

## مدلسازی ترمودینامیکی ترسیب هیدروکسید آلومینیم از محلول آلومینات به روش کربنیزاسیون

سمیه شایان فر<sup>۱</sup>، والچ آقازاده<sup>۲\*</sup>، پیمان حسن پور<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری فراوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- دانشیار دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند تبریز؛ v.aghazadeh@sut.ac.ir

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد فراوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

(دریافت ۱ اردیبهشت ۱۳۹۶، پذیرش ۲۱ آبان ۱۳۹۶)

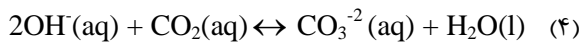
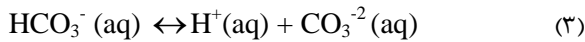
### چکیده

کربنیزاسیون یکی از روش‌های اصلی تولید آلومینا از محلول آلومینات حاصل از لیچینگ نفلین سینیت است. با توجه به مطالعات و تحقیقات کم در مورد فرآیند تولید آلومینا از نفلین سینیت در دنیا و به ویژه ایران و همچنین مکانیزم پیچیده و ناشناخته فرآیند کربنیزاسیون، لزوم تحقیقات بیشتر برای شناخت هر چه بهتر فرآیند، ضروری است. هدف اصلی این پژوهش، شناخت بهتر فرآیند کربنیزاسیون و مدلسازی ترمودینامیکی آن با استفاده از نرم‌افزار OLI Analyzer است. شرایط مناسب فرآیند کربنیزاسیون با استفاده از دو مدل آبی و مخلوط حلال موجود در این نرم‌افزار پیش‌بینی شد. با توجه به ترکیب شیمیایی محلول، نسبت قلیا و دما، مقدار گاز دی‌اکسید کربن برای کاهش pH و در نتیجه تجزیه محلول آلومینات و ترسیب هیدروکسید آلومینیم متفاوت است. نتایج حاصل از دو مدل، در مقادیر pH بیشتر از ۱۱، تشکیل هیدروکسید آلومینیم و در مقادیر کمتر از این pH، داسونیت را پیش‌بینی کردند. با افزایش دما، مقدار هیدروکسید آلومینیم کاهش و مقدار داسونیت و ترکیبات سیلیس دار افزایش می‌یابد. دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مناسب برای فرآیند کربنیزاسیون انتخاب شد. آزمایش‌های کربنیزاسیون برای تولید هیدروکسید آلومینیم با خلوص بالا با استفاده از نتایج بدست آمده از مدلسازی ترمودینامیکی انجام شد. آنالیز XRD محصولات حاصل از فرآیند کربنیزاسیون، در pH های بیشتر از ۱۱، بایریت را به عنوان فاز غالب هیدروکسید آلومینیم نشان داد. آنالیز XRF نشان داد هیدروکسید آلومینیم ترسیب شده در pH برابر ۱۱ حاوی ۶۱ درصد  $Al_2O_3$  است و بازبایی ترسیب هیدروکسید آلومینیم از محلول آلومینات ۵۴ درصد است. نتایج مدل آبی با نتایج آزمایشگاهی تطابق بیشتری داشت.

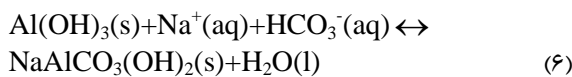
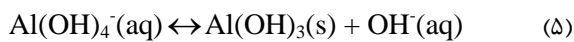
### کلمات کلیدی

محلول آلومینات، کربنیزاسیون، مدلسازی ترمودینامیکی، هیدروکسید آلومینیم

\*نویسنده مسئول مکاتبات



آلومینات،  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ، یون غالب در محلول آلومینات در pHهای قلیایی است که در pHهای کمتر از ۱۰، ناپایدار شده و به یون  $\text{OH}^-$  و رسوب  $\text{Al}(\text{OH})_3$  تجزیه می‌شود. یون‌های هیدروکسیل حاصل از واکنش ۵، باعث افزایش pH محلول در پایان کربنیزاسیون می‌شود. با تزریق بیشتر گاز دی‌اکسید کربن، در pHهای کمتر از ۱۰ محتوای یون بی‌کربنات در محلول آلومینات افزایش می‌یابد و آلومو کربنات سدیم یا داسونیت<sup>۵</sup> طبق واکنش ۶ تشکیل می‌شود [۱۱-۱۵].



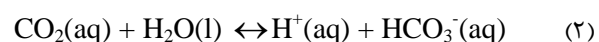
عواملی مانند pH محلول، دما، همزدن، افزودن جوانه، مدت زمان و میزان تجزیه محلول بر کیفیت هیدروکسید آلومینیم تولیدی تاثیر می‌گذارند. این پارامترها باید طوری انتخاب شوند تا امکان بازیابی  $\text{Al}(\text{OH})_3$  درشت‌بلور و با درجه خلوص مطلوب فراهم شود. همزدن محلول باعث پخش یکنواخت گاز درون محلول می‌شود [۱۳، ۱۶].

با توجه به مکانیزم پیچیده تجزیه محلول آلومینات به روش کربنیزاسیون به علت مجموعه‌ای از فرآیندهای فیزیکی شیمیایی پیچیده، لزوم بررسی شیمی محلول‌های آلومینات شامل اثر یون ها، pH، دما و دیگر پارامترها، مشخص می‌شود [۱۷]. مدلسازی ترمودینامیکی دقیق و قابل اعتماد می‌تواند به فهم مکانیزم این فرآیند کمک کند. مدلسازی ترمودینامیکی، تحلیل‌گر را برای پیش‌بینی تاثیر تغییرات در سیستم، توانمند می‌سازد. هیچ یک از بسته‌های مدلسازی و شبیه‌سازی نمی‌توانند نیاز به تست‌های آزمایشگاهی را برطرف کنند، اما می‌توان آن‌ها را برای تمرکز بهتر بر برنامه تست‌های آزمایشگاهی و جلوگیری از آزمایش دوباره سیستم‌های شناخته شده، درک و توضیح محدودیت‌های فرآیند، پیش‌بینی محدوده داده‌های موجود و پیش‌بینی شیمی محلول با ترکیبات و دماهای مختلف، مورد استفاده قرار داد [۱۸].

تاکنون مطالعاتی که بر روی کربنیزاسیون محلول‌های آلومینات انجام شده، محدود به فرآیند بایر بوده است.

در حال حاضر تولید متداول آلومینا در جهان از ماده معدنی بوکسیت است. به دلیل اهمیت روز افزون آلومینیوم در ساختار صنعتی کشورهای صنعتی و نیز محدود بودن منابع بوکسیت با کیفیت مرغوب، نظر کشورهای مصرف‌کننده آلومینیوم به منابع غیر بوکسیتی مانند آلونیت، نفلین‌سینیت، آنورتوزیت و غیره معطوف شده است. با توجه به وجود ذخایر قابل توجه نفلین‌سینیت و همچنین نبود ذخایر مناسب بوکسیت در ایران، استحصال آلومینا و سایر محصولات جانبی آن از نفلین‌سینیت، مورد توجه قرار گرفته است. نفلین‌سینیت به علت کاربرد وسیع آن در صنعت، ارزش زیادی دارد. این سنگ بر اساس تقسیم‌بندی از نظر درجه اشباع با سیلیس، در دسته تحت‌اشباع قرار می‌گیرد [۱، ۲]. فرآیند تولید آلومینا از نفلین‌سینیت شامل سینتر نفلین‌سینیت با سنگ‌آهک، لیچینگ مواد سینتره، سیلیس‌زدایی، کربنیزاسیون و ترسیب هیدروکسید آلومینیم و کلسیناسیون آن هست. علاوه بر تولید آلومینا، کربنات‌های سدیم و پتاسیم و سیمان پورتلند، محصولات جانبی تولیدی این فرآیند است [۳-۵].

پژوهشگرانی مانند مهین<sup>۱</sup> و همکاران (۱۹۱۳)، لاجنر<sup>۲</sup> (۱۹۶۱)، آدامسون<sup>۳</sup> (۱۹۶۳) و رولنوا<sup>۴</sup> (۱۹۶۸)، جدایش هیدروکسید آلومینیوم از محلول‌های آلومینات سدیم را ناشی از هیدرولیز یون  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  می‌دانند. این واکنش به علت کاهش در pH محلول در نتیجه جذب گاز  $\text{CO}_2$  اتفاق می‌افتد [۶-۹]. در صنعت، کربنیزاسیون محلول آلومینات با تزریق گاز کوره سینترینگ (۱۲ تا ۱۴ درصد  $\text{CO}_2$ ) به درون محلول آلومینات انجام می‌شود. هنگامی که دی‌اکسید کربن با آب واکنش می‌دهد، یک اسید ضعیف تشکیل می‌شود. با کربنیزاسیون بیشتر، دی‌اکسید کربن تزریق شده به محلول باعث تشکیل یون‌های  $\text{HCO}_3^-$  (بی‌کربنات) در محلول می‌شود. در نتیجه این واکنش، محلول اسیدی می‌شود و با کاهش خاصیت قلیایی محلول، پایداری محلول آلومینات کاهش می‌یابد (واکنش‌های (۱) تا (۴)) [۹-۱۱].



غیرالکترولیتی، اقتباس شده‌اند [۲۹]. مدل UNIQUAC آبرامز<sup>۱۲</sup> و پراوسنیتز<sup>۱۳</sup> (۱۹۷۵)، مدل NRTL رنون<sup>۱۴</sup> و پراوسنیتز (۱۹۶۸) و همچنین مدل ویلسون<sup>۱۵</sup> (۱۹۶۴) نمونه‌هایی از مدل‌های نیمه تجربی‌اند [۳۰-۳۲]. در سال ۱۹۸۴، ساندر<sup>۱۶</sup> اعتبار معادلات مدل UNIQUAC را بر روی محلول‌های الکترولیت توسعه داد. این مدل توسعه یافته برای شرایط تعادل سیستم‌های بخار-مایع و مایع-مایع به کار برده شد [۳۳]. تامسن و همکاران<sup>۱۷</sup> در سال ۱۹۹۹ جزئیات مدل توسعه یافته UNIQUAC را بر اساس مدل قبلی ساندر و همکاران بررسی کردند [۳۴]. مدل الکترولیتی مخلوط حلال (Mixed Solvent Electrolyte)، توسط ونگ و همکاران<sup>۱۸</sup> در سال ۲۰۰۲ به طور خاص برای الکترولیت‌های غلیظ، مطرح شد. هر یک از مدل‌های مطرح شده، مزایا و معایبی دارند که مربوط به پیچیدگی مدل، دسترسی به داده‌های پارامترهای مدل در مقالات و محدودیت‌های محدوده کاربرد است [۳۵].

