

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



Processing of nanostructured iron sulfide from pyrite by mechanical milling

Abstract

In this research, production of nanostructured iron sulfide by a mechanochemical route has been investigated. The mixture of pyrite mineral and elemental iron as starting materials were milled in a high energy planetary ball mill at different times. The resultant powders were evaluated using X-Ray Diffraction (XRD) and Field Emission Electron Microscopy (FESEM). Results showed that the iron sulfide with the mean crystallite size of 17 nm could be formed after 9 hours and by the ball to powder weight ratio of 25:1. After this time the amount of strain is 0.8%. Thermodynamic study confirmed that the mechanochemical reaction between pyrite and iron is gradual which is consistent with XRD results. Morphological evaluation indicate that after 9 hours, the product has a uniform particle size distribution.

Keywords: Iron sulfide, Pyrite, Mechanochemical, nanostructured.

فرآوری سولفید آهن نانوساختار از پیریت به روش آسیاکاری مکانیکی

چکیده

در پژوهش حاضر، تولید سولفید آهن (FeS) نانو ساختار به روش مکانیکی- شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. مخلوط پودری پیریت معدنی و آهن عنصری به عنوان مواد اولیه با استفاده از آسیای سیاره‌ای پرانرژی، در زمان‌های مختلف تحت آسیاکاری قرار گرفتند. آنالیز نمونه‌های پودری تولید شده به وسیله آزمایش‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی صورت گرفته است. نتایج نشان دادند که سولفید آهن با متوسط اندازه کریستالیت ۱۷ نانومتر پس از زمان نسبتاً کوتاه ۹ ساعت آسیاکاری و با نسبت گلوله به پودر ۲۵ بر ۱ تشکیل شده است. همچنین پس از این زمان مقدار ۰/۸ درصد برای کرنش شبکه بدست آمد. مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که واکنش میان پیریت و آهن یک واکنش با پیشرفت تدریجی است که نتیجه‌ای در تطابق با روند تغییرات پیک‌های xrd است. بررسی مورفولوژی پودرها نشان می‌دهد که پس از ۹ ساعت آسیاکاری محصولی با توزیع نسبتاً یکنواخت اندازه ذرات تولید می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سولفید آهن، پیریت، مکانیکی- شیمیایی، نانوساختار

مقدمه

فلزات سنگین و ترکیبات آن‌ها به طور فزاینده‌ای در صنایع مختلفی چون متالورژی و شیمی کاربرد یافته‌اند و گسترش استفاده از آن‌ها منجر به افزایش مقادیر آن‌ها در محیط‌های آبی شده است. یون‌های این فلزات سمی و سرطان‌زا شناخته شده‌اند و در میان پراهمیت‌ترین آلاینده‌های آب‌ها قرار گرفته‌اند. از آنجایی که این یون‌ها در محیط زیست تجزیه‌ناپذیرند و تمایل به انباشتگی در آب را دارند و به علت طبیعت سمی آن‌ها اقدامات موثر برای حذف و کاهش غلظت آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد. شیوه‌های مختلفی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان به رسوب‌گذاری شیمیایی، تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی اشاره کرد. از طرفی پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد بسیاری از مسائل مربوط به کیفیت آب با استفاده از نانوذرات، نانوفیلتراسیون یا دیگر محصولات حاصل از فناوری نانو می‌تواند حل و یا بهبود بخشیده شود (Fu, Wang, 2011). هم‌چنین نانوذرات به علت دارا بودن ویژگی کلیدی‌ای چون نواحی سطحی بسیار وسیع‌تر از ذرات توده برای استفاده به عنوان جاذب بسیار مفید شناخته شده‌اند. بنابراین جاذب‌های نانویی می‌توانند به طور گسترده به عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه آب و برای حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از آب آلوده مورد استفاده قرار گیرند (stone et al., 2010).

