



بررسی تأثیر خواص سینتیکی کاتالیزور Na_2CO_3 در فرآوری سنگ معدن باریت

امین سالم^{(۱)*}، یاشار توکلی اسکوئی^(۲)

۱- استاد یار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی تبریز

E-mail: Salem@Sut.ac.ir

چکیده

واکنش باریت با کک بعنوان نمونه ای از واکنش های جامد - جامد با حد واسط گازی CO یک گام بسیار مهم در فرآوری این ماده معدنی ارزشمند است به طوریکه با این روش می توان انواع ترکیبات باریم که کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف از جمله صنایع شیمیایی، شیشه، سرامیک و صنایع نفت و گاز، تصفیه آب، رنگسازی، داروسازی و ... دارند. در مقیاس صنعتی تولید کرد. مهمترین فرایند در مقیاس صنعتی و تجاری برای فرآوری این ماده معدنی فرایند خاکستر سیاه (Black Ash Process) است. در این تحقیق اثر Na_2CO_3 بعنوان کاتالیزور بر روند فرایند مذکور مطالعه شده تا بتوان آن را از لحاظ پارامترهای دما، زمان واکنش و انرژی اکتیواسیون بررسی نمود.

واژه های کلیدی: باریت، کاتالیزور، فرآوری، انرژی اکتیواسیون، تبدیل جزئی، ثابت سرعت

مقدمه

اولین گزارش مشهور ترکیبات باریم مربوط به اوایل قرن ۱۷ است و از قرن ۱۸ اهمیت ترکیبات باریم از هر دو نظر صنعتی و تجاری رشد پیدا کرده است. منبع اصلی برای تولید ترکیبات باریم سنگ معدن باریت یا همان سولفات باریم طبیعی می باشد که گاهی آنرا Heavy spar یا Tiff نیز می نامند. این ترکیبات معروفترین و فراوانترین کانی باریم هستند. البته در طبیعت ترکیبات دیگری از باریم بنام ویتريت یا کربنات باریم طبیعی نیز وجود دارد که ذخایر معدنی آن بسیار کم است. سیلیکات باریم ($BaSiO_3$) یا سان برنیت نیز بصورت ترکیبات معدنی یافت می شود که مقادیر آن در مقایسه با ویتريت بسیار ناچیز است. [۱]

* تبریز - شهر جدید سهند - دانشگاه صنعتی سهند - دانشکده مهندسی شیمی

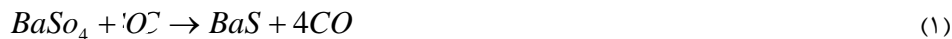


باریت از ریشه یونانی Baros به معنی سنگین مشتق شده و در حالت خلوص دارای وزن مخصوص ۴/۵ - ۴/۳ می باشد . و از نظر مینرالوگرافی بصورت کریستال های رومبیک و بدون رنگ و بو است. این ترکیب بلورین نسبتاً نرم بوده که درجه سختی آن در مقیاس Mohs ۳/۵ - ۳ است. همچنین این مینرالها دارای رنگهای گوناگون از جمله سفید ، خاکستری و سیاه بوده و حتی گاهی اوقات بسته به نوع ناخالصی های موجود به رنگهای قرمز ، زرد ، سبز نیز در می آید . [۲و۳]

از آنجائیکه باریت یک ماده بسیار نامحلول در آب است و حلال اکثر واکنش ها آب می باشد بنابراین نقطه شروع برای فرآوری ترکیبات باریم از این سنگ معدن ، احیای آن به وسیله فرآیند خاکستر سیاه است که در این فرایند سولفات باریم به سولفید باریم قابل حل در آب تبدیل می شود.

روشهای مختلفی برای احیای باریت وجود دارد از جمله استفاده از Fluidized bed Reactor که احیا با استفاده از گاز متان و سایر احیا کننده ها صورت می گیرد . [۳] ولی در این تحقیق احیا به وسیله زغال کک در یک کوره الکتریکی انجام شده است .

مطالعات سینتیکی احیای باریت به وسیله کک نشان داده است که احیای اولیه باریت در تماس با کک به صورت زیر اتفاق می افتد.



