



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

دوره چهل و هفت، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۴، صفحه ۱ تا ۱۰
Vol. 47, No. 2, Fall 2015, pp. 1- 10



نشریه علمی پژوهشی امیرکبیر- مهندسی عمران و محیط زیست
Amirkabir Journal of Science & Research- Civil & Environmental Engineering
(AJSR - CEE)

مدل سازی سینتیکی دی هیدروکسیلاسیون و دی سولفوراسیون کانسنگ آلونیت هفت صندوق

شهاب علیزاده^{۱*}، محمد مهدی سالاری راد^۲، میرزا آقا محمدی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

(دریافت ۱۳۸۹/۵/۱، پذیرش ۱۳۹۴/۸/۲۰)

چکیده

کلسیناسیون آلونیت موجب افزایش قابلیت انحلال آن در اسیدها و بازها می شود. این فرایند شامل دو مرحله اصلی دی هیدروکسیلاسیون و دی سولفوراسیون است. در این تحقیق پس از خواص سنجی کانسنگ آلونیت هفت صندوق، سینتیک دی-هیدروکسیلاسیون و دی سولفوراسیون آن بررسی شد. بر اساس نتایج ترموگراویمتری و افت وزنی، دی هیدروکسیلاسیون آلونیت در دمای 508°C تا 577°C درجه سانتی گراد و دی سولفوراسیون آلونیت در دمای بالاتر از 680°C اتفاق می افتد. آزمایش های کلسیناسیون نشان دادند که نرخ واکنش دی هیدروکسیلاسیون و دی سولفوراسیون با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد. مدل سازی سینتیکی با استفاده از مدل های مختلف انجام شد. با استفاده از رگرسیون خطی و محاسبه انحراف استاندارد نرمال شده، نشان داده شد که مدل آورامی بهترین برازش را با داده های سینتیکی دارد. مرتبه واکنش در هر دو مرحله کلسیناسیون کمتر از یک ($n < 1$) و مقدار انرژی فعال سازی دی هیدروکسیلاسیون و دی سولفوراسیون به ترتیب 117 kJ.mol^{-1} و 215 kJ.mol^{-1} تعیین شد. بر اساس مقادیر مزبور ساز و کار کنترل شیمیایی این واکنش ها تایید شد.

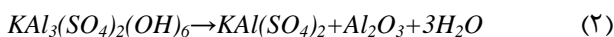
کلمات کلیدی

آلونیت، دی هیدروکسیلاسیون، دی سولفوراسیون، سینتیک، کنترل شیمیایی.

* نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات Email: mineralprocessing10@gmail.com

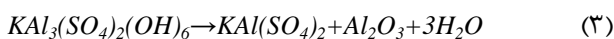
۱- مقدمه

مرحله دوم: دی‌هیدروکسیلاسیون (در درجه حرارت حدود 514°C تا 586°C)



این مرحله در دمای حدود 450°C شروع شده و با سرعت تا دمای 580°C ادامه می‌یابد و در طی آن آلونیت آب مولکولی خود را از دست می‌دهد [۴]. هدف از این مرحله خارج ساختن آب ترکیبی است بدون آنکه افت محسوسی در تری‌اکسید گوگرد صورت گیرد، در نتیجه این فرآیند گرماگیر $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ بلورین و Al_2O_3 آمورف تشکیل می‌شود.

مرحله سوم: دی‌سولفوراسیون (در درجه حرارت‌های بالای 680°C)



در این مرحله ۷۵ درصد از سولفات موجود در آلونیت به صورت گاز تری‌اکسید گوگرد منتشر شده ولی سولفات موجود در K_2SO_4 تا دمای حدود 900°C تجزیه نمی‌شود [۲].

طبق تحقیقات انجام شده کلسیناسیون آلونیت با توجه به نوع آلونیت، بافت و نحوه کانی‌سازی آن متفاوت است. در نتیجه پارامترهای سینتیکی که از عناصر اصلی در طراحی هر فرآیند هستند برای آن‌ها متفاوت خواهد بود. در این مطالعه پس از خواص سنجی کانسنگ آلونیت هفت صندوق، سینتیک کلسیناسیون و مراحل کنترل نرخ برای تعیین واکنش‌های تجزیه‌ای آن بررسی شده است. همچنین تاثیر درجه حرارت و تاثیر ضخامت بستر^۱ در خلال کلسیناسیون مورد آزمایش قرار گرفت.

۲- روش، مواد و تجهیزات

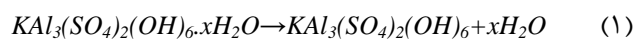
کانسنگ آلونیت از کانسار هفت صندوق در تایکند قزوین تهیه شد. ترکیب شیمیایی این نمونه توسط آنالیز شیمیایی تر (گراویمتری و روش شعله-فوتومتریک) تعیین شد. به منظور شناسایی کانی‌های موجود در کانسنگ از پراش اشعه ایکس^۲ استفاده شد. برای بررسی بافت، ابعاد و نحوه درگیری کانی‌های تشکیل‌دهنده کانسنگ، مقاطع صیقلی از ذرات ۱ تا ۲ میلیمتری نمونه تهیه شد. رفتار حرارتی نمونه با استفاده از تحلیل حرارتی تفریقی^۳ و ترموگراویمتری^۴ در شیب حرارتی ۱۰ min و در محیط اتمسفر توسط دستگاه مدل TG-DTA ساخت شرکت نش^۵ آلمان تعیین شد.