سولفیدهای آهن امروزه به عنوان مواد پیشرفته غیرآلی با پتانسیل بالایی برای بسیاری از کاربردها چون باتری‌هایی با چگالی انرژی بالا، مواد اولیه سنتز سوپرهادی‌ها، مواد سلول‌های خورشیدی، مواد فوتوالکترولیز، جاذب یون‌های فلزات سنگین و نظایر آن‌ها شناخته می‌شوند (Jiang et al., 1998). بنابر تحقیقاتی که پیش از این صورت گرفته، سولفید آهن به شکل طبیعی (پیروتیت) و یا به شکل سنتزی (توسط روش‌های شیمیایی) قابلیت حذف یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی با مکانیزم‌های مختلف (جذب یا رسوب-گذاری) را از خود نشان داده است. از جمله این یون‌ها می‌توان یون‌هایی چون سرب، کادمیوم، مس (Ozverdi, Erdem, 2006)، کروم شش ظرفیتی (Mullet, Boursiquot, Ehrhardt, 2004) و جیوه (Jeong, Klaue, Blum, Hayes, 2007) را نام برد.

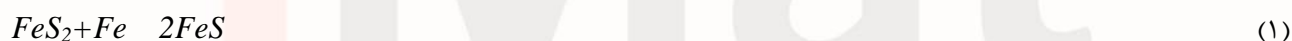
نانوذرات سولفیدها در سال‌های اخیر توسط روش‌های شیمیایی مختلف به هدف بدست آوردن ماده‌ای با توزیع اندازه ذرات و شکل ذرات کنترل شده، سنتز شده‌اند. شیوه‌ی سنتزی که در اکثر مقالات توصیف شده، شیوه‌ی سولووترمال^۱ با دخالت مایکروویو و تکنیک‌های سونوشیمیایی^۲ و اتوکلاو است (Balaz, Boldizarova, Godocikova, Briancin, 2003). اگرچه سولفیدها را می‌توان با گرمایش عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها بدست آورد، میزان همگنی محصول نهایی ممکن است وابسته به فرآیندهای آماده‌سازی، مواد اولیه و اندازه پودرها باشد (Jiang et al., 1998).

¹ - Solvothermal

² - Sonochemical

در سال‌های اخیر مطالعه بر روی فرآیندهای مکانوشیمیایی به عنوان فرآیندی منعطف جهت تولید ساختارهای غیرتعدالی و ساختار-های نانو در میان علاقه‌مندی‌های تکنولوژیکی قرار گرفته است. به نظر می‌رسد فرآیند آسیاکاری پرانرژی بتواند بر بسیاری از مشکلات روش‌های ذکر شده فائق آید. در این نوع فرآیند ذرات پودر در معرض تغییر شکل پلاستیک شدید، شکست و جوش سرد پیوسته در حین برخورد گلوله‌ها و ظرف قرار می‌گیرند. در نتیجه واکنش‌های شیمیایی و استحاله‌های فازی به سبب انرژی مکانیکی اتفاق می‌افتند و واکنش‌هایی که در شرایط معمول به دمای بالا احتیاج دارند در دماهای پایین و بدون هیچ‌گونه گرمای خارجی، انجام می‌شوند (عطایی، شیبانی، خیاطی، اسدی کوهنجانی، ۱۳۸۵). در سال‌های اخیر این روش به طور موفقیت آمیزی در فرآوری نانوپودرها از جمله سولفیدها به کار گرفته شده است (Jiang et al., 1998).

در این راستا هدف مقاله حاضر بررسی تولید سولفید آهن (FeS) نانوساختار به وسیله واکنش مکانوشیمیایی آهن عنصری و پیریت معدنی در حین آسیاکاری پرانرژی بر طبق واکنش ۱ با استفاده از آسیای سیاره‌ای می‌باشد. تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد این واکنش در دمای ۲۹۸ کلوین به ترتیب ۱۴/۶۵- و ۲۶/۶۹- کیلوژول بر مول است. با توجه به این مقادیر واکنش از لحاظ ترمودینامیکی در دمای محیط انجام پذیر است و به نظر می‌رسد که می‌توان از مواد اولیه ارزان و در دسترس چون پودر آهن و یک ماده معدنی چون پیریت برای تولید نانوپودری فعال با قابلیت حذف یون‌های فلزات سمی از محیط‌های آبی بهره جست. ارزیابی تغییرات فازی و مورفولوژیکی با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس^۳ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ صورت گرفته است.



