

## حذف آلاینده‌های کربناتی فرایند بایر با استفاده از روش‌های شیمیایی

مصطفی محمودیان<sup>۱</sup>، احد قائمی<sup>۲\*</sup>، شاهرخ شاه‌حسینی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد شاهرود

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۵/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۵

پیام نگار: aghaemi@iust.ac.ir

### چکیده

در این تحقیق از روش‌های شیمیایی برای افزایش بازده حذف آلودگی‌های کربناتی محلول سدیم آلومینات در فرایند بایر بهره‌گرفته شده است. در آزمایش‌های تجربی از باریم آلومینات ( $Ba_2Al_2O_5$ )، کلسیم آلومینات ( $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ ) و سدیم فسفات ( $Na_3PO_4$ ) همراه با آهک استفاده شد. بنابر نتایج به‌دست‌آمده، استفاده از باریم آلومینات ( $Ba_2Al_2O_5$ ) با بازده حذف کربنات معادل ۷۴٪، بیشترین کارایی را در میان سایر روش‌ها دارد و کاربرد کلسیم آلومینات با جداسازی ۳۴/۵۵٪، کمترین بازده حذف کربنات برخوردار است. بنابر همین نتایج، استفاده از کلسیم و باریم آلومینات بر خلاف روش سدیم فسفات - آهک که با حذف آلومینا همراه است، موجب افزایش میزان آلومینا در محلول سدیم آلومینات نیز شده است. انجام آزمایش روی محلول واحدهای مختلف شرکت آلومینای جاجرم نیز نشان داد که این عملیات با محلول خروجی فرآیند آسیاب تر و ترسیب، به بهترین بازده می‌رسند.

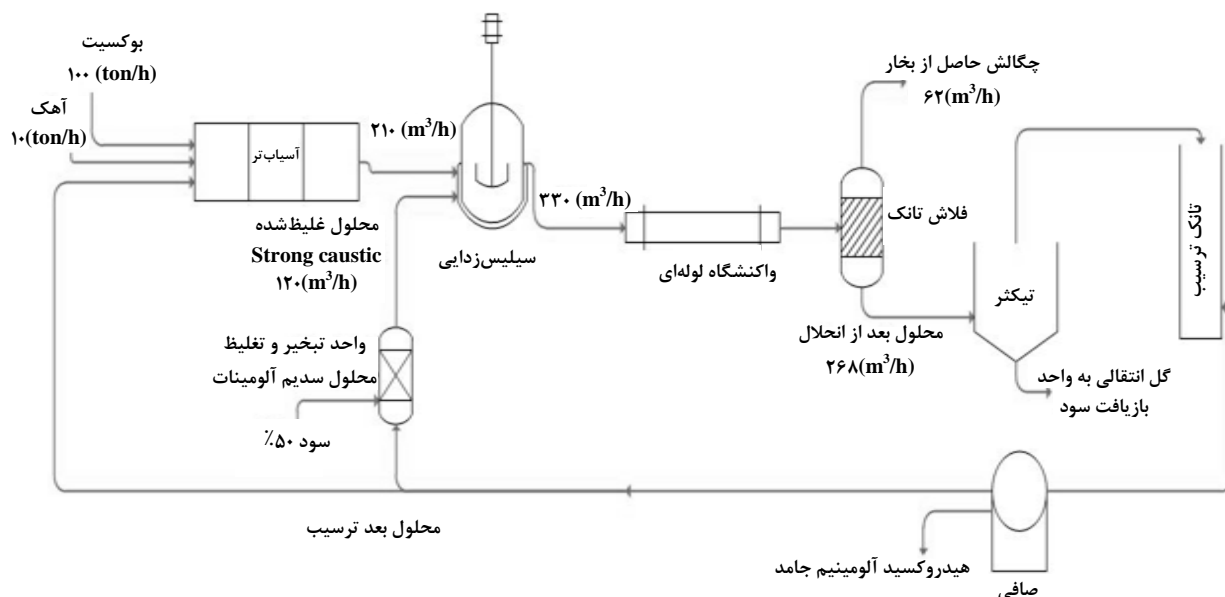
کلیدواژه‌ها: فرایند بایر، آلودگی کربناتی، سدیم آلومینات، حذف شیمیایی

### ۱. مقدمه

سرد کردن، آلومینیم هیدروکسید که پودری سفید رنگ است، ترسیب و جدا می‌شود [۱]. در شکل (۱)، مراحل مختلف فرایند بایر را مشاهده می‌کنید. بوکسیت و آهک مصرف‌شده در این فرایند، علاوه بر آلومینا، حاوی نمک‌های کربنات و ترکیبات آلی است [۲]. این ترکیبات به محلول سدیم آلومینات وارد و آلودگی‌های کربناتی تولید می‌شود و با گذشت زمان، غلظت این مواد در محلول افزایش می‌یابد.

فرایند بایر، با استخراج آلومینا از سنگ معدن بوکسیت شناخته شده است. در این فرایند، بوکسیت با سود غلیظ و آهک در دمای بالا و فشار زیاد مخلوط و به انحلال آلومینای موجود در بوکسیت منجر می‌شود. در مرحله بعد، مواد نامحلول که گل قرمز نام دارند، از محلول سدیم آلومینات جدا و در حوضچه‌های مخصوص دفع می‌شوند. فاز مایع نیز که محلول سدیم آلومینات است، به مرحله ترسیب فرستاده می‌شود. در مرحله ترسیب، بعد از افزودن جوانه و

\* تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران



شکل ۱. نمودار جریان فرایند تولید آلومینا از بوکسیت

فشار و غلظت ترکیبات آلاینده در محلول نیز باعث ایجاد محدودیت در استفاده از این روش ها شده است. در فرایند حاضر، با توجه به شرایط حاکم، غلظت و نوع ترکیبات آلاینده نیز باعث شده که استفاده از روش های شیمیایی بازده پایینی داشته باشد. برای رفع مشکلات در این فرایندها، هدف این تحقیق افزایش بازده حذف آلاینده‌ها موجود در فرایند تولید آلومیناست. بنابراین، در این تحقیق با ارائه یک روش ترکیبی، بازده حذف آلاینده‌ها افزایش یافته است. تأثیر ساختار و ترکیبات مختلف آلومینات و شرایط مختلف عملیاتی در حذف آلاینده‌ها و افزایش بازده حذف آنها نیز مطالعه و ساختار و ترکیبات مناسب بر اساس روش شیمیایی انتخاب شده ارائه شده است.

## ۲. مواد و تجزیه و تحلیل ترکیبات

برای انجام آزمایش‌های تجربی فرایند، از تجهیزات جانبی شامل کوره الکتریکی<sup>۵</sup>، خشک کن<sup>۶</sup>، گرمکن‌های مجهز به کنترل دما و همزن مغناطیسی استفاده شده است. آنالیز کمی ترکیبات موجود در بوکسیت و گل قرمز با بهره‌گیری از دستگاه‌های XRF<sup>۷</sup> و A.A.S<sup>۸</sup> انجام گرفته است. برای تجزیه و تحلیل کیفی بوکسیت، گل، رسوبهای نهایی آزمایش‌ها و نیز از موادی ضروری مانند کلسیم و باریم

