

تعیین و بررسی پارامترهای مؤثر تبدیل سلسنتین به کربنات استرانسیم

سهرابعلی قربانیان*، سعیدرضا رادپور، علیرضا صالح پور، محمد علی موسویان

دانشگاه تهران دانشکده فنی - دانشکده مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: E - Mail: ghorban@ut.ac.ir

چکیده

کشور ما از لحاظ غنی بودن ذخایر معدنی و از جمله ذخایر عظیم سلسنتین حائز اهمیت بوده و بر اساس آخرین برآوردهای به عمل آمده، میزان قطعی این ذخایر دو میلیون تن با عیار ۷۵ تا ۹۵ درصد سولفات استرانسیم بوده، که سولفات استرانسیم در صنعت مصرف چندانی نداشته، اما به صورت کربنات استرانسیم وسیع ترین شکل کاربردی آن به خصوص در صنعت ساخت لامپ تلویزیون رنگی، صنایع پیرو تکنیک، سرامیک سازی، رنگسازی و تصفیه الکتریکی روی و موارد متعدد دیگر می باشد. در کار تجربی حاضر تولید کربنات استرانسیم از ماده معدنی سلسنتین مورد بررسی قرار گرفته، با انجام آزمایشات دقیق اثر پارامترهای مهمی چون دمای فرآیند، زمان فرآیند، دانه بندی خوراک و کک و هم چنین درصد کک اضافی جهت تبدیل بهینه کربنات استرانسیم با انجام بهینه واکنش، و آن گاه معادلاتی در این موارد ارائه گردیده، و در نهایت راندمان تبدیل ۷۲ درصد به دست آمده است.

واژگان کلیدی: سلسنتین، کربنات استرانسیم، پارامترهای مؤثر تولید، پارامترهای مؤثر واکنش

مقدمه

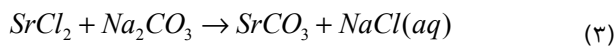
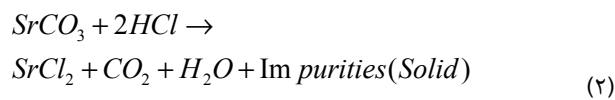
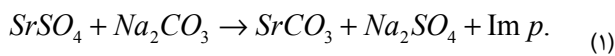
کشور ما به لحاظ موقعیت جغرافیایی، به دلیل دارا بودن ذخایر غنی معدنی، سرمایه گذاری و شتاب بیشتری را در فعالیتهای زمین شناسی و شناسایی کانسارهای مناسب طلب می کند، جهت بهره برداری بهینه از معادن باید که شیوه های استخراج مورد بازنگری اساسی قرار گرفته و با اجرای روش های مناسب استخراج، ضایعات معدنی را به حداقل ممکن کاهش داده و توقف صدور مواد خام و تبدیل آن به مواد قابل استفاده در صنایع مختلف گام مهمی در افزایش ارزش افزوده تولیدات معدنی خواهد بود. از جمله این معادن، ذخایر عظیم سلسنتین را می توان نام برد، که سهم بخش معدن را بیش از پیش حائز اهمیت نموده و در جهت متحول

نمودن این بخش، با استفاده از تکنولوژی مناسب روز می توان زنجیره استقلال صنعتی را در بخش معدن بیش از پیش هموار ساخت. ترکیبات فلز استرانسیم با توجه به کاربردهای بسیار وسیع در صنایع حائز اهمیت بوده، که به صورت سولفات استرانسیم در قالب سنگ معدن سلسنتین یکی از منابع معدنی عظیم ایران بوده و مقام سوم جهانی را دارا می باشد. سلسنتین به رنگ سفید که بعضی از بلورهای آن به رنگ آبی بوده و به همراه کانی آن، اغلب باریت، ژیبس، کلسیت، استرونیانیت، سیلیس و رس^۱ نیز موجود می باشد، و به طور عمده به صورت همان سنگ معدن سلسنتین صادر می شود. از اوایل قرن بیستم ترکیبات استرانسیم مورد

1-Clay

مصرف بوده و به تدریج با پیشرفت تکنولوژی ساخت لامپ تصویررنگی^۱ و فراگیر شدن آن در سطح جهانی از اواسط دهه ۱۹۶۰ میلادی، ترکیبات استرانسیم توانست جایگاه ویژه‌ای را در صنایع جدید به دست آورده و با توسعه و پیشرفت صنعت ساخت کامپیوتر و مانیتورهای رنگی، امروزه حائز اهمیت رو به افزونی می‌باشد. بررسی آماری نشان می‌دهد، کشورهای آمریکا، آلمان و ژاپن مصرف‌کننده‌های عمده ترکیبات استرانسیم بوده و تقریباً تمامی سلسنتین استخراج شده جهت تولید کربنات استرانسیم مصرف می‌شود و عمده استفاده کربنات استرانسیم در ساخت لامپ تلویزیون رنگی بوده و ارقام منتشر شده آن به خصوص در مورد دو کشور صنعتی آمریکا و ژاپن در این مورد، مبین همین موضوع است [۱]. ظهور تلویزیون‌های رنگی و تمایل سازندگان به تولید لامپ تصویرهایی با پتانسیل بالاتر و کیفیت بهتر، به خصوص مسأله نشر اشعه گاما که استرانسیم جاذب این اشعه زیان‌بار بوده و وجود آن موجب شفافیت مطلوب در شیشه لامپ تصویر می‌شود. هر لامپ دارای پنج تا هفت درصد اکسید استرانسیم حاصل از کربنات استرانسیم بوده، و کربنات استفاده شده در این صنعت باید خلوصی بیش از ۹۸ درصد را دارا بوده و بقیه آن فقط از عناصر قلیایی خاکی باشد. نرخ رشد جهانی تولید سالیانه این ماده حدود پنج تا هفت درصد می‌باشد [۲ و ۴]. همچنین عملاً مشاهده می‌شود سولفات استرانسیم به تنهایی مصرف چندانی نداشته و تنها مقداری در گل حفاری و در فرم عیار بالای آن، در تصفیه الکتریکی روی مصرف می‌شود. از دیگر ترکیب فلزی آن، به عنوان مثال در شکل اکسید استرانسیم در ساخت لعاب چینی‌های الکتریکی که خود باعث جلوگیری از آبله‌گون و سوراخ شدن لعاب چینی شده و همچنین در تولید صابون‌ها، گریس‌ها، ابریشم‌های مصنوعی و تصفیه شکر، در شکل برمید استرانسیم به عنوان آرام‌بخش در ساخت دارو، در فرم کلرید استرانسیم در ساخت خمیر دندان‌های بی‌حس‌کننده، نیترات استرانسیم در ساخت وسایل آتش‌زا، پرکلرات استرانسیم در سوخت راکت‌ها، فلوراید استرانسیم در ساخت سوپر هادی‌ها، فسفات استرانسیم در ساخت لامپ‌های فلورسانس و تیتانات، استانات و زیرکونات استرانسیم به عنوان دی‌الکتریک سرامیکی در خازن‌ها کاربرد داشته و برای تولید بسیاری از ترکیبات استرانسیم از کربنات استرانسیم به عنوان ماده فعال پایه استفاده می‌شود. در تولید کربنات استرانسیم دو روش معمول آن یکی تولید مستقیم کربنات استرانسیم و دیگری تولید کربنات استرانسیم به روش خاکستر سیاه^۲ معمول می‌باشد [۸ و ۵]. در روش تولید مستقیم، ابتدا سنگ معدن سلسنتین را جهت حذف کربنات کلسیم و گچ موجود در آن توسط اسید کلریدریک و سپس با آب شسته و آنگاه سولفات استرانسیم جامد تقریباً خالص را در محلول سوداش (کربنات سدیم)، در تانک‌های