روش پژوهش

پودر آهن با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد و ابعاد اولیه ۴۰ تا ۷۰ میکرومتر و پیریت معدنی مجتمع مس شهر بابک کرمان به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور پودر کردن، پیریت معدنی پس از جدا کردن ناخالصی‌ها به مدت زمان ۲۰ دقیقه تحت آسیاکاری قرار گرفت و پودری با ابعاد ۲ تا ۱۵ میکرومتر بدست آمد. آسیاکاری ۱۰ گرم مخلوط مواد اولیه با نسبت مولی یک به یک با استفاده از محفظه و گلوله‌هایی از جنس فولاد ضد سایش در آسیای سیاره‌ای (مدل PM400) تحت اتمسفر آرگون، انجام شد. قابل ذکر است که در هر محفظه از ۱۹ گلوله با قطر ۱۵ میلی‌متر استفاده شد و نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت چرخش آسیا به ترتیب ۲۵ بر ۱ و ۳۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شدند.

³ -Xrd

⁴ -FESEM

به منظور بررسی تغییرات فازی و تعیین اندازه متوسط کریستالیت‌ها و کرنش ایجاد شده در شبکه مخلوط پودری آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل Philips PW 3040/60) با پرتوی CuK α و طول موج ۱/۵۴۱۷۸ آنگستروم کمک گرفته شد. مطالعات ریزساختاری و مورفولوژی محصول توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (مدل Hitachi S4160) انجام شد. برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت‌ها و کرنش از رابطه ویلیامسون-هال^۵ (رابطه ۲) استفاده شده است (Williamson, Hall, 1953). همچنین برای حذف پهن‌شدگی ناشی از خطای دستگاه، روش وارن^۶ (رابطه ۳) به کار گرفته شده است (Cullity, Stock, 2001).

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{L} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (3)$$

در روابط بالا، پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، زاویه براگ، طول موج اشعه ایکس (۱/۵۴۱۷۸ نانومتر)، L اندازه متوسط بلور، e کرنش موجود در میکروساختار، m پهن‌شدگی بدست آمده از الگوی پراش و i پهن‌شدگی ناشی از خطای دستگاه است. پس از حذف اثر خطای ناشی از دستگاه از اطلاعات مربوط به چهار پیک اول FeS استفاده شد و خط مربوط به تغییرات $\beta \cos \theta$ در مقابل $\sin \theta$ رسم شد. و با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط، به ترتیب مقدار کرنش و اندازه متوسط کریستالیت‌ها محاسبه شد.

بسته به شرایط آسیاکاری امکان پیشرفت واکنش‌های مکانیکی-شیمیایی از دو مکانیزم کاملاً متفاوت استحاله به صورت تدریجی و واکنش احتراقی خود پیشرونده وجود دارد (عطایی و همکاران، ۱۳۸۵). به منظور بررسی اینکه آیا واکنش به صورت تدریجی انجام می‌شود و یا به شکل خود احتراقی دمای آدیاباتیک واکنش با استفاده از آنتالپی واکنش و ظرفیت گرمایی FeS و به کمک رابطه ۴ محاسبه شد و مقدار ۴۳۳ کلوین بدست آمد. قابل ذکر است که مقدار ظرفیت گرمایی فاز FeS با استفاده از جداول ترمودینامیکی مقدار ۵۰/۳۷ ژول بر مول-کلوین تخمین زده شد (گاسکل، ترجمه سعیدی، ۱۳۸۱).