از آنجا که اکثر محلول‌های هیدرومتالورژیکی از نوع الکترولیتی‌اند، بنابراین می‌توان این محلول‌ها را با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی موجود برای محلول‌های الکترولیتی، مدلسازی کرد. رافال<sup>۱۹</sup> در سال ۱۹۷۱، OLI Systems Inc. را تاسیس و سپس به صورت یک نرم‌افزار کامپیوتری تجاری وارد بازار کرد. این نرم‌افزار شامل بانک داده‌هایی است که سیستم‌های شیمیایی آبی را شبیه‌سازی می‌کند و همچنین یک چارچوب پیش‌بینی‌کننده ترمودینامیکی برای محاسبه خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم‌های آبی چند فاز دارد. این نرم‌افزار خواص ترمودینامیکی محلول‌ها را در محدوده وسیعی از دما، فشار و غلظت، پیش‌بینی می‌کند. OLI یک ابزار قدرتمند برای مدلسازی در فرآیندهای هیدرومتالورژی است. مقدار واکنشگر مورد نیاز، میزان ناخالصی‌ها و گونه‌زایی محلول، برحسب شیمی محلول تعریف شده و برحسب ترکیب محلول و دما، محاسبه می‌شوند. ویژگی بارز این نرم‌افزار، محاسبه هم‌زمان تعادل فازی و گونه‌زایی همراه با خواص گرمایی و حجمی مخلوط است. انرژی گیبس یا پتانسیل شیمیایی، کلید تعادل ترمودینامیکی است. انرژی گیبس همراه با دیگر خواص اصلی ترمودینامیکی (آنتالپی، آنتروپی، ظرفیت گرمایی و حجم) تابعی از دو بخش، حالت استاندارد (تابعی از دما و فشار) و خواص فزونی (تابعی از دما، فشار و غلظت) است. انرژی آزاد گیبس همچنین تابعی از غلظت و ضریب اکتیویته است. ضریب اکتیویته تمام مشخصات غیر ایده‌آلی

محلول‌های آلومینات در آزمایشگاه سنتز شده و اثر عواملی مانند مقدار گاز تزریق شده، دما، نسبت جوانه، میزان همزدن و نظایر آن به صورت تجربی بررسی شده است. با توجه به مطالعات و تحقیقات کم در مورد فرآیند تولید آلومینا از نفلین سینیت در دنیا و به ویژه ایران و همچنین مبهم بودن مکانیزم کرنیزاسیون، لزوم تحقیقات بیشتر برای شناخت هرچه بهتر فرآیند، ضروری است [۱۹-۲۴].

در این پژوهش، از محلول واقعی آلومینات حاصل از لیچینگ قلیایی نفلین سینیت، استفاده شده است. ابتدا فرآیند کرنیزاسیون محلول آلومینات از نظر ترمودینامیکی مدلسازی شد و اثر تزریق گاز دی‌اکسید کربن بر روی pH محلول، گونه‌زایی محلول و تشکیل یا عدم تشکیل گونه‌های مختلف، در دماهای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد، سپس آزمایش‌های کرنیزاسیون بر اساس نتایج حاصل از مدلسازی ترمودینامیکی طراحی و انجام شد.

## ۲- مدلسازی ترمودینامیکی الکترولیت‌ها

در محلول‌های الکترولیت، سه نوع برخورد متمایز، برهمکنش‌های یون-یون (بلند برد)، برهمکنش‌های یون-مولکول (کوتاه برد) و برهمکنش‌های مولکول-مولکول (کوتاه برد) وجود دارد. این مشخصات میکروسکوپی محلول‌های الکترولیت، با مدل‌های نیمه تجربی، توصیف شده‌اند [۲۵]. توسعه روش‌های محاسبه ضرایب اکتیویته الکترولیت‌ها، با نظریه تفکیک الکترولیتی آرنیوس<sup>۶</sup> (۱۸۸۷) آغاز شد که در آن، مفهوم ذرات مثبت و منفی و روش به دست آوردن درجه تفکیک، مطرح شده بود [۲۶]. در سال ۱۹۲۳، دباب و هوکل<sup>۷</sup>، مفهوم و تعاریفی را در مورد عوامل مشخص الکترولیت‌های قوی و ضعیف (کاهش نقطه انجماد و پدیده‌های مرتبط با آن)، منتشر کردند [۲۷]. براملی<sup>۸</sup> در سال ۱۹۷۳، مدلی معرفی کرد که برای اولین بار برای محلول‌های الکترولیت با قدرت یونی نسبتاً بالا، مورد استفاده قرار گرفت. این مدل شامل دو عبارت برای نیروهای بین یونی در بردهای بلند و کوتاه بود. مدل براملی-زمائیتس<sup>۹</sup> یا مدل آبی<sup>۱۰</sup> (AQ)، با معرفی ضرایب اضافی، منجر به کاربرد این مدل در محلول‌های با قدرت یونی تا ۳۰ مول بر کیلوگرم شد [۲۸]. هم‌زمان، پیتزر<sup>۱۱</sup> (۱۹۷۳) یک مدل ویریال پیچیده با عوامل متعدد، مطرح کرد که اندرکنش بین تمام ذرات موجود در الکترولیت را نشان می‌داد. مدل‌های ترمودینامیکی نیمه تجربی برای محلول‌های الکترولیت، بر اساس مفهوم ترکیب محلی است که از مدل‌های

۲-۲- مدل مخلوط چند حلال یا MSE

نرم افزار OLI از مدل مخلوط چند حلال که بر مبنای گونه‌زایی است برای محاسبه گونه‌زایی، تعادل شیمیایی و همچنین تعادل فاز برای سیستم‌های آبی چند جزئی استفاده می‌کند [۳۶]. مدل MSE توسط ونگ و همکاران (۲۰۰۲) به طور ویژه برای محلول‌های الکترولیت غلیظ مطرح شد. رابطه پایه مدل شامل سه بخش است که در رابطه ۹ نشان داده شده است. رابطه ۱۰ برهمکنش‌های برد بلند (معادله پیترز- دبابی- هوکل)، رابطه ۱۱ برهمکنش‌های برد متوسط (ضرایب ویریال نوع دوم) و رابطه ۱۲ برهمکنش‌های برد کوتاه (مدل UNIQUAC) را نشان می‌دهد [۳۵].

این مدل در شرایط پایین‌تر از نقطه انجماد تا ۹۰ درصد دمای بحرانی محلول، فشار ۰-۱۵۰۰ بار قابل استفاده است و هیچ محدودیتی برای غلظت و قدرت یونی ندارد [۳۶، ۴۰].

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{MR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i^{LR} = -A_x \left[ \frac{2Z_i^2}{\rho} \ln \left( \frac{1 + \rho \sqrt{I_x}}{\sum_k x_k [1 + \rho \sqrt{I_{x,k}}]} \right) + \frac{\sqrt{I_x} (Z_i^2 - 2I_x)}{1 + \rho \sqrt{I_{x,k}}} \right] + \left( -\frac{4A_x I_x}{\rho} \right)$$

$$\left\{ \ln \frac{1 + \rho \sqrt{I_x}}{\sum_k x_k [1 + \rho \sqrt{I_{x,k}}]} \left( \sum_i n_i \right) \left[ \frac{1}{2d_s} \frac{\partial d_s}{\partial n_i} - \frac{3}{2\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial n_i} \right] - \frac{1 + \rho \sqrt{I_x}}{\sum_k x_k [1 + \rho \sqrt{I_{x,k}}]} + 1 \right\} \quad (10)$$

$$\ln \gamma_i^{MR} = \sum_k \sum_j x_k x_j B_{ij}(I_x) - \left( \sum_i n_i \right) \sum_k \sum_j x_k x_j \frac{\partial B_{ij}(I_x)}{\partial n_i} - 2 \sum_k x_k B_{ii}(I_x) \quad (11)$$

$$\ln \gamma_i^{SR} = (1 - V_i + \ln V_i) - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) + q_i \left( 1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_k \frac{q_k x_k \tau_{ik}}{\sum_k q_k x_k \tau_{ij}} \right)$$

(۱۲)

در این رابطه‌ها:

$I_x$  قدرت یونی بر حسب کسر مولی

$I_{x,i}^0$  قدرت یونی جز خالص  $i$

$Z$  بار یونی

$d_s$  دانسیته مولی حلال

$\varepsilon_s$  ثابت دی‌الکتریک حلال

$A_x$  ثابت دبابی- هوکل

$B$  ضرایب برهمکنش‌های دوتایی

$\rho$  مربوط به قطر برخورد هسته سخت

$V_i$  کسر حجمی مولی

یک‌گونه را کنترل می‌کند و اندازه‌گیری مقدار آن به صورت تجربی مشکل است [۳۶]. نرم‌افزار OLI Analyzer از مدل قدیمی‌تر آبی (AQ) و مدل جدید الکترولیتی مخلوط حلال (MSE) برای خواص فزونی (محاسبه ضرایب اکتیویته) و معادلات هلگسون- کیرکهام- فلاور- تانگر<sup>۲۰</sup> (HKFT) برای حالت استاندارد (پیش‌بینی ثابت‌های تعادل) استفاده می‌کند [۳۷، ۱۸]. مدل AQ برای محاسبه حالت استاندارد از برازش معادله HKFT استفاده می‌کند، اما مدل MSE، مستقیماً این معادلات را برای محاسبات به کار می‌گیرد [۳۸].

۱-۲- مدل AQ یا براملی - زمائیتس

مدل دبابی- هوکل برای الکترولیت‌های رقیق قوی، مطرح شده است، اما به علت فرضیه تفکیک ناقص‌اش، می‌تواند برای الکترولیت‌های ضعیف تا قدرت یونی ۰/۱ مول بر کیلوگرم نیز به کار رود [۳۹]. رابطه عمومی دبابی- هوکل به صورت رابطه ۷ است:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + \beta a \sqrt{I}} \quad (7)$$

که در آن:

$\gamma_{\pm}$  ضریب اکتیویته متوسط

$A$  ثابت دبابی- هوکل

$I$  قدرت یونی

$Z_+$  و  $Z_-$  به ترتیب بار آنیون و بار کاتیون

$\beta$  ضریب برهمکنش

براملی (۱۹۷۳) با تصحیح ضریب  $\beta$  و جایگزینی آن با ضریب

$B = B_+ + B_-$  مدل دبابی هوکل را برای الکترولیت‌های با

قدرت یونی بیشتر از ۶ مول بر کیلوگرم اصلاح کرد. زمائیتس

(۱۹۸۶) با افزودن ضرایب  $C$  و  $D$  به مدل براملی، دقت این

مدل را به طور قابل‌توجهی افزایش داد. وابستگی دمایی با

معادلات درجه دوم بیان شد. رابطه کلی مدل براملی-

زمائیتس به صورت رابطه ۸ است که در نرم‌افزار تجاری OLI

با عنوان مدل Aqueous آورده شده است. این مدل در

محدوده دمایی ۵۰- تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰-۱۵۰۰

اتم‌سفر و کسر مولی آب (در فاز مایع) ۰/۶۵-۱ و قدرت یونی

۳۰ مول بر کیلوگرم قابل کاربرد است [۳۶، ۳۹، ۲۸].