مخصوصی ریخته و حرارت می‌دهند و پس از گذشت مدت زمان لازم فاز محلول را از بقیه جامد جدا نموده و به تانک دیگر حاوی سوداش انتقال داده و مجدداً حرارت داده و در نهایت دو فاز جامد حاوی رسوب کربنات استرانسیم ناخالص و فاز مایع شامل کربنات سدیم و سولفات سدیم به دست می‌آید. پس از جدا سازی رسوب، باقیمانده آن را در اسید کلریدریک حل کرده و محلول حاصل را که حاوی کلرید استرانسیم است به آن کربنات سدیم افزوده و مجدداً رسوب کربنات استرانسیم حاصل می‌شود. در این روش از تولید به ندرت خلوص محصول به ۹۵ درصد می‌رسد. جهت بالاتر بردن خلوص، عملیات فوق ادامه یافته که مسلماً با بالا بردن تعداد مراحل شیمیایی قیمت تمام شده محصول فوق العاده بالا خواهد رفت. بنابراین از این روش تولید در مواردی که خلوص بالا نیاز نباشد، می‌تواند همراه با توجه اقتصادی مورد استفاده قرار گیرد [۹-۱۱]. واکنش‌های اصلی در مجموعه فرآیند فوق با روابط (۱)، (۲) و (۳) صورت می‌پذیرد.



در روش به اصطلاح خاکستر سیاه، که روش انجام شده آزمایشگاهی این گروه تحقیقی بوده است، در این روش ابتدا سلسنتین را باک در دمای بالا احیا نموده، که در نتیجه سولفات استرانسیم آن به سولفید استرانسیم تبدیل شده و با توجه به حلالیت بالای این سولفید در آب گرم و هم‌چنین نامحلول ماندن بقیه مواد در آب، طی چند مرحله استخراج از جامد^۳ سولفید سدیم تبدیل شده، جدا شده و با اضافه شدن دی‌اکسید کربن به محلول حاوی سولفید استرانسیم، کربنات استرانسیم حاصل می‌شود.

آزمایش‌های انجام شده

هدف از عملیات آزمایشگاهی، ارزیابی قابلیت و انتخاب پارامترهای مهم فرآیند تولید کربنات استرانسیم به روش خاکستر سیاه می‌باشد. ابتدا به کمک عملیات به اصطلاح افت آتش^۴ که به آن اتلاف در سوخته شدن^۵ (L.O.I) نیز گفته می‌شود، یعنی حرارت دادن در یک سیستم باز تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس که کلسینه کردن^۶ نام داشته، تا اینکه رطوبت آن و سپس آب مولکولی و هم‌چنین دی‌اکسید کربن از کانی سلسنتین خارج شود. سنگ معدن استفاده شده، از معدن کیلک بهبهان بوده که دارای

3-Leaching

5-Loss of Ignation

4-Fire drop

6-Calcinate

1-Color Cathode Ray Tubes(CRT)

2-Black Ash

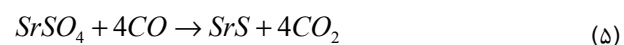
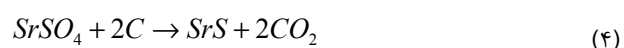
زمان فرآیند، دانه بندی خوراک و اثر درصد کک اضافی بر روی راندمان تبدیل و سپس شرایط بهینه واکنش با توجه به پارامترهای مؤثر به دست آمده، جهت تعیین معادله سینتیک واکنش مورد آزمایش واقع شد. در این روش از تولید می توان سه مرحله مجزا را برشمرد.

۱- مرحله احیا سولفات استرانسیم با کک در کوره و تبدیل آن به سولفید استرانسیم.

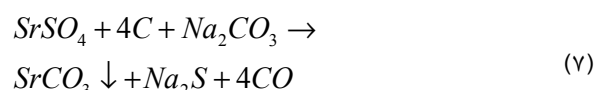
۲- مرحله عملیات استخراج سولفید سدیم به کمک آب گرم.

۳- مرحله واکنش سولفید سدیم با کربنات سدیم و تهیه کربنات استرانسیم.

واکنش های اصلی در مجموعه فرآیند خاکستر سیاه به صورت روابط (۴)، (۵) و (۶) زیر می باشد.