آلونیت‌ها از مهمترین منابع غیر بوکسیتی برای استحصال آلومینا و سولفات پتاسیم هستند [۱]. آلونیت‌ها به مجموعه‌ای از کانی‌ها گفته می‌شود که دارای فرمول شیمیایی $\text{DG}_3(\text{TO}_4)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ باشند. در این رابطه D می‌تواند کاتیون تک ظرفیتی مانند Na, K, NH₄, H₃O⁺ و غیره، یا کاتیون دو ظرفیتی مانند Ca, Ba, Sr, Pb و یا کاتیون سه ظرفیتی مانند Bi باشد. G یکی از کاتیون‌های سه ظرفیتی Al^{3+} و Fe^{3+} است و T می‌تواند کاتیون S^{6+} ، As^{5+} یا P^{5+} باشد. با توجه به نسبت آلومینیم به آهن این مجموعه از کانی‌ها را می‌توان به دو گروه آلونیت و جاروسایت تقسیم نمود. در آلونیت‌ها میزان آلومینیم بیش از آهن بوده ولی در جاروسیت‌ها میزان آهن بیش از آلومینیم است. بنابراین طیف وسیعی از محلول جامد در این گروه وجود دارد. کانی‌های مهم گروه آلونیت عبارتند از: آلونیت پتاسیم که در منابع علمی بدون ذکر پسوند به آن آلونیت گفته می‌شود؛ $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ، ناتروآلونیت $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ، آمونیوآلونیت $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ و اسکولوسولوس-ماچریت $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{2+})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. آلونیت‌های مهم از دیدگاه متالورژیکی آلونیت $(\text{K}_2\text{SO}_4, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O})$ و ناتروآلونیت $(\text{Na}_2\text{SO}_4, 3\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O})$ هستند [۲].

سولفات آلومینیم و سولفات پتاسیم موجود در ساختار آلونیت در آب، باز و اسیدها نامحلول است. کلسیناسیون آلونیت در درجه حرارت‌های بیش از 600°C این ساختار را به نحوی تغییر می‌دهد که قابلیت انحلال آلونیت در این حلال‌ها به میزان زیادی افزایش می‌یابد [۳].

در طی تجزیه حرارتی آلونیت به ترتیب سه فرایند دی‌هیدراسیون، دی‌هیدروکسیلاسیون و دی‌سولفوراسیون رخ می‌دهد. مکانیسم این سه فرآیند به صورت زیر است:

مرحله اول: دی‌هیدراسیون (در درجه حرارت حدود 220°C)



این مرحله بیانگر مرحله رطوبت‌زدایی است و در یک محدوده طولانی از درجه حرارت اتفاق می‌افتد که شروع آن از 50°C است. وسعت محدوده‌ی حرارتی این مرحله نشان‌دهنده جذب قوی آب در سطوح آلونیت است [۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نمونه

نتایج تحلیلی آنالیز شیمیایی تر نمونه در جدول (۲) نشان داده شده است، طبق این نتایج نمونه حاوی ۴۷/۵٪ آلونیت، ۴۶/۷۱٪ کوارتز و تقریباً ۵/۷۹٪ کائولینیت است. کانی‌های اصلی تعیین شده توسط الگوی پراش اشعه ایکس کوارتز و آلونیت هستند. مطالعه مقاطع صیقلی با میکروسکوپ الکترونی^{۱۱} نشان داد که آلونیت و کوارتز درگیری زیادی با یکدیگر دارند به صورتی که حتی در ابعاد زیر ۳۸ میکرون درگیری این دو نیز مشاهده می‌شود. در شکل (۱) تصویر الکترون‌های برگشتی^{۱۱} که توسط میکروسکوپ الکترونی تهیه شده است، همراهی و قفل‌شدگی کانی‌های تشکیل‌دهنده به ویژه آلونیت-کوارتز و اکسیدهای آهن مشاهده می‌شود. در این مقطع کوارتز اغلب در دو ابعاد درشت دانه (۵۳ میکرون) و ریز دانه (۳۸- میکرون) مشاهده شد. آلونیت نیز به صورت خمیره‌ای بسیار ریز دانه (۱۰ میکرون) در این مقاطع جای گرفته است.

نمونه استفاده شده در آزمایش‌های کلسیناسیون ابتدا در طی سه مرحله سنگ‌شکنی خرد شد و سپس توسط آسیای پودرکن^۶ ابعاد آن به زیر ۷۵ میکرون رسید. توزیع دانه‌بندی نمونه پودر شده در جدول (۱) نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش‌های کلسیناسیون از کوره مافلی ساخت شرکت گلن کمپ^۷ با کنترل‌کننده دمای آتبین^۸ استفاده شد.