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B)Z_+Z_-|I}{\left(1 + \frac{1.5}{|Z_+Z_-|}I\right)^2} + BI + CI^2 + DI^3 \quad (8)$$

$q$  پارامتر مساحت سطح جز خالص

$F_i$  کسر مساحت سطح مولی

$\tau_{ij}$  پارامتر انرژی اندرکنش دوتایی

$Z$  عدد کئوردیناسیون

دی اکسید کربن در سه دمای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد بر روی چهار محلول آلومینات حاصل از لیچینگ نفلین سینیت با ترکیب شیمیایی متفاوت، بررسی شد.

### ۳-۲- مواد آزمایش

مخلوط سینترشده نفلین سینیت با سنگ‌آهک، از پایلوت آذرشهر واقع در استان آذربایجان شرقی تهیه شد. ترکیب شیمیایی سینتر نفلین سینیت و آهک در جدول ۱ آورده شده است. سینتر تهیه شده در شرایط دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، فشار یک اتمسفر، درصد جامد ۲۵، با عامل قلیایی هیدروکسید سدیم یک مولار، در راکتور ۱/۵ لیتری به مدت ۱۵ دقیقه درون حمام آب گرم حل شد، سپس برای کاهش سیلیس موجود در محلول، در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با شیر آهک (محلول سوسپانسیون آهک هیدراته و آب) با غلظت ۰/۰۳ گرم در لیتر CaO به مدت ۲ ساعت، سیلیس‌زدایی شد. پس از فیلتراسیون، محلول آلومینات برای تعیین مقادیر عناصر موجود در آن با استفاده از دستگاه UV-visible و فلیم فتومتر آنالیز شد. ترکیب شیمیایی محلول‌های حاصل از لیچینگ، در جدول ۲ آورده شده است. آزمایش کرنیزاسیون تحت شرایط پیش‌بینی شده با دو مدل AQ و MSE انجام شد.

### ۳- مواد و روش آزمایش

#### ۳-۱- مدلسازی ترمودینامیکی محلول آلومینات با استفاده از نرم‌افزار OLI

در این مقاله از مدل‌های ترمودینامیکی موجود در نرم‌افزار OLI Analyzer برای بررسی ترمودینامیکی فرآیند کرنیزاسیون استفاده شده است. برای مجموعه‌ای از شرایط معین، موتور OLI، با به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس تحت شرایط تعادلی، گونه‌های با بیشترین پایداری در محلول و فازهای گاز و جامد غالب را تعیین می‌کند [۱۸]. عواملی مانند دمای محلول، مقدار گاز دی‌اکسید کربن ورودی به محلول، تغییرات pH محلول، غلظت کل قلیای موجود در محلول (نسبت مولی،  $\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$ ) و خلوص هیدروکسید آلومینیم، باید در این فرآیند کنترل و آزمایش شود [۴۱]. از آنجایی که دمای کرنیزاسیون، pH محلول و مقدار گاز دی‌اکسید کربن تزریق شده به سیستم، از عوامل تعیین‌کننده ویژگی‌های هیدروکسید آلومینیم تولیدی است، تاثیر این پارامترها با استفاده از دو مدل اشاره شده در نرم‌افزار OLI بر روی محلول بررسی گردید و اثر غلظت گاز دی‌اکسید کربن بر pH محلول، گونه‌زایی و تشکیل محصولات کرنیزاسیون، در محدوده ۵۰-۰ گرم در لیتر

جدول ۱- ترکیب شیمیایی سینتر نفلین سینیت و آهک

L.O.I %	Cl %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	MnO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	MgO %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	ترکیبات مقدار
۸,۲۵	۰,۴۴	۴,۹۴	۲,۰۹	۰,۱۳	۰,۰۸	<۰,۱	۲,۵۷	<۰,۱	۰,۷۷	۴۴,۷۲	۲۱,۹۲	۱۴,۱۱	

جدول ۲- آنالیز محلول‌های آلومینات به‌عنوان جریان ورودی به نرم‌افزار

میزان عناصر (g/l)	محلول A	محلول B	محلول C	محلول D
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۷,۷۰	۱۰,۴۰	۸,۱۷	۸,۷۴
Na <sub>2</sub> O	۱۷,۸۰	۳۶,۴۰	۷,۳۴	۳۱,۶۸
K <sub>2</sub> O	۹,۰۲	۱۷,۵۰	۱۴,۲۰	۱۶,۲۷
SiO <sub>2</sub>	۰,۰۵	۰,۱۲	۰,۰۰۲	۰,۳۷
نسبت قلیا	۲,۰۲	۶,۹۵	۲,۷۲	۷,۳۴
قدرت یونی	۰,۷۷	۱,۵۷	۰,۵۴	۱,۳۹

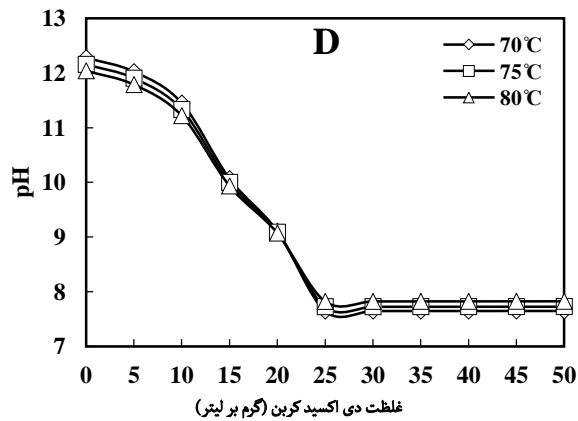
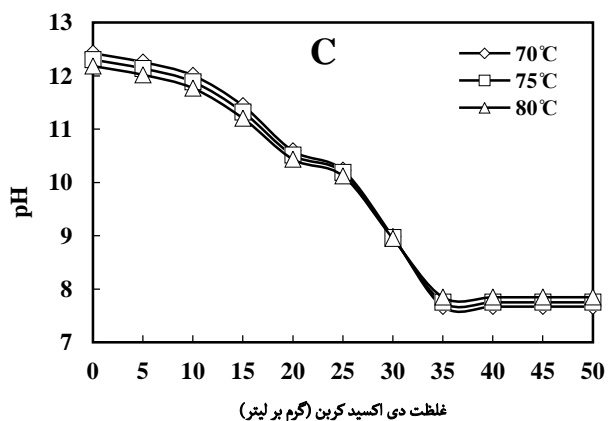
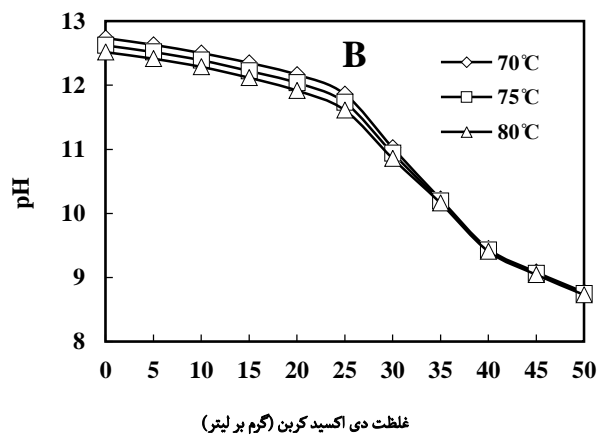
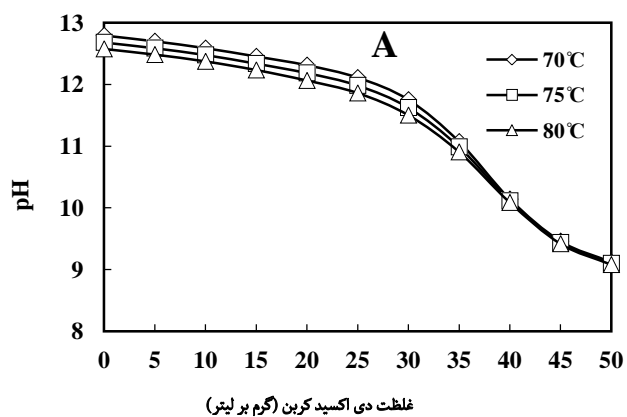
## ۳-۳- روش آزمایش

## ۴- نتایج و بحث

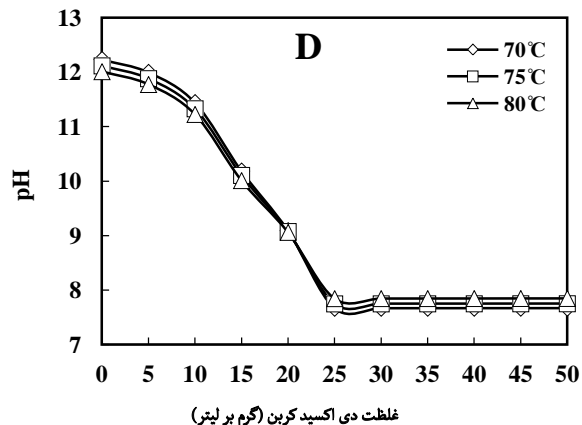
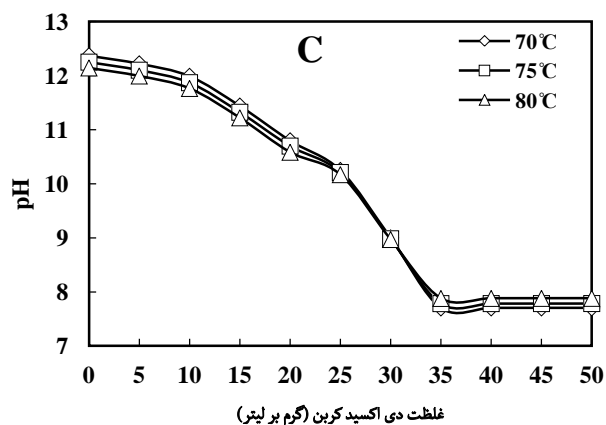
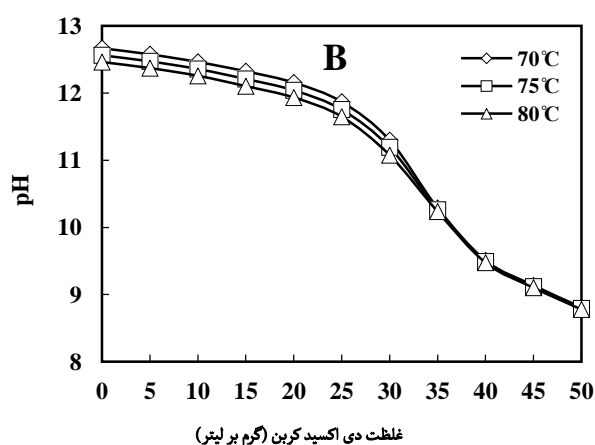
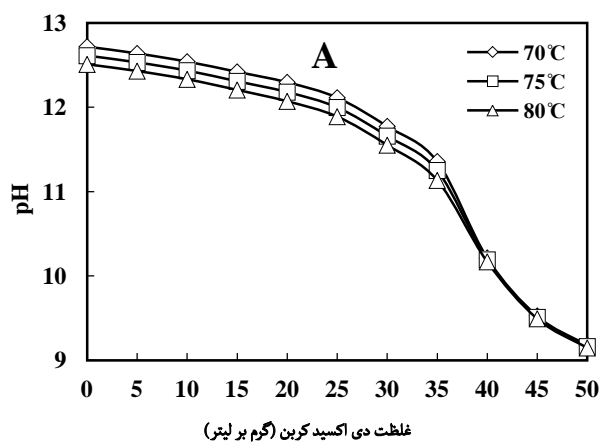
## ۴-۱- تاثیر غلظت دی‌اکسید کربن بر pH

