

تأثیر اسیدهای چرب بر آگلومراسیون کریستالهای هیدروکسید آلومینیوم

فتح ا. فرهادی، مسعود بهرامی باباحیدری، زهرا دلاور مقدم

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

تهران، ص. پ ۹۴۶۵-۱۱۳۶۵

farhadi@sharif.edu

چکیده

آگلومراسیون مهمترین عامل افزایش اندازه ذرات در بخش ترسیب فرآیند بایر است. آگلومراسیون شامل دو مرحله سری می باشد. عواملی همچون دما، فوق اشباعیت و ناخالصی ها بر مرحله دوم آگلومراسیون، که همان رشد ذرات می باشد، موثر هستند. در این کار اثر سه اسید چرب، اسید تارتاریک، اسید مالئیک و اسید اولئیک بر این مرحله مورد بررسی قرار گرفته است. از این میان تأثیر اسید اولئیک بیشتر از دو اسید چرب دیگر بوده است. همچنین آزمایشات انجام شده وجود شکست را در ضمن آگلومراسیون و رشد نشان می دهد.

واژه‌های کلیدی: آگلومراسیون، رشد، اسید چرب، هیدرات آلومینا

مقدمه

چیزی جز رشد بلور نمی باشد، لذا هر عاملی که رشد ذرات را تحت تأثیر خود قرار دهد، بر این مرحله و در نتیجه بر آگلومراسیون موثر خواهد بود. از آنجا که سینتیک رشد کم و آهسته می باشد، این پل می تواند در اثر شوک ها و یا تنش های برشی و قبل از آنکه به استحکام کافی دست یابد، از بین برود. از جمله عوامل موثر بر رشد، فوق اشباعیت، دما، و ناخالصی های آلی می باشند. ناخالصی ها با جذب بر سطح کریستال، به طور مستقیم سینتیک رشد و در نتیجه سینتیک آگلومراسیون را تحت تأثیر قرار می دهند. آنها خصوصیات لایه جذب شده بر سطح مشترک کریستال-محلول را تغییر داده و در نتیجه الحاق واحدهای رشد به شبکه کریستالی را تحت تأثیر قرار می دهند. در این مقاله اثر سه ناخالصی آلی بر آگلومراسیون بلورهای $Al(OH)_3$ بررسی خواهد شد.

روش رایج صنعتی استخراج آلومینا از بوکسیت، فرآیند بایر نام دارد. فرآیند بایر شامل مراحل آسیاب، انحلال، زلال سازی، ترسیب (تبلور)، فیلتراسیون و دسته بندی و در نهایت کلسیناسیون می باشد. مرحله ترسیب هیدرات آلومینا از محلول بایر شامل سه پدیده هسته زایی، آگلومراسیون و رشد می باشد. در این میان آگلومراسیون مهمترین مرحله از نظر افزایش اندازه بلور ها می باشد. بطور کلی آگلومراسیون شامل دو مرحله سری مطابق زیر است [۱]:

۱. برخورد ذرات با یکدیگر

۲. به هم چسبیدن ذرات

در مرحله اول ذرات جامد به دلایل متفاوت ممکن است در کنار یکدیگر قرار گیرند. این مرحله به عواملی چون شدت همزدگی و دانسیته ذرات جامد بستگی دارد [۲ و ۳]. در مرحله دوم، بین ذرات مجاور پل کریستالی ایجاد می شود. در صورت استحکام لازم این پل کریستالی، دو ذره در ادامه فرایند تبلور یکی میگردند. از آنجا که ذات مرحله دوم

مرور منابع

اگر چه ناخالصی‌های موجود در فرآیند بایر در دو گروه آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند، اما ترکیبی مانند اکسالات سدیم در هر دو دسته قرار می‌گیرد. از جمله ناخالصی‌های معدنی می‌توان به سدیم، سیلیس، سیلیکات‌های آلومینیوم (مانند کائولینیت) اشاره کرد. سدیم بزرگترین آلوده‌کننده معدنی محصول هیدرات است و بر محصول نهایی فرآیند بایر (آلومینا) و فرایندهای فرآوری آن (ذوب آلومینا) بسیار موثر است [۴]. سدیم در مرحله ترسیب وارد محصول $Al(OH)_3$ می‌گردد.

