده می‌شود [۱]. از میان ترکیبات استرانسیم، کربنات استرانسیم (SrCO_3) یکی از مهم‌ترین آن‌هاست که به دلیل کاربردش در صنایع گوناگون از جمله سرامیک، الکترونیک، لعاب سازی و ... اهمیتی ویژه پیدا کرده است [۱]. تاکنون دو روش در مقیاس صنعتی برای تهیه‌ی کربنات استرانسیم از کنسانتره‌ی سلسیت ارایه شده است. در نخستین و متداول‌ترین روش که به نام فرآیند خاکستر سیاه معروف است، کنسانتره‌ی خالص سلسیت با یک ماده‌ی کربن دار احیا می‌شود. در اثر فرآیند احیا که بیش‌تر در دمایی بالاتر از 1000°C انجام شده، ماده‌ی سیاه رنگ سولفید استرانسیم (SrS) که در آب داغ قابل حل است، بدست می‌آید. با حل کردن سولفید استرانسیم در آب داغ (دمای حدود 80°C) می‌توان کاتیون استرانسیم را به وسیله‌ی افزودن ترکیباتی از جمله خاکستر سودا، بی کربنات آمونیم و یا دی اکسید کربن به صورت کربنات استرانسیم رسوب داد [۱-۶]. در روش دوم ذرات بسیار ریز سلسیت با محلول داغ کربنات سدیم (دمای بالای 90°C) واکنش داده تا کربنات استرانسیم رسوب کند. محصول جانبی این روش سولفات سدیم است که در آب محلول است [۳-۶]. کربنات استرانسیم بدست آمده از روش نخست نسبت به روش دوم از خلوص بیش‌تر برخوردار است [۱]، اما مشکل اصلی روش نخست، دمای زیاد فرآیند و در نتیجه مصرف بیش‌تر انرژی است.

البته روش‌های دیگری نیز در مقیاس آزمایشگاهی برای تجزیه‌ی سولفات استرانسیم و تهیه‌ی کربنات استرانسیم از کنسانتره‌ی سلسیت ارایه شده است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به لیچینگ مستقیم کنسانتره‌ی سلسیت با سولفید سدیم [۷]، واکنش مستقیم بین کنسانتره‌ی سلسیت با کربنات سدیم یا پتاسیم در دما و فشار بالا [۸] و روش مکانوشیمیایی برای تبدیل مستقیم کنسانتره‌ی سلسیت به کربنات استرانسیم [۹-۱۰] اشاره کرد. بتازگی پژوهش‌هایی در راستای تجزیه‌ی کنسانتره‌ی سلسیت به وسیله‌ی فلزات فعال از

جمله آلومینیم [۱۱] به روش مکانوشیمیایی انجام گرفته است. نتیجه‌ی این پژوهش‌ها منجر به تولید سولفید استرانسیم در زمانی بسیار کوتاه (پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری) در دمای اتاق شده است که با انحلال محصول جامد بدست آمده در آب داغ می‌توان سولفید استرانسیم را با خلوص بالا بدست آورد.

با وجود روش‌های گوناگون برای تولید ترکیبات استرانسیم از جمله کربنات آن، هنوز روش احیای کربوترمیک کنسانتره‌ی سلسیت، اصلی‌ترین روش برای تهیه این ترکیبات است. از این رو، در این رابطه در سال‌های گذشته پژوهش‌هایی گسترده به وسیله‌ی افراد گوناگون با استفاده از گاز منوکسید کربن، مخلوط گازهای $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ و یا استفاده از مواد کربن دار جامد از جمله کک و یا زغال انجام گرفته است [۱۶-۱۲]. نتایج پژوهش‌های گذشته در رابطه با احیای کربوترمیک نشان داده است که در صورت استفاده از کربن بیش‌تر از مقدار استوکیومتری، نخستین واکنش شیمیایی در حالت جامد می‌تواند در دماهای بالاتر از 400°C به صورت زیر رخ دهد [۱۶-۱۵]:



با افزایش دما، گاز منوکسیدکربن تولیدی به سمت ذرات سلسیت واکنش نداده که در تماس با کربن نیست نفوذ کرده و به صورت زیر با آن‌ها واکنش می‌دهد:



روشن است که در حضور کربن اضافه، واکنش بودوار نیز قابل انتظار است:



محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند [۱۷] که مقدار انرژی آزاد واکنش (۱) در شرایط استاندارد در دمای 500°C در حدود $\Delta G = -616 \text{ kJ/mole}$ است. بنابراین، انجام این واکنش از نظر ترمودینامیکی در این دما امکان پذیر است. با این حال، پژوهش‌های گذشته نشان داده‌اند [۱۶-۱۲] که واکنش تبدیل سولفات استرانسیم به سولفید استرانسیم از دماهای حدود 800°C و بالاتر آغاز می‌شود و سرعت احیا با افزایش دما، بیش‌تر می‌شود. دلیل اصلی این پدیده مربوط به افزایش مقدار گاز منوکسیدکربن در اثر افزایش دما می‌باشد که

بوده و مقدار ناخالصی آهک آن کم‌تر از ۲ درصد است. در کنسانتره‌ی سلسیت استفاده شده (پیش و پس از فرآیند خالص سازی) نشانه‌ای از ترکیبات باریم بویژه کربنات باریم یافت نشد [۲۰]. ذرات کربن اکتیو با خلوص ۹۹ درصد کربن، به عنوان ماده‌ی احیاکننده استفاده شد. ویژگی‌های آنالیز سایز کنسانتره‌ی سلسیت پس از عملیات خالص سازی و کربن اکتیو استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ آمده است.