آلاینده‌های کربنات که از طریق بوکسیت، آهک، محلول سدیم هیدروکسید و عوامل دیگر به فرایند بایر وارد شده، به ایجاد بسیاری از مشکلات در فرایند تولید آلومینا می‌انجامند [۳]. سدیم کربنات باعث افزایش چگالی، گرانروی، دمای جوش محلول سدیم آلومینات [۴-۷]، افزایش تولید رسوب [۷]، و هدر رفت سود کاستیک [۸-۹] می‌شود. باعث بالا رفتن میزان کلر در محلول سدیم آلومینات [۴] در فرایند تولید آلومینا هم می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف آلودگی‌های کربنات ارائه شده است. انتخاب روش مناسب به عوامل گوناگونی شامل شرایط عملیاتی و اقتصادی بستگی دارد. تحقیقات زیادی در زمینه روش‌های اکسایش مرطوب [۱۰-۱۳]، هیدرازو صافی، فرافصافی‌گذاری، اسمز معکوس [۱۴]، جذب با رزین، کربن فعال، آلومینا و فیلتر الکتروستاتیک<sup>۱</sup> [۱۵]، و شستشوی هیدرات [۱۶]، تبخیر، تغلیظ و ترسیب [۱۷-۱۸]، کلسیم‌سازی محلول [۱۹]، استفاده از آهک [۲۰]، ذلّمه‌سازی<sup>۲</sup> از طریق افزودنی‌هایی چون پولی دادمک<sup>۳</sup>، آکرلیک پلیمر<sup>۴</sup> [۲۱]، ترسیب از طریق جوانه زنی [۲۲]، استخراج مایع-مایع [۲۳]، بازیابی سود با نور [۲۴]، افزایش غلظت سود [۲۵-۲۶] و استفاده از ترکیبات فسفاتی [۲۷] انجام گرفته است. بررسی تحقیقات انجام گرفته نشان می‌دهد که بعضی روش‌های ارائه شده دارای بازده پائینی‌اند و شرایط عملیاتی دما،

<sup>5</sup> Carbolite-RW1400, England

<sup>6</sup> Ecocell, England

<sup>7</sup> Siemens-SRS3000, German

<sup>8</sup> Unicam, England

<sup>1</sup> Electrostatic precipitator (ESP)

<sup>2</sup> Flocculation

<sup>3</sup> Poly dadmac

<sup>4</sup> Acrylic polymer

کلسیم آلومینات مخلوط و در دمای ۷۵ درجه سلسیوس مخلوط شد و از دوغاب حاصل در طی آزمایش نمونه‌گیری شد و از صافی گذرانده و تجزیه و تحلیل شد.

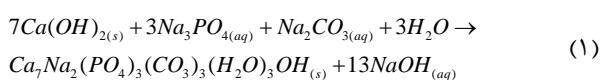
### ۳.۳ مقایسه بازده حذف کربنات در واحدهای مختلف شرکت آلومینای جاجرم

هر واحد صنعتی، بسته به شرایط فرایندی و عملیاتی، محدودیت‌هایی را در برابر انجام تغییرات جدید اعمال می‌کند؛ مثلاً در مجتمع تولید آلومینای جاجرم هر واحد عملیاتی از لحاظ دما، غلظت ترکیبات در محلول سدیم آلومینات شرایط خاصی دارد. بنابراین، به دلیل ایجاد اختلال در فرایند، کاهش تولید و نیز هزینه‌های مربوط به صرف انرژی نمی‌توان تغییر زیادی در آن به وجود آورد. از این رو، برای بررسی بازده این عملیات در محلول سدیم آلومینات با شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف، محلول مورد نظر از واحدهای مختلف تهیه و در شرایط همان واحد با ۱۴/۵۵ گرم سدیم فسفات و ۱۱/۶ گرم آهک و نیز ۱۱/۲ گرم کلسیم آلومینات به صورت جداگانه مخلوط و پس از انجام آزمایش از صافی گذرانده و تجزیه و تحلیل شد.

### ۴. بحث و نتایج

#### ۴.۱ بررسی تاثیر میزان ترکیبات افزودنی بر بازده حذف کربنات

از سدیم فسفات - آهک و نیز باریم آلومینات به طور مجزا در حذف کربنات استفاده شده است. فسفات می‌تواند در مجاورت آهک با کربنات واکنش بدهد و بنابر واکنش (۱) هیدروکسی آپاتیت کربنات<sup>۲</sup> جامد و Na<sub>2</sub>O محلول در فاز مایع تولید می‌کند. تشکیل آپاتیت وابسته به وضعیت محلول و تحت تأثیر غلظت کربنات، فسفات و کلسیم است [۲۷]:



موضوع مهم در این عملیات از این قرار است که در صورت کامل نشدن واکنش حذف، آهک موجود می‌تواند مستقیماً با آلومینای

آلومینات با هدف شناسایی ماهیت و نوع این ترکیبات از دستگاه XRD<sup>۱</sup> بهره برده‌ایم. تجزیه و تحلیل شیمیایی فاز محلول قبل و بعد از آزمایش به روش شیمی تر و با استفاده از روش تیتراسیون انجام و در آن مقادیر Na<sub>2</sub>O<sub>c</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>h</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>u</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> اندازه‌گیری شد. آهک مورد نیاز، از کوره‌های پخت آهک مستقر در مجتمع جاجرم استفاده شده است. باریم آلومینات مورد نیاز با استفاده از باریم کلرید، باریم کربنات و باریم اکسید شرکت مرک آلمان و آلومینا و محلول سدیم آلومینات محصول شرکت آلومینای جاجرم تهیه و تولید شد. کلسیم آلومینات به کار رفته با استفاده از شیر آهک و محلول سدیم آلومینات مجتمع تهیه و مصرف شد. سدیم فسفات و کربنات به کار رفته تولید شرکت مرک آلمان است.

### ۳.۳ تشریح و نحوه انجام آزمایش‌ها

آزمایش‌های تجربی در فشار جوئی، در یک مخزن اختلاط یک لیتری مجهز به گرم‌کن، دماسنج، زمان‌سنج انجام شده است. آزمایش‌های مربوط به شرایط دما و فشار بالا نیز در دستگاه اتوکلاو انجام شده است.

#### ۴.۱ بررسی تاثیر میزان ترکیبهای افزودنی بر بازده حذف کربنات

مهم‌ترین موضوع در انجام آزمایش‌ها، یافتن مقدار بهینه باریم آلومینات (Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) و سدیم فسفات - آهک به منظور رسیدن به بیشترین بازده حذف کربنات است. این ترکیبها به طور جداگانه با یک لیتر محلول خروجی واحد ترسیب و صافی‌گذاری هیدرات آلومینا مخلوط و آزمایش در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت انجام شد.