CO تولید شده باعث احیای باریتی که در تماس با کک نیست می شود که بصورت واکنش زیر بیان می گردد.



که این واکنش CO_۲ تولید شده مطابق واکنش Boudouard برای تولید بیشتر CO با کربن واکنش می دهد.



مطالعات سینتیکی نشان داده است که واکنش Boudouard از سرعت پایین برخوردار است و کنترل کننده سرعت احیای باریت است. و نیز چنانچه مشاهده می شود واکنش احیای باریت با حد واسط گازی CO انجام می شود. فعالیت کک عموماً مربوط به واکنش با CO_۲ برای تولید CO بوده که در نتیجه استفاده از کربن با واکنش پذیری بالا ، دمای احیا پایین آمده و در نتیجه در مصرف انرژی صرفه جویی می شود . [۴ و ۵]



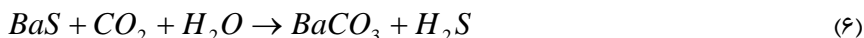
واکنش پذیری کربن با ترکیب کردن آن با انواع نمکهای معدنی افزایش می یابد. یعنی هدف اصلی از افزایش کاتالیزورها این است که سرعت واکنش Boudouard را با تأثیر گذاری آنها در واکنش پذیری کربن بالا برده که در نهایت باعث افزایش سرعت فرآیند احیای باریت بشود. [۴] در این تحقیق سعی شده است تأثیر کاتالیزور Na_2CO_3 بر سرعت واکنش Boudouard بررسی شود تا واکنش اصلی احیای باریت از لحاظ پارامترهای موثر بر این واکنش مانند زمان و دمای واکنش و انرژی اکتیواسیون بهینه شود .

مطالعات سینتیکی نشان می دهد احیای باریت به وسیله کک از مکانیسم هسته کوچک شونده پیروی می کند و مدل سینتیکی پیشنهاد شده برای واکنش احیای باریت بصورت زیر است . [۴و۶]

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (۴)$$

که در این رابطه k ثابت سرعت t زمان واکنش و n درجه واکنش و در نهایت X تبدیل جزئی سولفات باریت به سولفید باریت است .

لازم به ذکر است طبق واکنشهای زیر می توان در نهایت سولفید باریت حاصل از فرآیند خاکستر سیاه را به انواع ترکیبات مختلف زیر تبدیل کرد. [۱و۲]



روشها و مواد

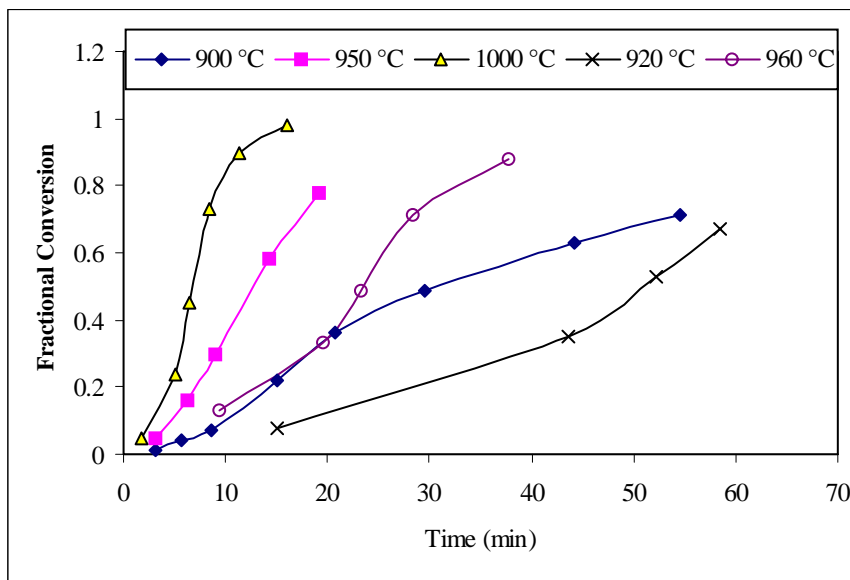
در این تحقیق ابتدا سنگ معدن باریت با استفاده از سنگ شکن فکی و چکشی خرد شده و در نهایت به صورت پودر میکرونیزه با دانه بندی ۲۳۰ Mesh (۶۳ میکرون) در آمده است. لازم بذکر است منبع کربن استفاده شده در این آزمایش کک با دانه بندی ۶۰ Mesh ~ ۳۰ می باشد.