مخلوطی از کنسانتره‌ی سلسیت خالص سازی شده و کربن اکتیو بر اساس نسبت استوکیومتری واکنش (۱) تهیه و در یک آسیای گلوله‌ای به مدت ۵ دقیقه آسیا شده تا مخلوطی همگن بدست آید. آزمایش‌های آنالیز حرارتی (TGA/DTA) در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (تهران) توسط دستگاه (Netzsch STA409 PC/PG) انجام شد. در حدود ۶۹ میلی‌گرم از مخلوط مواد اولیه درون یک بوته‌ی آلومینایی قرار داده و از دمای محیط تا دمای 1400°C در اتمسفر آرگن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد (با سرعت فلوی ۳۰ میلی لیتر در دقیقه) با نرخ گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه گرم شد. پس از سرد شدن نمونه در اتمسفر آرگن تا دمای اتاق، باقی مانده‌های جامد برای انجام آزمایش‌های بعدی نگهداری شد. بررسی‌های میکروسکوپی روی نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه (SEM) و آزمایش‌های پراش اشعه‌ی ایکس به وسیله‌ی دستگاه (PHILIPS-Xpert, APD) و دستگاه (software) با تابش اشعه‌ی $(\text{Cu}-k\alpha)$ در دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج آنالیز ترمودینامیکی بدست آمده از سیستم $(\text{SrSO}_4\text{-C})$ را نشان می‌دهد. برای رسم این نمودار، مواد اولیه‌ی کربن و سولفات استرانسیم خالص با نسبت استوکیومتری ۴ کیلو مول به یک کیلو مول در نظر گرفته شدند (بر اساس واکنش ۱). سپس تغییرات فازهای مواد اولیه و محصول از دمای محیط تا 1400°C با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی نرم افزار محاسبه شد [۱۷]. در محاسبه‌ی داده‌ها، نرم افزار تنها فازهایی را که از نظر ترمودینامیکی در محدوده‌ی دمایی مورد اشاره پایدار

فرآیند احیا را از حالت جامد- جامد به صورت جامد- گاز تبدیل می‌کند. پژوهش‌هایی نیز در سال‌های گذشته در رابطه با احیای کربوترمیک کنسانتره سلسیت در ایران انجام شده است [۱۹-۱۸]. در یکی از این پژوهش‌ها، از نمونه‌ی سلسیت معدن اطراف ورامین استفاده و فرآیند احیاء در محدوده‌ی دمایی 1100°C - 800°C با استفاده از مواد کربنی متعدد از جمله گرافیت، زغال و زغال چوب انجام شده است [۱۹]. مشکل عمده در رابطه با استفاده از کک و یا زغال به عنوان ماده‌ی احیاکننده، خاکستر موجود در آن‌هاست که به صورت ناخالصی همراه با باقی مانده‌ی جامد حاصل از احیا (سولفید استرانسیم) مخلوط می‌شود. از سوی دیگر، پژوهش‌های گذشته نشان داده اند که عامل اصلی احیاکننده در هنگام احیای کربوترمیک سولفات استرانسیم، گاز منوکسید کربن است. بنابراین، هر عاملی که سرعت تشکیل گاز منوکسید کربن را افزایش دهد، نقشی عمده در کاهش دمای احیای کربوترمیک و افزایش سرعت واکنش دارد [۱۹، ۱۶-۱۵]. تاکنون پژوهشی در رابطه با احیای کربوترمیک کنسانتره سلسیت معدن لیکک انجام نشده است. بدین منظور، این پژوهش با هدف بررسی احیای کربوترمیک کنسانتره‌ی سلسیت لیکک با استفاده از کربن اکتیو با خلوص ۹۹ درصد انجام گرفت.

مواد و روش‌های آزمایش

کنسانتره‌ی سلسیت از معدن لیکک واقع در استان کهگیلویه و بویر احمد تهیه شد. نمونه‌ها ابتدا با چکش خرد و سپس در یک آسیای گلوله‌ای آزمایشگاهی ریز شدند. آنالیز شیمیایی ذرات بدست آمده نشان داد که ناخالصی بیش‌تر آن‌ها ترکیبات آهکی است [۲۰]. بمنظور از بین بردن این ناخالصی‌ها، ذرات ریز شده‌ی کنسانتره در اسید کلریدریک رقیق (یک نرمال) حل و پس از گذشت زمان لازم و جدا سازی ذرات، رسوب بدست آمده در یک آون در دمای 120°C به مدت ۲ ساعت خشک شد. سپس ذرات خشک شده‌ی کنسانتره در آسیای گلوله‌ای به مدت ۵ دقیقه آسیا شد. آنالیز شیمیایی نشان داد که پودر کنسانتره‌ی بدست آمده پس از فرآیند خالص سازی شامل ۹۸ درصد سولفات استرانسیم (SrSO_4)

تمام سولفات استرانسیم به سولفید استرانسیم، مقدار کاهش جرم نهایی حدود ۴۸/۳۵۲ درصد است. بنابراین، با توجه به مقدار کاهش جرم نهایی در شکل ۲ مشخص می‌شود که واکنش احیای کربوترمیک تقریباً به پایان رسیده است.