مقدار pH به‌طور مستقیم با مقدار گاز CO<sub>2</sub> تزریق شده ارتباط دارد. به همین دلیل تاثیر مقدار گاز CO<sub>2</sub> در محدوده ۵۰-۰ گرم بر لیتر بر pH محلول در سه دمای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد، با دو مدل موجود در نرم‌افزار، پیش‌بینی شد. شکل‌های ۱ و ۲، به ترتیب اثر مقدار گاز دی‌اکسید کربن بر pH محلول‌های آلومینات با دو مدل AQ و MSE را نشان می‌دهد. نتایج هر دو مدل نشان داد که ابتدا با افزایش مقدار گاز دی‌اکسید کربن در محلول، pH محلول به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد و پس از آن، تغییرات کاهش pH، تقریباً ثابت می‌ماند زیرا همزمان با انجام واکنش‌های ۲ و ۳، واکنش ۵ نیز انجام می‌شود و میزان یون هیدروکسیل در محلول افزایش می‌یابد. بنابراین برای کاهش pH، مقدار بیشتری گاز CO<sub>2</sub> باید تزریق شود. در محلول‌های با نسبت قلیای بیشتر، مقدار بیشتری گاز دی‌اکسید کربن برای رسیدن به pH مورد نظر برای ترسیب هیدروکسید آلومینیم نیاز است. همچنین با افزایش دما مقدار کمتری گاز دی‌اکسید کربن برای کاهش pH نیاز است.

برای بررسی صحت نتایج مدلسازی، آزمایش‌های کربنیزاسیون در چهار pH، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۱/۵ بر روی محلول آلومینات چهارم (D) انجام شد. ۱/۵ لیتر از محلول آلومینات در رآکتور ۲/۵ لیتری تا دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، درون حمام آب گرم، حرارت داده شد. pH اولیه محلول در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد برابر ۱۳/۵، دور همزن ۴۰۰rpm، سرعت تزریق گاز ۱۳۳۳ mL/min و زمان تزریق گاز برای رسیدن به pHهای ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۱/۵ به ترتیب ۳۰، ۲۲، ۲۰ و ۱۸ دقیقه بود. با روشن کردن همزن، عملیات تزریق گاز دی‌اکسید کربن به محلول آغاز شد. پس از رسیدن به pH مورد نظر، با خاموش کردن همزن، تزریق گاز نیز متوقف شد. با خنک کردن تدریجی محلول در دمای اتاق به مدت ۸ ساعت، امکان تشکیل بلورهای هیدروکسید آلومینیم فراهم شد، سپس محتویات محلول درون رآکتور فیلتر شد و جامد باقی‌مانده بر روی صافی برای حذف قلیای احتمالی همراه آن، با آب مقطر داغ شسته و سپس در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. مقداری از جامد خشک شده برای تعیین فاز با XRD و برای تعیین ترکیب شیمیایی محصولات ترسیب شده در pHهای ۱۱ و ۱۱/۵ با XRF آنالیز شدند.



شکل ۱- اثر مقدار گاز CO<sub>2</sub> بر pH محلول‌های آلومینات (نتایج حاصل از مدل AQ)



شکل ۲- اثر مقدار گاز CO<sub>2</sub> بر pH محلول‌های آلومینات (نتایج حاصل از مدل MSE)

فرآیند کربنیزاسیون یک فرآیند گرمازا است [۹]، اثر دما بر ثابت تعادل این واکنش به این صورت است که با افزایش دما، ثابت تعادل واکنش کاهش می‌یابد. در بین واکنش‌های تفکیک دی‌اکسید کربن، واکنش تولید  $\text{HCO}_3^-$  دارای ثابت تعادل بسیار کوچکی است و نسبتاً آهسته انجام می‌شود زیرا این واکنش علاوه بر معاوضه هیدروژن، شامل آرایش مجدد ساختار شیمیایی نیز می‌شود [۷]. بنابراین این واکنش، کنترل‌کننده تفکیک گاز دی‌اکسید کربن درون محلول است.

با استفاده از نتایج مدلسازی، ثابت تعادل و انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تفکیک دی‌اکسید کربن درون محلول آلومینات در سه دمای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. از آنجایی که ثابت تعادل مستقل از غلظت‌های واکنش دهنده و نوع محصول در یک مخلوط است و بستگی به درجه حرارت و قدرت یونی دارد، بنابراین مقدار ثابت‌های تعادل در دماهای مختلف برای چهار محلول یکسان است. با توجه به این که



جدول ۳- ثابت تعادل و انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تفکیک دی‌اکسیدکربن

۸°C		۷۵°C		۷۰°C		واکنش‌ها
$\Delta G(\text{J/mol})$	K	$\Delta G(\text{J/mol})$	K	$\Delta G(\text{J/mol})$	K	
$-۵/۳۴ \times ۱۰^۵$	۰/۰۱۲	$-۵/۳۴ \times ۱۰^۵$	۰/۰۱۳	$-۵/۳۴ \times ۱۰^۵$	۰/۰۱۴	$\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$
$-۶/۱۲ \times ۱۰^۵$	$۴/۲۹ \times ۱۰^{-۱۰}$	$-۶/۱۲ \times ۱۰^۵$	$۵/۰۸ \times ۱۰^{-۱۰}$	$-۶/۱۲ \times ۱۰^۵$	$۵/۲۲ \times ۱۰^{-۱۰}$	$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$
$-۴/۴۸ \times ۱۰^۵$	$۸/۱۲ \times ۱۰^{-۱۰}$	$-۴/۴۸ \times ۱۰^۵$	$۸/۰۰ \times ۱۰^{-۱۰}$	$-۴/۴۸ \times ۱۰^۵$	$۷/۸۴ \times ۱۰^{-۱۰}$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

متفاوتی دارند. در بین گونه‌های آلومینیم، یون آلومینات، یون غالب است و مقدار گونه‌های دیگر ناچیز است. همچنین یون‌های سدیم و پتاسیم به صورت محلول‌اند. تغییرات یون‌هایی مانند آلومینات، هیدروکسید، کربنات و بی‌کربنات و واکنش‌هایی که حین فرآیند کربنیزاسیون اتفاق می‌افتد، باعث تولید هیدروکسید آلومینیم و سایر محصولات کربنیزاسیون می‌شود.

#### ۴-۲- تأثیر غلظت دی‌اکسیدکربن بر گونه‌زایی محلول

گونه‌های موجود در محلول آلومینات قبل و بعد از فرآیند کربنیزاسیون، در جدول ۴ آورده است. با تزریق گاز دی‌اکسیدکربن گونه‌های جدیدی تشکیل می‌شوند که با توجه با به غلظت دی‌اکسیدکربن موجود در محلول و دما، غلظت - های

جدول ۴- گونه‌زایی محلول آلومینات قبل و بعد از کربنیزاسیون

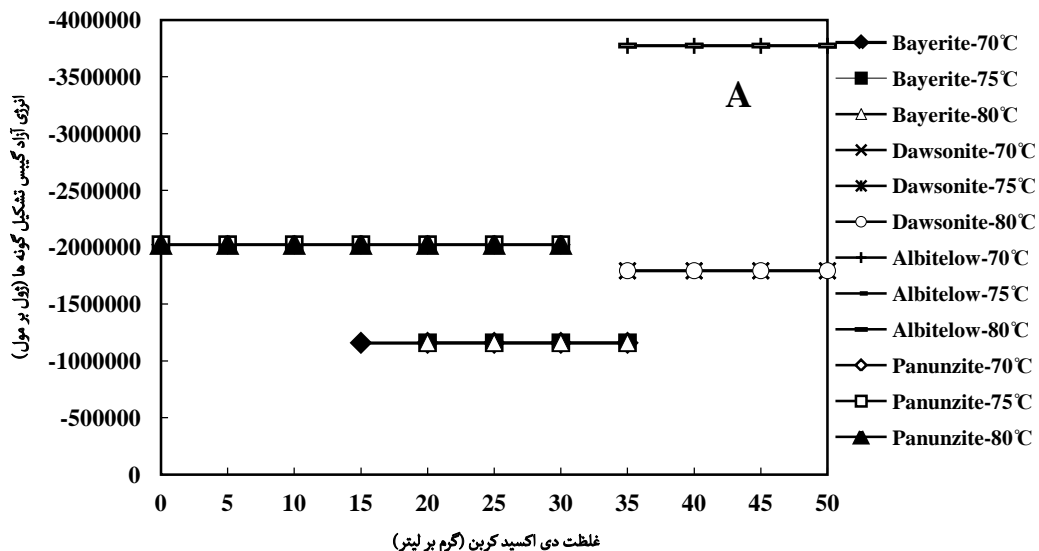
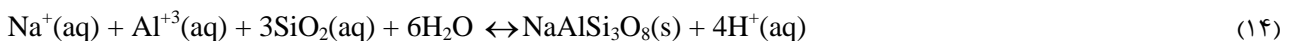
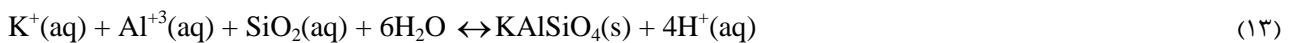
بعد از کربنیزاسیون				قبل از کربنیزاسیون	
جامد	محلول			محلول	
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOH}^{+2}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOH}^{+2}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{CO}_3^{-2}$	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$
$\text{KAlSiO}_4$	$\text{OH}^-$	$\text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{OH}^-$	$\text{K}^+$
$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$	$\text{Al}^{+3}$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$	$\text{NaCO}_3^-$	$\text{Al}^{+3}$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$
	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{NaHSiO}_3$		$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{NaHSiO}_3$
	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{SiO}_2$		$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{SiO}_2$

۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده دی‌اکسیدکربن مدنظر، برای چهار محلول محاسبه شد که نتایج آن برای هر دو مدل در شکل‌های ۳ تا ۱۰ آورده شده است. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده احتمال تشکیل گونه‌ها از نظر

