

# Study the Phase Changes and Formation conditions of the sodium aluminate phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions

O. Nouri Kohani<sup>1</sup>, N. Setoudeh<sup>2\*</sup>, R. Hayati<sup>3</sup>

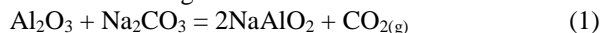
## 1- Introduction

There are some problems about Bayer process and red mud is one of most important solid residues in the Bayer process. Due to its harmful characteristics, many research works have been done to use other processes for high Iron grade of the bauxite sample. Sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , soda ash) is one of the important materials to convert the aluminum oxide of the bauxite sample to a water-soluble phase such as sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2$ ) using an alkaline roasting process. The reaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the alkaline roasting process is thermodynamically feasible at temperatures higher than  $800\text{ }^\circ\text{C}$  with the endothermic reaction (1). The aims of this research work are to study the phase changes and formation of the sodium aluminate phase ( $\text{NaAlO}_2$ ) via alkaline roasting process of the bauxite with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the milled and heated samples. The bauxite sample with boehmite mineral has been prepared from the sources of the Kohgiluyeh and Boyer-Ahmad province. In this research, the STA analysis has been done on the crushed bauxite sample also on the bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures. The phase changes of the as-milled and heated samples have been studied using XRD (Cu-radiation) graphs in alkaline roasting process. Thermodynamics assessments have been also done using HSC software and the microstructural evaluations have been studied by SEM.

## 2- Experimental

After preparing and crushing the bauxite sample, the mixtures of Bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were prepared based on the reaction (1). Bauxite sample contains 58.15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) are the its major impurities. XRD analysis showed that boehmite phase is the prevail aluminum mineral in the bauxite sample. Mechanical milling processes were done using a planetary ball mill (stainless steel cup and balls) with a BPR of 40:1 at different milling times (15 minutes, 2 and 5 hours). STA analysis was done with heating rate of  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  under the air atmosphere. The heating of the 2 h milled mixtures were undertaken at different temperatures ( $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) for one hour

under air atmosphere. The leaching process was done for some of the heated samples using caustic soda solution ( $\text{NaOH}$ , 0.1M) at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  for one hour, then the solid residues of the leaching was dried at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  in an oven for 24 hours. The chemical analysis of the bauxite was undertaken using XRF and ICP-OES methods, also the Iron analysis of the leached solution was determined using AAS method.



## 3- Results and discussion

By increasing milling time to 5 hours (Figure 1), the relative intensities of the boehmite peaks are decreased and the peak broadening is observed as a significant effect in the milled samples. The major peaks of hematite at  $\sim 33.5$  and  $35.8^\circ$  are also observed after 5 hours milling, it is related to the higher hardness of hematite phase (Mohs hardness  $\sim 6$ ) compared to boehmite (Mohs hardness  $\sim 3.5$ ). Furthermore, the signs of albite phase ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) are observed in the 2 h milled mixture (Figure 1), and the formation of this phase seems to be occurred via reaction (2).

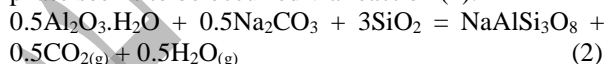


Figure 2 shows the results of TGA graph of the STA analysis for bauxite sample and bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures. The mass loss of the bauxite sample after heating at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  is about 13%, and the mass losses for bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures after heating at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  are in the range of 27-30% (Figure 2). Sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2$ ) can be formed via reaction (3) due to alkaline roasting process after heating the 2 h milled mixture of bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The theoretical mass loss for reaction (3) is  $\sim 27.5\%$  which is in the range of mass losses of bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  samples in Figure 2.



Figure 3 shows the XRD patterns of the 2 h milled mixtures after heating at different temperature. The major sings of boehmite phase have been disappeared after heating at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  whilst the sings of new phases such as  $\text{NaAlO}_2$  and  $\text{NaAlSiO}_4$  have been detected by increasing the temperature. Figure 4 shows the XRD patterns of the 2 h milled bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixture, the heated mixture at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , and the XRD pattern of the solid residues after leaching with caustic soda solution ( $\text{NaOH}$ , 0.1M). The major peaks of  $\text{NaAlO}_2$  phase at  $\sim 21$ ,  $34.6$  and  $35^\circ$  have been disappeared in the solid residues after leaching with caustic soda. The absence of this phase in the XRD patterns confirms the solubility of  $\text{NaAlO}_2$  phase after leaching in the caustic soda solution.

<sup>1</sup> Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran (B.Sc graduated.).

<sup>2\*</sup> Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran (Corresponding author, [nsetoudeh@yu.ac.ir](mailto:nsetoudeh@yu.ac.ir)).

<sup>3</sup> Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran.

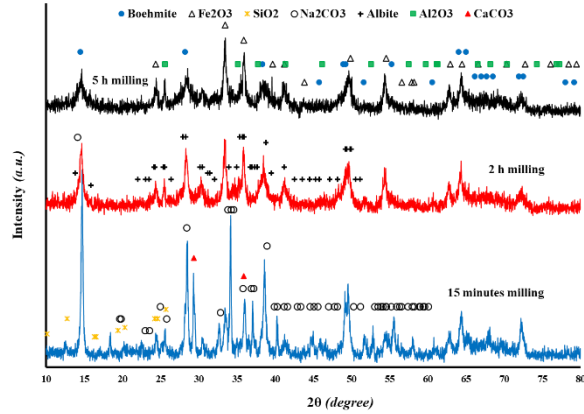


Figure 1: XRD patterns of the as-milled bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures.

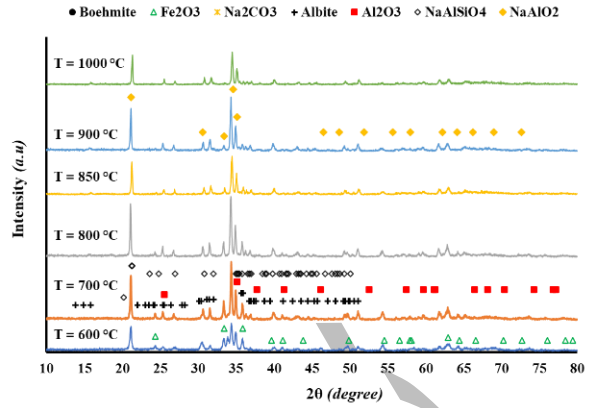


Figure 3: XRD patterns for 2 h milled mixtures of bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  after heating in the air atmosphere for one hour.

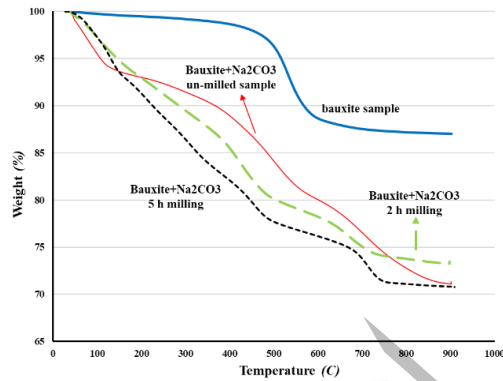


Figure 2: TGA graph curves for bauxite and bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures.

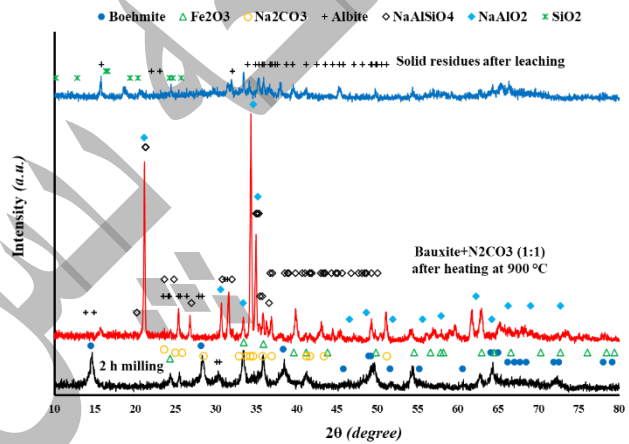


Figure 4: XRD patterns of the 2 h milled bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixture, heated mixture at 900 °C and the solid residues of the leaching.

#### 4- Conclusions

The mass loss of the bauxite samples based on the TGA results was about 13% and it was due to the dehydration reaction (calcination) of the boehmite mineral at temperature of  $\sim 538^\circ\text{C}$ . The mass losses for bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures due to alkaline roasting reactions were in the range of 27-30%. The signs of the albite phase were also observed in the mechanically milled samples, moreover, the signs of  $\text{NaAlO}_2$  and  $\text{NaAlSiO}_4$  phases were detected in the heated samples of the alkaline roasting process at  $900^\circ\text{C}$ . However, the traces of the  $\text{NaAlO}_2$  phase were not observed in the

solid residuals of the leaching process. The results of this work indicated that it is possible to convert the aluminum oxide of the bauxite sample to a soluble phase (i.e.,  $\text{NaAlO}_2$ ) using an alkaline roasting process with addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as an alkaline phase. The iron oxides (iron compounds) of the bauxite sample are not dissolved in the caustic solution after leaching the solid residues of an alkaline roasting of bauxite with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The phase changes of the milled samples, heated samples and the solid residues after leaching process have been studied by XRD graphs and SEM micrographs in this research.

# مطالعه تغییرات فاز و شرایط تشکیل فاز آلومینات سدیم در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت در شرایط آسیاکاری مکانیکی و گرمایش

## چکیده

آسیاکاری مکانیکی مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم با آسیای سیاره‌ای در زمانهای گوناگون (۱۵ دقیقه، ۲ و ۵ ساعت) انجام شد. آزمونهای STA در اتمسفر هوا با نرخ گرمایش ۲۰ درجه در دقیقه تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. کاهش جرم نمونه بوکسیت حدود ۱۳٪ و برای مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در محدوده ۲۷-۳۰٪ بدست آمد. گرمایش همدمای در اتمسفر هوا، زمان یک ساعت و دماهای گوناگون انجام شد. لیجینگ نمونه‌های پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد با محلول سودسوزآور (NaOH, 0.1M) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت برای انحلال فاز آلومینات سدیم انجام شد. نشانه‌های آلbite، بوهمیت و هماتیت در الگوهای XRD مخلوط پس از آسیاکاری مشاهده شدند اما در محصولات پس از گرمایش، فازهای آلومینات سدیم و سیلیکات سدیم آلومینیم شناسایی شدند. با افزایش دما و یا مقدار کربنات سدیم، نشانه‌های آلومینات سدیم در محصولات پس از گرمایش غالب بود. فازهای آلbite و هماتیت در باقی‌مانده جامد پس از لیجینگ شناسایی شدند. تغییرات فازها نیز در ریزساختارهای میکروسکوپی نمونه‌های پس از گرمایش و لیجینگ، ارزیابی شدند.