$$T_{ad} = \frac{\Delta H_{f298}}{C_{298}} + 298 \quad (4)$$

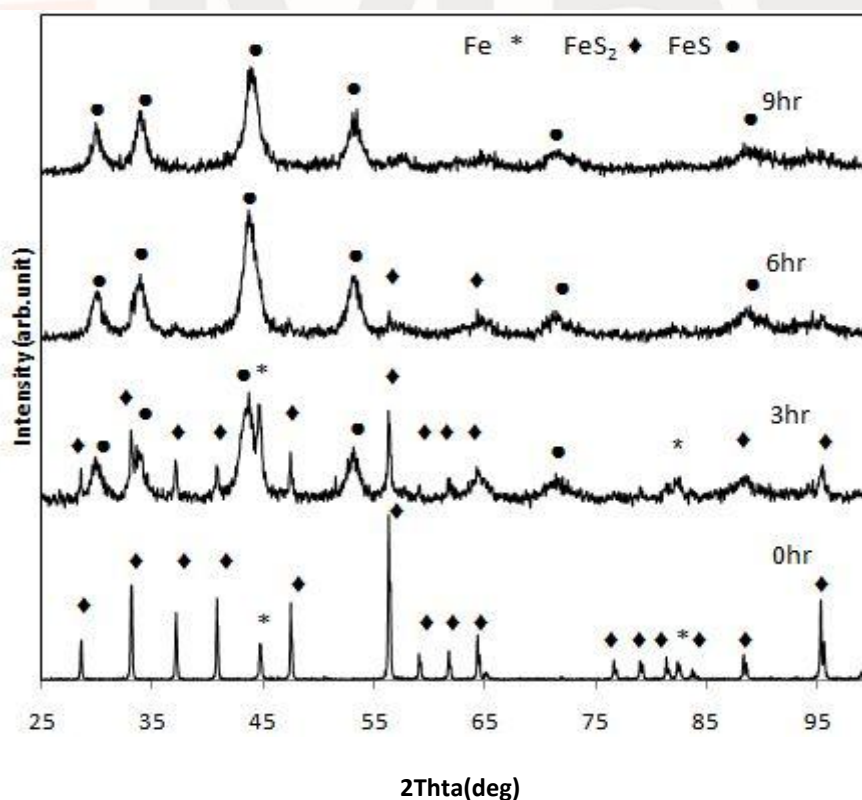
تجزیه و تحلیل داده‌ها

⁵ -Williamson-Hall

⁶ -Warren

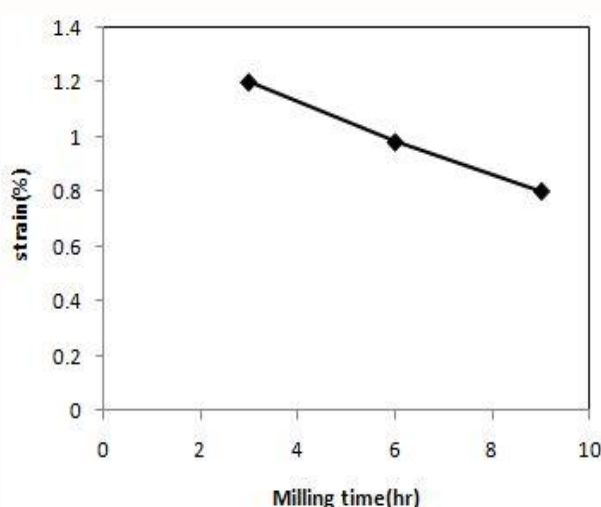
به منظور بررسی تغییرات فازی در حین آسیاکاری، نمونه‌های پودی در زمان‌های مختلف آسیاکاری ۰، ۳، ۶ و ۹ ساعت توسط پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج مربوط به این نمونه‌ها در شکل ۱ آورده شده است. پیک‌های مربوط به آهن و پیریت در زمان صفر ساعت روی شکل مشخص شده‌اند. اولین پیک‌های مربوط به FeS پس از زمان سه ساعت دیده می‌شوند. هم‌چنین پس از این زمان شدت پیک‌های مربوط به پیریت بسیار کاهش یافته است. در الگوی پراش مربوط به زمان ۶ ساعت، اگرچه عمده پیک‌ها مربوط به فاز مورد نظر است هنوز پیک‌هایی از پیریت دیده می‌شود. اما به نظر می‌رسد پس از زمان ۹ ساعت تشکیل فاز FeS تقریباً کامل شده است. از طرف دیگر دیده می‌شود که با گذشت زمان آسیاکاری پیک‌ها به شدت پهن شده‌اند. پهن شدن پیک‌ها پس از آسیاکاری علاوه بر متاثر بودن از فاکتورهای دستگاهی ناشی از ریز شدن ساختار و کرنش در شبکه بلوری است (Cullity, Stock, 2001).

از آنجایی که برای خود احتراقی بودن یک واکنش حداقل دمای ۱۸۰۰ کلوین لازم است (عطایی و همکاران، ۱۳۸۵)، با توجه به دمای آدیاباتیک محاسبه شده به نظر می‌رسد که پیشرفت واکنش تشکیل FeS به صورت تدریجی بوده است. علاوه بر این روند تغییرات پیک‌ها در زمان‌های مختلف و پایین بودن گرمای واکنش نیز تاییدی برای تخمین بدست آمده از محاسبات دمای آدیاباتیک هستند.