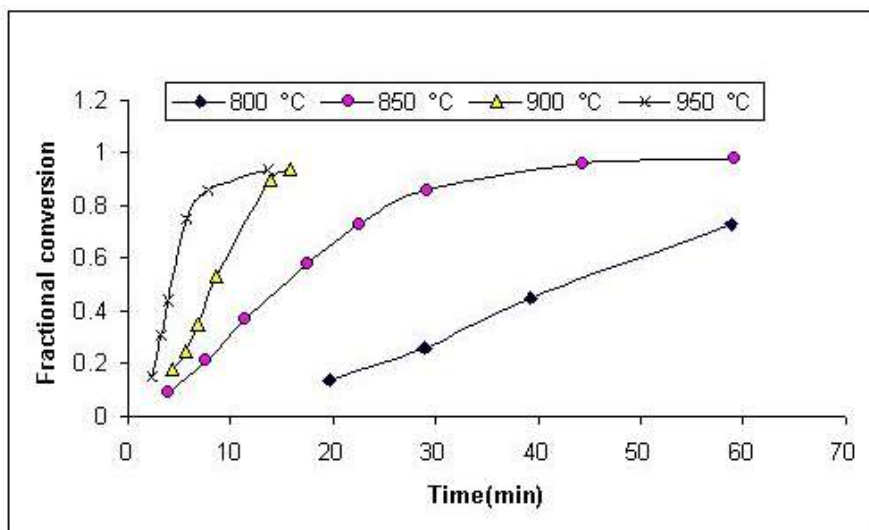
چون انجام آزمایش در دو حالت بدون کاتالیزور و با حضور ۵٪ Na_2CO_3 بعنوان کاتالیزور صورت می گیرد لذا در حالت با کاتالیزور ۵٪ Na_2CO_3 (بر مبنای وزن خشک کک) با زغال کک مخلوط شده و با نسبت باریت به مخلوط کک یا کک خالص ۴:۱ در هر دو حالت جداگانه وزن و با هم مخلوط و در نهایت به کمک بوته چینی در کوره الکتریکی در دماهای مختلف تکلیس شده است. لازم به ذکر است نسبت‌های استوکیومتری واکنش $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \rightarrow \text{BaS} + 4\text{CO}$ بطور متناوب برای دماها و زمان های ذکر شده در این تحقیق تکرار شده است، در نهایت نمونه سرد شده را وزن و بعد به خوبی خرد کرده و سپس در آب حل و با استفاده از روش اسیدی متری مقدار آنرا اندازه گرفته تا مقادیر تبدیل جزئی سولفات باریم به سولفید باریم در هر مورد محاسبه شود.

نتایج و بحث :

نمودار های تبدیل - زمان باریت به سولفید باریم در دو حالت حضور کاتالیزور و بدون آن در زمانها و دماهای مختلف در شکل های (۱) و (۲) نشان داده شده است .



شکل (۱) - تغییرات تبدیل جزئی بر حسب زمان در حالت بدون استفاده از کاتالیزور



شکل (۲) - تغییرات تبدیل جزئی بر حسب زمان در حضور کاتالیزور Na_2CO_3

چنانچه در این نمودارها مشاهده می شود این نوع رفتار S شکل ، در واکنش های شامل تجزیه مواد و آب زدایی نمکهای هیدراتی و گازی کردن زغال مشاهده می شود. در این تحقیق این رفتار S شکل نمودارها به واکنش Boudouard نسبت داده می شود و در اینجا مقدار CO تولید شده متناسب با سرعت واکنش Boudouard است که میزان احیای باریت تحت تاثیر مقدار CO تغییر یافته است .