با جمع دو رابطه (۴) و معادله بود وارد یعنی رابطه (۶) نیز به رابطه (۵) دست می یابیم اطلاعات ترمودینامیکی اظهار می دارد که عامل مؤثر عملیاتی در احیا سولفات استرانسیم می باشد و در دمای بالای کوره بدلیل وجود اکسیژن در بوته حاوی سولفات استرانسیم که در آن کاملاً بسته شده، معادله بود وارد انجام پذیرفته و با وجود واکنش احیا رابطه (۵) انجام می گیرد، بنابراین در محاسبه میزان کک از طریق استوکیومتری این مطلب را باید در نظر داشت. پس از خنک شدن محصول کوره احیا آن را با یک میله شیشه ای حتی الامکان خرد کرده و سپس به افزودن آب مقطر داغ با دمای حداقل ۸۵ درجه سلسیوس برای مدت ۴۵ دقیقه جوشانده و در حین عمل جوشش با اضافه کردن تدریجی آب مقطر به محصول کوره نسبت ۸ به ۱ ثابت نگهداشته می شود. آن گاه توسط کاغذ صافی، محتویات بشر را صاف نموده و لجن باقی مانده را نیز با افزودن آب مجدداً جوشانده به طوری که نسبت آب به لجن ۴ به ۱ ثابت نگهداشته شود. پس از صاف کردن مجدداً این عمل تکرار شده تا آن که لجن بوی تخم مرغ فاسد شده ندهد، زیرا سولفید استرانسیم در داخل آب بوی شدید تخم مرغ گندیده می دهد. محلول زلال حاوی SrS به نسبت استوکیومتری به کربنات سدیم اضافه شده و در نهایت مجموع عملیات شیمیایی تولید کربنات استرانسیم با رابطه (۷) قابل ارایه است.



مکانیسم انجام واکنش را با توجه تماس یک فاز سیال و یک فاز جامد و

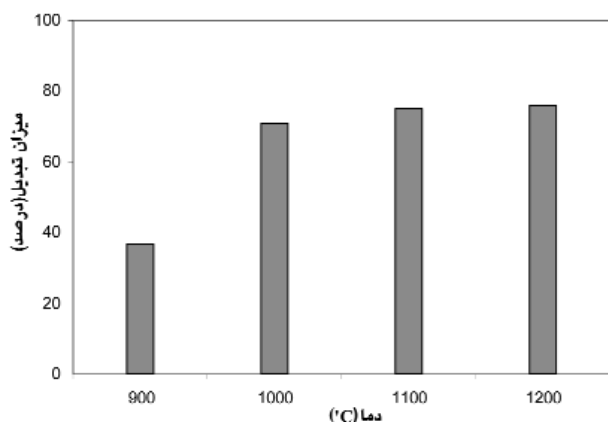
جدول (۱): آنالیز سنگ معدن سلسیتین مورد آزمایش

اجزای سازنده	درصد
SiO_2	۲/۴۶
Al_2O_3	۰/۵۸
Fe_2O_3	۰/۲۹
CaO	۳/۱۱
MgO	۰/۰۳
Na_2O	۰/۰۴
K_2O	۰/۱۴
SrO	۵۱/۰۱
SO_3	۳۹/۸۴
<i>L.o.i</i>	۲/۵۰

عملیات استخراج سولفید استرانسیم با آب گرم در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به وسیله کاغذ صافی آزمایشگاهی، که تعداد مراحل استخراج سه یا حداکثر چهار بار کافی بوده، زیرا که در مرحله پنجم به دلیل موجود نبودن سولفید استرانسیم قابل ملاحظه، عملیات استخراج اتمام یافته تلقی می شود. بوته های چینی استفاده شده جهت احیا، در کوره القایی الکتریکی هروس^۳ مدل ۱۷۰۰ به حجم ۲۵ سانتیمتر مکعب با مش های مختلف (که به وسیله آسیاب گلوله ای آزمایشگاهی با ظرفیت ۵۰۰ سانتیمتر مکعب با مش های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و بیشتر تهیه شده است.) از سولفات استرانسیم که در بوته ها بسته شده و توسط گل رس کاملاً منفذهای احتمالی گرفته و آبدی شده و به جز هوایی که در ابتدا در داخل بوته های چینی محبوس شده و این هوا خود جهت انجام پذیری معادله بود وارد لازم می آید، پس از آن ورود و خروج گازها از بوته ها امکان پذیر نبوده و آن گاه پارامترهای فرآیندی، قابل پیگیری می باشد. دمای فرآیند،

1-Hardness
3-Hereaus

2-Density



شکل (۱): مقادیر درصد تبدیل در دماهای مختلف در مرحله احیا با زمان اقامت ۱۲۰ دقیقه

نتایج شکل (۱) نشان دهنده این است که با توجه به بالاتر بودن درصد تبدیل در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، دمای کاربردی حتماً باید در این دما و یا بالاتر انتخاب شود و دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس بیشترین درصد تبدیل را داراست، اما با توجه به هزینه بالای انرژی، شیب منحنی درصد تبدیل نسبت به دما می تواند تعیین کننده باشد، بنابراین با توجه دقیق به شکل (۱) متوسط دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس حائز انتخاب اول و دمای بهینه معرفی می شود. شکل (۲) معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل تجربی در دماهای مختلف در مرحله احیا در مدت ۱۲۰ دقیقه و به کمک یک معادله درجه دوم را نشان می دهد. که معادله به دست آمده جهت تعیین درصد تبدیل در دماهای مختلف

تبدیل جامد به محصول واکنش، در حجم ثابت، با فرض واکنش ابتدایی^۱ و از درجه اول طبق رابطه ساده (۸) در نظر گرفت.