**واژگان کلیدی:** آسیاکاری مکانیکی، اکسید آلومینیم، بوهمیت، تشویه قلیایی، آلومینات سدیم.

## Study the Phase Changes and Formation conditions of the sodium aluminate phase in the Alkaline Roasting Process of the Bauxite under Mechanical Milling and Heating Conditions

### Abstract

Mechanical milling for mixtures of Bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were done at different times (15 minutes, 2 and 5 h). STA analysis was undertaken with heating rate of 20 °C/min up to 900 °C under air atmosphere. The mass loss of bauxite was ~13% and for bauxite- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixtures was in the range of 27-30%. The isothermal heating was done at different temperatures for one hour under air atmosphere. To dissolve the sodium aluminate, leaching of the heated samples at 900 °C was undertaken at temperature of 80 °C for one hour with caustic soda solution (NaOH, 0.1M). The signs of the albite, boehmite and hematite were observed in XRD patterns of the milled samples, however, sodium aluminate and sodium aluminum silicate phases were detected in the heated samples. With increasing temperature and/or amount of sodium carbonate, the signs of the sodium aluminate were the prevailed phase in the products of the heated sample. Albite and hematite phases were detected in the solid residues of the leaching. The phase changes were studied in the microstructures of the samples after heating and leaching.

**Keywords:** Alkaline roasting, Aluminum oxide, Boehmite, Mechanical milling, Sodium aluminate.

## مقدمه

بوکسیت یکی از مهمترین منابع معدنی تامین کننده اکسید آلومینیم و فلز آلومینیم است. بوکسیت شامل یکی از مینرال‌های ژئوسایت، دیاسپور، بوهمیت و یا مخلوطی از آنها است. این مینرال‌ها از جمله اکسیدهای آب‌دار آلومینیم هستند که ژئوسایت با فرمول شیمیایی  $Al(OH)_3$  دارای سه مولکول آب، دیاسپور با فرمول  $\alpha-AlO(OH)$  و بوهمیت با فرمول  $\gamma-AlO(OH)$  از جمله اکسیدهای آلومینیم با تک مولکول آب هستند. تفاوت مینرال‌های دیاسپور و بوهمیت در ساختار بلوری آنها است که این تفاوت در سختی موس آنها تاثیر می‌گذارد و سختی موس مینرال بوهمیت کمتر از دیاسپور است [۱-۶]. بر اساس شرایط زمین‌شناسی، بوکسیت شامل ناخالصی‌های دیگری از جمله اکسیدهای آهن به صورت کانیهای مانند گوتیت و یا هماتیت، همچنین سیلیس، کائولینیت، آناتاز و ایلمنیت است [۳-۲].

یکی از قدیمی‌ترین و در عین حال مهمترین روش برای تهیه اکسید آلومینیم با خلوص مناسب از منابع بوکسیتی، روش بایر است [۲-۳]. روش بایر مشکلات زیادی از جمله مصرف بالای سودسوزآور، استفاده از اتوکلاو در شرایط فشار بالا و مشکلات مرتبط به ترکیب شیمیایی و ناخالصی‌های همراه بوکسیت دارد. یکی از مهمترین مشکلات روش بایر، تولید پسماند گل قرمز به عنوان یک باطله بسیار مهم است. گل قرمز شامل اکسیدهای آهن، اکسیدسیلیسیم (سیلیس) و سایر ترکیبات اکسیدی است که امکان انحلال در فرایند بایر را ندارند و عمدتاً به صورت ناخالصی در گل قرمز جمع می‌شوند. به دلیل ترکیب شیمیایی و خاصیت قلیایی گل قرمز و مشکلات مرتبط به انباشت و نگهداری آن، پسماند گل قرمز یکی از مشکلات اساسی برای محیط زیست است [۲]. به دلیل ناخالصی‌های موجود در نمونه بوکسیت از جمله اکسیدهای آهن و مشکلاتی که این ناخالصی‌ها در فرایند بایر ایجاد می‌کنند، از روشهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی گوناگونی برای آهن‌زدایی و کاهش آهن محتوی بوکسیت به خصوص در نمونه‌های بوکسیت با عیار بالای آهن، استفاده شده است. با توجه به مشکلات روش بایر و علیرغم روشهای متعدد که برای آهن‌زدایی از نمونه بوکسیت معرفی شده است، به دلیل مصرف زیاد مواد شیمیایی، اتلاف آلومینیم محتوی بوکسیت در برخی از روشها، مصرف زیاد انرژی و یا تشکیل فازهای مزاحم مانند فاز هرسینیت ( $FeAl_2O_4$ ) در فرایندهای پیرومتالورژی، این فرایندها به صورت صنعتی و یا در مقیاس بزرگ، قابل استفاده نیستند [۷-۱۶].

همواره مطالعاتی در مورد استفاده از روشهای جایگزین فرایند بایر برای فراوری بوکسیت و تولید اکسید آلومینیم مطرح بوده است. استفاده از روش تشویه قلیایی با افزودن ترکیبات قلیایی ارزان قیمت مانند کربنات سدیم ( $Na_2CO_3$ ) به منابع بوکسیت برای تبدیل آلومینیم محتوی بوکسیت به فاز آلومینات سدیم ( $NaAlO_2$ ) که ترکیبی قابل حل در آب و یا محلول‌های قلیایی است، از جمله روشهای جایگزین است. مسئله مهم در روش تشویه قلیایی بوکسیت، ارزیابی تغییرات فاز و چگونگی تشکیل فاز آلومینات سدیم است. نکات مهمی در مورد استفاده از روش گرمایش میکروویو برای استخراج آلومینیم از منابع دیاسپوری بوکسیت با ماده سودسوزآور ( $NaOH$ ) به عنوان یک عامل قلیایی، تاثیر تشویه میکروویو بر استخراج آلومینیم از مخلوط منابع بوکسیت دیاسپوری-کربنات سدیم-هیدروکسید کلسیم و یا استفاده از روش تشویه احیایی میکروویو با افزودن ماده قلیایی کربنات سدیم به منظور جلوگیری از تشکیل فاز هرسینیت و تبدیل آلومینا (اکسید آلومینیم) به فاز قابل حل آلومینات سدیم در محیط قلیایی، در منابع اشاره شده است [۱۷-۱۹]. مطالعاتی در زمینه فرایند تف‌جوشی با سودا به منظور بازیابی آلومینیم برای باقی‌مانده منابع بوکسیتی با استفاده از کربنات سدیم انجام شده است که در اثر این فرایند آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت به یک ترکیب قابل حل در محلول‌های ملایم قلیایی تبدیل می‌شود [۱۹-۲۱].

مطالعاتی در رابطه با استخراج آلومینیم از منابع کم عیار بوکسیت (شیل) با استفاده از فرایند تف‌جوشی سودا-آهک در ایران انجام شد. نتایج پژوهشها نشان داد فرایند تف‌جوشی با مخلوط قلیایی سودا-آهک در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد و به‌دنبال آن لیچینگ قلیایی محصولات در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، می‌تواند برای عمل‌آوری بوکسیت‌های کم عیار مناسب باشد [۲۲]. در پژوهشی دیگر، استحصال آلومینا از خاک‌های کم عیار بوکسیتی منابع سمیرم با استفاده از روش تف‌جوشی آهک-سودا انجام شده است. نتایج این پژوهش نشان داد در اثر تف‌جوشی در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد، زمان ۸۰ دقیقه و در نهایت لیچینگ محصول پس از گرمایش با کربنات سدیم، هیدروکسید آلومینیم (Al(OH)<sub>3</sub>) رسوب داده می‌شود [۲۳]. در این رابطه باید به پژوهشی در رابطه با استخراج آلومینا و سیلیس از منابع بوکسیتی با مقدار سیلیس زیاد به‌روشن تف‌جوشی با ماده قلیایی کربنات سدیم و به دنبال آن لیچینگ با آب و اسیدسولفوریک اشاره کرد [۲۴]. پژوهش دیگری در رابطه با تکلیس بوکسیت دیاسپوری با کربنات سدیم در محدوده دمایی ۴۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام و تغییرات فارها ارزیابی شده است. نتایج این پژوهش نشان داد مینرال‌های حاوی آلومینیم در بوکسیت دیاسپوری پس از تکلیس با کربنات سدیم در محدوده دمایی ۷۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به فازی مانند (Na<sub>2-x</sub>Al<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>4</sub>) تبدیل می‌شوند. افزایش دمای تکلیس در بازه دمایی ۷۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و یا افزایش مقدار کربنات سدیم منجر به تغییراتی در این فاز و تبدیل آن به فازهایی مانند (NaAlO<sub>2</sub>) و (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) می‌شود [۲۵]. مطالعاتی نیز در رابطه با مکانیزم تغییر فاز و تجزیه حرارتی مخلوط کائولینیت-کربنات سدیم انجام شده و نتایج نشان داد واکنشهای حالت جامد بین کائولینیت و کربنات سدیم در محدوده دمایی ۳۰۰-۸۵۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد [۲۶].

کربنات سدیم (خاکستر سودا) به عنوان یک ماده قلیایی بسیار مهم برای تبدیل اکسید آلومینیم محتوی بوکسیت و یا مینرال‌های دارای آلومینیم به آلومینات سدیم در روش تشویه قلیایی به شمار می‌رود. از دیدگاه تاریخی، فرایند تف‌جوشی با سودا (کربنات سدیم) و یا تف‌جوشی با مخلوط آهک-سودا از کارهای لوئیس لوشاتلیه در سال ۱۸۵۵ آغاز شده است که برای تهیه هیدروکسید آلومینیم (Al(OH)<sub>3</sub>) به‌روش فرایند تف‌جوشی بوکسیت با سودا در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، منجر به تشکیل ترکیبات قابل حل در آب مانند فاز آلومینات سدیم شد. با تکلیس محصول هیدروکسید آلومینیم تولیدی، می‌توان به اکسید آلومینیم رسید [۲۱].