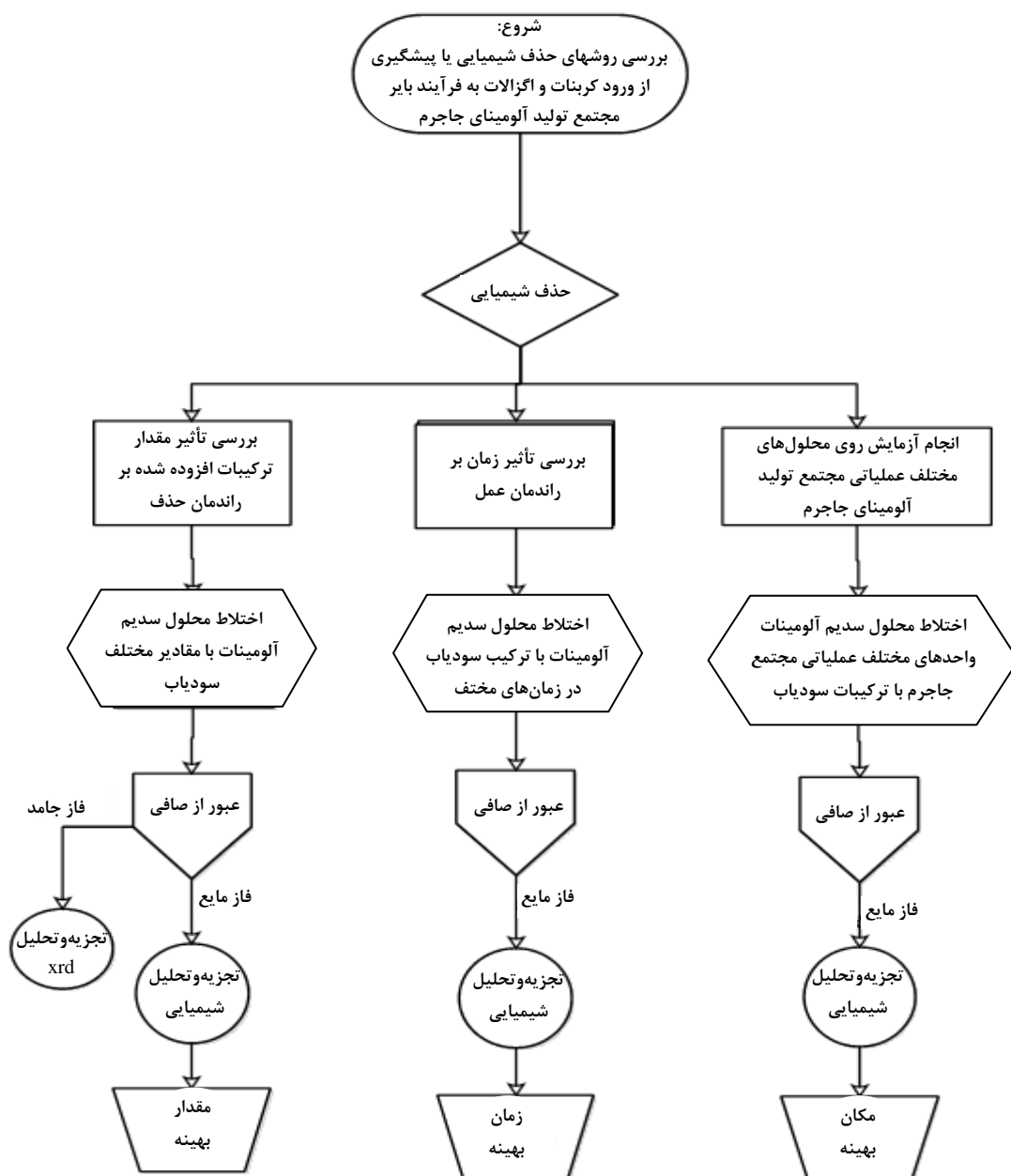
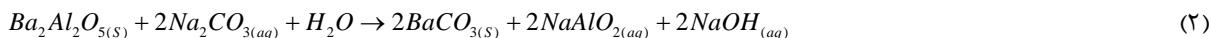
#### ۴.۲ بررسی اثر زمان بر بازده حذف کربنات

یکی دیگر از عوامل مهم تجربی، زمان دستیابی به بهترین بازده ممکن و نیز حداقل حجم مخزن مورد نیاز واکنش است. برای این کار، یک لیتر محلول سدیم آلومینات بعد از عملیات ترسیب و گذاردن از صافی، هیدرات آلومینا را به صورت جداگانه با ۱۴/۵۵ گرم سدیم فسفات و ۱۱/۶ گرم آهک و نیز ۱۱/۲ گرم

<sup>2</sup> Carbonate-hydroxylapatite

<sup>1</sup> Siemens-D5000, German

موجود در محلول سدیم آلومینات واکنش دهد و از محلول جدا و به شکل کلسیم آلومینات و یا در مجاورت سیلیس به شکل کلسیم آلوموسیلیکات ها رسوب کند [۲۸]. فرمول (۲) واکنش حذف



شکل ۲. مراحل مختلف انجام آزمایشها

بازده عملیات حذف کربنات بر اساس مقادیر سدیم کربنات (برحسب  $Na_2O_u$ ) حذف شده در مقابل  $Na_2O_z$  و یا  $Na_2O_y$  براساس رابطه (۵) محاسبه گردید.

$$\text{بازده حذف کربنات} = \frac{(Na_2O_{ub} - Na_2O_{ua})}{Na_2O_z \text{ (or } Na_2O_y)} \times 100 \quad (5)$$

تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول قبل و بعد از آزمایش، مقدار  $Na_2O_z$ ، مقدار  $\beta$ ، بازده حذف کربنات و همچنین هدر رفت آلومینا در روش سدیم فسفات - آهک در جدول (۲) درج است. در روش بایریم آلومینات، تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول قبل از آزمایش، مقادیر  $\gamma$ ، تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول بعد از آزمایش، بازده حذف کربنات و آلومینای اضافه شده به محلول در جدول (۳) درج شده است.

در این آزمایش، برای یافتن بهترین مقدار سدیم فسفات و آهک و نیز بایریم آلومینات به منظور حصول بالاترین بازده حذف کربنات تلاش شده است. از این رو با استفاده از استوکیومتری واکنش، مقادیر مختلف این ترکیبات به منظور حذف مقدار خاصی از کربنات محاسبه شد که این مقدار از کربنات در محاسبات برای فسفات و آهک و بایریم آلومینات، به ترتیب، به صورت  $Na_2O_y$  و  $Na_2O_z$  بیان شد. مقادیر مختلف این ترکیبات به محلول سدیم آلومینات خروجی فرایند ترسیب و عبور از صافی آلومینیم هیدروکسید اضافه شده و اثر آن بر بازده حذف کربنات و نیز تغییر غلظت  $Al_2O_3$  مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۱) مقادیر مختلف سدیم فسفات - آهک و نیز بایریم آلومینات و نیز  $Na_2O$  معادل آن‌ها را نشان می‌دهد. در این آزمایش نسبت بین سدیم کربنات موجود در محلول ( $Na_2O_u$ ) و  $Na_2O_z$  و  $Na_2O_y$  به ترتیب با نام  $\beta$  و  $\gamma$  و به صورت زیر معرفی شد:

$$\beta = \frac{Na_2O_u}{Na_2O_z} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{Na_2O_u}{Na_2O_y} \quad (4)$$

جدول ۱. مقادیر مختلف سدیم فسفات و آهک

آهک و سدیم فسفات			بایریم آلومینات	
سدیم فسفات	آهک	$Na_2O_z$	بایریم آلومینات	$Na_2O_y$
گرم			گرم	
۵/۵	۱۱/۶	۱۴/۵۵	۱۴/۳	۴۶
۸	۱۶/۹	۲۱/۱۶	۷/۱۵	۲۳
۱۰	۲۱/۱	۲۶/۴۵	۵/۵	۱۸
۱۵	۳۱/۶	۳۹/۶۸		

جدول ۲. تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول قبل و بعد از آزمایش،  $Na_2O_z$  و  $\beta$  و بازده حذف کربنات و هدر رفت آلومینا