از مشاهده رابطه خطی بین تبدیل جزئی باریت به سولفید باریم و کاهش وزن نمونه در مدت آزمایش می توان گفت که یک تطابق یک به یک بین مرحله گازی کردن کربن Boudouard و مرحله احیای باریت وجود دارد .

با استفاده از نمودارهای تبدیل - زمان نمی توان پارامترهای ثابت سرعت و انرژی اکتیواسیون را بدست آورد و در مورد شرایط آزمایشات مذکور قضاوت کرد. بنابراین مدل سینتیکی ارائه شده برای این واکنش مطابق رابطه (۴) بفرم خطی زیر در آورده می شود .

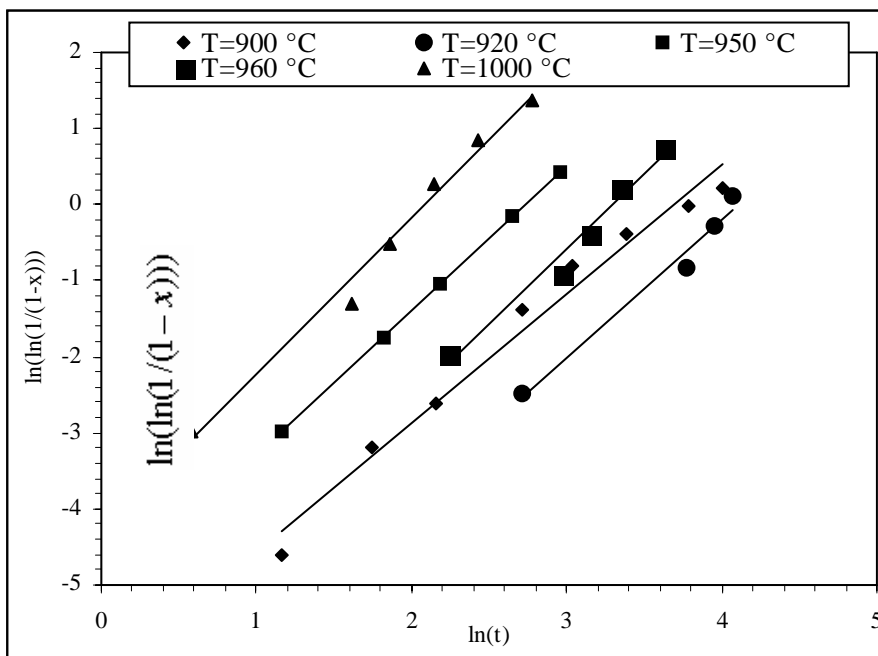
$$1 - X = \exp(-kt^n) \quad (9)$$



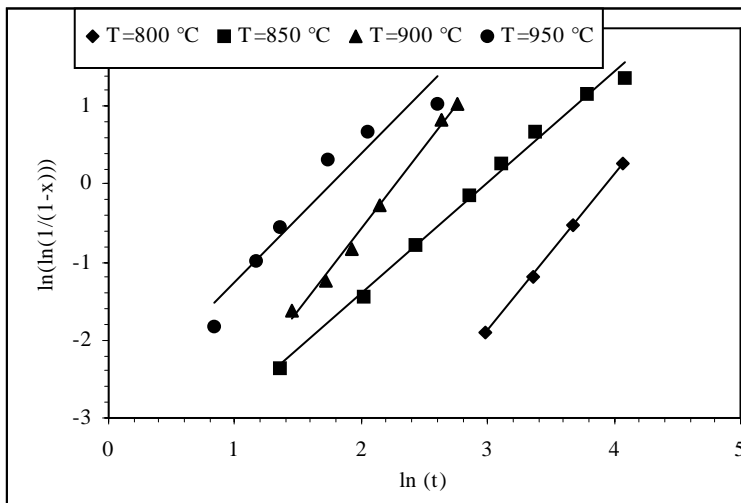
$$-Ln(1 - X) = kt^n \tag{10}$$

$$Ln(Ln \frac{1}{1 - X}) = Lnk + nLn(t) \tag{11}$$

با ترسیم رابطه (۱۱) و با محاسبه عرض از مبدا ، مقادیر k و با محاسبه شیب ها مقادیر n را برای تمامی دماها در هر دو شرایط می توان بدست آورد که در شکل‌های (۳) و (۴) نمودار $Ln(Ln(1/(1-x)))$ بر حسب $Ln(t)$ نمایش داده شده است که با استفاده از این نمودارها مقادیر ثابت سرعت (k) و درجه واکنش (n) در جدول (۱) جمع آوری شده است .