از نظر ترمودینامیکی، تشکیل آلومینات سدیم از واکنش بین اکسید آلومینیم با کربنات سدیم بر اساس واکنش (۱) در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. واکنش (۱) به شدت گرماگیر است و در صورت رخداد، مقدار کاهش جرم تئوری واکنش به دلیل آزاد شدن گاز دی‌اکسید کربن، در حدود ۲۱/۲٪ است [۲۷]. واکنش (۱)، واکنش اصلی تشویه قلیایی با ماده قلیایی کربنات سدیم برای تبدیل اکسید آلومینیم به آلومینات سدیم به‌شمار می‌رود. البته کربنات سدیم یک ماده جاذب گوگرد است و در واکنشهای احیا کربوترمی سولفیدها، استفاده شده است. در این زمینه می‌توان به پژوهش احیا کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم به عنوان یک ماده جاذب گوگرد و ارزیابی سینتیک واکنش در شرایط فعال‌سازی مکانیکی اشاره کرد [۲۸].



علیرغم پژوهش‌های پیشین که نتایج برخی از آنها در این نوشتار به اختصار بیان شد، هنوز ابهاماتی در رابطه با تغییرات فازها در فرایند تشویه قلیایی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم وجود دارد. از طرف دیگر، گزارش دقیقی در رابطه با امکان‌سنجی تشکیل آلومینات سدیم از نمونه‌های بوکسیت استان کهگیلویه و بویراحمد (معدن مندون) با استفاده از فرایند تشویه قلیایی در دسترس نیست. در این مقاله، تشویه قلیایی بوکسیت-کربنات سدیم برای مخلوط پس از آسیاکاری انجام شده است و با استفاده از آزمونهای گرماسنجی همزمان (STA)، رفتار مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری ارزیابی سپس با استفاده از الگوهای (XRD)، تغییرات فازها و تشکیل آلومینات سدیم در شرایط گرمایش همدم در مخلوط‌های پس از آسیاکاری مطالعه شده است. با استفاده از

نرم افزار (HSC)، محاسبات ترمودینامیکی تشکیل فازها به خصوص آلومینات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم انجام شده است. امکان سنجی انحلال فاز آلومینات سدیم به روش لیچینگ با محلول سودسوزآور و ارزیابی های میکروسکوپی (SEM) ریزساختارها از دیگر نتایج این مقاله است.

## مواد و روش تحقیق

پس از تهیه نمونه بوکسیت از اداره صنایع و معادن استان کهگیلویه و بویراحمد، فرایند خردایش در یک دستگاه سنگ شکن فکی انجام شد. ذرات خرد شده درون آسیای گلوله ای تامبلر با محفظه و گلوله های از جنس چینی سرامیکی ریخته و به مدت ۲ ساعت فرایند خردایش ثانویه انجام شد. پس از پایان فرایند خردایش، ذرات بوکسیت از یک الک مش ۳۰ عبور داده شد. کربنات سدیم مورد مصرف از نوع مرک (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Merck) با خلوص ۹۹٪ بود. با آنالیز شیمیایی نمونه بوکسیت، ترکیب شیمیایی و درصد آهن کل و آهن دو ظرفیتی آن تعیین شد. نتایج آنالیز (XRF) در جدول (۱) نشان می دهد اکسید آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت در حدود ۵۸٪ است همچنین اکسید آهن در حدود ۱۵/۴٪ و اکسید سیلیسیم (سیلیس) در حدود ۸/۵٪ است. نمونه بوکسیت مورد مصرف در حدود ۱۳/۸۴ درصد اتلاف حرارتی (L.O.I) دارد. آنالیز شیمیایی به روشهای (ICP-OES) و (Auto titrator) در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی-تهران، مقدار آهن کل نمونه بوکسیت را به ترتیب در حدود ۱۰/۹۶٪ و ۱۲/۳۷٪ گزارش کردند. همچنین مقدار آهن دو ظرفیتی در نمونه بوکسیت کمتر از ۱٪ بدست آمد. دلایل تفاوت مقدار آهن محتوی نمونه بوکسیت در روشهای گوناگون آنالیز، در پژوهش دیگر بررسی شده است [۲۹]. بر اساس نتایج (XRD)، فازهای غالب در نمونه بوکسیت مصرفی شامل بوهمیت (JCPDS-021-1307)، همتایت (JCPDS-084-0311) و اکسید سیلیسیم (سیلیس) (JCPDS-80-1288) بود. نتایج تکمیلی آنالیز (XRD) نمونه بوکسیت قبلا ارایه شده است [۲۹] و این نتایج نشان داد میزان آلومینیم دار در نمونه بوکسیت از نوع بوهمیت با فرمول شیمیایی (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) است. با توجه به مقدار اکسید آلومینیم در جدول (۱)، مخلوط های بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری (نسبت مولی) واکنش (۱) تهیه شدند. آسیاکاری مکانیکی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با آسیای سیاره ای درون محفظه فولادی با گلوله های فولادی (۴ گلوله، قطر تقریبی هر گلوله ۲۰ میلی متر) در زمان های ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک در شرایط خشک و بدون اعمال اتمسفر، انجام شد. گرمایش مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا، زمان نگهداری یک ساعت، درون کوره لوله ای (LENTON, LFT, 16-180) انجام شد. پس از پایان هر آزمون گرمایش و سرد شدن نمونه درون کوره، باقی مانده جامد از بوتله زیرکونیایی خارج و ارزیابی فازها به روش (XRD) انجام شد. آزمون لیچینگ برای برخی از نمونه های پس از گرمایش در محلول سودسوز آور یک دهم مولار (NaOH, 0.1M) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد. پس از شستشوی جامد باقی مانده روی کاعد صافی با آب مقطر، کاغذ صافی محتوی باقی مانده جامد درون آن آزمایشگاهی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد سپس وزن باقی مانده جامد اندازه گیری و برای آنالیز XRD درون ظروف مشخص نگه داری شد. آنالیز آهن محلول پس از لیچینگ به روش جذب اتمی (AAS) با دستگاه (Perkin Elmer, PE 5000 AA PARTS) در مجتمع فولاد مبارکه، آزمون های گرماسنجی همزمان (STA) با دستگاه (Perkin Elmer STA6000) در اتمسفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه در دقیقه، آنالیزهای XRD تحت تابش مس با دستگاه (Rigaku Ultima IV) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج و ارزیابی میکروسکوپی ریزساختارها در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز با دستگاه (SEM-TESCAN-Vega3) انجام شدند.

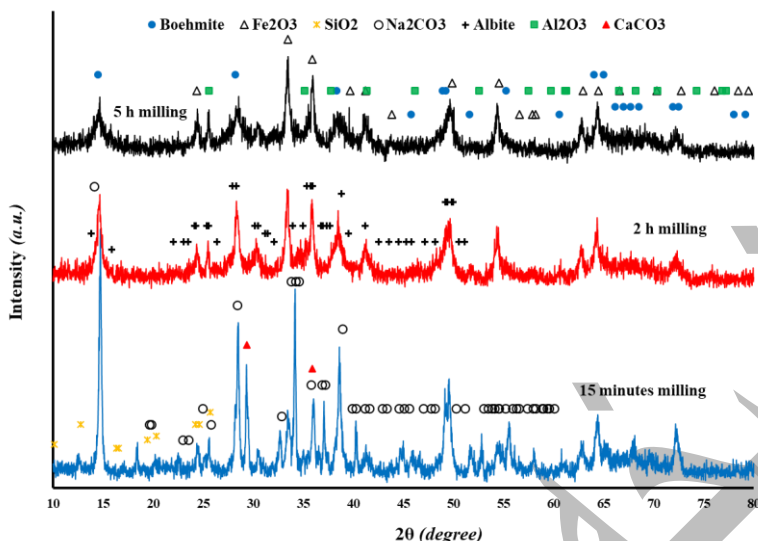
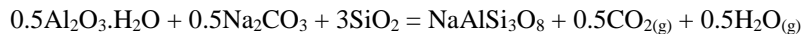
جدول ۱. آنالیز شیمیایی (درصد وزنی) نمونه بوکسیت مورد استفاده به روش XRF.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SrO	ZrO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I
۸/۵۵	۵۸/۱۵	۰/۴۹	۰/۳۴	۲/۶۲	۰/۰۴	۰/۲۶	□۰/۰۱	۱۵/۳۸	□۰/۰۱	۰/۲۹	/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۶	۱۳/۸۴