جدول (۱): توزیع دانه‌بندی آلونیت پودر شده برای کلسیناسیون

ابعاد (میکرون)	درصد وزنی (٪)
+۵۳-۷۵	۲۶/۵۱
+۴۵-۵۳	۱۰/۲۷
+۳۸-۴۵	۶/۱
-۳۸	۵۷/۱۱

در هر مرحله کلسیناسیون ۶۰ گرم نمونه درون سه بوته چینی ۵۰ ml (در هر کدام ۲۰ گرم) ریخته شد. وزن هر بوته قبل و بعد از ریختن نمونه درون آن‌ها توسط ترازو با رقم اعشار توزین و یادداشت گردید. سپس هر سه بوته به مدت ۱۵ دقیقه در دمای $5 \pm 105^\circ\text{C}$ داخل کوره مافلی حرارت داده شدند تا از شوک گرمایی به آن‌ها در شروع عملیات کلسیناسیون جلوگیری شود. این بوته‌ها بلافاصله به کوره مافلی دیگری که در دمای موردنظر تنظیم شده است، قرار می‌گرفتند و کلسیناسیون در آن دما برای مدت زمان معین انجام می‌گرفت. دمای تنظیم شده برای هر آزمایش کلسیناسیون $2 \pm \text{نوسان}$ داشت. بوته‌ها پس از طی زمان موردنظر برای کلسیناسیون درون دسیکاتور خلاء گذاشته شدند تا پس از خنک شدن بوته‌ها، توزین شود. در نهایت کاهش وزنی نمونه در هر بوته محاسبه شد. برای بدست آوردن نسبت تبدیل^۹ برای دی‌هیدروکسیلاسیون و دی-سولفوراسیون سه نمونه ۲۰ گرمی به مدت ۲۴ ساعت در دمای 580°C و 830°C درون کوره مافلی قرار گرفتند. میانگین کاهش این سه نمونه به عنوان حداکثر مقدار افت منظور شد و مبنای محاسبه نسبت تبدیل برای سایر مقادیر افت در دماها و زمان مختلف قرار گرفت.

جدول (۲): آنالیز شیمیایی کانستگ آلونیت هفت صندوق

اکسید عناصر	درصد وزنی
Al_2O_3	۱۹/۷۴
SiO_2	۴۵/۰۹
CaO	۱/۲۹
SO_3	۱۸/۵۷
K_2O	۳/۶۷
Na_2O	۰/۸۸
MgO	۲/۱۸
سایر	۰/۳۷
L.O.I	۸/۲۱

منحنی آنالیز حرارتی تفریقی در شکل (۲) دو اوج گرماگیر بزرگ و یک اوج گرماده کوچک را نشان می‌دهد. اوج گرماگیر اول در $728/9^\circ\text{C}$ - $551/3^\circ\text{C}$ قوی و شدید است. اوج گرماده کوچک در $728/9^\circ\text{C}$ می-

برای بررسی تاثیر ضخامت بستر درون بوته‌ها بر فرآیند کلسیناسیون تعدادی آزمایش در دو دمای 620°C و 800°C با وزن‌های متفاوت و حجم بوته‌های مشابه و با عمق متفاوت انجام شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول (۳) نشان داده شده است. بر طبق این نتایج ضخامت لایه تا وزن ۲۰ گرم تاثیر بارزی بر روی کلسیناسیون ندارد و افت وزنی بوجود آمده در ضخامت‌های مختلف یکسان است.

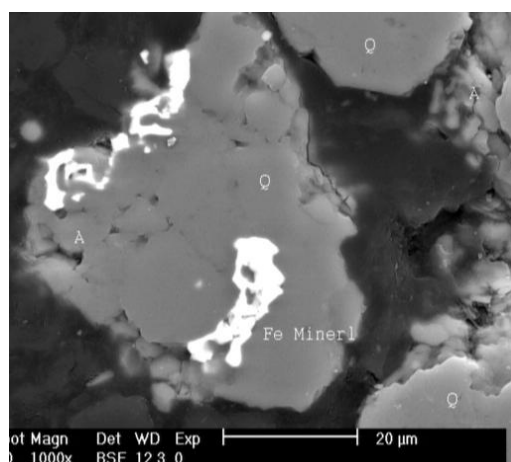
جدول (۳): نتایج کاهش وزن حاصل از کلسیناسیون آلونیت با ضخامت‌های مختلف در بوته چینی

افت وزنی در 880°C (%)	افت وزنی در 600°C (%)	وزن نمونه (g)
۲۲/۴۱	۷/۳۴	۱
۲۲/۴۲	۷/۴۳	۲
۲۲/۳۷	۷/۳۹	۳
۲۲/۳۶	۷/۴۴	۴
۲۲/۴	۷/۴۳	۵
۲۲/۳۹	۷/۳۵	۶
۲۲/۳۸	۷/۴۱	۷
۲۲/۴۴	۷/۳۷	۸
۲۲/۳۵	۷/۴۳	۹
۲۲/۴۱	۷/۴۴	۱۰
۲۲/۴۲	۷/۴۱	۲۰