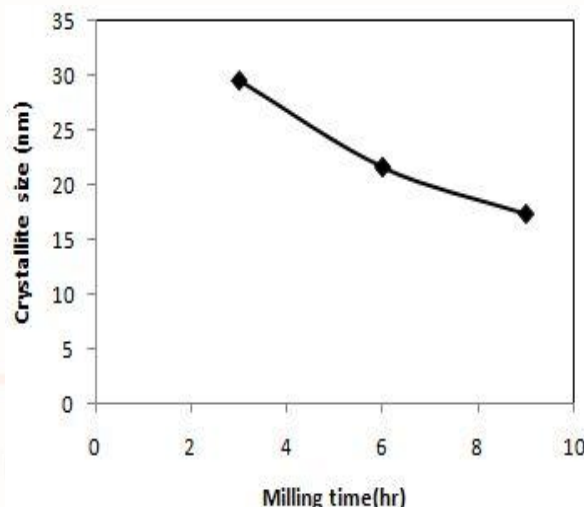


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های پودی در زمان‌های مختلف آسیاکاری

متوسط اندازه کریستالیت و کرنش داخلی محاسبه شده از رابطه ویلیامسون- هال پس از حذف اثر پهن‌شدگی ناشی از دستگاه، در مقابل زمان آسیاکاری به ترتیب در شکل‌های ۲ الف و ب رسم شده است. همانطور که در شکل ۲ الف مشاهده می‌شود، با افزایش زمان آسیاکاری از ۳ به ۹ ساعت، متوسط اندازه کریستالیت‌ها از ۲۹ نانومتر به ۱۷ نانومتر کاهش می‌یابد. هم‌چنین با توجه به شکل ۲ ب کرنش با افزایش زمان آسیاکاری کاهش می‌یابد. این تغییر را می‌توان به این صورت توضیح داد که کسر بزرگی از ذرات عاری از کرنش FeS تا این زمان در حال تشکیل هستند و اگرچه این ذرات تحت تغییر شکل‌های بعدی قرار می‌گیرند اما نرخ تولید ذرات عاری از کرنش بالا می‌تواند غالب باشد و جبران کننده کرنش‌های ناشی از تغییر شکل باشد. از طرفی تولید عمده محصول در این محدوده زمانی باعث افزایش دما می‌شود. زیرا همان‌طور که قبلاً بیان شد واکنش گرمازا است. لذا امکان انجام تبلور مجدد و بازیابی دینامیکی در ذرات FeS با کرنش پسماند زیاد وجود دارد. کرنش پسماند در محصول تولیدی سبب افزایش فعالیت شیمیایی می‌شود که یک ویژگی مثبت در بحث کاربرد محصول به عنوان حذف کننده یون‌های سمی به حساب می‌آید.