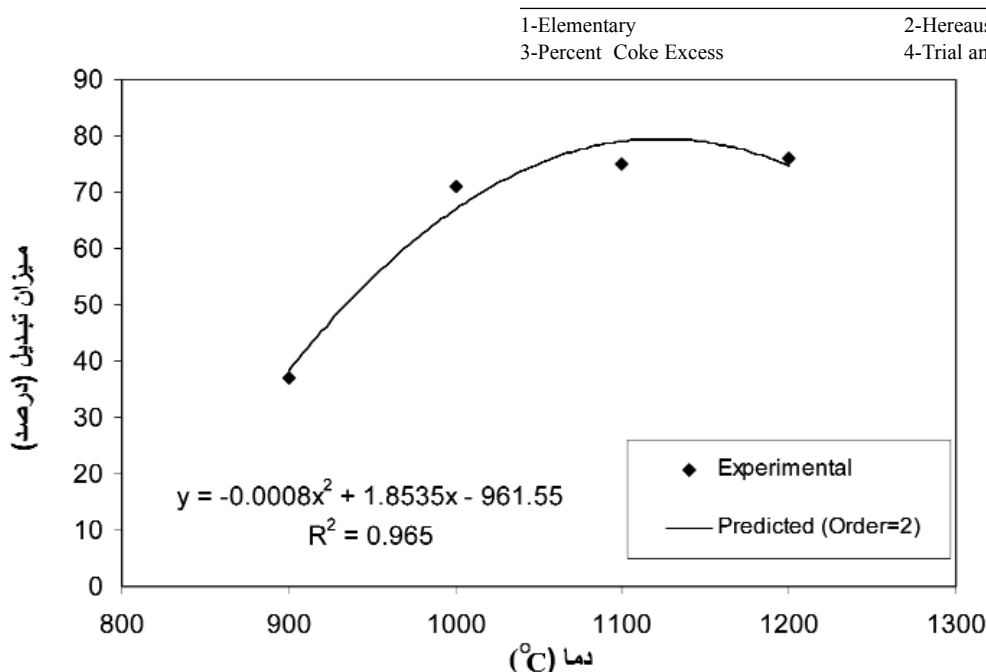
در بررسی پارامترهای مؤثر در تبدیل SrSO_4 به SrS به ترتیب: دما، زمان، دانه بندی و درصد اضافی کک^۲ مورد ارزیابی واقع شد.

بررسی دمای واکنش

با انجام آزمایش مرحله احیا در کوره القایی الکتریکی هروس^۳ مدل ۱۷۰۰ در چهار دمای مختلف طبق شکل (۱) که با انجام آنالیز کمی مقادیر موجود کربنات استرانسیم، درصد تبدیل در هر دما برای مدت زمانی انتخاب شده که با کمک حدس و خطای^۴ کیفی آزمایشگاهی این زمان احیا، مدت ۱۲۰ دقیقه معادل ۲ ساعت را برای هر یک از دماها به دست می آید.

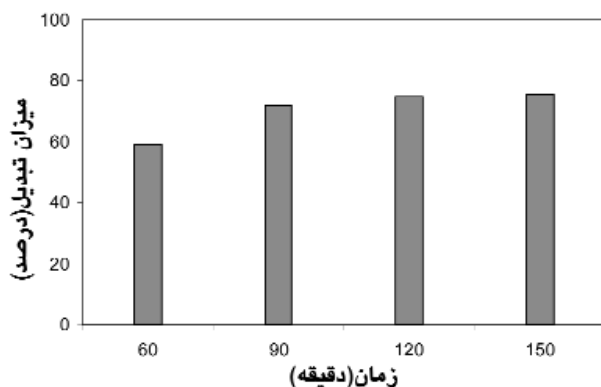
جهت تعیین درصد تبدیل، مقدار کربنات استرانسیم به دست آمده از طریق آزمایشات تجربی به کربنات استرانسیم حاصل از استوکیومتری تقسیم و در عدد ۱۰۰ ضرب می شود. در این کار پژوهشی، نمونه مورد آزمایش توسط دستگاه XRF آنالیز گردید که نتایج آن در جدول (۱) درج شده است و بر این اساس میزان درصد کربنات استرانسیم ۹۰/۸۵ درصد می باشد.

با توجه به رابطه فوق مقدار استوکیومتری کربنات استرانسیم محاسبه می شود. هم چنین مقدار کربنات استرانسیم به دست آمده از طریق تجربی که پس از خشک کردن و توزین به دست می آید با توجه به روش اندازه گیری درصد تبدیل محاسبه شده است.



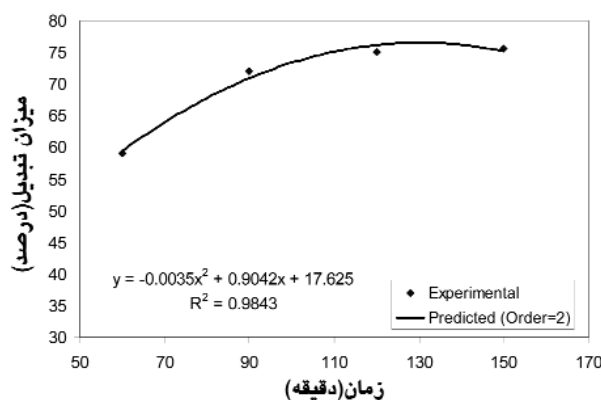
شکل (۲): معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل در دماهای مختلف با زمان اقامت ۱۲۰ دقیقه

هروس مدل ۱۷۰۰ و در چهار زمان مختلف طبق شکل (۴)، که مبین درصد تبدیل در هر زمان اقامت در کوره احیا، با استفاده از دمای انتخابی بهینه برگرفته از بحث بررسی دمای واکنش برای هر یک از زمان‌ها می‌باشد.



شکل (۴): مقادیر درصد تبدیل در زمان‌های اقامت مختلف در مرحله احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس

همان طوری که از شکل (۴) مشهود است، با توجه به بالاتر بودن درصد تبدیل در زمان‌های اقامت بیشتر، مدت زمان ۱۵۰ دقیقه در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس بیشترین درصد تبدیل را داراست اما باز با توجه به هزینه بالای انرژی، در مدت زمانی بالاتر و شیب منحنی درصد تبدیل نسبت به زمان می‌تواند تعیین کننده اصلی باشد، بنابراین مدت زمان اقامت کمتر از ۱۵۰ دقیقه با توجه به توجیه اقتصادی می‌تواند مدنظر واقع شود، بنابراین با توجه دقیق به شکل (۴) متوسط زمانی ۱۲۰ دقیقه حائز انتخاب اول و زمان بهینه جهت احیا معرفی می‌شود. شکل (۵) نیز معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل تجربی در زمان‌های مختلف در مرحله احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس را با استفاده از یک معادله درجه دوم در زمان‌های اقامت مختلف را نشان می‌دهد.