## نتایج و بحث

### ارزیابی محصولات پس از آسیاکاری مکانیکی.

شکل (۱) الگوهای XRD مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی را نشان می‌دهد. مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری اکسید آلومینیم-کربنات سدیم در واکنش (۱) تهیه شدند. در مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری، نشانه‌های کربنات سدیم (JCPDS-084-0176) و بوهمیت با شدت نسبی قابل توجهی مشاهده می‌شوند. نشانه کلسیت (کربنات کلسیم، CaCO<sub>3</sub>) در زاویه حدود ۲۸/۴ درجه وجود دارد که با توجه به آنالیز نمونه بوکسیت در جدول (۱)، نشانه این فاز منطقی است. نشانه‌های ضعیفی در زوایای کمتر از ۲۰ درجه به خصوص در زاویه حدود ۱۹ درجه در مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مشاهده می‌شود که این نشانه‌ها به ترکیبات آلومینوسیلیکات مانند کائولینیت یا سیلیمانیت ارتباط دارند. بر اساس شکل (۱)، با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی از ۲ به ۵ ساعت، شدت نسبی پیک‌های اصلی بوهمیت در زوایای حدود ۱۴/۵، ۲۸ و ۳۸/۴ درجه کاهش یافته و در مقابل پهنای این پیک افزایش می‌یابد که نشان دهنده تخریب ساختار بلوری در اثر آسیاکاری مکانیکی است. با آنکه برخی از نشانه‌های کربنات سدیم با بوهمیت و یا هماتیت هم‌پوشانی دارند اما بیشتر پیک‌های کربنات سدیم در نمونه‌های پس از ۲ و ۵ ساعت آسیاکاری مشاهده نمی‌شوند در حالیکه، نشانه‌های هماتیت به خصوص در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۵/۸ درجه در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری وجود دارند. علیرغم وجود نشانه کربنات کلسیم در زاویه حدود ۲۸/۴ درجه در مخلوط ۱۵ دقیقه در شکل (۱)، این نشانه در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری از بین رفته است. کاهش شدت نسبی نشانه‌های یک فاز و یا عدم مشاهده آن در الگوی XRD نمونه پس از آسیاکاری ممکن است به دلیل آمورف شدن آن فاز در اثر آسیاکاری مکانیکی باشد. تنشهای مکانیکی آسیاکاری منجر به افزایش دانسیته عیوب و کرنش‌های مکانیکی می‌شوند و این موارد باعث پهن‌شدگی نشانه‌ها در الگوهای XRD و در نتیجه آمورف شدن فازها می‌شوند [۳۰]. لازم به ذکر است سختی موس فازهایی مانند بوهمیت (۳-۳/۵)، کلسیت (۳) و یا کربنات سدیم (۱/۳) به مراتب کمتر از هماتیت (۵-۶) است [۳۱، ۴-۶]. مقایسه شدت نسبی پیک‌های بوهمیت با سایر فازها از جمله هماتیت در شکل (۱)، تاثیر آسیاکاری مکانیکی در پهن‌شدگی پیک‌ها و آمورف شدن فازهای نرم را نشان می‌دهد. نشانه‌های اکسید آلومینیم در اثر تجزیه بوهمیت در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری، در شکل (۱) واضح نیست. لازم است به ذکر است واکنش تکلیس (آب‌زدایی) بوهمیت، گرماگیر است [۲۷] و بر اساس نتایج پژوهش پیشین، برای متبلور شدن اکسید آلومینیم در اثر تکلیس فاز بوهمیت به دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نیاز است [۲۹]. نشانه‌های آل بیت (JCPDS-009-0466) با فرمول شیمیایی (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری در شکل (۱) مشاهده می‌شود. محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد، تشکیل فاز آل بیت در اثر واکنش بین کربنات سدیم و مینرال بوهمیت (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) محتوی نمونه بوکسیت مطابق با واکنش (۲) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، امکان پذیر است [۲۷]. تشکیل آل بیت در پژوهش دیگر و هنگام آسیاکاری مکانیکی مینرال‌های لیتیم با سولفات سدیم از جمله اسپودیومن-سولفات سدیم مشاهده شده است [۳۲]. بنابراین شکل (۱) نشان می‌دهد آسیاکاری مکانیکی شرایط را برای تشکیل و متبلور شدن فاز آل بیت مطابق با واکنش (۲) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم فراهم می‌کند.



شکل ۱. الگوهای XRD مرتبط به مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی.

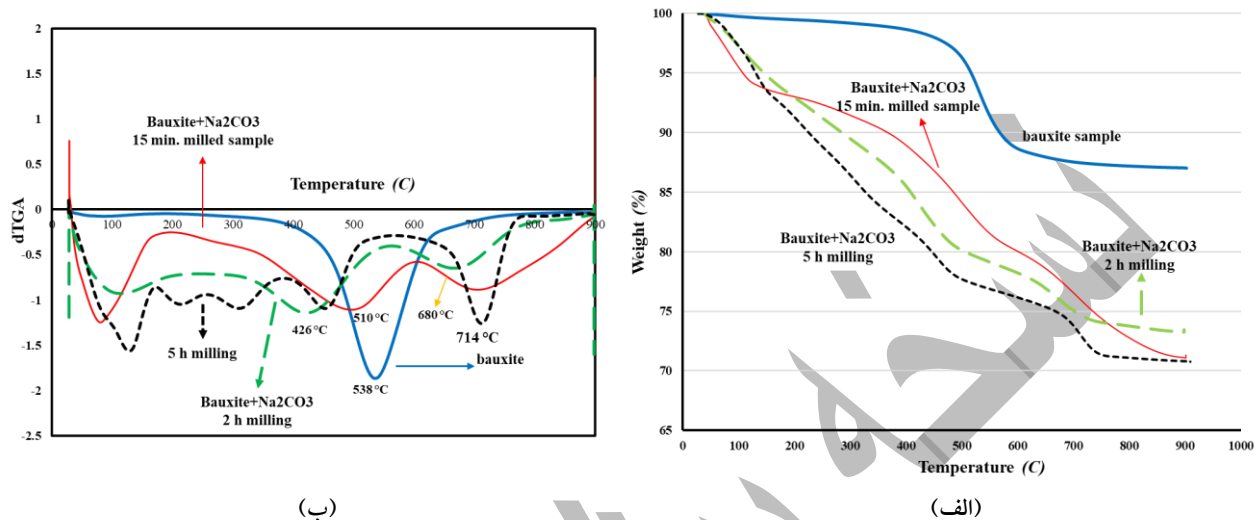
شکل (۲) آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و تغییرات مشتق (dTGA) برای نمونه بوکسیت و مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه، ۲ ساعت و ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی نشان می‌دهد که این نمودارها، از داده‌های آزمون (STA) بدست آمده است. کاهش جرم تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (شکل ۲-الف) برای نمونه بوکسیت در حدود ۱۳٪ است که با مقدار (L.O.I) در جدول (۱) تطابق خوبی دارد. این کاهش جرم مرتبط به واکنش گرماگیر تکلیس (آب‌زدایی) مینرال بوهمیت محتوی نمونه بوکسیت است و نشانه رخداد این واکنش گرماگیر در نمودار (dTGA) در شکل (۲-ب) در دمای حدود ۵۳۸ درجه سانتیگراد مشهود است. با توجه به شکل (۲-الف)، کاهش جرم در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم به حدود ۲۷٪ در نمونه ۲ ساعت آسیاکاری، حدود ۲۹٪ در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری و حدود ۳۰٪ در مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری، می‌رسد. توازن جرم نشان می‌دهد مقدار کاهش جرم برای رخداد واکنش (۱)، در حدود ۲۱/۲٪ است اما مقادیر کاهش جرم در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم (شکل ۲-الف) به مراتب بیشتر از ۲۱/۲٪ است. وجود فاز بوهمیت با فرمول شیمیایی  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  به‌عنوان مینرال دارای آلومینیم در نمونه بوکسیت می‌تواند منجر به رخداد واکنش (۳) در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم شود.



محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد واکنش (۳) یک واکنش گرماگیر است و رخداد آن از نظر ترمودینامیکی در دماهای بالاتر از ۴۲۵ درجه سانتیگراد امکان پذیر است [۲۷]. مقایسه داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های (۱) و (۳) نشان می‌دهد در اثر تشویه قلیایی بوکسیت دارای مینرال بوهمیت، تشکیل فاز آلومینات سدیم ( $\text{NaAlO}_2$ ) توسط واکنش (۳) در دماهای کمتری در مقایسه با واکنش (۱) (دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد)، امکان پذیر است [۲۷]. در صورت رخداد واکنش (۳) و تشکیل فاز آلومینات سدیم از مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در اثر گرمایش در آزمون (TGA)، محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد مقدار کاهش جرم برای واکنش (۳) در حدود ۲۷/۵٪ است که این عدد در محدوده مقادیر کاهش جرم بدست آمده برای مخلوط‌های بوکسیت-کربنات



سدیم در شکل (۲-الف) است. نتایج شکل (۲-الف) نشان می‌دهند در اثر گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، رخداد واکنش (۳) امکان پذیر است. با توجه به وجود مینرال بوهمیت در نمونه بوکسیت مصرفی و نتایج شکل (۲-الف)، به نظر می‌رسد کاهش جرم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مربوط به آزاد شدن گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  است. این نتایج، رخداد واکنش (۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را بر اساس شکل (۲) توجیه می‌کند.



شکل ۲. (الف) نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و (ب) نمودار (dTGA) برای نمونه بوکسیت و مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم.

در آزمایشهای مقدماتی، مشکلاتی برای گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در شرایط بدون آسیاکاری ایجاد شد. پس از گرمایش برخی از این مخلوطها تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، نشانه‌های ذوب و چسبندگی محصول به بوته زیرکونیایی مشاهده شد. با توجه به دمای ذوب کربنات سدیم (حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد) [۲۷] به نظر می‌رسد در برخی از این مخلوطها، واکنش (۳) رخ نداده است. با توجه به این نکات و بر اساس اهداف مقاله، آزمون‌ها فقط برای مخلوطهای آسیاکاری مکانیکی بوکسیت-کربنات سدیم انجام شد.

با توجه به شکل (۲-ب) یک پیک در دمای حدود ۵۳۸ درجه سانتیگراد در نمونه بوکسیت مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج پژوهش پیشین مرتبط به واکنش تکلیس مینرال بوهمیت است [۲۹]. در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری، چندین پیک در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود که هر کدام از این پیکها متناظر با تغییرات جرم مرتبط در شکل (۲-الف)، بیانگر رخداد واکنشهای متفاوت است. پیک مرتبط به دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوطهای بوکسیت-کربنات سدیم، عمدتاً مرتبط به تبخیر آب است. نتایج شکل (۲-ب) نشان می‌دهند در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری و با نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری مکانیکی، مقدار رطوبت بیشتر است. این مسئله از مقدار کاهش جرم در دماهای کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد (شکل ۲-الف) و یا عمق پیکهای مرتبط در شکل (۲-ب) مشهود است. اما در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم پیکهای دیگری در دماهای حدود ۴۲۶ و ۶۸۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند در حالیکه در مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری، پیکهایی در دماهای حدود ۵۱۰ و ۷۲۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شوند.