ب

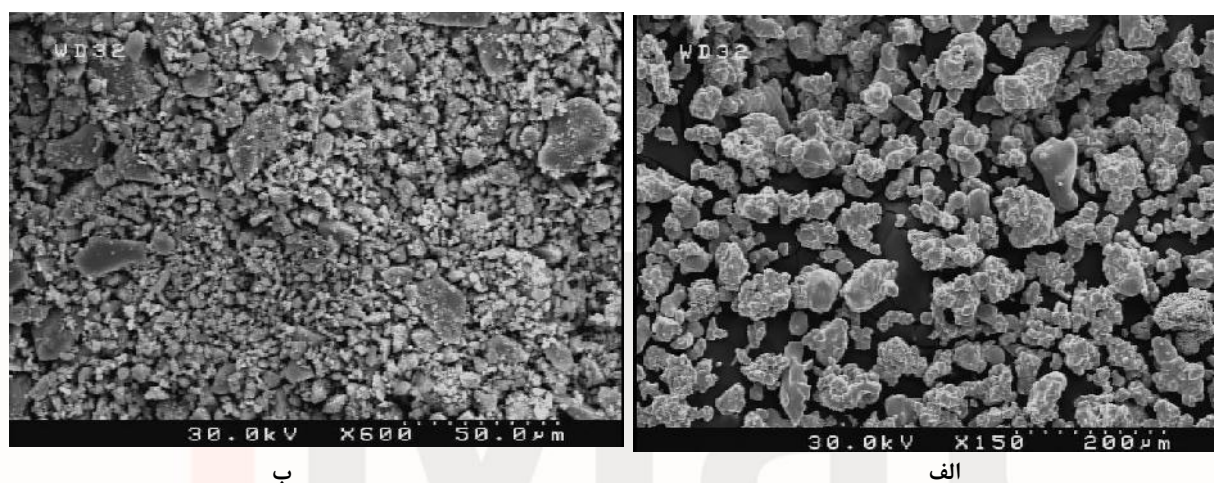


الف

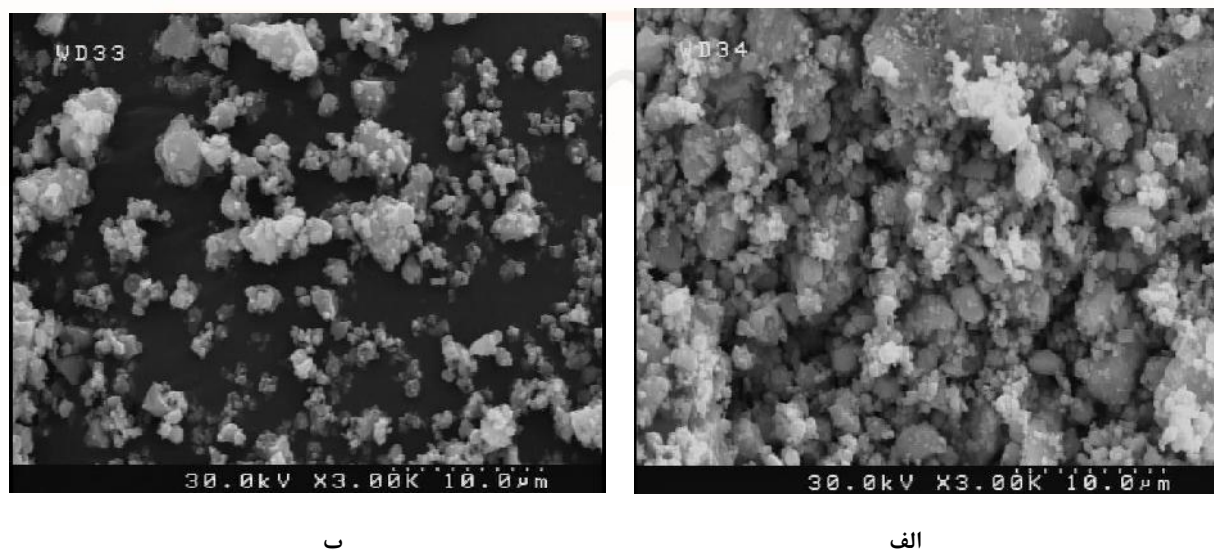
شکل ۲- تغییرات (الف) اندازه کریستالیت‌ها و (ب) میزان کرنش بر حسب مدت زمان آسیاکاری

تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به مورفولوژی پودر اولیه آهن و پیریت در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پودر آهن (شکل ۳ الف) دارای ذرات با شکل و توزیع اندازه یکنواخت تری است و به نظر می‌رسد که ذرات تقریباً کروی هستند. اندازه متوسط ذرات آهن حدود ۵۰ میکرون است. از طرفی همان‌طور که در شکل ۳ ب دیده می‌شود پودر پیریت توزیع اندازه ذرات بسیار وسیع‌تری دارد و ذرات دارای اشکال هندسی نامنظم هستند. اندازه متوسط ذرات حدود ۶ میکرون است. تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نمونه آسیاکاری شده پس از زمان‌های ۳ و ۹ ساعت در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، پس از زمان ۳ ساعت نیز ذرات دارای توزیع نسبتاً وسیعی از اندازه و شکل هستند. به طوری که از آگلومره‌های درشت

تا ذرات بسیار ریز مشاهده می‌شود. این موضوع تاییدی بر حضور فازهای مختلف با ویژگی‌های متفاوت در مخلوط پودری ۳ ساعت است که برخی فازها مثل پودر آهن تمایل بیشتر به جوش سرد و آگلومره شدن دارند و برخی مانند FeS و FeS₂ تمایل بیشتر به خردایش دارند. این گستردگی در توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی آنها در تطابق با تنوع فازی موجود در الگوی XRD نمونه ۳ ساعت آسیاکاری شده در شکل ۱ است. با توجه به شکل ۴ ب به نظر می‌رسد که پس از ۹ ساعت ذرات دارای توزیع اندازه یکنواخت‌تری هستند و همچنین دارای ابعاد کوچک‌تر و تقریباً کروی می‌باشند.