Brown در سال ۱۹۸۸ وجود حضور یون کلسیم در محلول بایر را عامل افزایش اگومراسیون گزارش کرده است [۵].

مواد آلی از طریق بوکسیت به فرآیند بایر وارد می‌شوند. این مواد ناشی از تجزیه موجودات زنده اعم از گیاهان و جانوران توسط میکروارگانیزم‌ها می‌باشند. اگر چه سنگ معدن خود در حدود ۰/۱ تا ۰/۱۵ درصد، کربن آلی دارد، اما از آنجا که میزان کربن آلی در لایه رویین در حدود ۰/۲ تا ۰/۲۵ درصد می‌باشد، برداشت از لایه رویین معدن سبب افزایش مواد آلی در سنگ معدن در حال فرآوری می‌شود [۶]. وجود ناخالصی‌های آلی در محلول بایر سبب آلودگی محصول هیدرات آلومینیوم، رنگی شدن محلول و محصول، از دست رفتن سود از طریق تشکیل ترکیبات سدیم داری مانند اکسالات سدیم و افزایش دانسیته و ویسکوزیته محلول می‌شود [۷]. حضور بعضی از مواد آلی مانند اکسالات سدیم عامل کاهش اندازه متوسط دانه‌های بلور حاصل از مرحله اگومراسیون ذکر شده است [۶].

علمداری و همکاران در سال ۱۹۹۲ تاثیر مانیتول با گروه‌های هیدروکسیل، را بر ترسیب $Al(OH)_3$ بررسی کرده‌اند [۱۰]. آنها غلظت‌های مختلف ۰ تا ۱۳ mmol/lit را به کار برده و توقف تبلور را در غلظت ۱۰ mmol/lit، گزارش کرده‌اند. در این کار فرض بر این بوده که مانیتول با جذب بر مکانهای فعال ذرات جوانه، مانع از اتصال واحدهای رشد

به این مکانها و ادامه رشد می‌گردد. در غلظت ۱۰ mmol/lit از مانیتول تمام مکانهای فعال توسط ماده آلی اشغال شده و فرآیند ترسیب کاملاً متوقف می‌گردد. علمداری و همکاران ترسیب هیدرات آلومینا را از طریق رشد هسته‌های خیلی ریز در مکانهای فعال و جدایی آنها در اثر تنش برشی سیال دانسته‌اند. علمداری و همکاران در سال ۱۹۹۸ عدم تغییر نسبی سرعت رشد وجوه بلور گیبسیت را نشانه جذب یکنواخت مانیتول بر سطح گزارش کرده‌اند [۸]. در این تحقیق کاهش ترسیب در حضور مانیتول عمدتاً ناشی از جلوگیری مانیتول از هسته‌زایی در مکانهای فعال سطح دانسته شده است.

ناخالصی‌های آلی در محلول بر خلاف ناخالصی‌های غیر آلی عامل افزایش سود پیوندی در طی ترسیب گزارش شده‌اند [۴]. Armstrong و همکاران جذب ناخالصی‌های آلی را از دو طریق عامل افزایش سود پیوندی در محصول بیان کرده‌اند. ناخالصی‌های آلی ممکن است بعضی مکانهای فعال را سمی نموده و سطح فعال کریستال را کم کنند به طوری که سرعت ترسیب در مکانهای غیر سمی بیشتر از مقدار متوسط شود. Armstrong و همکاران تداخل مواد آلی جذب شده بر سطح و سود حاصل از تبدیل واحد‌های رشد چهار وجهی ($Al(OH)_4^-$) به واحدهای هشت وجهی ساختار بلور $Al(OH)_3$ را عامل احتمالی دیگر افزایش سود در آلومینا گزارش کرده‌اند.