شکل (۳) - نمودار خطی تبدیل جزئی بر حسب زمان در حالت بدون کاتالیزور



شکل (۴) - نمودار خطی تبدیل جزئی بر حسب زمان در حضور کاتالیزور Na_2CO_3

جدول (۱) - مقادیر ثابت سرعت بر حسب (min^{-1}) و درجه واکنش

T(c)	k (بدون کاتالیزور)	k (با کاتالیزور Na_2CO_3)	n (بدون کاتالیزور)	n (با کاتالیزور Na_2CO_3)
۸۰۰	-	$3/89 \times 10^{-2}$	-	۱/۹۹
۸۵۰	-	$1/44 \times 10^{-2}$	-	۱/۴۲
۹۰۰	$1/91 \times 10^{-2}$	$7/91 \times 10^{-2}$	۱/۶۹	۲/۱۳
۹۲۰	$5/76 \times 10^{-2}$	-	۱/۸۱	-
۹۵۰	$5/63 \times 10^{-2}$	$5/66 \times 10^{-2}$	۱/۸۹	۱/۶۳
۹۶۰	$1/44 \times 10^{-2}$	-	۱/۹۸	-
۱۰۰۰	$1/37 \times 10^{-2}$	-	۲/۰۵	-



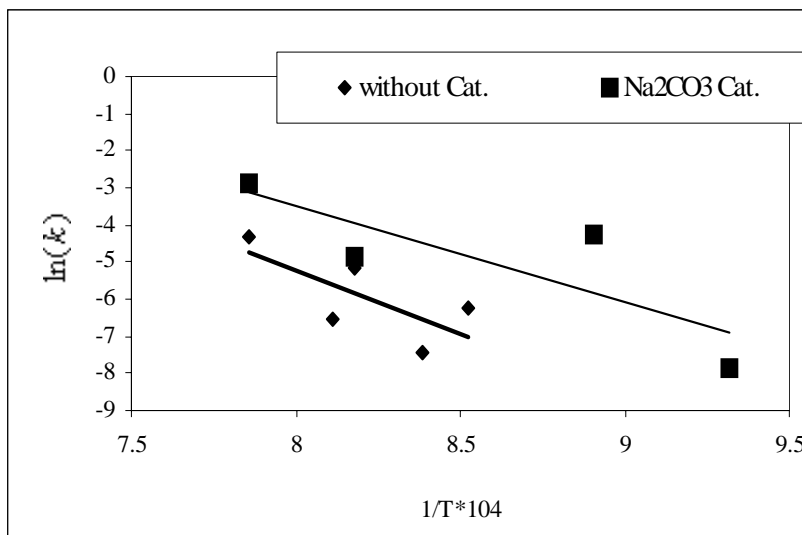
همچنین طبق رابطه آرنیوس داریم

$$K = K_0 \exp(-E / RT) \quad (۱۲)$$

که در این رابطه E انرژی اکتیواسیون ، R ثابت گازها و T درجه حرارت برحسب درجه کلوین می باشد. برای بدست آوردن مقدار انرژی اکتیواسیون رابطه آرنیوس بفرم خطی زیر در آورده می شود.

$$\ln k = \ln k_0 - E / RT \quad (۱۳)$$

که در نهایت می توان با رسم $\ln K$ بر حسب $1/T$ رابطه فوق را مطابق شکل (۵) و محاسبه شیب ، مقادیر انرژی اکتیواسیون و با محاسبه عرض از مبدأها مقادیر k_0 برای هر دو حالت مذکور در این تحقیق طبق جدول (۲) نمایش داد.