$\Delta Al_2O_3$	حذف کربنات سدیم		$Na_2O_t$	$Na_2O_u$	$Na_2O_c$	$Al_2O_3$	$Na_2O_z$	$\beta$	شماره آزمایش		
	گرم	%							گرم	%	قبل
-۷/۶۷	-۹/۸	۷/۴	۴۹/۳	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	۱۴۲/۲	۷۸/۱۵	۱۵	۱/۶۲	قبل	۱
				۱۶۶/۵۶	۱۶/۹۷	۱۴۹/۵۹	۷۰/۴۸			بعد	
-۴/۳۳	-۵/۵	۵/۳۲	۵۳/۲	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	۱۴۲/۲	۷۸/۱۵	۱۰	۲/۴۴	قبل	۲
				۱۶۶/۵۶	۱۹/۰۴	۱۴۷/۵۱	۷۳/۸۲			بعد	
-۳/۳	-۳/۴	۴/۵۳	۵۶/۶	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	۱۴۲/۲	۸۷/۱۵	۸	۳/۰۵	قبل	۳
				۱۶۶/۵۶	۱۹/۸۳	۱۴۶/۷۳	۷۴/۸۴			بعد	
-۳/۷۴	-۲/۸	۳/۵۱	۶۳/۸	۱۶۰/۲۵	۱۸/۰۵	۱۴۲/۲	۷۴/۳۹	۵/۵	۳/۲۸	قبل	۴
				۱۶۰/۲۵	۱۴/۵۴	۱۴۵/۷۱	۷۱/۶۱			بعد	
-۲/۴۴	-۱/۸	۳/۸	۶۹	۱۶۳/۱۶	۲۰/۷۶	۱۴۲/۴	۷۴/۶۹	۵/۵	۳/۷۷	قبل	۵
				۱۶۳/۱۶	۱۶/۹۶	۱۴۶/۲	۷۲/۷۸			بعد	
-۱/۲	-۱/۵	۴/۰۶	۷۳/۷	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	۱۴۲/۲	۷۸/۱۵	۵/۵	۴/۴۳	قبل	۶
				۱۶۶/۵۶	۲۰/۳۱					بعد	

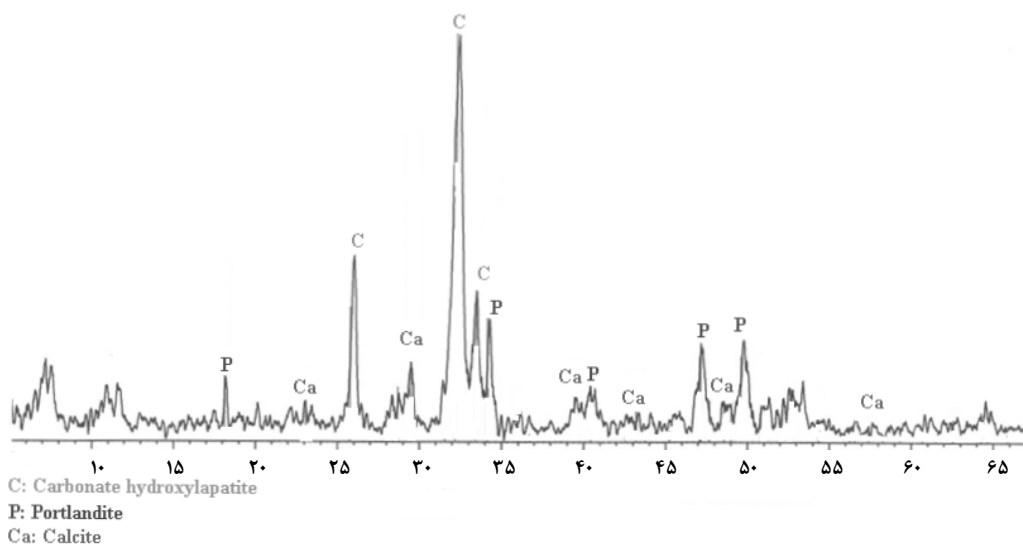
جدول ۳. تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول، قبل و بعد از آزمایش، بازده حذف کربنات و آلومینای اضافه شده به محلول

حذف کربنات سدیم	$\Delta \text{Al}_2\text{O}_3$		$\gamma$	$\text{Na}_2\text{O}_c$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}_t$	$\text{Na}_2\text{O}_u$	$\text{Na}_2\text{O}_y$	آزمایش
	%	گرم							
				۱۳۷/۶۴	۷۷/۰۱	۱۶۵/۲۳	۲۷/۵۹		قبل
۴۴/۰۶	۶/۳	۱۰/۱	۱/۹۳	۱۴۳/۹۶	۸۷/۱۱	۱۶۵/۲۵	۲۱/۲۹	۱۴/۳	
۶۱/۵۴	۴/۴	۵/۵۴	۲/۹۸	۱۴۲/۰۱	۸۲/۵۵	۱۶۵/۲	۲۳/۱۹	۷/۱۵	بعد
۷۴	۴/۰۷	۳/۹	۴/۲۲	۱۴۱/۶۸	۸۰/۹۱	۱۶۵/۲	۲۳/۵۲	۵/۵	

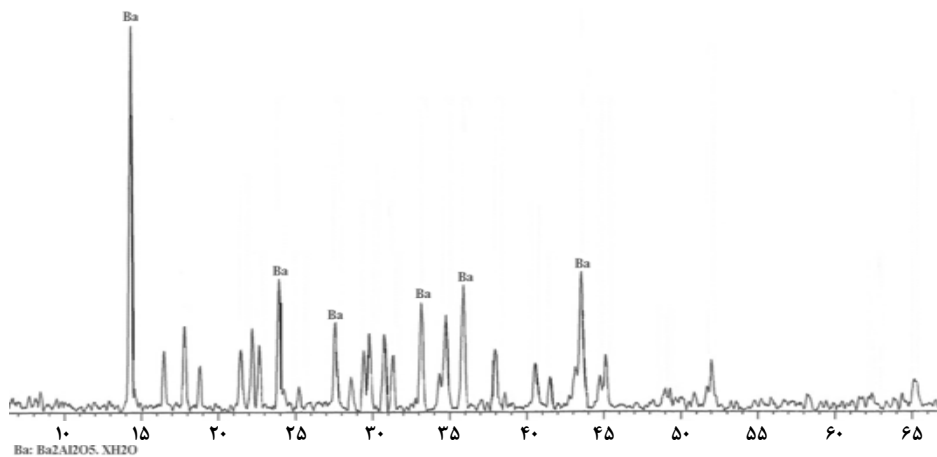
پیش‌بینی‌ها، نشان‌دهنده افزایش غلظت آلومینا در روش استفاده از باریم آلومینات و کاهش در به‌کارگیری روش سدیم فسفات - آهک است. در واقع، با افزایش فسفات و آهک، علاوه بر کاهش بازده سود یابی، مقادیر بیشتری  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نیز هدر رفته است که نشان‌دهنده وجود مقادیر بیشتر آهک در دسترس به‌منظور واکنش با آلومینا، با کاهش بازده حذف کربنات بوده است. با افزایش مقدار باریم آلومینات مقدار بیشتری آلومینا در طی واکنش آزاد می‌شود. از این رو، به‌منظور دستیابی به بالاترین بازده و حداقل هدر رفت آلومینا در روش سدیم فسفات - آهک، لازم است عملیات در مقادیر کم ترکیبهای افزودنی انجام شود.

در شکل (۳)، نمودار XRD گِل نهایی روش سدیم فسفات - آهک و در شکل (۴)، نمودار XRD باریم آلومینات مورد استفاده و گل بعد از آزمایش را مشاهده می‌کنید. در شکل (۵) نیز بازده حذف کربنات و در شکل (۶) تغییر در غلظت آلومینا در فاز مایع را مشاهده می‌کنید.