برای بررسی دقیق‌تر نمونه‌ها در دماهایی که تغییرات وزنی در آن‌ها رخ داده است، از منحنی DTG بر حسب دما استفاده شد. شکل ۳ نرخ کاهش جرم (DTG) را بر حسب دما نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، پنج ناحیه به صورت پیک‌هایی با شدت‌های گوناگون دیده می‌شوند. نخستین پیک در دمای حدود ۶۶۰°C آشکار می‌شود. با مقایسه‌ی منحنی‌های ۲ و ۳ مشخص می‌شود که در این دما تغییری کوچک در شیب منحنی کاهش جرم وجود دارد. پس از این دما، دومین پیک در دمای ۸۵۰°C مشاهده می‌شود و پس از آن پیک‌هایی دیگر دیده شده که آخرین آن در دمای حدود ۱۲۸۰°C است. شکل ۳ نشان می‌دهد که واکنش‌هایی در دماهای مشخص به صورت پشت سر هم رخ می‌دهند که برای روشن شدن نوع فازهای محصول در هر کدام از این دماها، آزمایش‌هایی در شرایط نا هم‌دما مشابه با شرایط آزمایش‌های آنالیز حرارتی انجام گردید. برای انجام این آزمایش‌ها، نمونه‌ها تا دماهای مربوط به هر کدام از پیک‌های موجود در شکل ۳ در اتمسفر آرگن با خلوص بالا گرم و در آن دما به مدت پنج دقیقه نگه داری سپس تا دمای اتاق در اتمسفر آرگن سرد شدند. با توجه به شکل ۳ دماهای ۵۰۰ ، ۷۲۰ ، ۹۴۵ ، ۱۰۸۳ و ۱۱۵۰ درجه‌ی سانتیگراد انتخاب شدند. در پایان آزمایش‌ها، باقی مانده‌های جامد بدست آمده از هر مرحله بمنظور مشخص کردن تغییرات فازها بررسی شدند.

شکل ۴ نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس مخلوط کنسانتره‌ی سلسیت-کربن اکتیو که در دماهای مورد نظر در کوره در شرایط نا هم‌دما تحت اتمسفر آرگن گرم شده است را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نمودارهای پراش اشعه‌ی ایکس مشخص می‌شود که با افزایش دما از شدت پیک‌های اصلی سلسیت کاسته می‌شود. تا دمای ۵۰۰°C فقط فاز سلسیت (سولفات استرانسیم) (JCPDS card No. 005-0593) وجود دارد، اما هنگامی که دمای

هستند در نظر می‌گیرد. با توجه به داده‌های نمودار مشخص است که هیچ‌گونه نشانه‌ای از ترکیب و یا محصولات میانی در مسیر احیای سولفات استرانسیم با کربن وجود ندارد به بیان دیگر، سولفید استرانسیم مستقیماً از سولفات استرانسیم در اثر احیاء تشکیل می‌شود.

با توجه به شکل ۱ مشخص می‌شود که از دمای حدود ۲۵۰°C احتمال تشکیل سولفید استرانسیم وجود دارد، اما در دماهای بالاتر از ۳۰۰°C تغییری در مقدار آن ایجاد نمی‌شود. با افزایش دما به حدود ۴۰۰°C ، مقدار گاز CO_2 تولیدی به بیش‌ترین مقدار رسیده و پس از آن کاهش می‌یابد. در مقابل، مقدار گاز CO پس از رسیدن به دمای ۴۰۰°C افزایش می‌یابد به گونه‌ای که در دمای ۱۴۰۰°C به حدود ۴ کیلو مول می‌رسد. البته، گفتنی است که داده‌های این نمودار فقط از جنبه‌ی ترمودینامیکی مطرح است و شرایط کینتیکی برای آن‌ها در نظر گرفته نشده است. از سوی دیگر، برای رسم این نمودار فرض شده که مواد اولیه‌ی خالص (اکتیوخته‌ی واحد) هستند. روشن است که در صورت وجود ناخالصی در مواد اولیه، اکتیوخته‌ی آن‌ها کم‌تر از یک شده و انتظار می‌رود که دمای آغاز واکنش‌های احیاء بالاتر از مقادیر ترمودینامیکی محاسبه شده شود.

شکل ۲ نتایج آزمایش‌های آنالیز حرارتی را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار تا دمای حدود ۴۰۰°C تغییر وزن بسیار کمی (کم‌تر از ۲ درصد) دیده می‌شود. این مقدار کم تغییر وزن می‌تواند به دلیل از دست دادن رطوبت سطحی ذرات و به احتمال زیاد، خارج شدن گازهای حبس شده در لابه لای ذرات کربن فعال باشد. در محدوده‌ی دمایی $۱۲۰۰-۴۰۰^{\circ}\text{C}$ ، کاهش جرم پیوسته‌ای در نمونه مشاهده می‌شود و پس از گذشتن از دمای ۱۲۰۰°C ، کاهش جرم محسوسی در نمونه مشاهده نمی‌شود. با توجه به شکل ۲ مشخص می‌شود که در محدوده‌ی دمایی $۱۲۰۰-۴۰۰^{\circ}\text{C}$ سه ناحیه‌ی کاهش جرم با شیب‌های گوناگون وجود دارد. بنظر می‌رسد که در محدوده‌ی دمای $۸۰۰-۱۱۰۰^{\circ}\text{C}$ سرعت کاهش جرم به مراتب بیش‌تر از دیگر دماهاست. محاسبات توازن جرم نشان می‌دهند که در صورت انجام واکنش (۱) و تبدیل