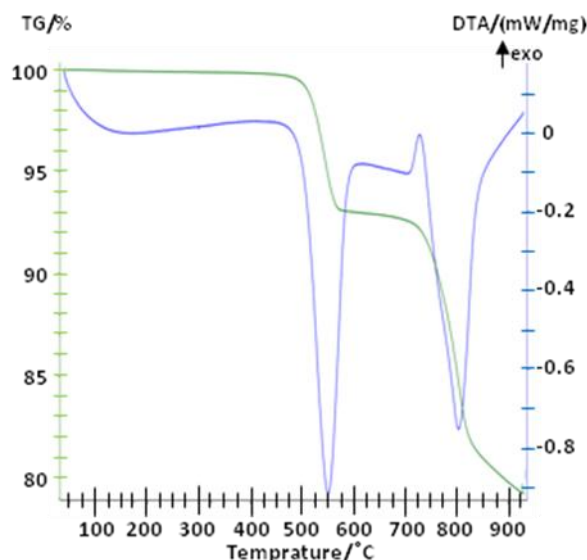
۳-۳- تاثیر درجه حرارت بر دی‌هیدروکسیلاسیون و دی‌سولفوراسیون

برای بررسی تاثیر درجه حرارت بر دی‌هیدروکسیلاسیون یک سری آزمایش‌ها در دماهای 520 ، 550 ، 580 و 620 درجه سانتی‌گراد انجام شد. همچنین آزمایش‌های دیگری در دماهای 680 ، 730 ، 780 و 830 درجه سانتی‌گراد برای بررسی تاثیر درجه حرارت بر دی‌سولفوراسیون انجام شد. به علت پایین بودن انحراف معیار بدست آمده از تکرارها و نداشتن تفاوت معنی‌دار بین آن‌ها، میانگین آن‌ها در آزمایش‌های مطالعات سینتیکی

تواند مربوط به کریستالیزاسیون هر یک از فازهای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ یا $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ یا تجزیه زاج (سولفات آلومینیم و پتاسیم) به فازهای مجزا باشد، اگرچه تجزیه باید به همراه جذب گرما باشد [۸]. دومین اوج گرماگیر در $804/7^{\circ}\text{C}$ ظاهر شده است. منحنی ترموگراویمتری در شکل (۲) دو مرحله افت وزنی مربوط به دو اوج گرماگیر را نشان می‌دهد. افت وزنی در حدود $7/4$ درصد برای اولین مرحله گرماگیر و $13/4$ درصد به عنوان افت وزنی کل هستند. افت وزنی در دومین مرحله $6/04$ درصد مربوط به تصاعد 75% از سولفات موجود در نمونه است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع صیقلی با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر (A: کانی آلونیت، Q: کانی کوآرتز، Fe: کانی آهن)



شکل ۲- منحنی‌های آنالیز حرارتی تفریقی و ترموگراویمتری کانسنگ آلونیت هفت صندوق

۳-۲- تاثیر ضخامت بستر آلونیت درون بوته‌ها بر کلسیناسیون

$$k't=1-(1-X)^{2/3} \quad (6)$$

$$k't=\exp(-(1-X))-\exp(-1) \quad (7)$$

$$k't=\ln[X/(1-X)] \quad (8)$$

$$k'Int=[1-(1-X)^{1/3}]^2 \quad (9)$$

در این معادلات X نسبت تبدیل، t زمان، k' ثابت نرخ و n مرتبه واکنش است. بررسی داده‌های بدست آمده از آزمایش‌های دی‌هیدروکسیلاسیون و دی‌سولفوراسیون (جدول ۴) نشان داد که مدل آورامی برازش بهتری را با داده‌ها نسبت به سایر مدل‌ها دارد.

مدل آورامی نخستین مرتبه برای مدل سازی سینتیکی هسته سازی فاز جدید در طول تغییر فاز جامد توسعه یافته است و پس از آن برای دیگر سیستم‌های واکنشی ناهمگن نیز به کار برده شده است [۶].

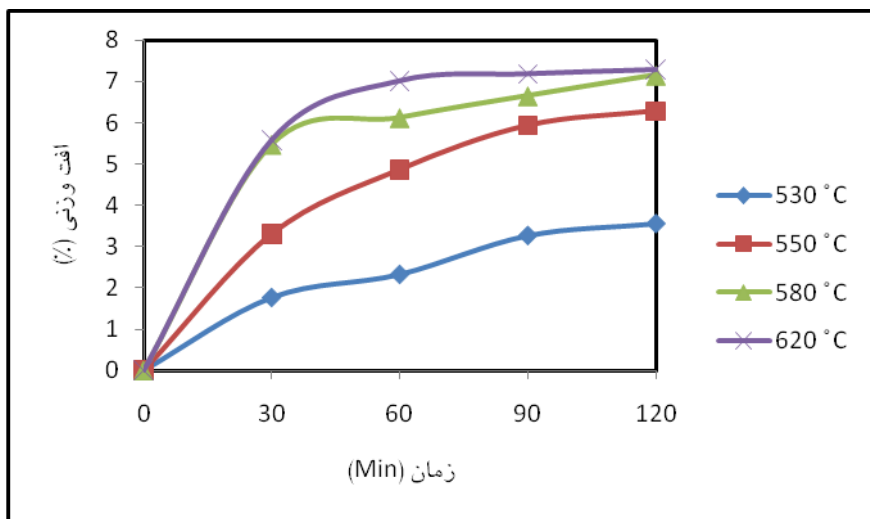
استفاده شد. نتایج در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این دو شکل می‌توان مشاهده نمود، در هر دو فرآیند درجه حرارت تاثیر شدیدی بر نرخ واکنش به خصوص در مراحل ابتدایی واکنش داشته است و با افزایش درجه حرارت نرخ دی‌هیدروکسیلاسیون و دی‌سولفوراسیون افزایش می‌یابد.