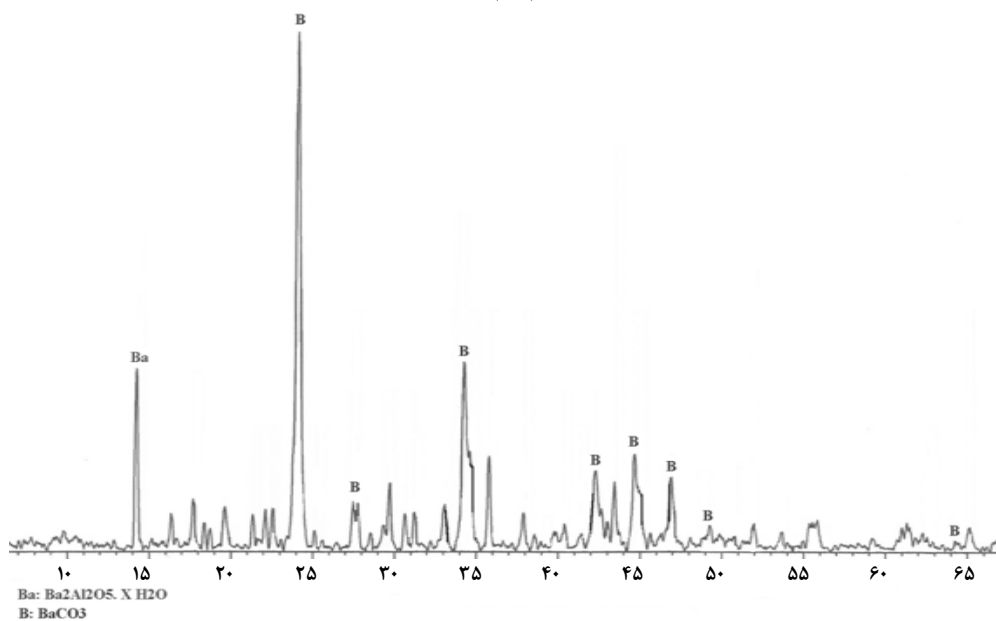
بنابراین نتایج، واکنش حذف کربنات انجام و کربنات هیدروکسی آپاتیت و باریم کربنات، به ترتیب، در روش‌های به‌کار رفته شده از سدیم فسفات - آهک و باریم آلومینات تشکیل شده است. بنابر همین نتایج، با کاهش  $\beta$  و  $\gamma$ ، مقادیر بیشتری از کربنات سدیم حذف شده است. اما بر اساس تعریف ارائه شده، بازده بازیافت سود و حذف کربنات کاهش یافته است. نتایج، مطابق



شکل ۳. نمودار XRD کیک نهایی روش به‌کار گرفته شده سدیم فسفات - آهک

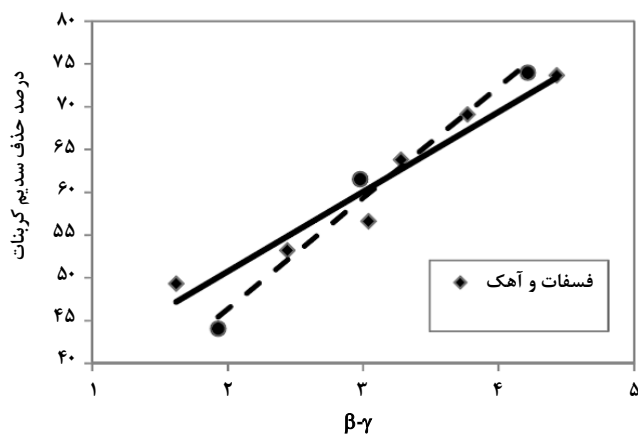


(الف)

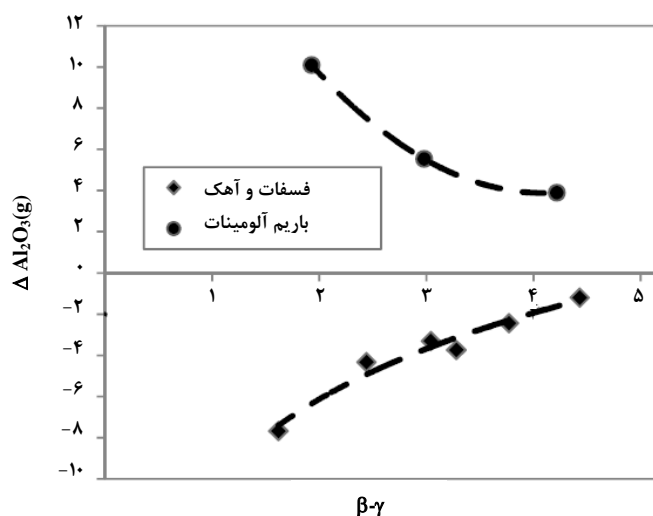


(ب)

شکل ۴. (الف) نمودار XRD باریم آلومینات مورد استفاده. (ب) نمودار XRD کیک نهایی آزمایش



نمودار ۵. بازده حذف کربنات بر اساس میزان ترکیبات افزودنی



نمودار ۶. تغییرات غلظت آلومینا در فاز مایع بر اساس میزان ترکیبات افزودنی

گرفت. نتایج تجزیه و تحلیل شیمیایی این نمونه‌ها همراه با محلول اولیه آزمایش و نیز بازده حذف کربنات و تغییر در غلظت آلومینا برای فسفات و آهک و کلسیم آلومینات در جدول (۴) درج شده است. محاسبات بازده حذف کربنات بر اساس معادله (۷) صورت گرفته است.

#### ۲.۴ بررسی تأثیر زمان بر بازده حذف کربنات

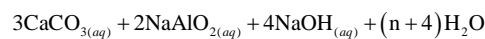
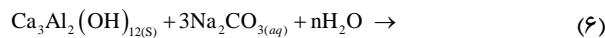
در آزمایش‌های بررسی اثر زمان بر بازده حذف کربنات از محلول سدیم آلومینات از سدیم فسفات و آهک و نیز از کلسیم آلومینات، به طور جداگانه برای حذف، ۵/۵ گرم کربنات (بر حسب  $\text{Na}_2\text{O}$ ) مصرف شد. در زمان‌های مختلف، انجام واکنش شیمیایی کلسیم آلومینات و کربنات که در معادله (۶) آمده، نمونه‌گیری صورت

جدول ۴. تجزیه و تحلیل آنالیز شیمیایی نمونه‌های بررسی بازده حذف کربنات (سدیم فسفات - آهک و کلسیم آلومینات)

آهک و فسفات سدیم								
حذف سدیم کربنات		$\Delta \text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Na}_2\text{O}_c$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}_t$	$\text{Na}_2\text{O}_u$	زمان
گرم	%	گرم	%	گرم				
				۱۴۲/۴	۷۴/۶۹	۱۶۳/۱۶	۲۰/۷۶	۰
۳/۵۶	۶۴/۷۳	-۰/۴۴	-۰/۵۹	۱۴۵/۹۶	۷۴/۲۵	۱۶۳/۱۶	۱۷/۲	۵
۳/۸۸	۷۰/۵۵	-۰/۵۷	-۰/۷۶	۱۴۶/۲۸	۷۴/۱۲	۱۶۳/۱۶	۱۶/۸۸	۱۵
۳/۹۱	۷۱/۰۹	-۱/۳۱	-۱/۷۵	۱۴۶/۳۱	۷۳/۳۸	۱۶۳/۱۶	۱۶/۸۵	۳۰
۳/۸	۶۹/۰۰	-۱/۸۲	-۲/۴۴	۱۴۶/۲	۷۲/۸۷	۱۶۳/۱۶	۱۶/۹۶	۶۰
۳/۳۷	۶۱/۱۸	-۲/۲۴	-۳/۰	۱۴۵/۷۷	۷۲/۴۵	۱۶۳/۱۶	۱۷/۳۹	۹۰
۳/۳۱	۶۰/۲۱	-۳/۳۲	-۴/۴۵	۱۴۵/۷۱	۷۱/۳۷	۱۶۳/۱۶	۱۷/۴۵	۱۲۰
۳/۳۱	۶۰/۱۲	-۳/۷۱	-۴/۹۷	۱۴۵/۷۱	۷۰/۹۸	۱۶۳/۱۶	۱۷/۴۵	۱۸۰
کلسیم آلومینات								
				۱۴۲/۰۱	۸۰/۶۴	۱۶۹/۹۶	۲۷/۹۵	۰
۱/۱۰	۲۰/۰	-۰/۴۶	-۰/۵۷	۱۴۲/۱	۸۱/۱۰	۱۶۹/۹۵	۲۶/۸۵	۵
۱/۸۷	۳۴/۰	-۰/۹۶	۱/۱۹	۱۴۳/۸۶	۸۱/۶۰	۱۶۹/۹۴	۲۶/۰۸	۱۲
۱/۹	۳۴/۵۵	-۰/۷۶	-۰/۹۴	۱۴۳/۹	۸۱/۴	۱۶۹/۹۵	۲۶/۰۵	۲۵
۱/۶۶	۳۰/۱۸	-۰/۸۶	۱/۰۷	۱۴۳/۶۶	۸۱/۵	۱۶۹/۹۵	۲۶/۲۹	۶۰
۱/۳۶	۲۴/۷۳	-۰/۷۳	-۰/۹۱	۱۴۳/۳۵	۸۱/۳۷	۱۶۹/۹۴	۲۶/۵۹	۱۰۵
۱/۳۴	۲۴/۳۶	-۰/۶۶	-۰/۸۲	۱۴۳/۲۹	۸۱/۳	۱۶۹/۹	۲۶/۶۱	۱۵۰