با توجه نتایج بدست آمده از شکل‌های پیشین، دو مسیر زیر را می‌توان برای احیای کربوترمیک کنسانتره سلسیت در نظر گرفت:

۱- در دماهای کم‌تر از 800°C درجه‌ی سانتیگراد، انجام واکنش احیاء به صورت جامد-جامد بین ذرات کربن و سولفات استرانسیم رخ می‌دهد (واکنش ۱). این واکنش به دلیل انجام شدن بین ذرات جامد مواد اولیه کند بوده و نیاز به زمان زیادی دارد. از این رو، مقدار سولفید استرانسیم تشکیل شده در ابتدا و در دماهای پایین کم است.

۲- با افزایش دما به بیش از 800°C درجه‌ی سانتیگراد و انجام واکنش بودوارد و زیاد شدن مقدار کربن مونوکسید در سطح ذرات سلسیت، ادامه‌ی فرآیند احیاء به صورت جامد - گاز انجام می‌شود.

پیک‌های موجود در نمودار DTG (شکل ۳) به احتمال زیاد، مربوط به انجام واکنش احیاء بر اساس مسیرهای یک و دو است که در بخش‌های گوناگون نمونه رخ می‌دهد. در دماهای پایین، واکنش تنها در مکان‌هایی که تماس فیزیکی مناسبی بین ذرات جامد کربن اکتیو و سولفات استرانسیم برقرار است، رخ می‌دهد. هنگامی که محصول (سولفید استرانسیم) تشکیل شود، ادامه‌ی واکنش متوقف خواهد شد زیرا ذرات کربن اکتیو در تماس با SrS جامد قرار می‌گیرد و در این مرحله، کربن بایستی از میان لایه‌ی محصول نفوذ کرده تا به سطح ذرات سولفات استرانسیم واکنش نداده برسد. با افزایش دما به 800°C ، سرعت واکنش احیای کربوترمیک بیش‌تر می‌شود که این اثر در شکل ۲ به خوبی نمایان است. از سوی دیگر، با توجه به نتایج پراش اشعه‌ی ایکس (شکل ۳) همان‌گونه که دما افزایش می‌یابد، شدت پیک‌های سولفید استرانسیم تشکیل شده نیز بیش‌تر می‌شود. در نهایت با افزایش دما به بالاتر از 1100°C مشکلات کینتیکی مربوط به انجام واکنش کمینه شده و تمامی پیک‌های مواد اولیه از بین می‌روند. با توجه به نمودار ۱ مشخص است که مقدار گاز CO در دماهای بالاتر از 800°C افزایشی چشمگیر می‌یابد. از سوی دیگر، سرعت کاهش جرم مربوط به نمودار آنالیز حرارتی (شکل ۲) نیز پس از گذشت از دمای 800°C بیش‌تر می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت

مخلوط به 720°C می‌رسد، نخستین نشانه‌های فاز سولفید استرانسیم (JCPDS card No. 02-0659) مشاهده می‌شود. در نمونه‌ای که تا دمای 945°C گرم شده است، نشانه‌های بسیار ضعیفی از فاز سلسیت در نمونه وجود دارد و این آثار ضعیف در اثر گرم کردن نمونه تا دمای 1083°C به گونه‌ی کامل از بین رفته می‌رود. بنابراین، کاهش شدت پیک‌های اصلی فاز سلسیت در اثر افزایش دما نشان‌دهنده‌ی تبدیل سلسیت به فاز دیگر (سولفید استرانسیم) است. با توجه به نتایج پراش اشعه‌ی ایکس هیچ‌گونه نشانه‌ای از فازهای میانی در مسیر احیاء وجود ندارد که این مورد تایید کننده‌ی نتایج بدست آمده از محاسبات ترمودینامیکی است.

با مقایسه‌ی نتایج پراش اشعه‌ی ایکس (شکل ۴) و نتایج محاسبات ترمودینامیکی (شکل ۱) مشخص می‌شود که تشکیل فاز سولفید استرانسیم از دمای حدود 720°C آغاز می‌شود. با آن‌که از نظر ترمودینامیکی تشکیل این فاز از دماهای کم‌تر از 700°C امکان پذیر است، اما هیچ‌گونه نشانه‌ای از وجود این فاز در باقی مانده‌های بدست آمده از آزمایش‌های احیاء در دماهای کم‌تر از 700°C مشاهده نشد. چن و همکارانش [۲] نشان دادند که در صورت استفاده از زغال قهوه‌ای، واکنش احیاء در دمای حدود 1000°C انجام می‌شود. اردموگلو [۱۵] در کارهایش به نشانه‌هایی از تشکیل سولفید استرانسیم در نمونه‌ی بدون فعال‌سازی مکانیکی در دمای حدود 958°C اشاره کرده است. او در کارهایش از کنسانتره‌ی سلسیت (با خلوص $95/5\%$ و $d_{75} = 0/380\text{mm}$) و کسک ($0/410\text{mm}$) به عنوان ماده‌ی احیاکننده استفاده کرد و مشخص است که محدوده‌ی اندازه‌ی ذرات او بزرگ‌تر از نمونه‌های استفاده شده در این پژوهش است. در آزمایش‌های دیگر پژوهشگران که از گاز مونوکسیدکربن و یا مخلوط گازهای $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ استفاده کرده‌اند، به انجام واکنش احیاء در دماهای بالاتر از 800°C و یا محدوده دمایی $800-1200^{\circ}\text{C}$ اشاره شده است [۱۴-۱۲]. بنابراین، نتایج این پژوهش نشان می‌دهند که استفاده از کربن اکتیو به عنوان ماده‌ی احیاکننده، به کاهش قابل ملاحظه‌ی دمای تشکیل فاز سولفید استرانسیم منجر شده است.