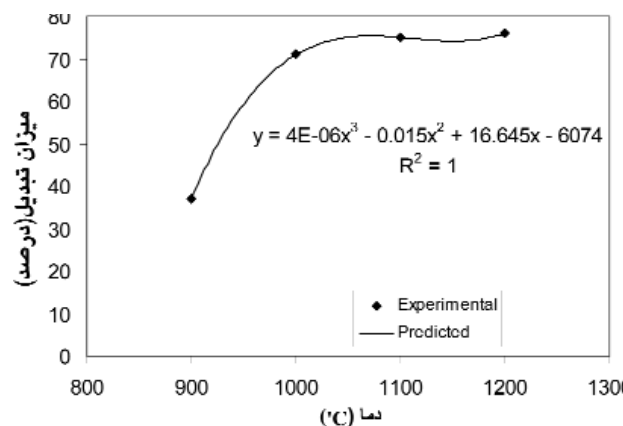


شکل (۵): معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل تجربی در زمان‌های مختلف در مرحله احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس

می‌تواند با معادله درجه دوم تابع دما به صورت رابطه (۹) ارایه شود.

$$X_S = -0.0008T^2 + 1.8535T - 961.55 \quad (9)$$

تهیه معادله از روش معمولی حداقل مربعات^۱ (OLS) انجام گرفته که در این روش آزمون‌های متعددی جهت صحت و هم پوشانی داده‌ها انجام می‌شود و از مهم‌ترین آنها می‌توان به R-squared که نشان دهنده هم پوشانی معادله با توجه به آزمایش‌های تجربی است توجه کرد که اگر به عدد یک نزدیک باشد نشان دهنده هم پوشانی خوب داده‌ها است که در معادله درجه دوم یعنی رابطه (۹) مقدار آن $R^2 = 0.965$ به دست می‌آید که نشان دهنده هم پوشانی قابل قبول معادله با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. در ادامه تعیین معادله ارتباط درصد تبدیل در دماهای مختلف، با استفاده از معادله درجه سوم رابطه (۱۰) با توجه به شکل (۳) ارایه می‌شود.



شکل (۳): معادله ارائه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل در دماهای مختلف با زمان اقامت ۱۲۰ دقیقه

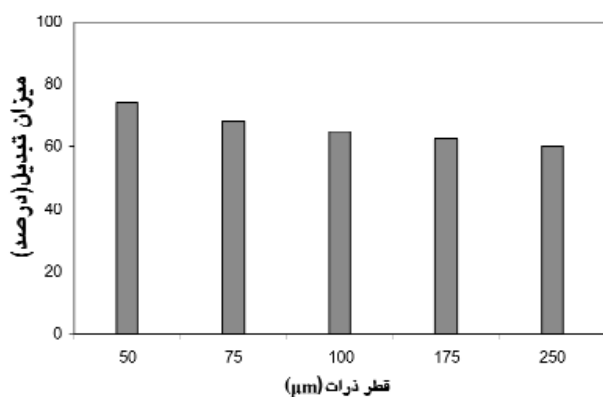
$$X_S = -0.6 \times 10^{-4} T^3 - 0.015 T^2 + 16.645 T - 6074 \quad (10)$$

همان طوری که در معادله درجه سوم رابطه (۱۰) در شکل (۳) مقدار $R^2 = 1$ به دست می‌آید که نشان دهنده هم پوشانی کامل معادله با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. سپس جهت ادامه کار در بررسی زمان بهینه فرآیند احیا، دمای بهینه ۱۱۰۰ درجه سلسیوس را برای ادامه آزمایش جهت تحقیق زمان قطعی واکنش احیا مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد.

بررسی زمان واکنش

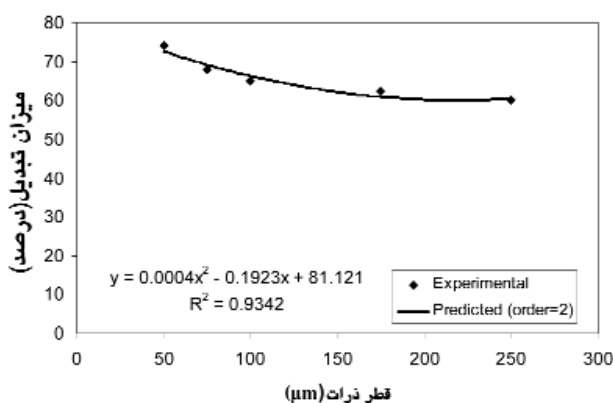
پس از مهم‌ترین پارامتر احیا که دمای باشد، دومین پارامتر مهم و مؤثر در میزان تبدیل را زمان احیا انتخاب نموده، و با اختیار کردن دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس منتج از مجموعه آزمایشات که در شکل (۱) آورده شده، مجدداً با ادامه آزمایش مرحله احیا که در همان کوره القایی الکتریکی

1-Ordinary Least Square



شکل (۷): مقادیر درصد تبدیل در مرحله احیا در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و در زمان اقامت ۲ ساعت با دانه بندی مختلف

مختلف به صورت شکل (۷) به دست می آید. طبق شکل (۷) مشاهده می شود که هرچه اندازه ذرات کوچک تر باشد، قطعاً به دلیل سینتیکی واکنش که با توجه به بالاتر بودن سطح تماس درصد تبدیل بالاتر بوده و روند افزایش درصد تبدیل و پاکهش آن در شکل مذکور در فرآیند احیا کاملاً به دست آمده است، البته انتخاب یک اندازه خاص قطر ذرات به عنوان دانه بندی بهینه، به مانند پارامترهای دما و زمان نمی باشد و در عین حال با توجه به این که رابطه افزایش هزینه خریداری کاهش اندازه قطر ذرات، نه تنها خطی نبوده بلکه به صورت تصاعدی می باشد، بنابراین توجه اقتصادی طرح در این مورد تعیین کننده اصلی خواهد بود. بنابراین برشی از خریداریش و نه قطر خاصی از ذرات که کاملاً صرفه اقتصادی داشته باشد می تواند ملاک انتخاب بهینه باشد. در ادامه جهت تعیین معادله کاربردی مقادیر درصد تبدیل نسبت به اندازه قطر ذرات سلستین و کک در مرحله احیا در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و مدت زمان اقامت ۲ ساعت با استفاده از معادله درجه دوم یعنی رابطه (۱۳) با توجه به اطلاعات شکل (۸) می تواند ارایه شود.