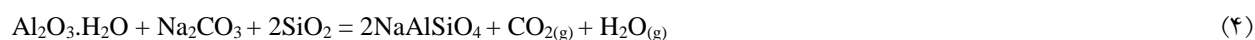
نتایج شکل (۲) و تغییرات جرم نشان می‌دهند واکنشهای شیمیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم از دماهای کمتر از ۵۳۸ درجه سانتیگراد (دمای تکلیس بوهمیت) آغاز می‌شوند که تطابق خوبی با دمای رخداد واکنش شیمیایی (۳) دارند. برای تشخیص

دقیق رخداد واکنش (۳) و تشکیل آلومینات سدیم، نیاز به آنالیز (XRD) در باقی مانده جامد پس از گرمایش است. اما با توجه به نتایج شکل (۲)، رخداد واکنش (۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری، در بازه دمایی ۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است. با توجه به دمای ذوب کربنات سدیم (حدود ۸۵۰ درجه سانتیگراد) [۲۷]، نشانه‌ای از پیک گرماگیر ذوب کربنات سدیم در آزمون‌های (STA) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری مشاهده نشد و باقی مانده‌های جامد به سادگی از درون بوته سرامیکی خارج شدند. نتایج شکل (۲-الف) نشان می‌دهند روند کاهش جرم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۵ ساعت آسیاکاری، تقریباً مشابه مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری است. البته افزایش زمان آسیاکاری در محفظه فولادی آسیا می‌تواند منجر به آلودگی پودرها با ذرات و یا براده‌های آهنی در اثر سایش جداره محفظه آسیا و یا ضربات گلوله‌های آسیا شود که این مسئله و آلودگی پودرها با براده‌های آهنی در پژوهش دیگری مشاهده شده است [۳۳]. بر این اساس و با توجه به نتایج شکل (۲)، ترجیح داده شد تا مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه و ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی برای آزمون‌های بعدی انتخاب شوند.

### ارزیابی محصولات پس از گرمایش و لیچینگ

بر اساس نتایج شکل‌های (۱) و (۲)، مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم مطابق با نسبت استوکیومتری واکنش (۱) تهیه شدند. پس از ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی، گرمایش هم‌دما برای این مخلوط‌ها در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا با زمان نگه‌داری یک ساعت انجام شد. شکل (۳) الگوهای XRD باقی مانده جامد پس از گرمایش در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهند. پس از گرمایش در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد نشانه‌های اصلی بوهمیت حذف شده است اما نشانه‌های اصلی فاز هماتیت با شدت نسبی کمتر همچنان وجود دارند. نشانه‌های جدیدی در زوایای حدود ۲۱ و ۳۴ درجه در شکل (۳) مشاهده می‌شوند. با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتیگراد علاوه بر هماتیت و آشکار شدن نشانه‌های جدید، نشانه‌هایی از فاز آلبیت در این نمونه مشاهده می‌شوند. با افزایش دمای گرمایش، از شدت نسبی پیک‌های اصلی فاز هماتیت در زوایای حدود ۳۳/۵ و ۳۵/۸ درجه کاسته و نشانه‌های جدیدی در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه آشکار می‌شوند. نتایج شکل (۳) نشان می‌دهد شدت نسبی این نشانه‌های جدید در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، بیشتر از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است.

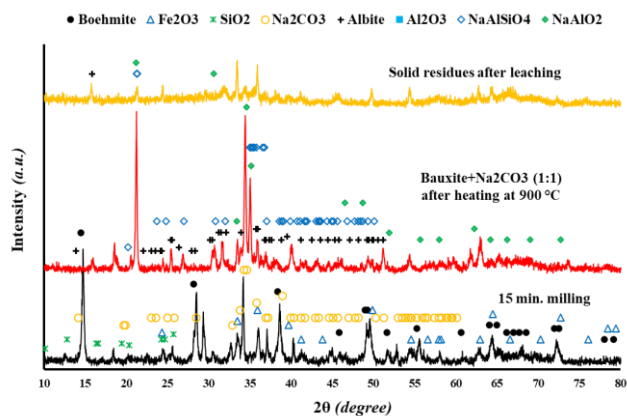
این پیک‌های جدید در شکل (۳) مرتبط به آلومینات سدیم (JCPDS-002-0999) و سیلیکات سدیم آلومینیم (JCPDS-033-1203) ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) هستند که این دو فاز در زاویه حدود ۲۱ درجه با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. مجموعه‌ای از ترکیبات آلومینو سیلیکات‌های سدیم با فرمول شیمیایی ( $\text{Na}_{2-x}\text{Al}_2-x\text{Si}_x\text{O}_4$ ,  $x = 0.85, 0.55, 0.45, 0.35, 0.25$  and  $0.05$ ) شناسایی و مشخص شده است. محلول جامدی با فرمول  $\text{Na}_{2-x}\text{Al}_2-x\text{Si}_x\text{O}_4$  از دو فاز ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) و ( $\text{NaAlO}_2$ ) بر حسب مقدار ( $x$ ) می‌تواند تشکیل شود [۳۴]. روشن است اگر مقدار ( $x$ ) در فرمول  $\text{Na}_{2-x}\text{Al}_2-x\text{Si}_x\text{O}_4$  برابر با صفر شود، ماده ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) نتیجه می‌شود که همان فرمول شیمیایی آلومینات سدیم است. واکنش (۴)، تشکیل فاز سیلیکات سدیم آلومینیم از بوکسیت محتوی فاز بوهمیت ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۱)، اکسیدسیلیسیم (سیلیس) در نمونه بوکسیت وجود دارد. بر اساس محاسبات ترمودینامیکی، رخداد واکنش (۴) در دماهای بالاتر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد امکان پذیر است و محاسبات توازن جرم نشان می‌دهد در اثر رخداد واکنش (۴)، کاهش جرم در حدود ۱۸٪ است [۲۷].



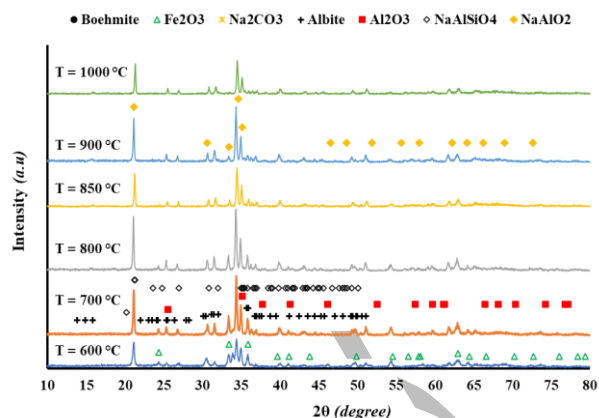
با توجه به نتایج شکل (۲)، کاهش جرم نهایی در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم بین ۲۷٪ تا ۲۹٪ است که بیشتر از مقدار کاهش جرم واکنش (۴) و در محدوده کاهش جرم واکنش (۳) است. البته با توجه به تعدد مراحل کاهش جرم در شکل (۲-الف) و

تغییرات فازها در شکل (۳)، تشکیل فازهای آلومینات سدیم و یا سیلیکات سدیم آلومینیم، قابل پذیرش است و نشانه‌های این فازها در شکل (۳) با داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های (۳) و یا (۴)، تطابق دارند. با توجه به تطابق داده‌های محاسبات جرم واکنش (۳) با کاهش جرم در شکل (۲)، انتظار است با افزایش دما، واکنش (۳) نیز رخ دهد. بنابراین فاز غالب در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم، فاز آلومینات سدیم است. شکل (۲-الف) نشان می‌دهد تغییرات جرم در مخلوط‌های بوکسیت-کربنات سدیم در اثر گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به حالت ثبات می‌رسد. با توجه به نتایج شکل‌های (۲) و (۳)، دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای تشویه قلیایی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم در سایر آزمایشها انتخاب شد. مسئله مهم، امکان‌سنجی انحلال محصولات جامدفرایند تشویه قلیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم است. نتایج پژوهشها نشان داده است فاز  $(\text{Na}_{2-x}\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_4, x \leq 0.25)$  انحلال بسیار خوبی در شرایط لیچینگ عادی و یا شرایط انحلال در فرایند بایر دارد [۳۵، ۲۵]. از طرف دیگر، نتایج پژوهشهای دیگر [۲۴-۲۵] نشان داده است فازهایی مانند آلومینات سدیم  $(\text{NaAlO}_2)$  و یا  $(\text{Na}_{1.95}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4)$  کاملاً در آب حل می‌شوند. در حالت کلی، رفتار لیچینگ فاز  $(\text{Na}_{2-x}\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_4)$  تابع مقدار  $(x)$  است. هنگامیکه مقدار  $(x)$  کم شود و به ۰/۰۵ برسد، این فاز انحلال بسیار خوبی دارد و رفتار آن شبیه به فاز  $(\text{NaAlO}_2)$  است [۲۵]. با توجه به این نکات و در صورت تشکیل آلومینات سدیم در اثر واکنش (۳) در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و انحلال باقی‌مانده جامد در آب و یا محلول سودسوزآور، می‌توان رفتار انحلال این فاز و یا سایر فازهای جامد پس از گرمایش را ارزیابی کرد. به روش لیچینگ با محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) برای باقی‌مانده‌های جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و در صورت تشکیل فاز آلومینات سدیم در اثر گرمایش مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم (واکنش ۳)، می‌توان رفتار انحلال این فاز را ارزیابی کرد.

شکل (۴) الگوهای XRD مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مکانیکی، محصول این نمونه پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتمسفر هوا) و باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می‌دهد. در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری، نشانه‌های بوهمیت، هماتیت و اکسیدسیلیسیم وجود دارند. همچنین نشانه‌های اصلی کربنات سدیم در زوایای حدود ۲۸/۴، ۳۴/۵، ۳۷ و ۳۹ درجه در شکل (۴) دیده می‌شوند. پس از گرمایش این مخلوط در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، نشانه‌های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه مشاهده می‌شوند که بیانگر رخداد واکنش‌های (۳) و (۴) در اثر تشویه قلیایی مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری است. نشانه‌های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در شکل (۴) در اثر واکنش‌های (۳) و (۴) می‌تواند تایید کننده کاهش جرم در شکل (۲-الف) برای مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری بوکسیت-کربنات سدیم باشد. نشانه آلپیت (رخداد واکنش ۲) در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد برای مخلوط ۱۵ دقیقه آسیاکاری در شکل (۴) وجود دارد. پس از فرایند لیچینگ برای محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، الگوی XRD باقی‌مانده جامد در شکل (۴) ارایه شده است. با توجه به الگوی XRD، از شدت نسبی نشانه‌های مربوط به زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ کاسته شده است. شکل (۴) نشان می‌دهد پیک‌های موجود در این زوایا برای محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، مرتبط به آلومینات سدیم هستند. همچنین انحلال پذیری این فاز در محلول سودسوزآور تایید می‌شود. نشانه‌های هماتیت در زوایه‌های حدود ۳۳/۴ و ۳۵/۸ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۴) مشاهده می‌شوند. نشانه‌های آلپیت به خصوص پیک آن در زوایه حدود ۱۵/۸ درجه در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ (شکل ۴)، تشکیل این فاز در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و عدم انحلال آن در اثر لیچینگ در محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) را تایید می‌کنند.