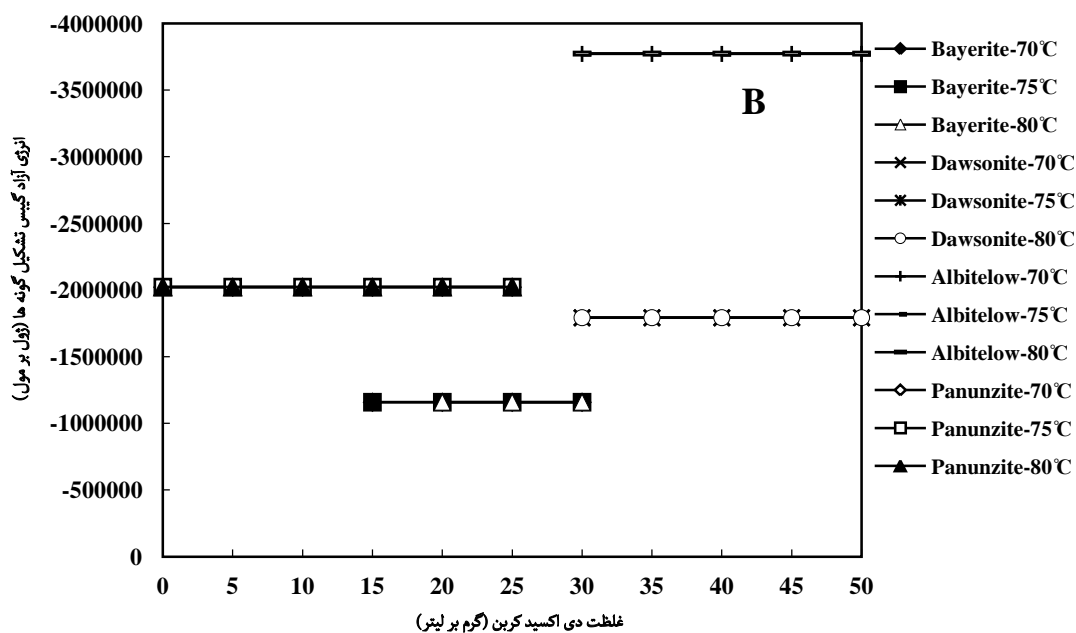
برای فهم مکانیزم فرآیند کربنیزاسیون، بررسی شرایط انجام واکنش‌هایی که حین کربنیزاسیون اتفاق می‌افتد، ضروری است. برای بررسی تشکیل یا عدم تشکیل محصولات کربنیزاسیون، انرژی آزاد گیبس تشکیل گونه‌ها، در سه دمای

دوم ۱۵ گرم در لیتر، محلول سوم ۲۵ گرم در لیتر و محلول چهارم ۳۰ گرم در لیتر گاز  $CO_2$ ، هیدروکسید آلومینیم و در مقادیر بیشتر گاز  $CO_2$ ، داسونیت تشکیل می‌شود. ثابت تعادل این واکنش‌ها در جدول ۵ آورده شده است. بالا بودن ثابت تعادل واکنش‌های تشکیل داسونیت، پانوزیت، آلبیت و بوهمیت نشان دهنده این است که در صورت مساعد بودن شرایط و با توجه به ترکیب محلول و غلظت گاز دی‌اکسید کربن تزریق شده، میل آن‌ها به تشکیل بیشتر از هیدروکسید آلومینیم است. با پیش‌بینی مقدار مناسب دی‌اکسید کربن برای تولید هیدروکسید آلومینیم و کنترل فرآیند کربنیزاسیون می‌توان از ترسیب این مواد جلوگیری کرد. به طور کلی با توجه به نتایج هر دو مدل در تمام محلول‌ها، ترسیب هیدروکسید آلومینیم در pH های بیشتر از ۱۱ اتفاق می‌افتد و در pH های کمتر از این مقدار داسونیت تشکیل خواهد شد.

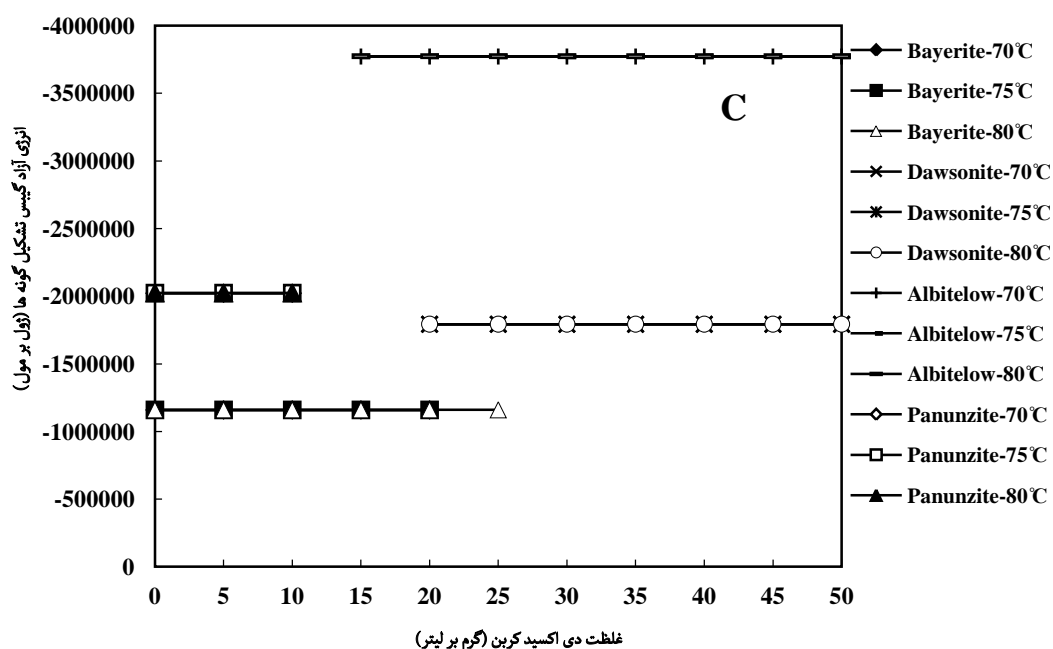
ترمودینامیکی است. نتایج حاصل از مدل AQ، تشکیل چهار گونه  $Al(OH)_3$  یا بایریت<sup>۲۱</sup> (واکنش ۵)،  $NaAlCO_3(OH)_2$  یا داسونیت (واکنش ۶) و بسته به مقدار پتاسیم و سدیم موجود در محلول، گونه‌های  $KAlSiO_4$  یا پانوزیت<sup>۲۲</sup> (واکنش ۱۳) و  $NaAlSi_3O_8$  یا آلبیت (دمای پایین)<sup>۲۳</sup> (واکنش ۱۴) را در مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید کربن در هر سه دما نشان می‌دهد. مدل MSE، تشکیل سه گونه داسونیت، پانوزیت و آلبیت در هر سه دما و تشکیل بایریت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و  $AlOOH$  یا بوهمیت<sup>۲۴</sup> (واکنش ۱۵) در دماهای ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. بهترین مقدار گاز دی‌اکسید کربن برای تولید هیدروکسید آلومینیم با کمترین ناخالصی با توجه به نسبت قلیا و غلظت عناصر موجود در محلول برای هر کدام از محلول‌های آلومینات در هر سه دما انتخاب شد. برای محلول اول مقدار ۱۰ گرم در لیتر، محلول



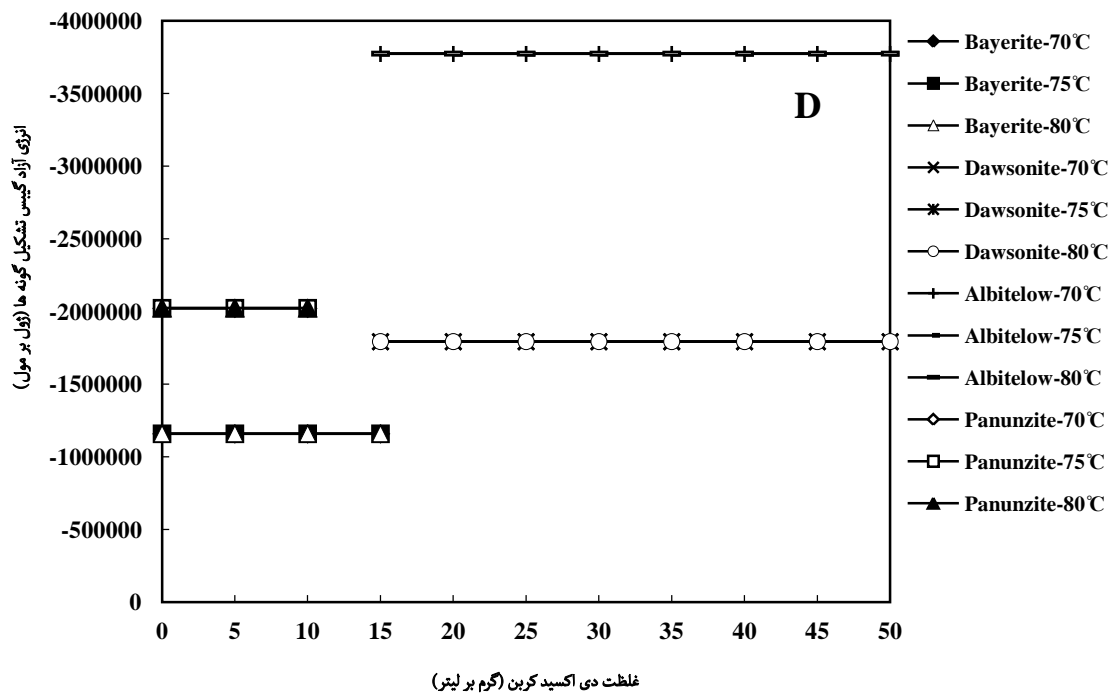
شکل ۳- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول اول در مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید کربن (مدل AQ)



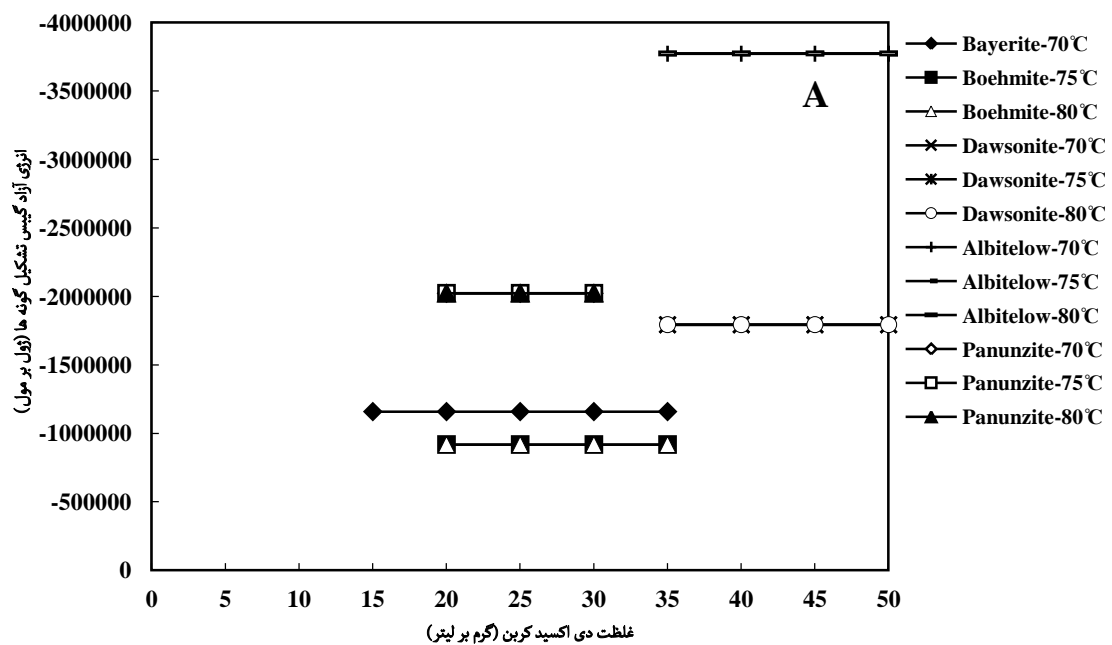
شکل ۴- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول دوم در مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید کربن (مدل AQ)