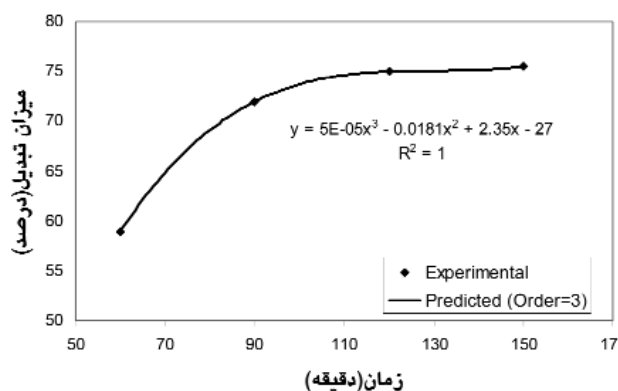


شکل (۸): مقادیر درصد تبدیل در مرحله احیا در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان ۲ ساعت و معادله هم پوشانی معادله درجه دوم

در معادله توانی^۱ به فرم درجه دوم رابطه (۱۱) که مقدار آن $R^2 = 0.9843$ به دست می آید که نشان دهنده هم پوشانی بسیار خوب معادله با داده های آزمایشگاهی می باشد.

$$X_S = -0.0035t^2 + 0.9042t + 17.625 \quad (11)$$

شکل (۶) نیز معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل تجربی در زمان های مختلف در مرحله احیا در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس را با استفاده از معادله توانی درجه سوم یعنی رابطه (۱۲) ارایه می دهد.



شکل (۶): معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل تجربی در زمان های مختلف در مرحله احیا در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس

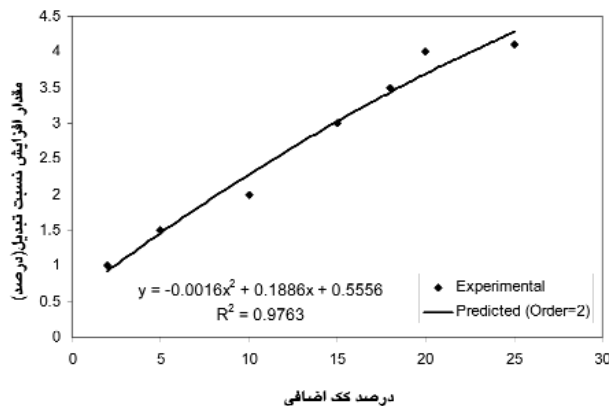
$$X_S = -0.05 \times 10^5 t^3 - 0.0181t^2 + 2.35t - 27 \quad (12)$$

با مقدار $R^2 = 1$ که نشان دهنده هم پوشانی کامل معادله با داده های آزمایشگاهی که به معنی پذیرش معادله ارایه شده رابطه (۱۲) می باشد. با توجه به نقطه عطف منحنی درصد تبدیل نسبت به زمان، جهت ادامه کار در بررسی موضوع تأثیر دانه بندی سلستین بر روی درصد تبدیل در فرآیند احیا، زمان ۱۲۰ دقیقه (۲ ساعت) و دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس را برای ادامه عملیات آزمایشگاهی، در تحقیق این پارامتر از خوراک اعم از سلستین و کک در کوره احیا مورد بررسی و تحقیق قرار می گیرد.

اثر دانه بندی در واکنش

در انجام واکنش های شیمیایی هرچه سطح^۲ تماس بیشتر باشد، به طور قطع درصد تبدیل بیشتر شده و تنها با رعایت هزینه بهینه انرژی در دانه بندی مطلوب می توان قطر ذرات خوراک را در مرحله احیا، تحقیق فنی اقتصادی کرد. در این بخش از آزمایشات با دانه بندی های مختلف در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و زمان واکنش احیا ۱۲۰ دقیقه در همان کوره القایی الکتریکی هروس مدل ۱۷۰۰ نتایج درصد تبدیل در دانه بندی های

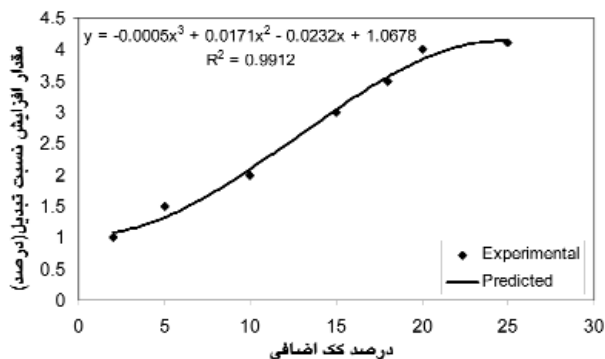
همان طوری که از شکل (۱۰) مشهود است ارتباط افزایش درصد تبدیل با افزایش درصد کک اضافی کاملاً محرز بوده و در درصد های افزایش کم کک، حتی می توان ارتباط خطی میان درصد تبدیل و کک اضافی را مشاهده کرد که این خود مبین توجیه استفاده از کک اضافی بوده و به هر حال جهت تعیین دقیق تر این ارتباط، معادله درجه دوم متمایل به رابطه ای خطی، که میزان افزایش درصد تبدیل نسبت به درصد کک اضافی مصرفی در کوره احیا، آنچه در شکل (۱۱) دیده می شود و رابطه (۱۵) که نشان دهنده این رابطه منطقی می باشد.