شکل (۵) - نمودار خطی ثابت سرعت بر حسب دما (درجه کلوین)

جدول (۲) - مقادیر انرژی اکتیواسیون و k_0

پارامتر	بدون کاتالیزور	با کاتالیزور Na_2CO_3
E(kj/mol)	۲۸۵	۳۱۵
k_0	$۴/۷ \times 10^9$	$۱/۸۰ \times 10^{۱۲}$

نتیجه گیری :

چنانچه از نتایج این آزمایش مشاهده می شود کاتالیزور تنها باعث افزایش ثابت سرعتها شده که در نهایت افزایش واکنش پذیری کک (کربن) را در واکنش Boudouard بدنبال دارد . که این فرایند در افزایش سرعت احیای باریت موثر است.

و نیز مشاهده شد که کاتالیزور Na_2CO_3 تأثیر چندانی بر درجه واکنش و انرژی اکتیواسیون ندارد. و سرعت گازی کردن کربن به تعداد مراکز فعال و توسعه منافذ در میکرو ساختار کربن بستگی دارد یعنی جائیکه واکنش در آن رخ می دهد هر چند افزایش مساحت سطح کربن به تنهایی برای افزایش سرعت گازی کردن کربن کافی نمی باشد ، از این رو کاتالیزور Na_2CO_3 نقش مهم و مفیدی در افزایش تعداد مراکز فعال و توسعه منافذ میکرو ساختار کربن دارد. مقادیر k_0 به دست آمده از شکل (۵) نشان دهنده تعداد مراکز فعال در میکرو ساختار کک (کربن) بوده و چنانچه از مقادیر k_0 مشاهده می شود تعداد مراکز فعال در کک مخلوط شده با کاتالیزور Na_2CO_3 بیشتر است. پس می توان گفت عمده ترین تأثیر کاتالیزور در به وجود آوردن مراکز فعال در میکرو ساختار کربن می باشد .

احیای باریت به وسیله کک ، نمونه ای از واکنش جامد - جامد با حد واسط گازی CO است و تولید حد واسط گازی CO یک فرایند کنترل کننده سرعت واکنش می باشد از این رو تولید CO در افزایش سرعت احیای باریت موثر بوده و این امر به کمک کاتالیزورها از جمله نمک های معدنی قلیایی و قلیایی خاکی باعث افزایش تعداد مراکز فعال در زغال کک شده که در نهایت منجر به افزایش تولید CO و سرعت احیای باریت می گردد .



نتیجه مهم دیگری که از این تحقیق می توان گرفت این است که با بالا بردن سرعت احیای باریت در صد تبدیل سولفات باریت به سولفید باریت افزایش یافته و این عمل راندمان فرآوری این ماده معدنی را بهبود می بخشد ، که از عمده ترین اهداف این تحقیق می باشد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مدیریت محترم شرکت پودران داش اسکو آقایان مهندس توکلی اسکوئی و مهندس آخری اسکوئی که در تهیه مواد اولیه همکاری صمیمانه ای داشتند تشکر و قدردانی می گردد .

مراجع :

[۱] – D . F . Othmer (Kirk Othmer encyclopedia of chemical technology) Third Edition , wiley & sons , New York , Vol ۳ , pp ۴۶۳-۴۷۹ .

[۲] - B.Elvers “ull manns Encyclopedia of industrial chemistry” . Fifth Edition VCH publisher , New York , ۱۹۹۴ , Vol A۳ , pp ۳۲۵-۳۴۱ .

[۳] – Chemical abstract (collective index) ۱۹۶۰ ~ ۲۰۰۰

[۴] – Jagtap, S.B , Pande , A.R, and Gokarn , A.N , Effect of catalysts on the kinetics of the Reduction of barite by carbon . Ind .Eng .chem. Res . ۱۹۹۰ , ۲۹, ۷۹۵-۷۹۹

[۵] – Cameron, J .H , Grace , T.M , kinetic study of sulfate Reduction with carbon . Ind. Eng . chem. Fundam, ۱۹۸۳ , ۲۲ , ۴۸۶-۴۹۴ .

[۶] - Levens piel , O. chemical reaction engineering , wiley: New York ۱۹۶۲