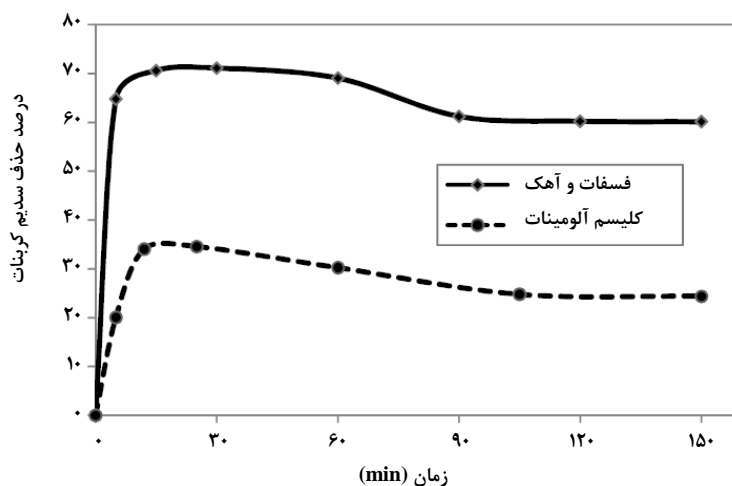


نشان می‌دهند که عملیات حذف کربنات که در بهره‌گیری از سدیم فسفات - آهک نسبت به کلسیم آلومینات دارای بازده بالاتری است، در ابتدا با شیب بسیار زیاد انجام شده و در مدت ۳۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسیده است. ادامه عملیات، کاهش در عملکرد عملیات را با شیب ملایم در پی دارد. بنابراین، تصفیه محلول سدیم آلومینات به این روش‌ها به حجم کم مخزن واکنش نیاز داشته و از این جهت هزینه اولیه کمی را در پی خواهد داشت.

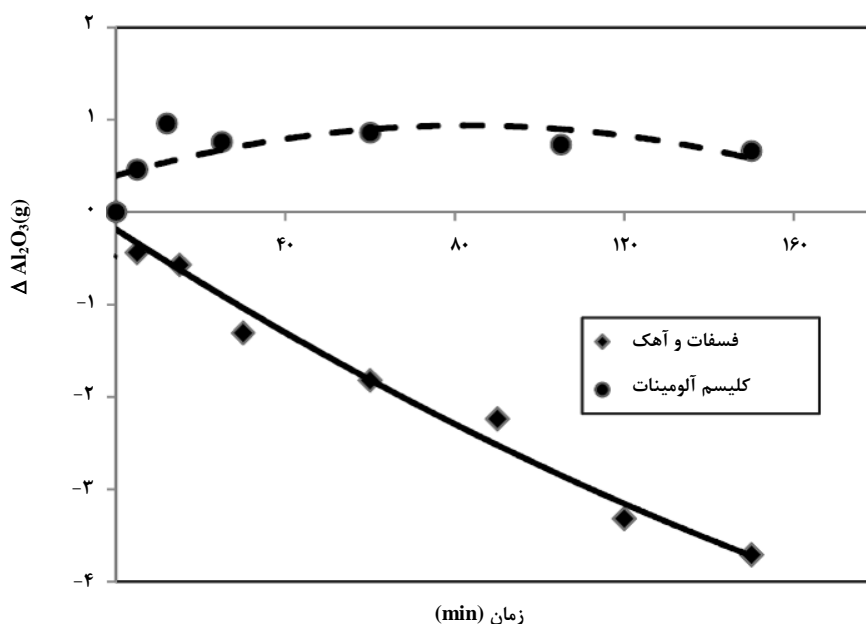


$$\text{راندمان حذف کربنات} = \frac{(\text{Na}_2\text{O}_{ub} - \text{Na}_2\text{O}_{ua})}{5.5} \times 100 \quad (7)$$

در شکل‌های (۷) و (۸)، به ترتیب، تغییرات بازده حذف کربنات و غلظت آلومینا در فاز مایع برحسب زمان برای ترکیبات سدیم فسفات و آهک و کلسیم آلومینات مشاهده می‌شود. نتایج



شکل ۷. تأثیر زمان بر بازده حذف کربنات



شکل ۸. تأثیر زمان بر تغییر غلظت آلومینا در فاز مایع

سدیم فسفات - آهک و کلسیم آلومینات به صورت مجزا به محلول سدیم آلومینات واحدهای مختلف و در شرایط فیزیکی و شیمیایی خاص همان واحد اضافه شد. مدت زمان انجام آزمایشها یک ساعت در نظر گرفته شد و تنها در مورد عملیات با محلول واحد انحلال بوکسیت که در دما و فشار بالا انجام می‌گیرد، همانند شرایط عملیاتی در ۴۵ دقیقه صورت گرفت. شرایط هر واحد به همراه کد فرض شده آن و نیز بازده حذف کربنات و تغییر غلظت آلومینا در استفاده از سدیم فسفات - آهک و کلسیم آلومینات، به ترتیب، در جدولهای (۵) و (۶) درج شده است.

بررسی روند تغییر غلظت آلومینا در فاز محلول نشان می‌دهد که در مورد روش استفاده از سدیم فسفات - آهک عملیات با هدر رفت آلومینا همراه بوده و میزان آن با گذشت زمان افزایش می‌یابد، و این در حالی است که در مورد استفاده از کلسیم آلومینات، آلومینا در طی واکنش تولید شده و غلظت آن در فاز مایع افزایش یافته و مقدار آن با زمان بیشتر می‌شود.