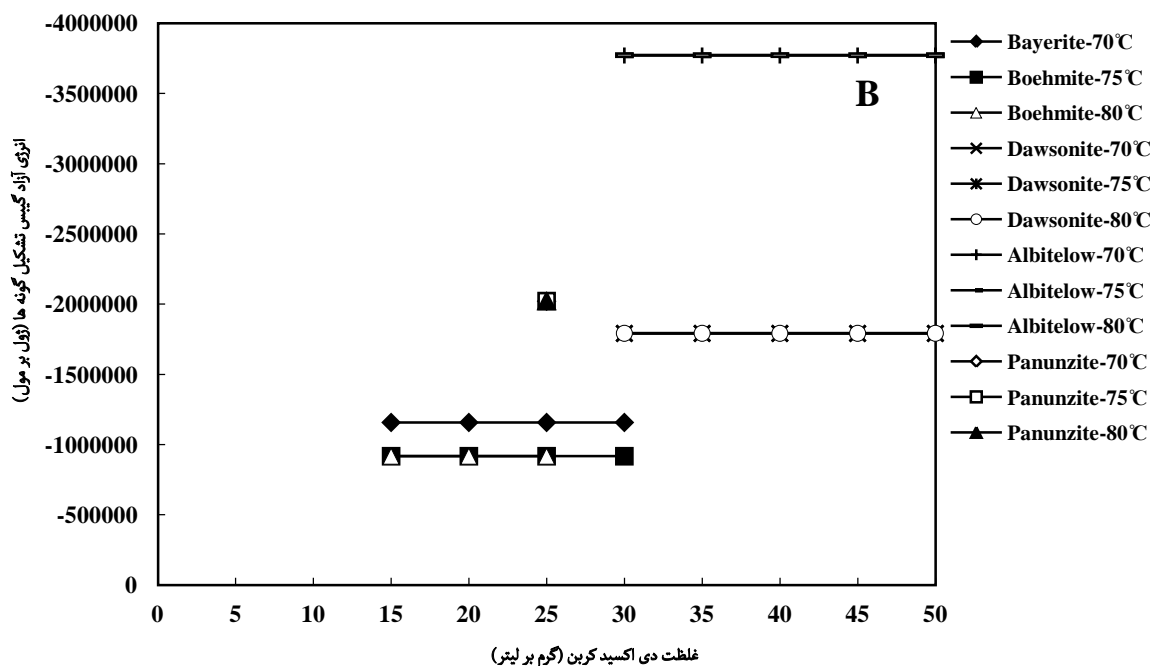
شکل ۵- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول سوم در مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید کربن (مدل AQ)



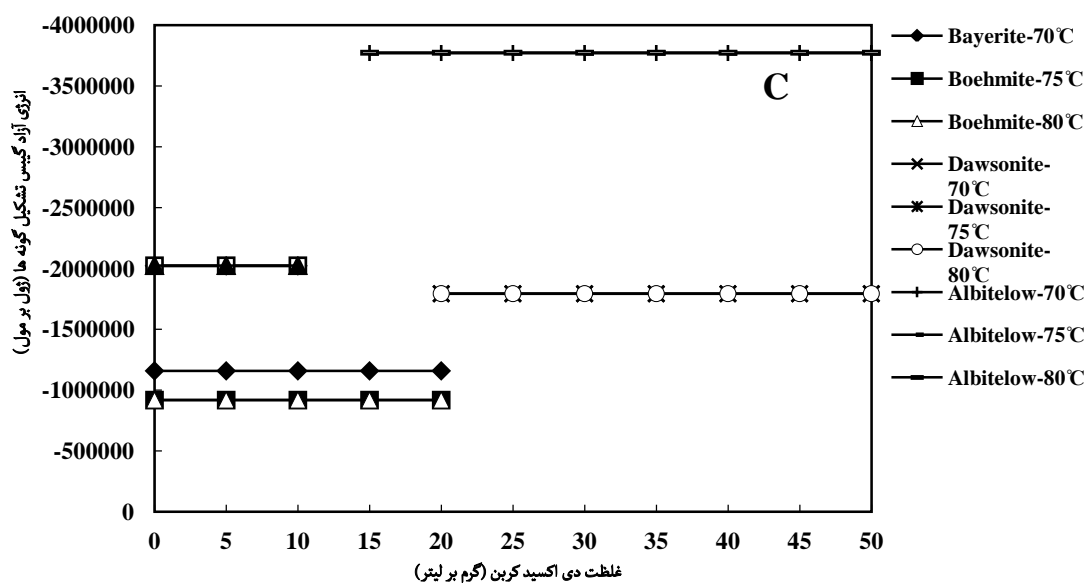
شکل ۶- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول چهارم در مقادیر مختلف گاز دی اکسید کربن (مدل AQ)



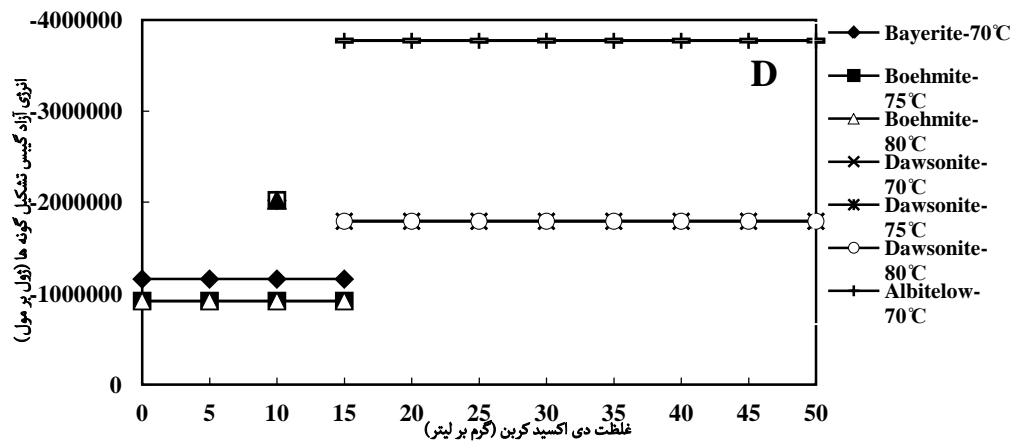
شکل ۷- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول اول در مقادیر مختلف گاز دی اکسید کربن (مدل MSE)



شکل ۸- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول دوم در مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید کربن (مدل MSE)



شکل ۹- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول سوم در مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید کربن (مدل MSE)



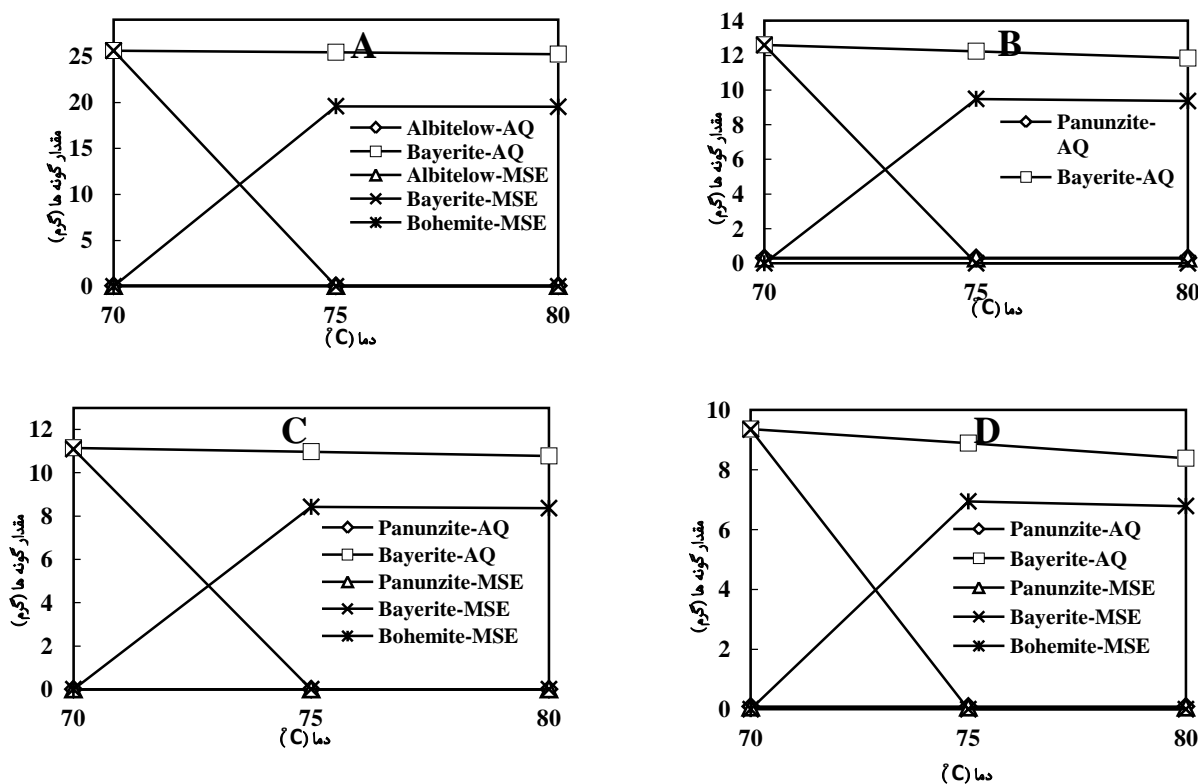
شکل ۱۰- انرژی گیبس تشکیل محصولات حاصل از کربنیزاسیون محلول چهارم در مقادیر مختلف گاز دی اکسید کربن (مدل MSE)

جدول ۵- ثابت تعادل گونه‌های احتمالی تشکیل شده حین فرآیند کربنیزاسیون

گونه‌های تشکیل شده	۷۰°C	۷۵°C	۸۰°C
واکنش ۵- $Al(OH)_3$	۴/۲۵	۳/۶۶	۳/۱۶
واکنش ۶- $NaAlCO_3(OH)_2$	$۱/۶ \times 10^{-۱۰}$	$۱/۵ \times 10^{-۱۰}$	$۱/۴ \times 10^{-۱۰}$
واکنش ۱۳- $KAlSiO_4$	$۱/۷ \times 10^{-۱۰}$	$۳/۰ \times 10^{-۱۰}$	$۵/۲ \times 10^{-۱۰}$
واکنش ۱۴- $NaAlSi_3O_8$	$۲/۷ \times 10^{-۷}$	$۲/۹ \times 10^{-۷}$	$۳/۲ \times 10^{-۷}$
واکنش ۱۵- $AlO(OH)$	۶/۶۶	۶/۲۵	۵/۵۵

کربنیزاسیون در نظر گرفت. در این دما هیدروکسید آلومینیم کمترین مقدار ناخالصی را خواهد داشت. اثر غلظت دی اکسید کربن بر روی قدرت یونی محلول‌های آلومینات در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به اختلاف اندک بین مقادیر قدرت یونی پیش‌بینی شده با دو مدل در سه دمای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نتایج مدل AQ در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد برای تمام محلول‌ها بیان شده است. با مشاهده قدرت‌های یونی محلول‌های آلومینات در مقادیر متفاوت دی-اکسید کربن، می‌توان نتیجه گرفت که قدرت یونی محلول‌های آلومینات حاصل از لیچینگ نفلین سینیت در محدوده کاربرد مدل AQ است.