۳-۴- بررسی سینتیکی دی‌هیدروکسیلاسیون و دی‌سولفوراسیون

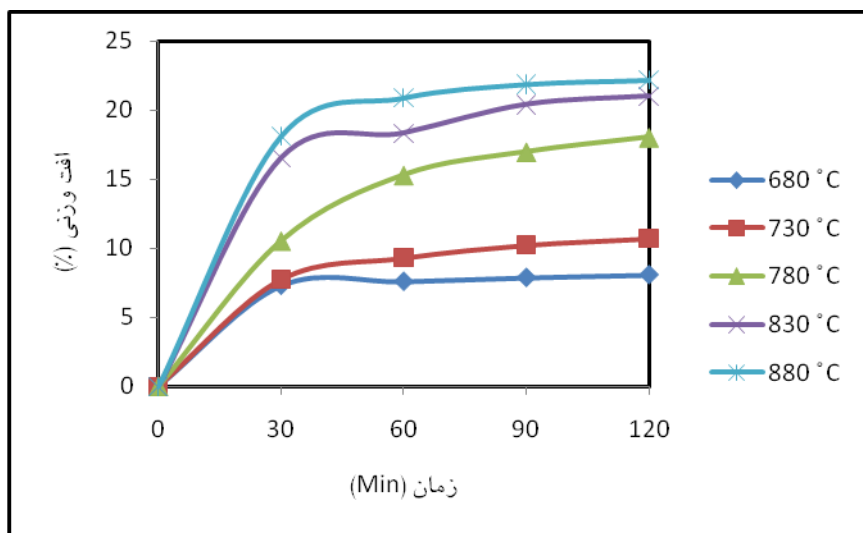
برای انتخاب مدل سینتیکی مناسب برای کلسیناسیون آلونیت تحلیل خطی سازی بر روی داده‌های سینتیکی نشان داده شده در شکل‌های ۳ و ۴ با استفاده از معادلات سینتیکی جامد-سیال آورامی (۴)، آنتی جاندر ۳ بعدی^{۱۲} (۵)، فصل مشترک^{۱۳} (۶)، نمایی^{۱۴} (۷)، پروت تامپکینز^{۱۵} (۸)، کروگر و زیگلر^{۱۶} (۹) انجام شد. معادلات سینتیکی این مدل‌ها به صورت زیر است [۵]:

$$X=1-e^{-kt} \quad (4)$$

$$k't=[(1+X)^{1/3}-1]^2 \quad (5)$$



شکل (۳): تاثیر درجه حرارت بر فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون



شکل (۴): تاثیر درجه حرارت بر فرآیند دی سولفوراسیون

جدول (۴): ضرایب R^2 و NSD محاسبه شده برای مدل های سینتیکی مختلف برای آزمایش های دی هیدروکسیلاسیون در دمای $550^{\circ}C$ و دی سولفوراسیون در دمای $880^{\circ}C$

دی سولفوراسیون		دی هیدروکسیلاسیون		مدل
NSD	R^2	NSD	R^2	
۰/۳۷	۰/۹۹	۲/۵۴	۰/۹۹	آورامی
۳/۵	۰/۸۵	۶/۶۳	۰/۹۵	Anti Jander (3D)
۲/۷۳	۰/۹۱	۴۳/۳۷	۰/۹۵	فصل مشترک
۳/۴۲	۰/۸۶	۱/۲۴	۰/۹۵	نمایی
۰/۸۲	۰/۹۹	۴/۸۳	۰/۹۶	Prout-Tompkins
۱/۵۵	۰/۹۸	۱۸/۶۷	۰/۹۶	Kroger & Ziegler

۳-۴-۱- سینتیک دی هیدروکسیلاسیون

برای بدست آوردن بهترین برازش میان مدل و داده های آزمایشگاهی دی هیدروکسیلاسیون، مقادیر مختلفی از n در معادله ۴ جایگذاری شدند و برای اعتبارسنجی مدل بدست آمده علاوه بر مقایسه مقادیر ضرایب تعیین (R^2) در حالات مختلف، اعتبار مدل توسط انحراف استاندارد نرمال شده 19 با استفاده از رابطه زیر بررسی شد [۱۰]:

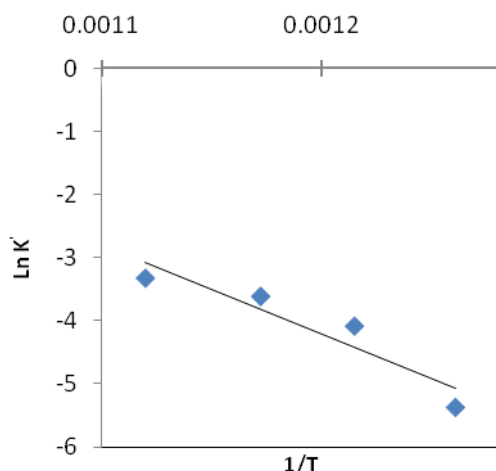
کابایی گزارش داده است که بر طبق مقادیر مختلف n برای $n < 1$ نرخ ابتدایی نامحدود، برای $n = 1$ نرخ ابتدایی محدود و برای $n > 1$ واکنش یک نرخ ابتدایی نزدیک به صفر را نشان می دهد [۷]. بامفورد 17 و تیپر 18 نشان دادند که $n > 1$ مربوط به تغییر شکل جامد است که توسط هسته سازی اتفاق می افتد و $n < 0.7$ نشان دهنده آن است که نرخ واکنش مکانیسم نفوذ دارد [۸].