نتیجه گیری

واکنش احیای کربوترمیک کنسانتره‌ی خالص شده‌ی سلسیت معدن لیکک با کربن اکتیو در شرایط نا هم‌دما در اتمسفر آرگن، با خلوص بالا بررسی شد. نتایج آزمون‌های پراش اشعه‌ی ایکس و آنالیزهای حرارتی نشان دادند که واکنش احیاء از دمای حدود 720°C آغاز می‌شود که این دما به مراتب بیش‌تر از مقدار محاسبه شده به وسیله‌ی مدل ترمودینامیکی بود. هم‌چنین، هیچ‌گونه ترکیب یا فاز میانی در مسیر احیاء دیده نشد. واکنش احیای کربوترمیک در سطح ذرات کنسانتره‌ی سلسیت به صورت مرحله به مرحله پیش می‌رود و افزایش دما منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود که دلیل آن تغییر ساز و کار واکنش احیاء از حالت جامد-جامد به حالت جامد-گاز است. افزون بر این، دمای آغاز تشکیل سولفید استرانسیم به مراتب کم‌تر از مقدار بدست آمده از آزمایش‌های دیگران بود که دلیل آن می‌تواند کاربرد ذرات بسیار ریز کربن فعال باشد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که تشکیل گاز منوکسید کربن نقش بسزایی در افزایش سرعت واکنش احیاء دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از مسئولان دانشگاه یاسوج به جهت فراهم کردن هزینه‌های این طرح پژوهشی تشکر می‌کنند. هم‌چنین، از مسئولان آزمایشگاه‌های مرکز تحقیقات فرآوری و مواد معدنی ایران (بویژه خانم محمدی نسب و خانم موسوی) و مسئولان آزمایشگاه پراش اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترونی دانشگاه صنعتی اصفهان (خانم صرامی و خانم کرباسی) برای انجام آزمایش‌های این پژوهش تشکر می‌کنند.

منابع

- 1- F. Habashi., Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. IV, Wiley VCH, pp.2329-2336, 1997.
- 2- W.Chen., and Y. Zhu., "Preparation of strontium carbonate from celestite", Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy Section C: Mineral processing and

که دلیل بیش‌تر شدن مقدار کاهش جرم (افزایش سرعت واکنش) پس از دمای 800°C مربوط به تشکیل گاز CO است که پس از این محدوده‌ی دمایی واکنش احیاء به صورت جامد-گاز و در اثر نفوذ گاز احیاکننده‌ی منوکسید کربن به اطراف ذرات واکنش نداده انجام می‌شود. همین مورد می‌تواند دلیلی برای افزایش شدت پیک‌های سولفید استرانسیم (شکل ۴) در دماهای بالاتر از 900°C باشد.

شکل ۵ ریزساختار میکروسکوپی باقی مانده‌های جامد نمونه‌هایی که در دماهای مشخص در شرایط نا هم‌دما در اتمسفر آرگن گرم شده‌اند را نشان می‌دهد. در اثر گرم کردن مخلوط سلسیت-کربن اکتیو تا دمای 500°C تغییرات خاصی در ریز ساختار دیده نمی‌شود زیرا بر اساس نتایج پراش اشعه‌ی ایکس هنوز واکنش احیاء انجام نشده است. در دمای 720°C تغییراتی در برخی از ذرات سلسیت رخ داده که نشان از آغاز فرآیند احیاء دارد و در دمای 945°C این تغییرات به گونه‌ای است که تمام ذرات را در بر می‌گیرد و نشان دهنده‌ی انجام واکنش احیای کربوترمیک در سطح بیش‌تر ذرات کنسانتره‌ی سلسیت است. با افزایش دما تا 1083°C ، تقریباً تمامی مواد اولیه واکنش داده و به سولفید استرانسیم تبدیل شده‌اند هم‌چنین، نشانه‌هایی از چسبیده شدن ذرات سولفید استرانسیم به یکدیگر مشاهده می‌شود. مشخص است که فرآیند احیاء در سطح ذرات سلسیت انجام می‌شود و هم‌زمان با مصرف مواد اولیه، ذرات سولفید استرانسیم باقی می‌مانند که این ذرات در دماهای بالا تا حدودی به هم متصل می‌شوند. بنابراین، ریزساختار موجود در شکل ۵ نیز تایید کننده‌ی نتایج آزمون‌های پراش اشعه‌ی ایکس و آنالیزهای حرارتی است.

Extractive Metallurgy, Vol.109, pp. C1-C4, 2000.

3- M. Iwai., and M. Toguri., "The leaching of celestite in sodium carbonate solution", Hydrometallurgy, Vol. 22, pp. 87-100, 1989.