#### ۳.۴ بازده حذف کربنات و هدر رفت آلومینا در واحدهای

##### صنعتی شرکت آلومینای جاجرم

در این آزمایش، به‌منظور حذف ۵/۵ گرم سدیم کربنات،

جدول ۵. شرایط محلول سدیم آلومینات واحدهای مختلف و تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول، بازده حذف کربنات و تغییر غلظت آلومینا در فاز مایع در حضور سدیم فسفات و آهک

قبل از آزمایش							
واحد عملیاتی	کد واحد	زمان	T	Na <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>I</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>c</sub>
		دقیقه	°C	گرم			
آسیاب تر	۱	۶۰	۷۰	۲۹/۲۵	۱۵۷/۸۸	۶۲/۶۶	۱۲۸/۶
انحلال آلومینا	۲	۴۵	۲۷۰	۳۸/۹۲	۲۴۲/۴۱	۲۳۱/۰۵	۲۰۴/۵
ته نشینی گل قرمز	۳	۶۰	۱۰۰	۲۴/۲	۱۵۳/۹	۱۳۴/۹۵	۱۳۰/۰۵
ترسیب و صافی‌گذرانی آلومینیم هیدروکسید	۴	۶۰	۷۵	۲۴/۳۶	۱۶۶/۵۶	۷۸/۱۵	۱۴۲/۲
اولین تیکنر شستشوی گل قرمز	۵	۶۰	۹۰	۶/۹۳	۶۱/۶۰	۴۲/۲۶	۵۴/۷
تبخیر و تغلیظ محلول سدیم آلومینات	۶	۶۰	۱۰۵	۴۱/۲	۲۸۹/۷۵	۱۳۵/۸۵	۲۴۸/۶
بعد از آزمایش							
کد واحد	بازده حذف کربنات	Na <sub>2</sub> O <sub>II</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>I</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>c</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Δ	
		گرم				گرم	%
۱		۲۵/۰۸	۱۵۷/۹	۶۱/۵۲	۳۱۲/۸	-۲/۱۴	-۳/۴
۲		۳۶/۴۹	۲۴۲/۴	۲۲۶/۵۵	۲۰۶/۹۲	-۴/۵	-۱/۹
۳		۲۰/۸۸	۱۵۳/۹	۱۳۱/۴۴	۱۳۳/۰۲	-۳/۵۱	-۲/۶
۴		۲۰/۳۱	۱۶۶/۶	۷۵/۸۵	۱۴۶/۲۵	-۲/۳	-۲/۹
۵		۵/۱۲	۶۱/۶	۳۶/۱۶	۵۶/۴۸	-۶/۱	-۱۴/۴
۶		۳۸/۹	۲۸۹/۸	۱۳۱/۵	۲۵۰/۸۶	-۴/۳۵	-۳/۲

جدول ۶. شرایط محلول سدیم آلومینات واحدهای مختلف عملیاتی، تجزیه و تحلیل شیمیایی محلول، بازده حذف کربنات و تغییر غلظت آلومینا در فاز مایع در حضور کلسیم آلومینات

قبل از آزمایش								
Na <sub>2</sub> O <sub>c</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>t</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>u</sub>	T	زمان	کد واحد	واحد عملیاتی	
گرم				°C	دقیقه			
۱۲۸/۸۳	۶۰/۵۶	۱۶۰/۳۲	۳۱/۴۸	۷۰	۶۰	۱	آسیاب تر	
۲۰۸/۴۸	۲۳۴/۹۲	۲۴۹/۷۵	۴۱/۲۶	۲۷۰	۴۵	۲	انحلال آلومینا	
۱۳۰/۵۵	۱۳۴/۵	۱۵۵/۸۶	۲۵/۳۱	۱۰۰	۶۰	۳	ته نشینی گل قرمز	
۱۴۲/۰۱	۸۰/۶۴	۱۶۹/۹۶	۲۷/۹۵	۷۵	۶۰	۴	ترسیب و صافی گذرانی	
۵۵/۵	۴۵	۶۲/۱	۶/۶	۹۰	۶۰	۵	اولین تیکنر شستشوی گل قرمز	
۲۵۳/۳۳	۱۳۷/۰۱	۲۹۶/۸۹	۴۳/۵۶	۱۰۵	۶۰	۶	تبخیر و تغلیظ محلول سدیم آلومینات	
بعد از آزمایش								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Δ		بازده حذف کربنات		Na <sub>2</sub> O <sub>c</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>t</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>u</sub>	کد واحد
%	گرم	%	گرم	گرم				
۱/۶۸	۱/۰۲	۳۱/۹	۱/۷۶	۱۳۰/۵۹	۶۱/۵۸	۱۶۰/۳۲	۲۹/۷۳	۱
۰/۱۷	۰/۴۱	۱۵/۷	۰/۸۴	۲۰۹/۳۲	۲۳۵/۳۳	۲۴۹/۷۵	۴۰/۴۲	۲
۰/۴۸	۰/۶۴	۲۳/۳	۱/۲۸	۱۳۱/۸۳	۱۳۵/۱۴	۱۵۵/۸۶	۲۴/۰۲	۳
۱/۱۷	۰/۹۴	۳۰/۲	۱/۶۶	۱۴۲/۲۱	۷۶/۴۴	۱۶۶/۶۵	۲۴/۴۴	۴
۱/۳۸	۰/۶۲	۲۴	۱/۳۲	۵۶/۸۲	۴۵/۶۲	۶۲/۱	۵/۲۸	۵
۰/۴۴	۰/۶	۱۸/۶	۱/۰۲	۲۵۴/۳۵	۱۳۷/۶۱	۲۹۶/۸۹	۴۲/۵۴	۶

و صافی گذرانی هیدرات آلومینا نیز بوده است. بررسی تغییر غلظت آلومینا در هر دو روش نشان می‌دهد که سدیم فسفات و آهک، علاوه بر حذف کربنات موجب حذف آلومینا نیز می‌شود و مقدار آن متناسب با غلظت آلومینا در محلول اولیه افزایش می‌یابد. با این وجود استفاده از کلسیم آلومینات همراه با آزاد شدن آلومینا و افزایش غلظت آن در فاز محلول شده است. این نتایج همچنین

در جدولهای (۵) و (۶)، به ترتیب، تأثیر نوع محلول مورد استفاده بر بازده حذف کربنات و تغییر غلظت آلومینا در محلول واحدهای مختلف را مشاهده می‌کنید. بنابر نتایج به دست آمده، روش به کار گرفته شده از سدیم فسفات و آهک دارای بازده بالاتری نسبت به روش بهره‌گیری از کلسیم آلومینات است. بهترین بازده حذف کربنات در آزمایش بر محلول خروجی واحدهای آسیاب تر و ترسیب

### نشانه‌های اختصاری

$\text{Na}_2\text{O}_c$ & C	غلظت سود کاستیک بر حسب (gr/lit) $\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O}_t$ & S	مجموع سود کاستیک و سود کربناته بر حسب (gr/lit) $\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O}_u$ & S-C	غلظت کربنات سدیم بر حسب (gr/lit) $\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ & A	غلظت آلومینا (gr/lit)
A/C	نسبت آلومینا به سود کاستیک
C/S	نسبت سود کاستیک به سود کل
TS	مجموع نمک‌های سدیم
$\text{CaO}_{act}$	آهک فعال (%)
Moist	رطوبت (%)
Modulus	نسبت آلومینا به سیلیس در بوکسیت
$\text{Na}_2\text{O}_z$	مقدار سدیم کربنات معادل با سدیم فسفات - آهک بر حسب (gr) $\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O}_b$	کربنات سدیم در محلول قبل آزمایش بر حسب (gr) $\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O}_a$	سدیم کربنات در محلول بعد آزمایش بر حسب (gr) $\text{Na}_2\text{O}$
$\beta$	نسبت سدیم کربنات موجود در محلول به $\text{Na}_2\text{O}_z$
$\text{Na}_2\text{O}_y$	مقدار سدیم کربنات معادل با باریم آلومینات بر حسب (gr) $\text{Na}_2\text{O}$
$\gamma$	نسبت سدیم کربنات موجود در محلول به $\text{Na}_2\text{O}_y$

### مراجع

- [1] Gerson A. R., Zheng K., "Bayer process plant scale", *Journal of Crystal Growth*, 171, 209-218 (1997).
- [2] Gontijo, G. S., Araujo, A. C., Prasad, S., Vasconcelos, L. G., "Improving the Bayer Process productivity - An industrial case study", *Minerals Engineering*, 22, 1130-1136 (2009).
- [3] Greg, P., Joanne, S. C., Lohb, C. V., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina", *Journal of Hydrometallurgy*, 105, 1-29 (2012).
- [4] Andrew, R. H., Suresh, K. B., Stephen, C. G., "The surface chemistry of Bayer process solids", *Journal of Colloids and Surfaces*, 146, 359-374 (1999).
- [5] Xu, B., Smith, P., Wingate, C., Silva, L. D., "The effect of calcium and temperature on the transformation of sodalite to cancrinite in Bayer digestion", *Journal of Hydrometallurgy*, 105, 75-81 (2010).