در این مطالعه زمان و دما به عنوان پارامترهای متغیر در مطالعات سینتیکی در نظر گرفته شدند. علاوه بر آنکه گزارشات ارائه شده مبنی بر ناچیز بودن تاثیر دانه بندی بر کلسیناسیون آلونیت است [۶]، به منظور تایید مراجع، آزمایش های کلسیناسیون برای دو دانه بندی ۷۵ و ۱۰۰۰ میکرون در دمای ثابت $580^{\circ}C$ درجه سانتی گراد و در مدت زمان ۶۰ دقیقه با سه مرتبه تکرار انجام شد. همانطور که از نتایج نشان داده شده در جدول ۵ مشخص است، با توجه به کمتر بودن انحراف معیار متوسط دانه بندی ها نسبت به انحراف معیار تکرارها، تاثیر دانه بندی بی اهمیت و از اثر آن چشم پوشی شده است.

جدول (۵): بررسی تاثیر دانه بندی بر دی هیدروکسیلاسیون

دانه بندی (میکرون)		میزان افت وزنی	
۷۵	۱۰۰۰		
۶/۴۱	۵/۶۳	تکرار اول	تکرار ها
۷/۱۸	۶/۹۷	تکرار دوم	
۴/۷۶	۶/۴۴	تکرار سوم	

$$k' = 343176.4 * e^{-14132/T} \quad (12)$$



شکل (۵): نمودار آرنیوس در فرآیند دی‌هیدروکسیلاسیون

۳-۴-۲ سینتیک دی‌سولفوراسیون

برای مطالعه سینتیک دی‌سولفوراسیون نیز همانند دی‌هیدروکسیلاسیون از رابطه آرومی در مرتبه‌های مختلف استفاده شد. نتایج بدست آمده از بررسی ضریب تعیین (R^2) و انحراف استاندارد نرمال شده (NSD) برای مقادیر مختلف از n در رابطه آرومی به طور خلاصه در جدول ۸ آورده شده‌اند.

نتایج بدست آمده نشان دهنده آن است که معادله آرومی با مرتبه $n=0.75$ برازش بهتری با داده‌های بدست آمده از آزمایشگاه برای دی‌سولفوراسیون دارد. ثابت‌های سینتیکی k' بدست آمده از مدل انتخابی برای پنج دمای دی‌سولفوراسیون در جدول ۹ نشان داده شده‌اند.

برای دی‌سولفوراسیون نیز مقدار k' از معادله ۷ محاسبه شد. انرژی فعال‌سازی از رسم نمودار $\ln k'$ در مقابل $1/T$ برابر با $21540.7/4 \text{ J.mol}^{-1}$ بدست آمد. نمودار آرنیوس دی‌سولفوراسیون در شکل ۶ نشان داده شده است. ثابت a نیز برابر 460581325 به عنوان عرض از مبداء این نمودار می‌باشد. در نتیجه خواهیم داشت:

$$k' = 460581325 * e^{-21540.74/T} \quad (13)$$

$$NDS = 100 * \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_t^{\text{exp}} - q_t^{\text{cal}}}{q_t^{\text{exp}}} \right]^2} \quad (10)$$

در این معادله، N تعداد اندازه گیری ها، t زمان، q_t^{exp} و q_t^{cal} به ترتیب مقدار اندازه گیری شده و مقدار محاسبه شده می باشند. پایین ترین مقدار برای انحراف معیار استاندارد نرمال سازی شده، نشان دهنده دقت بالاتر در تخمین مقادیر q_t است و برازش بهتر مدل است.

نتایج بدست آمده از بررسی ضرایب تعیین (R^2) و انحراف استاندارد نرمالایز شده (NSD) برای مقادیر مختلف از n به طور خلاصه در جدول ۷ آورده شده‌اند.

نتایج نشان می‌دهند که مدل سینتیکی آرومی با مرتبه $n=0.9$ بهترین برازش را با داده‌های بدست آمده از دی‌هیدروکسیلاسیون دارد. ثابت‌های سینتیکی k' برای چهار دمای دی‌هیدروکسیلاسیون در جدول ۶ نشان داده شده‌اند.