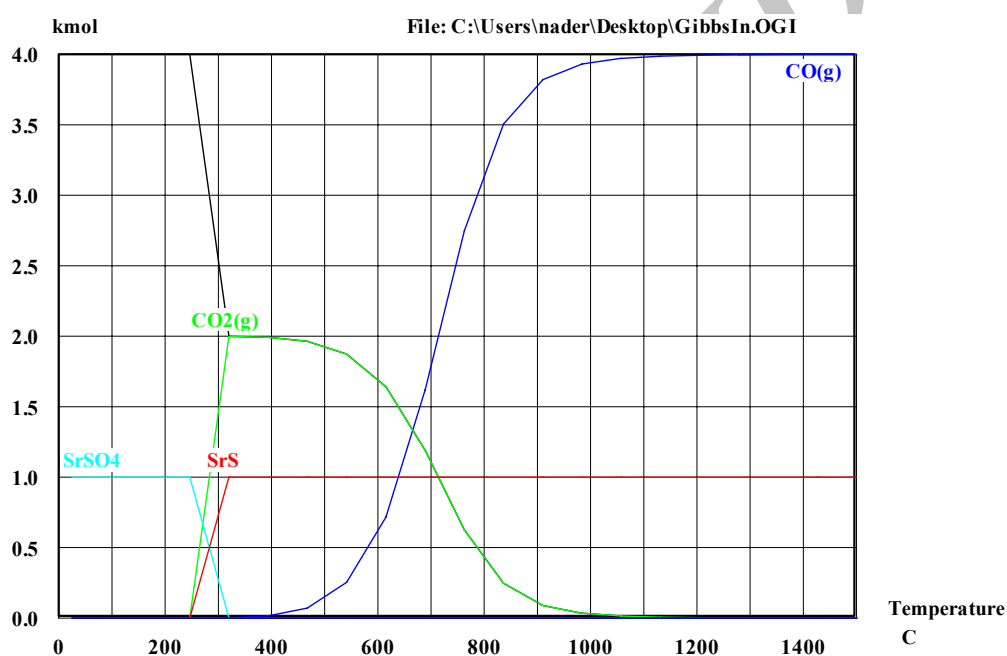
4- G. Owusu., and J.E. Litz., "Water leaching of SrS and precipitation of SrCO_3 using carbon dioxide as the precipitation agent", Hydrometallurgy, Vol. 57, pp. 23-29, 2000.

- 5- M. Erdemoglu., and M. Canbazoglu., "The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO₃ from leach solution by different carbonating agents", Hydrometallurgy, Vol. 49, pp. 135-150, 1998.
- 6- A.H. Castillejos-Escobar., F.P. De La Cruz-DeL Bosque., and A. Uribe-Salas., "The direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media", Hydrometallurgy, Vol. 40, pp.207-22, 1996.
- 7- M. Erdemoglu., M. Sarikaya., and M. Canbazoglu., "Leaching of Celestite with Sodium Sulfide", Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 27, pp. 439-442, 2006.
- 8- R. Suarez-Orduna., J.C. Rendon-Angeles., and K. Yanagisawa., "Kinetic study of the conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions", International Journal of Mineral Processing, Vol. 83, pp.12-18, 2007.
- 9- A. Obut., P. Balaz., and I. Girgin., "Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO₃", Minerals Engineering, Vol. 19, pp.1185-1190, 2006.
- 10- N. Setoudeh., N.J. Welham., and S.M. Azami., "Dry mechanochemical conversion of SrSO₄ to SrCO₃", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 492, pp.389-391, 2010.
- 11- N. Setoudeh., and N.J. Welham., "Ball milling induced reduction of SrSO₄ by Al", International Journal of Mineral Processing, Vol. 98, pp.214-218, 2011.
- 12- J. Plewa., J. Steindor., J. Nowakoaski., and K. Fitzner., "Kinetics of SrSO₄ reduction with CO", Thermochemica Acta, Vol. 138, pp. 55-66, 1989.
- 13- M. Erdemoglu., M. Canbazoglu., and H. Yalcjn., "Carbothermic reduction of high-grade celestite ore to manufacture strontium carbonate", *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy Section C: Mineral processing and Extractive Metallurgy*, Vol. 107, pp. C65-C70, 1998.
- 14- M. Sukiennik., C. Malinowski., and S. Malecki., "Kinetics of SrSO₄ reduction by means of (CO+CO₂) gas mixtures", Archives of Metallurgy, Vol.47, pp.81-93, 2002.
- 15- R.S. Sonawane., B.B. Kale., S.K. Apte., and M.K. Dongare., "Effect of a Catalyst on the Kinetics of Reduction of Celestite (SrSO₄) by Active Charcoal", Metallurgical and Materials Transactions B , Vol.31B, pp.35-41, 2000.
- 16- M. Erdemoglu., "Carbothermic reduction of mechanically activated celestite", International Journal of Mineral Processing, Vol.92, pp.144-152, 2009.
- 17- HSC Chemistry for Windows, version 5.1, Outokumpu , Oy, 1994
- ۱۸- ع. عدل، "مطالعه روند تبدیل و تخلیص در فرآیند تولید کربنات استرانسیم از منابع ناخالص داخلی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۷۹
- 19- M.Sh. Bafghi., M. Adeli., and H. Mohammadi Nikoo., "Kinetics of carbothermic reduction of an Iranian celestite ore", Iranian Journal of Materials Science and Engineering, Vol.1, No.3, 2004
- ۲۰- ن. ستوده، و م. علی عسکری زمانی، "تهیه کربنات استرانسیم از سلسیت به روش مکانوشیمیایی"، طرح پژوهشی مصوب دانشگاه یاسوج به شماره ۱۳۱۶، ۱۳۸۸