شکل (۱۱): میزان افزایش درصد تبدیل نسبت به درصد کک اضافی مصرفی در کوره احیا و هم پوشانی معادله درجه دوم

$$\ln X_S = -0.0016E^2 + 0.1886E + 0.5556 \quad (15)$$

که مقدار به $R^2 = 0.9763$ دست می آید که نشان دهنده هم پوشانی خوب معادله با داده های آزمایشگاهی می باشد. در ادامه تعیین معادله کاربردی جهت میزان افزایش درصد تبدیل نسبت به درصد کک اضافی مصرفی در کوره احیا در شکل (۱۲) با استفاده از معادله درجه سوم یعنی رابطه (۱۶) ارایه می شود.

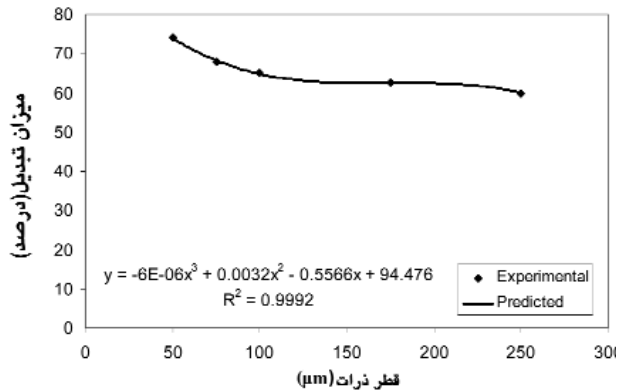


شکل (۱۲): میزان افزایش درصد تبدیل نسبت به درصد کک اضافی مصرفی در کوره احیا و هم پوشانی معادله درجه سوم

$$\ln X_S = -0.0005E^3 + 0.0171E^2 - 0.0232E + 1.0678 \quad (16)$$

$$X_S = 0.0004D_p^2 - 0.1923D_p + 81.121 \quad (13)$$

که مقدار آن $R^2 = 0.9342$ به دست می آید، که نشان دهنده هم پوشانی نسبتاً خوب معادله با داده های آزمایشگاهی می باشد. در ادامه تعیین معادله کاربردی جهت اندازه قطر ذرات با استفاده از معادله درجه سوم یعنی رابطه (۱۴) با توجه به شکل (۹) ارایه می شود.



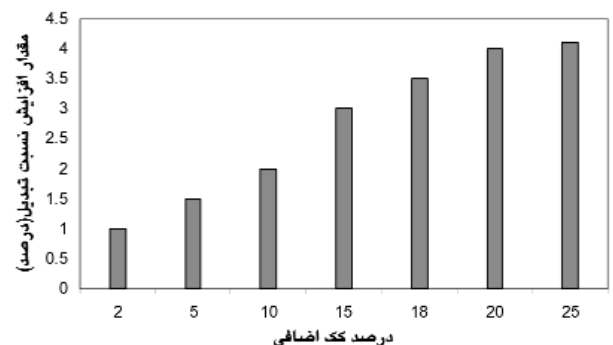
شکل (۹): مقادیر درصد تبدیل در مرحله احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان ۲ ساعت و هم پوشانی معادله درجه سوم

$$X_S = -0.06 \times 10^6 D_p^3 + 0.0032 D_p^2 - 0.5566 D_p + 94.476 \quad (14)$$

که مقدار آن $R^2 = 0.9992$ معادل یک به دست می آید که نشان دهنده هم پوشانی کامل معادله با داده های آزمایشگاهی می باشد.

اثر درصد کک اضافی در واکنش

با انجام آزمایش مرحله احیا در همان کوره القایی الکتریکی هروس مدل ۱۷۰۰، پارامتر دیگری که در میزان تبدیل واکنش احیا مؤثر است، درصد اضافی کک می باشد. چون سوختن کک و به جا گذاشتن خاکستر سبب می شود که هوا به راحتی نتواند به داخل بستر نفوذ کند و در نتیجه کک قادر خواهد بود سلسیتین را بهتر احیا کند، بنابراین استفاده از کک اضافی به طور قطع مؤثر بوده، که شکل (۱۰) میزان افزایش درصد تبدیل را با توجه به درصد کک اضافی مصرفی نشان می دهد.