جدول (۶): ثابت‌های سینتیکی k' دی‌هیدروکسیلاسیون برای مدل آرومی با مرتبه $n=0.9$

دما ($^{\circ}\text{C}$)	۵۲۰	۵۵۰	۵۸۰	۶۲۰
k'	۰/۰۰۴۶	۰/۰۱۶۸	۰/۰۲۷	۰/۰۳۶۱

مدل بدست آمده برای دی‌هیدروکسیلاسیون مکانیسم کنترل شیمیایی دی‌هیدروکسیلاسیون آلونیت را تایید نمود. k' وابسته به عواملی همچون درجه حرارت و دانه‌بندی نمونه است. مقدار k' را می‌توان توسط رابطه آرنیوس در معادله ۱۱ بدست آورد [۱۱]:

$$k' = a * e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

انرژی فعال‌سازی (E_a) واکنش از نمودار آرنیوس ($\ln k'$) در برابر $1/T$ که در شکل ۵ نشان داده شده برابر $117493/4 \text{ J.mol}^{-1}$ بدست آمد. مقدار بالای انرژی فعال‌سازی دلالت بر کنترل شیمیایی بودن واکنش دارد. با توجه به نمودار آرنیوس مقدار a نیز برابر با 343176.4 می‌باشد. در نتیجه داریم:

جدول (۷): ضرایب R^2 و NSD محاسبه شده در مرتبه‌های مختلفی از مدل آرومی برای داده‌های دی‌هیدروکسیلاسیون

NSD				R^2				مرتبه مدل
۶۲۰	۵۸۰	۵۵۰	۵۲۰	۶۲۰	۵۸۰	۵۵۰	۵۲۰	
۶/۳۷	۰/۷۵	۷/۴۲	۴/۹۱	۰/۷۳	۰/۹۹	۰/۹۳	۰/۹۶	۰
۳/۲۱	۳۱/۶۸	۲۷/۷۷	۱۲/۱۷	۰/۹۹	۰/۷۵	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۴۳
۳/۹۹	۱۳/۳۲	۷/۳۳	۹/۹۰	۰/۹۸	۰/۸۸	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۵
۴/۷۲	۵/۴۸	۱/۸۲	۵/۵	۰/۹۵	۰/۹۲	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۷۵
۴/۷۹	۵/۰۲	۱/۹۹	۵/۲۶	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۸
۴/۸۵	۴/۳	۲/۵۴	۵	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۹
۴/۸۹	۳/۸	۲/۹۷	۴/۹۴	۰/۹۳	۰/۹۴	۰/۹۸	۰/۹۷	۱
۴/۹۶	۲/۸۸	۳/۹۲	۴/۶۶	۰/۹۲	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۷	۱/۳
۴/۹۷	۲/۶۲	۴/۲۴	۴/۶۹	۰/۹۱	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۷	۱/۵
۱۹/۲۱	۵۹/۰۷	۷۱/۲۳	۱۹۶/۵۷	۰/۹۷	۰/۷۹	۰/۹۹	۰/۹۷	۲
۱۹۸/۵۴	۳۹/۹۶	۲۶/۳۱	۶۹/۷۲	۰/۸۸	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۶	۳
۱۹۸/۹۵	۴۰/۱۹	۲۶/۷۹	۶۹/۵۹	۰/۸۷	۰/۹۸	۰/۹۵	۰/۹۶	۴

جدول (۸): ضرایب R^2 و NSD محاسبه شده در مرتبه‌های مختلفی از مدل آورامی برای داده‌های دی‌سولفوراسیون

NSD					R^2					مرتبه
۸۸۰	۸۳۰	۷۸۰	۷۳۰	۶۸۰	۸۸۰	۸۳۰	۷۸۰	۷۳۰	۶۸۰	مدل
۳/۶۲	۲/۰۵	۸/۲۱	۳/۵۲	۰/۵۳	۰/۸۴	۰/۹۶	۰/۸۹	۰/۹۴	۰/۹۹	۰
۸/۶۹	۴/۷۳	۲/۱۹	۲/۱۱	۰/۸۲	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۴۳
۳/۸۷	۳/۴۶	۳/۷	۲/۳۱	۰/۲۵	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۵
۰/۳۷	۲	۵/۴۴	۲/۷۷	۰/۳۶	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۷۵
۰/۱۷	۳/۲۹	۵/۶	۲/۸۳	۰/۳۲	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۸
۰/۲۵	۱/۶۹	۶/۱۸	۲/۹۲	۰/۳۳	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹
۰/۵	۱/۵۷	۶/۰۹	۳	۰/۳۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۹	۱
۰/۹۵	۱/۳۶	۶/۵۳	۳/۱۸	۰/۹۵	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۹	۱/۳
۱/۰۶	۱/۳۱	۶/۶۹	۳/۳۲	۰/۵۷	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۹۹	۱/۵
۱۴/۲۹	۲۵/۱۴	۷۱/۸۶	۱۴۸/۰۳	۱۸۷/۱۹	۰/۸۹	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۹۹	۲
۱/۵۴	۱/۲۱	۷/۲۴	۳/۵۹	۲۷/۵۹	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۲	۰/۹۴	۰/۹۴	۳
۱/۶۳	۱/۲۲	۷/۳۹	۳/۵۴	۰/۸۲	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۱	۰/۹۴	۰/۹۹	۴

جدول (۹): ثابت‌های سینتیکی k' دی‌سولفوراسیون برای مدل آورامی با مرتبه $n=۰/۷۵$

۸۸۰	۸۳۰	۷۸۰	۷۳۰	۶۸۰	دما (°C)
۰/۰۶۴۴	۰/۰۲۸۱	۰/۰۱۵۱	۰/۰۰۲۷	۰/۰۰۰۶	k'