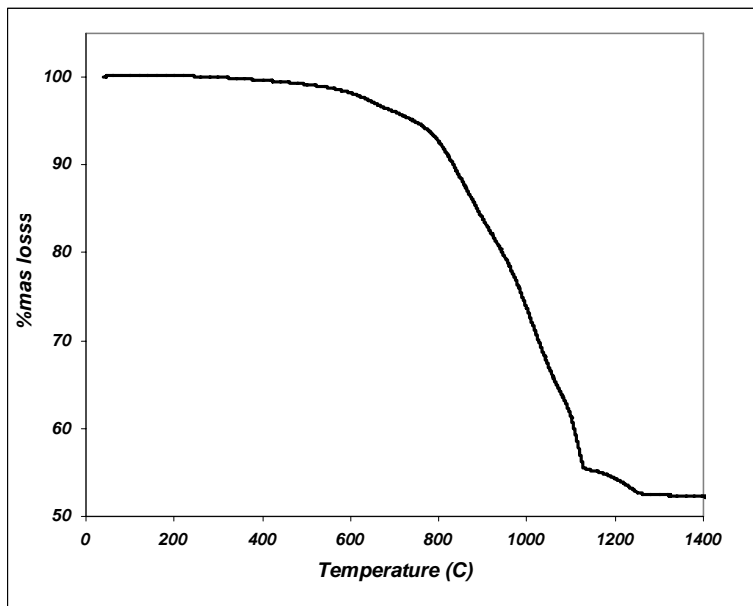
پیوست‌ها

جدول ۱- ویژگی‌های کلی توزیع سایز کنسانتره‌ی سلسیت پس از فرآیند خالص‌سازی و کربن اکتیو استفاده شده در این پژوهش.

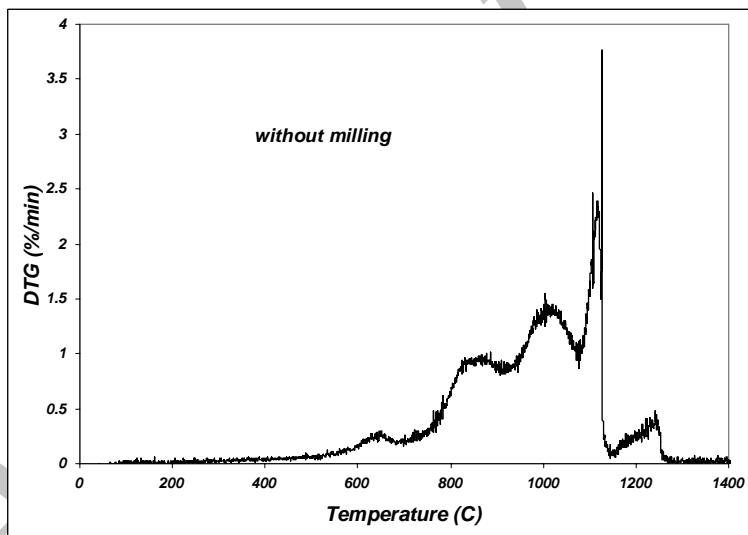
مساحت سطحی ویژه (m^2/g)	$d_{10\%}(\mu m)$	$d_{50\%}(\mu m)$	$d_{90\%}(\mu m)$	نوع ماده
۱/۲۲	۱/۹۱۴	۱۵/۷۲۷	۶۵/۹۴۱	کنسانتره‌ی سلسیت خالص سازی شده
۰/۶۱۳	۴/۹۶۱	۱۸/۸۰۶	۵۸/۳۹۲	پودر کربن اکتیو