نشان می‌دهند که هر چه واکنش تصفیه کربنات بازده بالاتری داشته باشد، مقدار کمتری  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نیز از محلول سدیم آلومینات حذف خواهد شد. این نتایج همچنین حکمی از آن‌اند که علاوه بر  $\beta$  و  $\gamma$  که قبلاً تأثیر آنها بررسی شد، غلظت  $\text{Na}_2\text{O}_c$  در محلول آزمایش نیز موثر است و با افزایش آن راندمان عمل کاهش می‌یابد. علت این امر آن است که با توجه به فرمول واکنش که در آن حذف کربنات با تولید سدیم هیدروکسید همراه است، وجود سود کاستیک در فاز محلول می‌تواند عامل مزاحمی در انجام این عملیات باشد.

### ۵. نتیجه‌گیری کلی

در فرایند بایر، علاوه بر واکنش سیلیس موجود در بوکسیت با سود کاستیک که موجب هدر رفت مقدار زیادی سود می‌شود، ترکیب‌هایی چون کربنات، اگزالات، سولفات نیز می‌توانند از طریق واکنش با محلول سدیم هیدروکسید باعث تضعیف محلول مورد نیاز مرحله انحلال آلومینا و خروج آن از واکنش شوند. در این میان، نقش کربنات به دلیل غلظت بالاتر آن از سایر ترکیبات پر رنگ تر است. همچنین، این ترکیبات علاوه بر هدر دادن سود فعال واکنش، موجب ایجاد ناخالصی در محلول سدیم آلومینات و آلومینای تولیدی شده، و نیز باعث ایجاد اختلال در فرایند بایر می‌شوند. در این تحقیق، با استفاده از روش‌هایی با قابلیت اجرایی گسترده، بازده پدانه، و حداقل پیامدهای منفی، از ورود این ترکیبات به محلول سدیم آلومینات جلوگیری و یا با استفاده از روش‌های شیمیایی از محلول جدا شد.

از چندین روش شیمیایی به‌منظور حذف کربنات از فرایند بایر نیز استفاده شد. در حذف شیمیایی آلودگی‌ها از محلول سدیم آلومینات، از ترکیبات افزودنی سدیم فسفات - آهک، کلسیم آلومینات و باریم آلومینات به کار گرفته شد. این روش‌ها، علاوه بر حذف ترکیبات کربنات بازیافت سود را از آن‌ها نیز ممکن می‌کنند که این خود مزیت عمده این روش به حساب می‌آید؛ زیرا نیاز به مرحله اضافی به‌منظور سود یابی از این ترکیبات را نخواهد داشت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که استفاده از باریم آلومینات با ساختار  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  با بازده حذف کربنات معادل ۷۴٪، بیشترین کارایی در بین سایر روش‌ها را دارد و استفاده از کلسیم آلومینات با جداسازی ۳۴/۵۵٪، از کمترین بازده حذف کربنات برخوردار است.

- [6] Machold, T., Macedi, E., Laird, D. W., May, P. M., Hefter, G. T., "Decomposition of Bayer process organics: Low-molecular-weight carboxylates", *Journal of Hydrometallurgy*, 99, 51–57 (2009).
- [7] Shin, H. J., Lee, S. O., Kim, S. J., Tran, T., Kim, M. J., "Study on the effect of humate and its removal on the precipitation of aluminium trihydroxide from the Bayer process", *Journal of Minerals Engineering*, 17, 387–391 (2004).
- [8] Armstrong, L., "Bound Soda Incorporation during Hydrate Precipitation", 14th International Symposium on Industrial Crystallization, 283–292 (1993).
- [9] Grocott, S. C., Rosenberg, S. P., "Possible mechanisms for soda incorporation in smelter grade alumina", 1st International Alumina Quality Workshop, 271–287 (1988).
- [10] Malito, T. J., "Aluminum hydroxide made via the bayer process, with low organic carbon", United States Patent, Patent No: US 7067106 B2 (2006).
- [11] Dong, J., Loh, J. S. C., Tardio, J., Vernon, C., Bhargava, S., "Fundamentals of wet oxidation of bayer liquor organics: Effect of oxygen on malonates", *Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia*, 18-21 (2011).
- [12] Alarco, J. A., Talbot, P. C., "Removing organic impurities from bayer process liquors", United States Patent, Patent No: US 2012/0067830 A1 (2012).
- [13] Dong, J., Tardio, J., Loh, J., Power, G., Vernon, C., Bhargava, S., "Wet oxidation of Bayer liquor organics: reaction mechanisms", *Light Metals, TMS*, 209-213 (2010).
- [14] Mueller, J., Green, D. H., "Method for Removing Contaminants from Process Streams in Metal Recovery Processes", United States Patent, Patent No: US 6156186 (2000).
- [15] Williams, S. F., "Adsorbent combinations for enhanced removal of sodium oxalate from bayer process spent liquor", United States Patent, Patent No: US 00572810A (1998).
- [16] Yamada, K., Harato, T., Kato, H., "Method for the Separation of Precipitated Aluminium Hydroxide from Sodium Aluminate Solution", United States Patent, Patent No: US 4201749 (1980).
- [17] Conroy, E. H., Gloster, A., "Multi-stage crytalization of sodium carbonate", United States Patent, Patent No: 4160812 (1979).
- [18] Carruthers, A. N., Deutschman, J. E., Willis, M. G., "Production of alumina", United States Patent, Patent No: US4038039 A (1977).
- [19] Soucy, G., Larocque, J. E., Forte, G., "Organic control technologies in bayer process", *Light Metals, TMS*, 109-114 (2001).
- [20] Matyasi, J., Toth, F., Revesz, L., Toth, B., Schlegel, M., Zoldi, J., Losonczy, J., Szoke, L., Orban Kelemen, M., "Method of Decreasing the Organic Substance Content of Alum Earth Production Cycle Performed According to the Bayer Technology", United States Patent, Patent No: US 4335082 (1982).
- [21] Sommese, A. G., Mahoney, R. P., "Polymers for removing humates from bayer process liquors", United States Patent, Patent No: 5427750 (1995).
- [22] Gnyra, B., "Removal of oxalate from bayer process liquor", United States Patent, Patent No: 4275043 (1981).
- [23] Bush, J. F., Paul, J., "The Process for the removal of sodium oxalate compounds from bayer spent liquor", United States Patent, Patent No: 4496524 (1985).
- [24] Pareek, V., Brungs, M. P., Adesina, A. A., "Photocausticization of spent Bayer liquor: a pilot-scale study", *Journal of Advances in Environmental Research*, 7, 411-420 (2002).
- [25] Donaldson, D. J., Kelly, A. G., Mulloy, J. W., Zwakenberg, D. R., "Purification of bayer process liquors", United States Patent, Patent No: 4443416 (1984).
- [26] Power, G., Loh, J. S. C., Vernon, C., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process", *Journal of Hydrometallurgy*, 127, 125-149 (2012).
- [27] Gerald, R., Dunstan, D. G., Charmaine, R. G., "Method for the causticisation of bayer process solutions", PCT, International publication number: WO 2006/081626 A1(2006).
- [28] Rosenberg, S. P., Tichbon, W., Wilson, D. J., Heath, C. A., "Process for the removal of oxalate and / or sulphate from bayer liquors", United States Patent, Patent No: US 7244404 B2 (2007).