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، سینتیک دی‌هیدروکسیلاسیون و دی‌سولفوراسیون کانستگ آلونیت هفت صندوق در کوره مافلی بررسی شده است. نتایج نشان داد که با بالا رفتن دما، نرخ هر دو فرآیند افزایش می‌یابد. در تحقیقات گذشته نشان داده شده است

که اندازه ذرات تاثیر بارزی را بر روی نرخ دی‌هیدراسیون ندارد. بررسی‌ها نشان داد که ضخامت بستر درون بوت‌ها تاثیر بر فرآیند کلسیناسیون ندارد. در آنالیز سینتیکی نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها، مدل‌های سینتیکی متفاوت ارزیابی و مقایسه شدند و بهترین برازش میان داده‌های سینتیکی با مدل آورامی بدست آمد. معادله آورامی با مرتبه $n=۰/۹$ برای دی‌هیدروکسیلاسیون و $n=۰/۷۵$ برای دی‌سولفوراسیون حاکی از آن است که هر دو فرآیند از مکانیسم کنترل شیمیایی تبعیت می‌کنند. انرژی‌های فعال سازی بالا که از رابطه آرنیوس در هر دو فرآیند بدست آمد، کنترل شیمیایی بودن این فرآیندها را تایید کرد.

[۵] Sohn H. Y., Wadsworth M., "Rate Processes of Extractive Metallurgy", Plenum Press. New York and London, 1979.

[۶] Kucuk A. et al., "Dehydration Kinetics of Sebinkarahisar (gedehor) Alunite Ore in a Fluidized-Bed Reactor", American Chemical Society Journal, vol. 43, pp. 962- 968, 2004.

[۷] Doraiswamy L. K., Sharma M., "Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples And Reactor Design", John Wiley & Sons Inc, New York, Vol. 1, 1984.

[۸] Bamford C. H., Tipper C. F. H., "Reactions In Solid State: Comprehensive Kinetics", Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, Vol. 22, pp. 68-71, 1980.

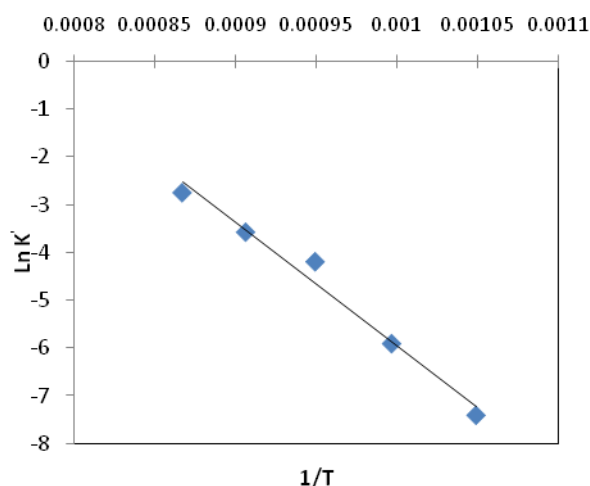
[۹] Cipriani P. et al., "Thermal Behaviour of Mixtures of an Alunite Ore with K_2CO_3 , $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ ", Thermochemica Acta, vol. 294, pp. 139- 146, 1997.

[۱۰] Behnamfard A., Salarirad M., "Equilibrium and Kinetic Studies on Free Cyanide Adsorption from Aqueous Solution by Activated Carbon", Journal of Hazardous Materials, vol. 170, pp. 127- 133, 2009.

[۱۱] Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons: New York, 1962.

۶- زیرنویس ها

- 1- Bed
- 2- X Ray Diffraction- XRD
- 3- Differential Thermal Analysis- DTA
- 4- Thermogravimetry- TG
- 5- Netzsch
- 6- Pulverizer
- 7- Gallenkamp
- 8- ATBIN
- 9- Conversion Ratio
- 10- Scanning Electron Microscope- SEM
- 11- Back Scattered Electron
- 12- Anti-Jander (3D)
- 13- Interface
- 14- Exponential
- 15- Prout-Tompkins
- 16- Kroger & Ziegler
- 17- Bamford
- 18- Tipper
- 19- Normalized Standard Deviation



شکل (۶): نمودار آرینوس در فرآیند دی سولفوراسیون

فهرست علائم و اختصارات

- k' = پارامتر مدل در معادله (۴)
- t = زمان، دقیقه
- T = درجه حرارت، کلوین
- X = نسبت تبدیل
- n = پارامتر مدل در معادله (۴)
- E_a = انرژی فعال سازی، ژول بر مول
- NSD = انحراف معیار نرمال شده
- q_t = مقدار اندازه گیری شده

R = ثابت گازها

۵- مراجع

[۱] Hazen W., "Recovery of Alumina Values From Alunite Ore", US Patent No. 4618480, 1986.

[۲] Frost R. et al., "A Thermogravimetric Study of Alunites Of Sodium, Potassium and Ammonium", Thermochemica Acta, vol, 443, pp. 56-61, 2006.

[۳] Kucuk F., Yildiz K., "The Decomposition Kinetics of Mechanically Activated Alunite Ore in Air Atmosphere by Thermogravimetry", Thermochemica Acta, pp. 107-110, 2006.

[۴] Bayliss N. S. et al., "The Thermal Decomposition of Synthetic and Natural Alunite", CSIRO Australia, 1948.