گونه‌های غالب در مقادیر پیش‌بینی شده  $CO_2$  با دو مدل برای چهار محلول آلومینات در محدوده دمایی ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و محلول اول مقدار ۱۰ گرم در لیتر، محلول دوم ۱۵ گرم در لیتر، محلول سوم ۲۵ گرم در لیتر و محلول چهارم ۳۰ گرم در لیتر گاز دی اکسید کربن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مدل AQ در این محدوده دمایی بایریت و مدل MSE در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد بایریت و در دماهای ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد بوهمیت را به عنوان فاز غالب هیدروکسید آلومینیم پیش‌بینی می‌کنند. هر دو مدل تشکیل مقدار اندکی از ترکیبات سیلیس به صورت پانوزیت و آلبیت را نشان می‌دهند. در این شرایط داسونیت تشکیل نشده است. با توجه به مشاهده نشدن رسوب‌های کربنات سدیم و پتاسیم، این گونه‌ها به صورت محلول اند. همچنین با افزایش دما، مقدار هیدروکسید آلومینیم کاهش و مقدار ناخالصی‌های سیلیسی افزایش می‌یابد. کاهش دما، تاثیر عکس دارد؛ بنابراین دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به عنوان دمای مناسب برای



شکل ۱۱ - گونه‌های غالب حاصل از کربنیزاسیون محلول‌های آلومینات محلول A مقدار ۱۰ گرم در لیتر، محلول B ۱۵ گرم در لیتر، محلول C ۲۵ گرم در لیتر و محلول D ۳۰ گرم در لیتر گاز CO<sub>2</sub> (نتایج حاصل از دو مدل AQ و MSE)

جدول ۶- اثر غلظت دی‌اکسید کربن بر قدرت یونی (mol/kg) محلول‌های آلومینات

غلظت دی‌اکسید کربن	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰
محلول A	۰٫۸۸	۰٫۹۸	۱٫۰۷	۰٫۸۹	۰٫۵۹	۰٫۴۹	۰٫۴۲	۰٫۴۲	۰٫۴۲	۰٫۴۲
محلول B	۱٫۶۸	۱٫۷۸	۱٫۸۷	۱٫۹۶	۲٫۰۵	۲٫۱۳	۲٫۰۷	۱٫۸۸	۱٫۷۷	۱٫۶۶
محلول C	۰٫۶۵	۰٫۷۵	۰٫۶۲	۰٫۴۵	۰٫۳۸	۰٫۳۸	۰٫۳۸	۰٫۳۸	۰٫۳۸	۰٫۳۸
محلول D	۱٫۴۹	۱٫۵۹	۱٫۶۹	۱٫۷۸	۱٫۸۶	۱٫۹۰	۱٫۶۸	۱٫۵۷	۱٫۴۶	۱٫۳۶

### ۳-۴- نتایج آزمایش‌های فرآیند کربنیزاسیون

۱۱ و ۱۱/۵ بر روی محلول آلومینات چهارم طراحی و انجام شد. ترکیب شیمیایی محلول‌های آلومینات بعد از کربنیزاسیون در جدول ۷ آورده شده است. در اثر تجزیه محلول آلومینات و رسوب هیدروکسید آلومینیم مطابق واکنش ۵، مقدار یون

برای بررسی صحت نتایج حاصل از مدلسازی ترمودینامیکی و تعیین محدوده pH تشکیل هیدروکسید آلومینیم و داسونیت، آزمایش‌های کربنیزاسیون بر اساس نتایج حاصل از دو مدل، در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و در pH های ۹، ۱۰،

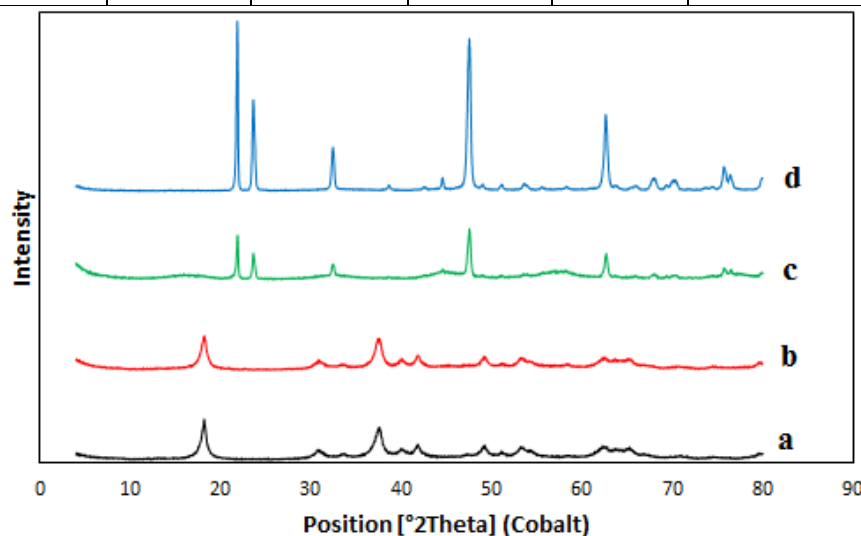
و ۱۱/۵، هیدروکسید آلومینیم با فاز بایریت تشکیل شده است و هیچ فاز جزئی دیگری همراه آن تشخیص داده نشده است. عدم تشکیل محصولات دیگری چون پانوزیت و آلبیت را می‌توان این‌گونه توضیح داد که با توجه به افزایش pH محلول بعد از کربنیزاسیون و محلول بودن سیلیس در pH های قلیایی و همچنین کم بودن مقدار سیلیس موجود در محلول آلومینات، محصولات یاد شده، تشکیل نمی‌شوند.

هیدروکسیل در محلول افزایش یافته و باعث افزایش pH محلول آلومینات در انتهای فرآیند کربنیزاسیون می‌شود که تغییرات pH، برای هرکدام از آزمایش‌ها بعد از ۸ ساعت به ترتیب ۹/۲، ۱۰/۳، ۱۱/۸ و ۱۲/۲ گزارش شد.

شکل ۱۲، الگوهای پراش اشعه ایکس محصولات تولیدی از فرآیند کربنیزاسیون را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در pH های ۹ و ۱۰ محصول تولیدی داسونیت و در pH های ۱۱

جدول ۷- ترکیب شیمیایی محلول آلومینات چهارم پس از آزمایش‌های کربنیزاسیون

CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	محلول
۱۷,۳۰	۰,۳۰	۱۵,۵۰	۱۹,۵۰	۴,۷۵	a - pH=۹
۳۰,۴۰	۰,۲۹	۱۵,۷۰	۲۰,۷۰	۴,۹۶	b - pH=۱۰
۳۵,۳۶	۰,۲۱	۱۵,۷۸	۲۹,۱۴	۳,۹۵	c - pH=۱۱
۲۳,۹۰	۰,۲۶	۱۵,۳۲	۲۸,۹۰	۳,۱۰	d - pH=۱۱,۵



شکل ۱۲- الگوی پراش اشعه ایکس محصول تولیدی از فرآیند کربنیزاسیون در دمای ۷۵ °C و زمان ۸ ساعت a و b، به ترتیب pH های ۹ و ۱۰؛ داسونیت؛ c و d به ترتیب pH های ۱۱ و ۱۱/۵؛ بایریت

برابر ۳/۶ و ۴/۲ گرم بود که نشان دهنده بازیابی ۵۴ و ۶۲/۹ درصد است.

با توجه به اینکه فاز هیدروکسید آلومینیم پیش‌بینی شده با دو مدل متفاوت بود و فاز محصول تولیدی از آزمایش‌های کربنیزاسیون با آنالیز XRD، بایریت تشخیص داده شد، در این پژوهش نتایج حاصل از آزمایش فرآیند کربنیزاسیون با نتایج مدل AQ تطابق بیشتری دارد. البته این به معنی ناکارآمد

ترکیب شیمیایی هیدروکسید آلومینیم حاصل از کربنیزاسیون در دو pH ۱۱ و ۱۱/۵ در جدول ۸ آورده شده است. نتایج آنالیز XRF محصولات نشان داد که مقدار Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در pH برابر ۱۱ بیشتر است و مقدار کمتری سیلیس نسبت به هیدروکسید آلومینیم ترسیب شده در pH برابر ۱۱/۵ دارد. مقدار بایریت ترسیب شده در pH های ۱۱ و ۱۱/۵ به ترتیب



یادآوری می شود در این پژوهش با استفاده از مدلسازی ترمودینامیکی شرایط مناسب برای تولید هیدروکسید آلومینیم پیش بینی شده است و برای رسیدن به بازیابی بالا باید اثر پارامترهای دیگر مانند افزودن جوانه، سرعت تزریق گاز، دما، میزان همزدن و زمان کربنیزاسیون نیز بررسی شود.

بودن مدل MSE نیست و از نتایج این مدل نیز می توان برای بررسی ترمودینامیکی محلول های آلومینات و پیش بینی گونه های احتمالی قبل از انجام تست های آزمایشگاهی، استفاده کرد.

جدول ۸- آنالیز XRF مقدار محصولات تولید شده از آزمایش های کربنیزاسیون در pH های ۱۱ و ۱۱/۵

L.O.I %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	ZnO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SO <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	ترکیبات
۳۴٫۵۳	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	۰٫۹۹	۱٫۴	۰٫۴۹	۱٫۰۲	۶۱٫۵۷	نمونه c
۳۲٫۶۳	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	<۰٫۱	۱٫۱۳	۱٫۶۲	۰٫۱۵	۴٫۲۴	۶۰٫۱۶	نمونه d

بوهمیت را به عنوان فازهای هیدروکسید آلومینیم، پیش بینی کرد.

۵- در هر دو مدل، مقدار بسیار اندکی پانوزیت و آلبیت در اثر رسوب مقداری از سیلیس محلول، پیش بینی شد که با توجه به کم بودن مقدار سیلیس موجود در محلول و افزایش pH نهایی محلول پس از کربنیزاسیون، احتمال تشکیل این ترکیبات اندک است.

۶- در هر دو مدل، با افزایش دمای محلول، مقدار هیدروکسید آلومینیم کاهش یافته و مقدار ناخالصی ها افزایش می یابد و بالعکس. دمای ۷۵ درجه سانتی گراد را می توان به عنوان دمای مناسب برای کربنیزاسیون در نظر گرفت. در این دما هیدروکسید آلومینیم با کمترین ناخالصی تشکیل می شود.