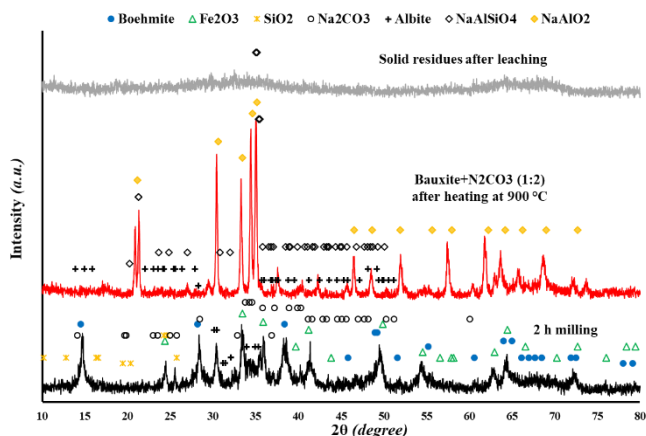
شکل ۴. الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیابکاری، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتمسفر هوا) و باقی مانده جامد پس از لیچینگ.



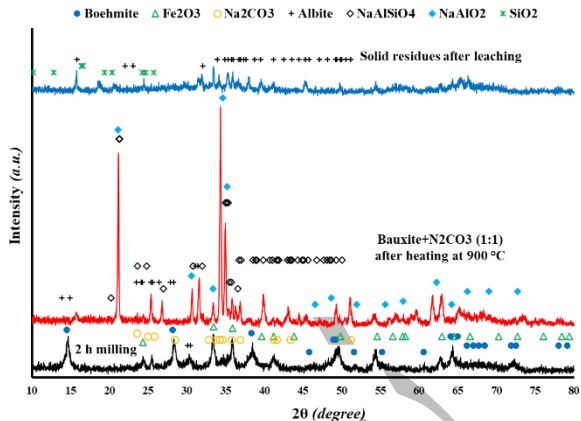
شکل ۳. الگوهای XRD پس از گرمایش در دماهای گوناگون در اتمسفر هوا و زمان گرمایش یک ساعت برای مخلوط ۲ ساعت آسیابکاری بوکسیت-کربنات سدیم.

شکل (۵)، الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیابکاری، محصول جامد پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتمسفر هوا) و باقی مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می دهد. پیک های تیز و کشیده در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۵) و مقایسه آن با محصول پس از گرمایش در شکل (۴) نشان می دهد فازهای پس از گرمایش در نمونه ۲ ساعت آسیابکاری، بلورینگی بهتری در مقایسه با مخلوط ۱۵ دقیقه آسیابکاری دارند. تشکیل آلومینات سدیم در مخلوط ۲ ساعت آسیابکاری بوکسیت-کربنات سدیم نشان دهنده رخداد واکنش (۳) در فرایند تشویه قلیایی این مخلوط در اثر گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد است. پیک های آلومینات سدیم در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه در باقی مانده جامد پس از لیچینگ حذف شده است. حذف این دسته از پیک ها در باقی مانده جامد پس از لیچینگ (شکل ۵)، نشان دهنده انحلال این فاز هنگام لیچینگ با محلول سودسوزآور است. علیرغم وجود نشانه های فاز آلبیت در باقی مانده جامد پس از لیچینگ، شدت نسبی پیک های اصلی هماتیت در زوایه های حدود ۳۳/۴ و ۳۵/۸ درجه در باقی مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۵) بسیار کم است. مقایسه شکل های (۴) و (۵)، اثر زمان آسیابکاری از ۱۵ دقیقه به ۲ ساعت در افزایش شدت نسبی پیک های آلومینات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم را نشان می دهد.

برای ارزیابی تاثیر مقدار کربنات سدیم در فرایند تشویه قلیایی، مخلوطی از بوکسیت-کربنات سدیم با دو برابر مقدار مولی کربنات سدیم در واکنش (۱) تهیه شد. آسیابکاری مکانیکی این مخلوط در زمان ۲ ساعت انجام و محصول پس از آسیابکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا و زمان یک ساعت گرم شد. فرایند لیچینگ محصول پس از گرمایش در محلول سودسوزآور (۱/۰ مولار) مشابه نمونه های پیشین انجام شد و نتایج آنها در شکل (۶) ارائه شده است، شکل (۶)، الگوهای XRD مخلوط پس از ۲ ساعت آسیابکاری، محصول پس از گرمایش و باقی مانده جامد پس از لیچینگ را نشان می دهد. در مخلوط ۲ ساعت آسیابکاری نشانه های آلبیت مشاهده می شود و در زوایه حدود ۳۰/۴ درجه یک پیک با شدت نسبی قابل توجه وجود دارد که با نشانه های فاز آلبیت تطابق دارد. پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، نشانه های سیلیکات سدیم آلومینیم و آلومینات سدیم در زوایای حدود ۲۱، ۳۴/۴ و ۳۵ درجه مشاهده می شوند. مقایسه شکل های (۴) تا (۶) نشان می دهد شدت نسبی پیک های آلومینات سدیم در زوایای حدود ۳۰/۴ و ۳۳/۴ درجه به نحو چشمگیری در شکل (۶) افزایش یافته است.



شکل ۶. الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیابکاری (دو برابر استوکیومتری)، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتمسفر هوا) و باقی مانده جامد پس از لیچینگ



شکل ۵. الگوهای XRD بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیابکاری، محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (یک ساعت، اتمسفر هوا) و باقی مانده جامد پس از لیچینگ.

شکل (۶) نشان می‌دهد افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیک‌های اصلی آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش می‌شود. این مسئله تاثیر مثبت افزایش عامل قلیایی کربنات سدیم در فرایند تشویه قلیایی نمونه بوکسیت را به خوبی نشان می‌دهد. پس از لیچینگ محصول گرمایش، الگوی XRD باقی مانده جامد پس از لیچینگ در شکل (۶) آمورف است و نشانه‌ای از فازهای بلوری در آن مشاهده نمی‌شود. این مسئله نشان می‌دهد در اثر لیچینگ محصول پس از گرمایش در محلول سودسوزآور و انحلال فاز آلومینات سدیم، ساختار فازهای بلوری به طور کامل تخریب شده است. نتایج کارهای سان و همکاران نشان داد در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت جرمی ۱:۱ و پس از تکلیس در بازه دمایی ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، فازی با فرمول شیمیایی  $Na_{1.95}Al_{1.95}Si_{0.05}O_4$  تشکیل می‌شود و نتایج آزمونهای لیچینگ با آب نشان داد رفتار انحلال این فاز بسیار عالی و نزدیک به آلومینات سدیم ( $NaAlO_2$ ) است [۲۵]. نتایج شکل‌های (۴) تا (۶) علاوه بر تایید تشکیل آلومینات سدیم در مرحله گرمایش (رخداد واکنشهای تشویه قلیایی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم)، تاییدکننده نتایج پژوهش دیگران نیز است. الگوهای XRD باقی مانده‌های جامد در شکل‌های (۴) تا (۶)، نشان می‌دهد می‌توان اکسید آلومینیم محتوی بوکسیت را به صورت یون آلومینات وارد محلول سودسوزآور کرد. این نتایج نشان دهنده تاثیر کربنات سدیم در تشویه قلیایی بوکسیت برای تشکیل آلومینات سدیم و موثر بودن این روش برای تشکیل فاز قابل حل آلومینات سدیم است.

بر اساس نتایج شکل‌های (۴) تا (۶) و برای تعیین مقدار آهن محتوی محلول لیچ، یک گرم از محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم تهیه و فرایند لیچینگ با محلول سودسوزآور (۰/۱ مولار) انجام شد. فرایند لیچینگ برای یک گرم نمونه جامد در ۵۰ میلی لیتر محلول سودسوزآور در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان یک ساعت انجام شد. سپس یک میلی لیتر (1 mL) از محلول لیچینگ هر کدام از نمونه‌ها برای آنالیز آهن به روش جذب اتمی (AAS) جدا شد و وزن باقی مانده جامد پس از خشک شدن در آن اندازه گیری گردید. مشخصات نمونه‌ها، غلظت آهن در محلول و وزن باقی مانده‌های جامد آزمونهای لیچینگ در جدول (۲) آمده است. نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد مقدار آهن بسیار کم است و تفاوت چندانی در مقدار آهن در مخلوط ۱۵ دقیقه و یا ۲ ساعت آسیابکاری مشاهده نمی‌شود. اما، تفاوتی در وزن باقی مانده جامد وجود دارد و در نمونه (BM3) وزن باقی مانده جامد به حدود ۰/۲۴ گرم رسیده است. وزن باقی مانده جامد در جدول (۲) تا

حدودی تاییدکننده نتایج الگوهای XRD در شکلهای (۴) تا (۶) و عدم مشاهده نشانه‌های آلومینات سدیم در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ است.

جدول ۲. مشخصات نمونه‌ها، وزن باقی‌مانده جامد و غلظت آهن در محلول‌های پس از لیچینگ با سودسوزآور.