شکل (۱۰): میزان افزایش درصد تبدیل نسبت به درصد کک اضافی مصرفی در کوره احیا

و این بار مقدار $R^2 = 0.9912$ به دست می‌آید که نشان دهنده هم‌پوشانی بسیار خوب با داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از معادله درجه سوم می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایشات انجام گرفته، مشاهده شد، که تقریباً در دمای کمتر از ۸۰۰ درجه سلسیوس واکنش احیا صورت نپذیرفته و شروع واکنش از دمای بالاتر از این دما اعلام می‌شود. تحلیل علمی آن را می‌توان به دلیل انجام واکنش بودوار در دماهای بالاتر از این دما دانست و عملاً این واکنش در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، قابل ملاحظه و کاربردی نشان داده و در ادامه کار مشخص شد که در دمای حدود ۱۲۰۰ درجه سلسیوس و بالاتر، واکنش احیا پیشرفت چندانی نداشته و این مطلب در شکل (۱) کاملاً مشهود می‌باشد، بنابراین دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه احیا معرفی می‌شود. معادله ارتباط درصد تبدیل در دماهای مختلف با استفاده از معادله درجه سوم رابطه (۱۰) با توجه به شکل (۳) با زمان اقامت ۲ ساعت اعلام می‌شود. زمان استقرار نمونه در کوره (بدون لحاظ کردن زمان رسیدن نمونه به دمای کوره) جهت احیا با توجه به شکل (۴) مدت دو ساعت اعلام می‌شود. معادله ارایه شده با توجه به مقادیر درصد تبدیل تجربی در زمان‌های مختلف در مرحله احیا در کوره با دمای بهینه ۱۱۰۰ درجه سلسیوس و با استفاده از معادله درجه سوم یعنی رابطه (۱۲) با توجه به شکل (۶) اعلام می‌شود. در تعیین اثر دانه بندی سلسستین بر درصد تبدیل طبق شکل (۷) هرچه قطر ذرات کمتر باشد به دلیل بیشتر شدن سطح تماس درصد تبدیل به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، ولی به جهت افزایش هزینه خرید کردن و رسیدن به قطر ذرات کمتر، لزوماً در عمل، با یک دانه بندی خاص سروکار نداشته بلکه برشی خاص از ابعاد ذرات با احتساب هزینه اقتصادی آن مطرح می‌باشد. البته با انجام آزمایش دیده شد که این بحث در مورد کک نیز موضوعیت داشته و بهترین حالت در اختیار داشتن یک مخلوط هموزن از سلسستین و کک از نظر اندازه و با در نظر گرفتن هزینه اقتصادی خواهد بود. معادله کاربردی جهت اندازه قطر ذرات با استفاده از معادله درجه سوم یعنی رابطه (۱۴) با توجه به شکل (۹) ارایه می‌شود. در مورد اثر مصرف اضافی کک، بدیهی است که مقداری از کک با اکسیژن هوای موجود در بوته سوخته و فرصت این که سلسستین را احیا کند، به دست نیامده و در عین حال با سوختن کک و به جا گذاشتن خاکستر سبب می‌شود که هوا نتواند به راحتی به داخل بستر نفوذ کند و کک قادر خواهد بود سلسستین را احیا کند. بنابراین به کار بردن مقادیر اضافی کک تا حدی مؤثر خواهد بود که در شکل (۱۰) مشهود است. همان طوری که مشاهده می‌شود مصرف ۲۰ درصد کک اضافی سبب افزایش راندمان به اندازه ۴ درصد شده و بیش از مصرف ۲۰ درصد کک اضافی فاقد کارایی قابل ملاحظه‌ای می‌باشد. در ارایه معادله کاربردی جهت میزان افزایش درصد تبدیل نسبت به درصد

کک اضافی مصرفی در کوره احیا در شکل (۱۲) با استفاده از معادله درجه سوم یعنی رابطه (۱۶) اعلام می‌شود. همان طور که از شکل مذکور قابل استناد است ارتباط تقریباً خطی میان درصد تبدیل و کک اضافی در درصدهای کمتر از ۲۰ درصد کاملاً محرز بوده و در درصدهای بالاتر شیب منحنی افزایش درصد تبدیل به سمت صفر میل می‌نماید و در عین حال افزایش بیشتر کک اضافی نه تنها تأثیر چندانی در افزایش درصد تبدیل ندارد بلکه در روند انجام بهینه واکنش از لحاظ دما و زمان اختلال جدی ایجاد می‌نماید. در ادامه این کار تحقیقی می‌توان نتیجه گرفت، مهم‌ترین مقاومت که در واقع کنترل کننده واقعی واکنش احیا می‌باشد، مقاومت نفوذ از میان خاکستر سیاه بوده، بنابراین لایه خاکستر مهم‌ترین عامل در تعیین سرعت واکنش می‌باشد و معادله‌ای که سینیتیک واکنش را می‌تواند در حد مطلوبی پیش‌بینی کند نیز با تهیه معادله سینیتیکی واکنش قابل دست‌یابی است.

فهرست علائم

X_s	ضریب تبدیل ذره جامد
b	ضریب استوکیومتری
A	سیال واکنش‌کننده
B	ذره جامد
μm	میکرومتر
R^2	نشان دهنده هم‌پوشانی معادله به روش حداقل مربعات
T	دمای کوره احیا (درجه سلسیوس)
t	زمان اقامت در کوره احیا (دقیقه)
D_p	قطر ذرات سلسستین (میکرومتر)
E	درصد کک اضافی مصرفی
$\ln X_s$	درصد افزایش درصد تبدیل
X	نماد متغیر، دما، زمان، اندازه ذرات سلسستین، اندازه ذرات کک، درصد اضافی کک.
Y	نماد تابع وابسته درصد تبدیل، درصد اضافی تبدیل

مراجع

- [1] Ober, Joyce., "Strontium." From Mineral Commodity Summaries, U.S. Bureau of Mines, 1994.
- [2] Ferrel, John E., "Strontium." From Mineral Facts and Problems. U.S. Bureau of Mines. pp.777-782, 1985.
- [3] Francis, D.B., "Method for recovery and conversion of strontium sulfate to strontium carbonate from low and

- medium grade celestite ores. US Pat. 4666688, 1987.
- [4] Balaz, P., "Mechanical activation in hydrometallurgy." International Journal of Mineral Processing 72,341-354, 2003.
- [5] Kharlamov, A.I., Kirillova, N.V., Kharlamova, A.A., "A new method for the production of carbon nanotubes. Theoretical and Experimental Chemistry 38 (6), 357-362, 2002.
- [6] Suarez-Orduna, R., Rendon-Angeles, J.C., Lopez-Cuevas, J., Yanagisawa, K., "The convection of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal condition." Journal of Physics: Condensed Matter 16,S1331-S1344, 2004.
- [7] Obut, A., Balaz, P., Girgin, I., "Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO₃." Minerals Engineering 19, 1185-1190, 2006.
- [8] Erdemoglu, M., Sankaya, M., Canbazoglu, M., "Leaching of celestite with sodium sulphide." Journal of Dispersion Science and Technology 27, 439-442, 2006.
- [9] Aydogan, S., Erdemoglu, M., Aras, A., Ucar, G., Ozkan, A., "Dissolution Kinetics of celestite (SrSO₄) in HCl solution with BaCl₂. Hydrometallurgy 84, 239-246, 2006.
- [10] Balaz, P., Alacova, A., Achimovicova, M., Ficeriova, J., Godocikova, E., "Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulphide minerals." Hydrometallurgy 77, 9-17, 2005.
- [11] Boldyrev, V.V., Introduction: ten years after the first international conference on mechanochemistry and mechanical alloying; where we are now? Journal of Materials Science 39, 4985-4986, 2004.