۷- نتایج آنالیز XRD محصولات کربنیزاسیون محلول سوم در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد و pH های ۱۱ و ۱۱/۵، بایریت را به عنوان فاز غالب هیدروکسید آلومینیم تایید کرد. همچنین در pH های ۹ و ۱۰، محصول تولیدی داسونیت است. نتایج آنالیز XRF محصولات نشان داد که مقدار Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در pH برابر ۱۱ بیشتر است و مقدار کمتری سیلیس نسبت به هیدروکسید آلومینیم ترسیب شده در pH ۱۱/۵ دارد.

۸- نتایج حاصل از مدل AQ تطابق بیشتری با نتایج آزمایشگاهی داشت. نتایج حاصل از مدل MSE در دماهای پایین با نتایج مدل AQ انطباق دارد.

## ۵- نتیجه گیری

محلول های آلومینات با ترکیب شیمیایی متفاوت با دو مدل AQ و MSE مدلسازی شد. با توجه به مدلسازی ترمودینامیکی و آزمایش های کربنیزاسیون محلول آلومینات، نتایج زیر حاصل شد:

۱- برای هر دو مدل AQ و MSE با افزایش مقدار CO<sub>2</sub>، مقدار ناخالصی هایی مانند داسونیت به سرعت افزایش یافته و در pH کمتر از ۱۱ محصول تولیدی تقریباً داسونیت خواهد بود. هیدرولیز یون آلومینات و تشکیل هیدروکسید آلومینیم در pH بیشتر از ۱۱ اتفاق می افتد، بنابراین با کنترل pH می توان محصول خالصی تولید کرد.

۲- دمای کربنیزاسیون به طور قابل توجهی بر نسبت هیدروکسید آلومینیم و داسونیت تاثیر می گذارد. نتایج هر دو مدل نشان داد که با افزایش دما نسبت داسونیت به میزان قابل توجهی افزایش یافته و مقدار هیدروکسید آلومینیم کاهش می یابد.

۳- مدل AQ، در هر سه دمای ۷۰، ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی گراد و pH بیشتر از ۱۱، بایریت را به عنوان فاز غالب هیدروکسید آلومینیم پیش بینی کرد.

۴- مدل MSE، در pH بیشتر از ۱۱ در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد بایریت و در دمای ۷۵ و ۸۰ درجه سانتی گراد

## ۶- مراجع

- solution*"; The Canadian Journal of Chemical Engineering; 89(3): p. 617-624.
- [۱۳] Klimenko, A.A., Shapovalov, V.V., Kolesnik, T.V., Shapovalova, T.V., Osovska, A.A.; 2013; "The question of the mechanism of allocation aluminum hydroxide from solutions of sodium aluminate"; Donetsk National Technical University; p. 14-21.
- [۱۴] Wang, X., Yang, C., Gui, W., Young, B.R., Chen, X.D; 2011; "CSTR- based modelling for the continuous carbonation of sodium aluminate solution"; The Canadian Journal of Chemical Engineering. 89(3): 617-624.
- [۱۵] Yeboah, I., Addai, E. K., Acquah, F., Tulashie, S. K. 2014. "A comparative study of the super cooling and carbonization processes of the gibbsitic Ghanaian Bauxite"; International Journal of Engineering Science and Innovative Technology. 3.
- [۱۶] Fedorov Lydia, L, Davydov, J.V; "The process of carbonization of aluminate solutions"; RU patent: 2424980.
- [۱۷] Chen, B., Li, X.-b., Liu, G.-h, Peng, Z.-h., Zhou, Q.-s., Xu, X.-h., Liu, X.-m., 2006; "Investigation on the rate of reaction between gas ( $CO_2$ ) and liquor (NaOH) phases"; Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals. 3.
- [۱۸] Newton, T; "A Lab in your Laptop: OLI Simulation for Hydrometallurgy"; Australian representative for OLI Systems, Inc.
- [۱۹] Bhattacharya, I., Pradhan, J., Gochhayat, P., Das, S. 2002; "Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate"; International Journal of Mineral Processing. 65(2): 109-124.
- [۲۰] Li, X., Wang, D., Zhou, Q., Liu, G., Peng, Z. 2011; "Concentration variation of aluminate ions during the seeded precipitation process of gibbsite from sodium aluminate solution" Hydrometallurgy. 106(1): 93-98.
- [۲۱] Li, Y., Zhang, Y., Yang, C., Zhang, Y. 2009; "Precipitating sandy aluminium hydroxide from sodium aluminate solution by the neutralization of"
- [۱] اشرفی، فریدون؛ طراح، محسن؛ بیطرف، علی؛ ۱۳۸۶؛ "فناوری تولید آلومینا از نفلین سینیت"؛ شرکت ایتوک ایران با همکاری انتشارات بهمن برنا؛ جلد اول.
- [۲] Jorjani, E., Amirhosseini, M. 2007; "Alumina Production Process from Nepheline Ore in Razgah (Iran)"; Journal of Mineral Processing Technology.
- [۳] Zander, E.V., Smirnova, T.A. 2011; "Independence of Aluminum Industry on Materials as a Prerequisite of Sustainable Development of the Region"; Journal of Siberian Federal University; 4(12): p. 1812-1819.
- [۴] ملک التجاری، ملیحه؛ ۱۳۸۴؛ "تکنولوژی فرآیند تولید آلومینا و محصولات جانبی از سنگ نفلین سینیت"؛ دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران.
- [۵] Arlyuk, B., Pivnev, A. 2016; "Efficiency of nepheline ore processing for alumina production"; Essential Readings in Light Metals, Springer: 983-997.
- [۶] Mahin, E.G. Ingraham, D. Stewart, O. 1913; "The Constitution of Aluminates"; Journal of the American Chemical Society; 35(1): p. 30-39.
- [۷] Lajner, A.J; 1961; "Production of Alumina"; Colored Metallurgy, Moscow.
- [۸] Adamson, A; 1963; "Extractive Metallurgy of Alumina"; Wiley, New York.
- [۹] Rulnova, A.Z; 1968; *Cvet. Met*; p. 7-58.
- [۱۰] Czajkowski, A, Noworyta, A, Krótki, M; 1981; "Studies and modelling of the process of decomposition of aluminate solutions by carbonation"; Hydrometallurgy; 7(3): p. 253-261.
- [۱۱] Li, Y.J, Lei, T, Yang, D.J; 2013; "Radionuclide of Process of Carbon Decomposition and Anneal of Liquor after Desilication from Nepheline"; in Applied Mechanics and Materials; Trans Tech Publ.
- [۱۲] Wang, X., Yang, C., Gui, W., Young, B.R., Chen, X.D; 2011; "CSTR-based modelling for the continuous carbonation of sodium aluminate

- free energy of mixing*"; Journal of the American Chemical Society; 86(2): p. 127-130.
- [۳۳] Sander, B; 1984; "Extended UNIFAC/UNIQUAC models for gas solubility calculations and electrolyte solutions"; Ph. D. Thesis Technical University of Denmark.
- [۳۴] Thomsen, K. and P. Rasmussen; 1999; "Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems"; Chemical Engineering Science; 54(12): p. 1787-1802.
- [۳۵] Wang, P, Anderko, A, Young, R.D; 2002; "A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems"; Fluid Phase Equilibria; 203(1): p. 141-176.
- [۳۶] OLI Systems Inc; 2014; "A Guide to Using OLI Studio Including Studio ScaleChem Version 9.2"; New Jersey, USA.
- [۳۷] Mojumdar, S. Papangelakis.V; "Thermodynamic Modeling and Simulation of Aqueous Processes"; in Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry; University of Toronto.
- [۳۸] Anderko, A; 2014; "OLI Simulation Conference, Presentation"; OLI Systems Inc; New Jersey, USA.
- [۳۹] Zemaitis Jr, J.F., Clark, D.M., Rafal, M., Scrivner, N.C; 1986; "Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: Theory & application"; John Wiley & Sons.
- [۴۰] Kosinski, J.J, Wang, P., Springer, R.D., Anderko, A; 2007; "Modeling acid-base equilibria and phase behavior in mixed-solvent electrolyte systems"; Fluid phase equilibria; 256(1): p. 34-41.
- [۴۱] اشرفی، فریدون؛ بیطرف، علی؛ ۱۳۸۹؛ "فناوری تولید آلومینا از نفلین سینیت"؛ شرکت ایتوک ایران با همکاری انتشارات بهمن برنا؛ جلد دوم.
- sodium bicarbonate*". Hydrometallurgy. 98(1): 52-57.
- [۲۲] Liu, G.-h., Peng, W., Qi, T.-g., Li, X.-b., Lü, T., Zhou, Q.-s., Peng, Z.-h. 2014; "Variation of soda content in fine alumina trihydrate by seeded precipitation"; Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 24(1): 243-249.
- [۲۳] Paspaliaris, I., Panias, D., Amanatidis, A., Mordini, J., Werner, D., Panou, G., Ballas, D. 2000; "Precipitation and calcination of monohydrate alumina from the Bayer process liquors" Eurothen. 99: 532-547.
- [۲۴] Chan, V., Ang, H. 1996; "A laboratory continuous crystallization system for aluminium hydroxide precipitation studies" Journal of crystal growth 166(1): 1009-1014.
- [۲۵] Wang, P, et al; 2008; "A comprehensive model for calculating phase equilibria and thermophysical properties of electrolyte systems"; OLI Systems, Inc; Morris Plains, NJ.
- [۲۶] Arrhenius, S; 1887; "On the dissociation of substances dissolved in water"; Zeitschrift für physikalische Chemie; 631.
- [۲۷] Hückel, E. and P. Debye; 1923; "The theory of electrolytes: I. lowering of freezing point and related phenomena"; Phys. Z; 24: p. 185-206.
- [۲۸] Bromley, L.A; 1973; "Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions"; AIChE Journal; 19(2): p. 313-320.
- [۲۹] Pitzer, K.S; 1973; "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations"; The Journal of Physical Chemistry; 77(2): p. 268-277.
- [۳۰] Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz; 1975; "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems"; AIChE Journal; 21(1): p. 116-128.
- [۳۱] Renon, H. and J.M. Prausnitz; 1986; "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures"; AIChE journal; 14(1): p. 135-144.
- [۳۲] Wilson, G.M; 1964; "Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess

- 1 Mahin
- 2 Lajner
- 3 Adamson
- 4 Rulnova
- 5 Dawsonite
- 6 Arrhenius
- 7 Debye and Hückel
- 8 Bromley
- 9 Zemaitis
- 10 Aqueous
- 11 Pitzer
- 12 Abrams
- 13 Prausnitz
- 14 Renon
- 15 Wilson
- 16 Sander
- 17 Thomsen & et al
- 18 Wang & et al
- 19 Rafal
- 20 Helgeson-Kirkham-Flowers-Tanger
- 21 Bayerite
- 22 Panunzite
- 23 Albitelow
- 24 Bohemite