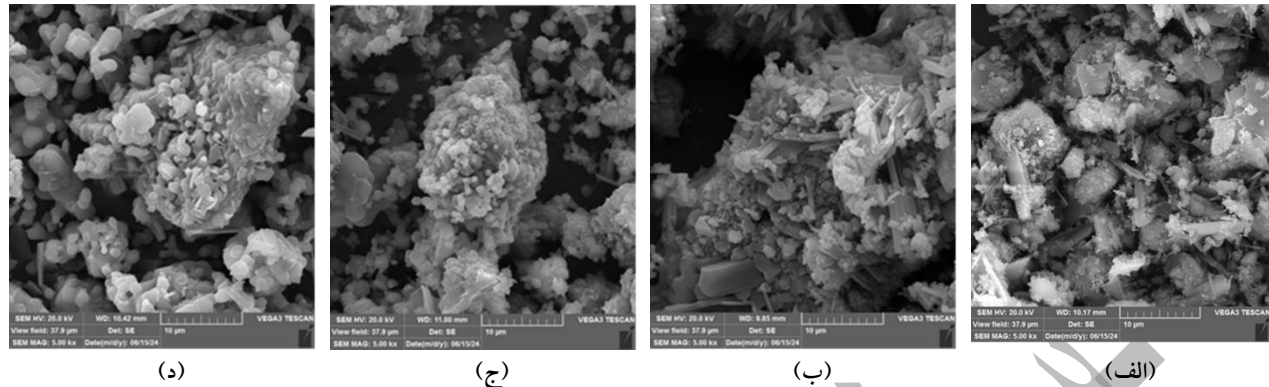
مشخصات نمونه‌ها	نام نمونه‌ها	غلظت آهن (ppm)	وزن باقی‌مانده جامد خشک (گرم)
مخلوط استوکيومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری پس گرمایش در دمای °C ۹۰۰، یک ساعت	BM1	۰/۴	۰/۴۷۳
مخلوط استوکيومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۱۵ دقیقه آسیاکاری پس گرمایش در دمای °C ۹۰۰، یک ساعت	BM2	۱	۰/۴۲۶
مخلوط دو برابر استوکيومتری بوکسیت-کربنات سدیم ۲ ساعت آسیاکاری پس گرمایش در دمای °C ۹۰۰، یک ساعت	BM3	۰/۴۱	۰/۲۳۹

با توجه به داده‌های جدول (۲)، وزن باقی‌مانده جامد نمونه (BM1) بیشتر از نمونه (BM2) است. با توجه به نتایج شکل (۶)، افزایش کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش شده است. به دلیل انحلال این فاز در محلول سودسوزآور در هنگام لیچینگ، کاهش وزن باقی‌مانده جامد در نمونه (BM3) نسبت به دیگر نمونه‌ها در جدول (۲) مشهود است. باید توجه کرد که افزایش مقدار مولی کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم بر اساس واکنش (۱)، منجر به تغییر درصد وزنی بوکسیت در مخلوط نهایی می‌شود. اگرچه نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد وزن باقی‌مانده جامد در شرایط آسیاکاری ۱۵ دقیقه برای مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم کمتر از مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری است، اما الگوهای XRD در شکلهای (۴) تا (۶) نشان می‌دهند با افزایش زمان آسیاکاری به دو ساعت و یا افزایش مقدار کربنات سدیم، از شدت نسبی فازها در باقی‌مانده جامد پس از لیچینگ کاسته می‌شود. در باقی‌مانده جامد شکل (۶) و با افزایش کربنات سدیم، بلورینگی فازها کاملاً از بین رفته است. غلظت بسیار کم آهن در محلول‌های پس از لیچینگ در جدول (۲) نشان می‌دهد ترکیبات و فازهای محتوی آهن در محصولات پس از گرمایش فرایند تشویه قلیایی بوکسیت-کربنات سدیم، قابلیت انحلال در محلول سودسوزآور (شرایط لیچینگ مورد استفاده) را ندارند. بنابراین با استفاده از تشویه قلیایی بوکسیت با کربنات سدیم می‌توان اکسید آلومینیم محتوی بوکسیت را به آلومینات سدیم تبدیل کرد سپس با لیچینگ محصول جامد پس از گرمایش با محلول سودسوزآور، علاوه بر انحلال آلومینات سدیم، امکان جداسازی این فاز از ناخالصی‌های آهن (فاز هماتیت) محتوی نمونه بوکسیت وجود دارد.

#### ارزیابی میکروسکوپی نمونه‌ها

شکل (۷) ریزساختار میکروسکوپی (SEM) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۲ ساعت آسیاکاری مکانیکی و محصولات پس از گرمایش در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. در مخلوط پس از ۲ ساعت آسیاکاری توده‌های آگلومره، ذراتی تیغه‌ای شکل به همراه ذراتی تقریباً هم محور با شکل و اندازه متفاوت مشاهده می‌شوند. پس از گرمایش مخلوط ۲ ساعت آسیاکاری در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد (شکل ۷-ب)، ریزساختار تغییر می‌کند و مخلوطی از ذرات تیغه‌ای شکل به همراه ذراتی با اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شوند. با افزایش دما به ۹۰۰ درجه سانتیگراد، ذرات تیغه‌ای شکل حذف می‌شوند و در

دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد (شکل ۷-د) ذرات تقریباً هم محور با اندازه های متفاوت وجود دارند که اندازه برخی از ذرات بزرگتر و در برخی از نقاط، ذرات حالت جوش خوردگی پیدا کرده و اتصال بین آنها ایجاد شده است.

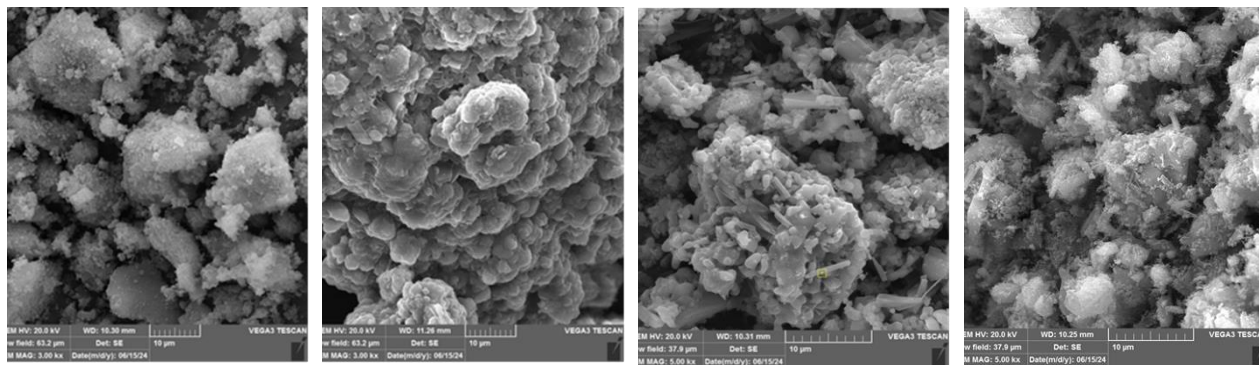


شکل ۷. ریزساختار (الف) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۲ ساعت آسیابکاری، (ب) مخلوط ۲ ساعت آسیابکاری پس از گرمایش در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، (ج) پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، (د) پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.

شکل (۸) ریزساختار میکروسکوپی مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیابکاری مکانیکی و محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. در مخلوط پس از ۱۵ دقیقه آسیابکاری (شکل ۸-الف)، ذرات حالت آگلومره دارند و بیانگر ریزشدن اندازه ذرات پس از ۱۵ دقیقه آسیابکاری مکانیکی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم است. ذرات تیغه ای شکل در محصول پس از گرمایش در شکل (۸-ب) مشاهده می شوند. مشابه این تیغه ها در شکل (۷-ب) وجود دارند اما پس از گرمایش مخلوط ۲ ساعت آسیابکاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، این تیغه ها در شکل (۷-ج)، دیده نمی شوند.

در شکل (۹-الف) ریزساختار محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد از مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت بیشتر از دو برابر استوکیومتری مرتبط به واکنش (۱) را نشان می دهد. ذراتی تقریباً هم محور با اندازه های متفاوت که در برخی از نقاط به یکدیگر جوش خورده است، در شکل (۹-الف) مشاهده می شود. شکل (۹-ب) ریزساختار باقی مانده جامد پس از لیچینگ برای محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. تغییرات ریزساختاری در محصولات پس از گرمایش و لیچینگ در شکل (۹) مشهود است. ریزساختار باقی مانده جامد پس از لیچینگ که شامل ذرات بسیار ریز و آگلومره شده است، تاییدکننده رفتار آمورف الگوی XRD در شکل (۶) برای باقی مانده جامد پس از لیچینگ است.

مقایسه ریزساختار محصولات پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در شکل های (۷) تا (۹) نشان می دهد زمان آسیابکاری مکانیکی و مقدار کربنات سدیم نقش مهمی دارند. الگوهای XRD در محدوده زاویه ۳۰-۳۵ درجه در شکل های (۴) تا (۵) نشان می دهند پس از ۲ ساعت آسیابکاری، شدت نسبی پیک اصلی آلومینات سدیم در زاویه حدود ۳۴/۵ درجه، افزایش یافته است. نتایج شکل (۶) نشان می دهند با افزایش مقدار کربنات سدیم در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و پس از گرمایش نمونه در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، شدت نسبی پیک های اصلی آلومینات سدیم در زوایای حدود ۳۰/۵، ۳۳/۴، ۳۴/۵ و ۳۵ درجه افزایش یافته است. تغییرات ریزساختارها در شکل های (۷) تا (۹) با نتایج الگوهای XRD در شکل های (۴) تا (۶) مرتبط است و نشان می دهند زمان آسیابکاری مکانیکی در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم و یا افزودن کربنات سدیم بیشتر از مقدار استوکیومتری واکنش (۱)، نقش به سزایی در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت دارند این موارد، نشان دهنده تاثیر متغیرهایی مانند زمان آسیابکاری مکانیکی و یا مقدار کربنات سدیم بر تغییرات فازها و یا ریزساختار محصولات پس از گرمایش در فرایند تشویه قلیایی بوکسیت است.



(ب)

(الف)

(ب)

(الف)

شکل ۹. ریزساختار (الف) محصول گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم با نسبت بیشتر از دو برابر استوکیومتری. (ب) باقی مانده جامد پس از لیچینگ مرتبط به محصول حالت (الف)

شکل ۸. ریزساختار (الف) مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از ۱۵ دقیقه آسیاکاری مکانیکی و (ب) محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد.