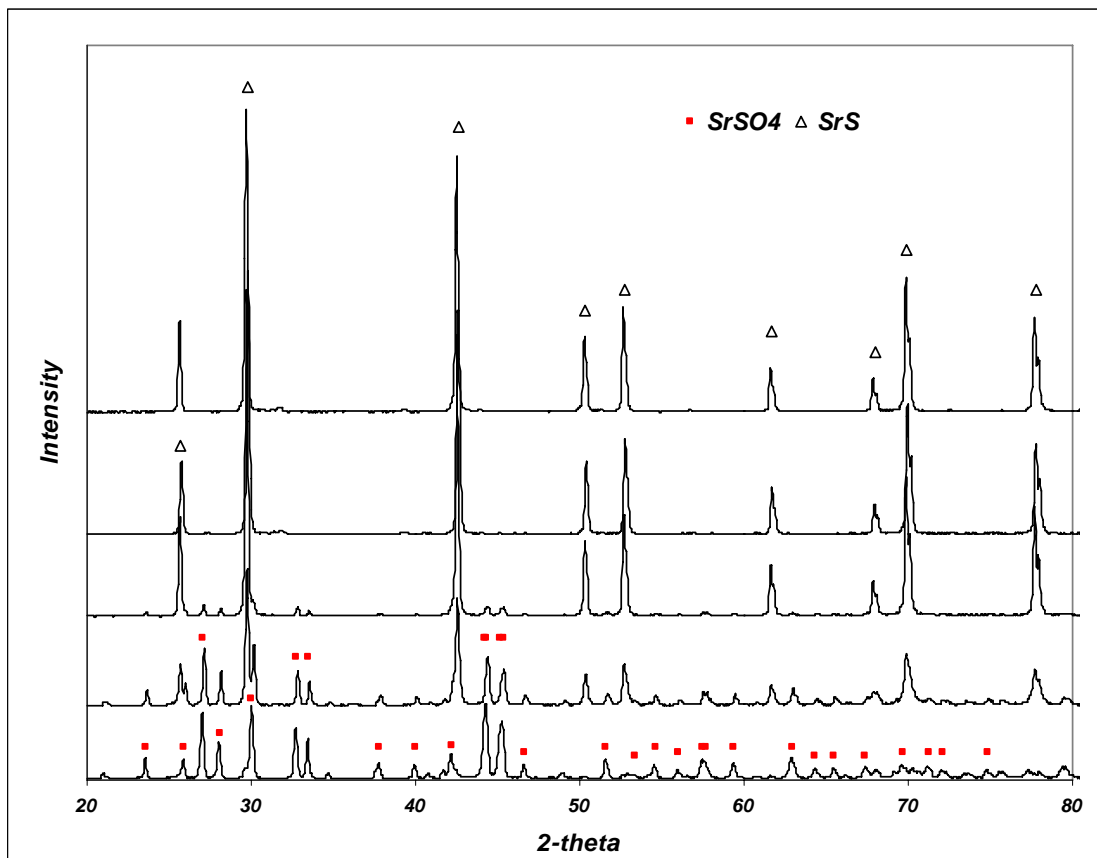
شکل ۱- تغییرات مقدار مواد اولیه و محصول بر اساس داده‌های ترمودینامیکی نرم افزار HSC در سامانه‌ی $SrSO_4-C$.



شکل ۲- منحنی آنالیز حرارتی (TGA) مخلوط سلسیتیت-کربن اکتیو بر اساس نسبت استوکیومتری واکنش ۱.

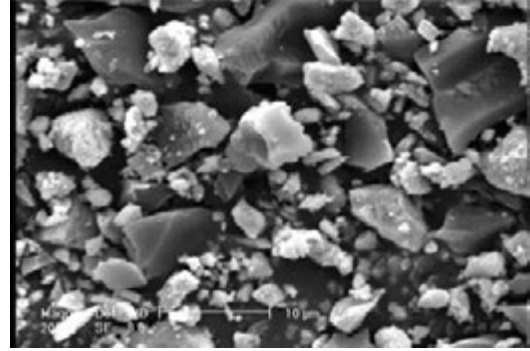
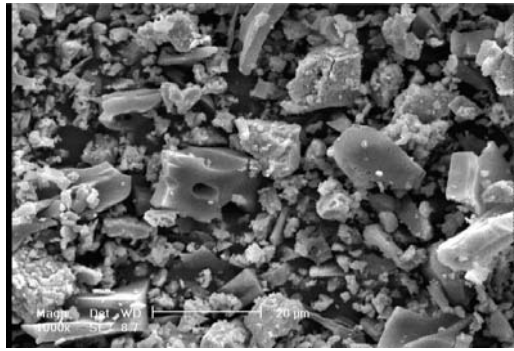


شکل ۳- منحنی DTG بر حسب دما برای مخلوط سلسیتیت-کربن اکتیو که از داده‌های شکل ۲ بدست آمده است.



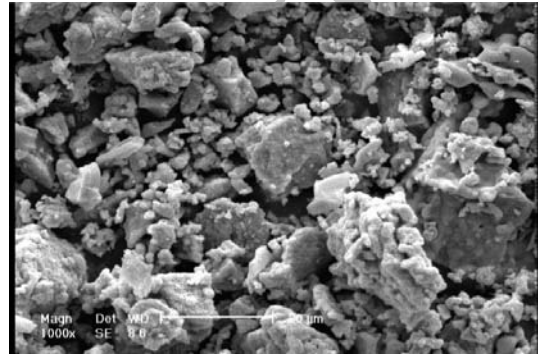
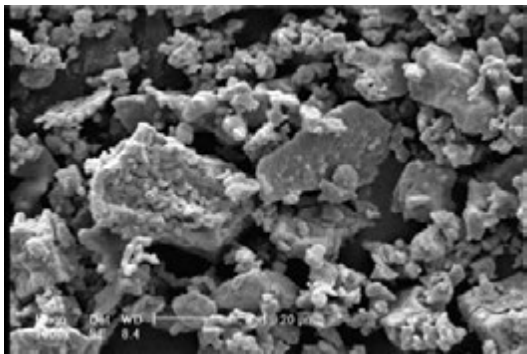
شکل ۴- نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس باقی مانده‌های جامد مخلوط کنسانتره‌ی سلستیت-کربن اکتیو که به ترتیب در دماهای ۵۰۰^oC (پایین)، ۷۲۰^oC، ۹۴۵^oC، ۱۰۸۳^oC، ۱۱۵۰^oC (بالا) به صورت نا هم‌دما در اتمسفر آرگن گرم شده‌اند.

Archive



ب-

الف-



د-

ج-

شکل ۵- ریخت‌شناسی باقی مانده‌های جامد مخلوط سلستیت-کربن کربن اکتیو پس از انجام آزمایش‌های ناهم‌دما در اتمسفر آرگن، الف) دمای ۵۰۰°C، ب) ۷۲۰°C، ج) ۹۴۵°C، د) ۱۰۸۳°C.

Archive