شکل ۳- تصویر FESEM از (الف) پودر آهن اولیه و (ب) پودر پیریت اولیه



شکل ۴- تصویر FESEM از پودر آسیاکاری شده پس از زمان (الف) ۳ و (ب) ۹ ساعت

نتیجه گیری

- (۱) با استفاده از آهن عنصری و پیریت معدنی به عنوان مواد اولیه، فاز FeS در طی یک فرآیند مکانیکی-شیمیایی پس از زمان نسبتاً کوتاه ۹ ساعت تشکیل می‌شود.
- (۲) تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که واکنش تشکیل فاز FeS به صورت تدریجی پیشرفت می‌کند و از نوع خوداحتراقی نیست. این موضوع در تطابق با روند تغییرات فازی تدریجی در الگوهای XRD است.
- (۳) با افزایش زمان آسیاکاری اندازه کریستالیت‌ها و کرنش هر دو کاهش می‌یابند و در نهایت پودر تولیدی دارای اندازه کریستالیت در حدود ۱۷ نانومتر و کرنشی در حدود ۰/۸ درصد است. نانومتری شدن ابعاد و کرنش باقیمانده در شبکه (فعال شدن پودر از لحاظ شیمیایی) ویژگی‌های موردنظر جهت کاربرد این پودر به عنوان جاذب و حذف کننده یون‌های سمی می‌باشند.
- (۴) بررسی مورفولوژی پودرها در زمان‌های مختلف آسیاکاری نشان می‌دهد که پس از ۹ ساعت آسیاکاری محصولی با توزیع نسبتاً یکنواخت اندازه ذرات بدست آمده است.

منابع

عطایی، ابولقاسم، شیبانی، سعید، خیاطی، غلامرضا. و اسدی کوهنجان، سعید. (۱۳۸۵). آلیاژ سازی و فعالسازی مکانیکی فناوری تهیه نانو مواد. تهران: انتشارات جهاد دانشگاهی، واحد تهران

گاسکل، دیوید. (۱۳۸۱). مقدمه‌ای بر ترمودینامیک مواد. (ویرایش سوم. جلد ۱)، (ترجمه علی سعیدی). اصفهان: انتشارات جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی اصفهان. (تاریخ انتشار به زبان اصلی ۱۹۹۵)

Balaz, P., Boldizarova, E., Godocikova, E., & Briancin, J. (2003). "Mechanochemical route for sulphide nanoparticles preparation". Journal of Materials Letters, 57, Pp. 1585-1589.

Cullity, B.D., Stock, S.R. (2001). "Elements of x-ray diffraction". (Third edition.), Upper saddle River, Prentice Hall, NJ, P.399.

Fu, F., Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review". Journal of Environmental Management, 92, Pp.407-411.

Jeong, H., Klaue, B., Blum, J.D., & Hayes, K.F. (2007). "Sorption of mercuric ion by synthetic nanocrystalline Mackinawite(FeS)". Journal of Environmental Science & Technology, Vol. 41, No. 22, Pp. 7699-7705.

Jiang, J.Z., Larsen, R.K., Lin, R., Morup, s., Chorkendorff, I., Nielsen, K., Hansent, k., & West, k. (1998). "Mechanochemical synthesis of Fe-S materials". Journal of Solid State Chemistry, 138, Pp. 114-125.

Mullet, M., Boursiquot, S., & Ehrhardt, J.J. (2004). "Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS". Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 244, Pp. 77-85.

Stone, V., Nowack, B., Baun, A., Van Den Brink, N., Von Der Kammer, F., Dusinska, M., Handy, R., Hankin, S., Hasselov, M., Joner, E., & Fernandes, T.F. (2010). "Nanomaterials for environmental studies: Classification, reference material issues and strategies for physic- chemical characterization". Journal of Science of the Total Environment, 408, Pp. 1745-1754

Ozverdi, A., Erdem, M. (2006). " Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide". Journal of Hazardous Materials, B137, Pp. 626-632.

Williamson, G.K., Hall, W.H., (1953). "X-Ray line broadening from aluminium and wolfram". Journal of Acta Metallurgica, Vol.1, Pp 22-31.