## نتیجه گیری

واکنش تکلیس (آبزدایی) مینرال بوهمیت در نمونه بوکسیت در در دمای حدود ۵۳۸ درجه رخ می دهد و نتایج (TGA) حدود ۱۳٪ کاهش جرم را نشان داد. در مخلوط های بوکسیت-کربنات سدیم، واکنش های شیمیایی از دماهای کمتر آغاز می شوند و کاهش جرم نهایی آنها در محدوده ۳۰-۲۷٪ است. این کاهش جرم عمدتاً به آزاد شدن گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  ربط دارد که نشانه آنها در بازه دمایی ۵۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد. نشانه های آلومینات سدیم و سیلیکات سدیم آلومینیم در محصولات پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم مشاهده شد. به دلیل انحلال پذیری آلومینات سدیم در محلول ۰/۱ مولار سودسوزآور، نشانه های آن در باقی مانده جامد پس از لیچینگ دیده نشد. نشانه های فاز آلبیت در مخلوط بوکسیت-کربنات سدیم پس از آسیاکاری مکانیکی دیده شد که این امر نشان دهنده تشکیل و متبلور شدن این فاز در شرایط آسیاکاری مکانیکی است. افزایش مقدار کربنات سدیم منجر به افزایش شدت نسبی پیکهای آلومینات سدیم در محصول پس از گرمایش در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد شد. ریزساختارهای میکروسکوپی تغییرات فازها را در مخلوط های پس از آسیاکاری مکانیکی، محصولات جامد پس از گرمایش و یا باقی مانده جامد پس از لیچینگ نشان دادند. نتایج این پژوهش نشان داد می توان اکسید آلومینیم محتوی بوکسیت را با کربنات سدیم و به روش تشویه قلیایی به فاز قابل حل آلومینات سدیم تبدیل کرد. در اثر لیچینگ محصول جامد گرمایش در محلول سودسوزآور، فاز آلومینات سدیم قابل حل است و آلومینیم محتوی نمونه بوکسیت، وارد محلول می شود. با توجه به نتایج این پژوهش، در اثر تشویه قلیایی بوکسیت با کربنات سدیم، امکان انحلال ترکیبات محتوی آهن (مانند فاز هماتیت) در محلول سودسوزآور وجود ندارد. بنابراین، می توان از روش تشویه قلیایی با کربنات سدیم برای تولید آلومینات سدیم و استخراج آلومینیم محتوی بوکسیت استفاده نمود.

## تقدیر و تشکر

این پژوهش در راستای برنامه جامع تحقیقاتی نویسنده مسئول مقاله است. نویسندگان مقاله از حمایت مالی دانشگاه یاسوج برای انجام پژوهش، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه یاسوج، اداره صنعت، معدن و تجارت (صمت) استان کهگیلویه و بویراحمد برای تهیه نمونه های بوکسیت و مسئولین محترم مجتمع فولاد مبارکه (اصفهان) برای انجام آنالیزهای جذب اتمی (AAS) تشکر می کنند.



## واژه‌نامه

دیاسپور (Diaspore)

بوهمیت (Boehmite)

ژیپسایت (Gibbsite)

فرایند تشویه قلیایی (Alkaline roasting process)

فرایند تف جوشی با سودا (Soda sintering process)

تشویه احیایی میکروویو (Microwave reductive roasting)

## مراجع

- [1] A. Alp and A.O. Aydin, "The Investigation of efficient conditions for alumina production from diasporic bauxite". *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 41, no.1, pp. 41-46, 2002.
- [2] H. Sellaeg, L. Kolbeinsen, and J. Safarian, "Iron separation from bauxite through smelting-reduction process", *Light Metals 2017, The Minerals, Metals and Materials Series*, Springer, Cham., 2017 pp. 127-135.
- [3] Ch.K. Gupta, *Chemical Metallurgy, Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [4] W.A. Deer, R.A. Howie, and J. Zussman, *An Introduction to the Rock forming Minerals*. Longman Scientific Technical, Seventeenth insersion, 1991.
- [5] From Wikipedia, the free encyclopedia, Boehmite, <https://en.wikipedia.org/wiki/Boehmite>. [Accessed 2025].
- [6] From Wikipedia, the free encyclopedia, diaspore, <https://en.wikipedia.org/wiki/Diaspore>. [Accessed 2025].
- [7] Y. Paspaliaris and Y. Tsolakis, "Reaction kinetics for the leaching of iron oxides in diasporic bauxite from the arnassus-Giona zone (Greece) by hydrochloric acid", *Hydrometallurgy*, vol. 19, no.2, pp.259-266, 1987.
- [8] G. Paternarakis and Y. Yannis Paspaliaris, "The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid", *Hydrometallurgy*, vol. 23, no.1, pp.77-90, 1989.
- [9] B.R. Reddy, S.K. Mishra, and G.N. Banerjee, "Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid", *Hydrometallurgy*, vol. 51, no.1, pp.131-138, 1999.
- [10] A. Zhao, T-an. Zhang, Lv. Guozhi, and W. Tian, "Kinetics of the leaching process of an Australian gibbsitic aauxite by hydrochloric acid". *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, Article ID 5813542, p.1-6, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/5813542>.
- [11] A-ch. Zhao, Y. Liu, Ting-an, T-an. Zhang, G-zh. Lu, and Zh-h. Dou, "Thermodynamics study on leaching process of gibbsitic bauxite by hydrochloric acid", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no.1, pp.266-270, 2013.
- [12] D. Valeev, D. Denis Psnkratov, A. Andrei Shoppert, A. Sokolov, A. Kasikov, A. Mikhailova, C. Salaza-Concha, and I. Rodionov, "Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite-kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, pp.3128-3149, 2021.
- [13] R.B. Rao, "Effect of thermal pretreatment on grindability and upgradation of bauxite for refractory applications", *Light Metals TMS Annual Meeting*. pp.205-208, 2002. <http://ore.immt.res.in/handle/2018/1018>.
- [14] G.N. Banerjee, "Deironation of bauxite by gaseous reduction and magnetic separation for refractory uses", *Transactions of the Indian Institute of Metals (India)*, vol. 53, no. (4-5), pp.527-529, 2000.
- [15] D. RaJ, "High temperature transformation of Iron minerals in bauxite", *Hyperfine Interactions*, pp. 153-158, 2004.
- [16] F. Gu, G. Li, Zh. Peng, J. Luo, B. Deng, M. Rao, Y. Zhang, T. Jiang, "Upgrading diasporic bauxite ores for iron and alumina enrichment based on reductive roasting", *Journal of Metals, JOM*, vol. 70, pp.1893-1901, 2018.
- [17] Le. Thiquynhxuan, Ju. Shaohua, A.V. Ravindra, Xiteng Li, and Q. Wang, "Effect of microwave roasting on aluminum extraction from diasporic Bauxite-Sodium Carbonate-Calcium hydroxide mixtures", *Journal of Metals, JOM*, vol.71, pp.831-837, 2019.

- [18] Le. Thiquynhxuan, Ju. Shaohua, S. Koppala, J.H. Peng, B. Pan, L.B. Zhang, Q. Wang, and X.T. Li, "Kinetics study of microwave enhanced reactions between diasporic bauxite and alkali solution", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.749, pp. 652-663, 2018.
- [19] Ch. Cardenia, E. Balomenos, P. Wai, Y. Tam, and D. Panias, "A Combined soda sintering and microwave reductive roasting process of bauxite residue for iron recovery", *Minerals*, vol.11, no. 2, 222, 2021.
- [20] K. Zheng, A.R. Gerson, J. Addai-Mensah, and R.S. Smart, "The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallization and solubility in sodium aluminate solutions" *Journal of Crystal Growth*, vol.171, no.1-2, pp.197-208, 1997.
- [21] P.W.Y. Tam, D. Panias, and V. Vassiliadou, "Sintering optimizations and recovery of aluminum and sodium from Greek bauxite residue", *Minerals*, vol. 9, no. 10, 571, 2019. <https://doi.org/10.3390/min9100571>.
- [22] R. Khodadadi Bordboland, A. Azizi, and M. R. Khan, "Extracting alumina from a low-grade (Shale) bauxite Ore using a sintering process with lime-soda followed by alkali leaching", *Journal of Mining and Environment (JME)*, vol. 15, no. 3, pp.1131-1148, 2024.
- [23] E. Ghaem Maghami, M. R. Samadzadeh Yazdi, M. A. Darvishi, A. A. Sadati, and A. Najafi, "Alumina extraction by lime-soda sinter process from low-grade bauxite soil of Semirod Mine", *Journal of Mining and Environment (JME)*, vol. 13, no. 4, pp.1159-1169, 2022.
- [24] Y. Sun, A. Pan, Y. Ma, and J. Chang, "Extraction of alumina and silica from high-silica bauxite by sintering with sodium carbonate followed by two-step leaching with water and sulfuric acid", *RSC Advances.*, vol. 13, pp. 23254–23266, 2023.
- [25] Y. Sun, A. Pan, Y. Ma b, J. Chang, K. Li, and Sh. Hu, "Activation mechanism of diasporic bauxite calcined with sodium carbonate", *Minerals Engineering*, vol. 187, Article 107782, 2022.
- [26] Y. Kezhou, G. Yanxia, F. Li, C. Li, Ch. Fangqin, and L. Tongyang, "Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate", *Applied clay Science*, vol. 147, pp. 90-96, 2017.
- [27] HSC, Version 6.12, Outotec Research Oy, 1974-2007.
- [28] K. Sheybani, M.H. Abbasi, and M. Shamanian, The effect of mechanical activation and sodium carbonate on the kinetics of molybdenite carbothermic reduction. *Journal Of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 26, no.1, pp.53-68, 2015 (in Farsi).
- [29] H. Haddady, N. Setoudeh, A. Mohassel, and R. Hayati, "Investigating the effect of ball milling and heating processes on the phase changes of an Iranian type of bauxite", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, vol.42, no.4, pp. 61-76, 2024 (in Farsi).
- [30] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, U.S.A., 2004.
- [31] From Wikipedia, the free encyclopedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_carbonate](https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate). [Accessed 2025].
- [32] N. Setoudeh, A. Nosrati, and N.J. Welham, "Phase changes in mechanically activated spodumene- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mixtures after isothermal heating", *Minerals Engineering*, vol. 155, Article 106455, 2020.
- [33] L. Ehrmbaf, "Synthesis of strontium titanate from celestite concentrate and titanium dioxide mixture via mechanochemical process," M.Sc. Thesis, Yasouj University, Yasouj, Iran. 2020 (in Farsi).
- [34] J.G. Thompson, A. Melnitchenko, S.R. Palethorpe, and R.L. Withers, "An XRD and electron diffraction study of cristobalite-related phases in the  $\text{NaAlO}_2$ - $\text{NaAlSiO}_4$  system", *Journal of Solid-State Chemistry*, vol. 131, no.1, pp.24–37, 1997.
- [35] X.B. Li, J.H. Liu, Y.L. Wang, L. Zeng, Z.H. Peng, G.H. Liu, Q.S. Zhou, and T.G. Qi, "Phase transformation of sodium hydrate alumino-silicate in alumina sintering process" *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol.28, no. 6, pp.1225–1232, 2018.