Zöldi و همکاران حضور اسید اکسالیک و اسید هیومیک را عامل کاهش اگومراسیون و اندازه محصول گزارش کرده‌اند [۹].

Hachgenei و همکاران اثر پلی گلیسرین با فرمول عمومی $H-(O-CH_2-CH-CH_2)_n-OH$ ، $3 \leq n \leq 30$ ، را بر افزایش اندازه محصول فرآیند بایر بررسی کرده‌اند [۱۰]. آنها استفاده از پلی گلیسرین در محلول بایر را عامل درشت تر شدن محصول گزارش کرده‌اند.

Seysieq و همکاران در سال ۱۹۹۹ اثر اسید اکسالیک، اسید مالئیک، اسید تارتاریک، و اسید تارترونیک، چند اسید

چرب، را بر رفتار بلور گیسیت مورد توجه قرار داده اند [۱۱]. در این کار حضور اسید اکسالیکی عامل افزایش رشد وجه قاعده (۰۰۱) و کاهش رشد وجوه (۱۰۱) و (۱۱۲) بیان شده است. این تغییرات سبب تبدیل بلور از منشور شش وجهی (حاصل از محلول خالص) به قرصی شکل می شود. همچنین تارتاریک اسید، مالئیک اسید و تارترونیکی اسید سبب کاهش رشد وجوه (۱۰۰) و (۱۰۱) و ایجاد بلورهای میله ای شکل می شوند.

Watling و همکاران در سال ۲۰۰۰ اثر گلوکونات سدیم را با انفکاک سه پدیده هسته زایی، رشد و آگومراسیون، بر هر کدام از آنها بررسی کرده اند [۱۲]. هر چند جدا سازی رشد و آگومراسیون از یکدیگر امری بعید و غیر ممکن بنظر می رسد، اما آنها چنین ادعایی کرده اند. آنها غلظت ۱ تا ۳ mmol/lit از گلوکونات سدیم را عامل افزایش هسته زایی همگن، و غلظت های بین ۴ تا ۶ mmol/lit را موجب توقف آن گزارش کرده است. همچنین افزودن گلوکونات سدیم با غلظت های بین ۲ تا ۴ mmol/lit عامل تاخیر آگومراسیون بیان شده است. گلوکونات سدیم زمان مرده را افزایش، و راندمان ترسیب را کاهش داده است. همچنین گلوکونات سدیم بترتیب در غلظت های ۲ و ۴ mmol/lit سرعت رشد وجه را به اندازه ۳ و ۴ مرتبه کاهش داده و در غلظت ۶ mmol/lit تقریباً آن را به صفر می رساند.

Watling افزایش تعداد گروه های هیدروکسیل در ساختمان افزودنی ها را سبب افزایش قدرت بازداندگی آنها دانسته است [۱۳]. او اثر هشت آلدیتول و شش هیدروکربوکسیک را بر هسته زایی، آگومراسیون و رشد گیسیت از محلول آلومینات تحت شرایط مختلف اما کنترل شده بررسی کرده و آنها را سبب کاهش ترسیب و قدرت مکانیکی بلور گزارش کرده است.

تجهیزات آزمایش

آزمایش ها در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد درون یک راکتور ناپوسته ۱ لیتری مجهز به یک لوله مکش انجام شد

(شکل ۱). در این راکتور جهت جلوگیری از جریان چرخشی (گردابی) از سه تیغه عمودی متصل به جداره خارجی لوله مکش استفاده شد. جنس این تیغه ها مانند لوله مکش از تلفون است. همزدگی توسط یک همزن دو پره ملخی متصل به یک موتور دور متغیر انجام می شود. چرخش همزن در درون لوله مکش سبب رانش از بالا به پائین سوسپانسیون در داخل لوله مکش می شود. سوسپانسیون پس از خروج از پایین لوله مکش از فضای خالی بین لوله مکش و جداره بلور ساز به سمت بالا می رود. با این روش یک سوسپانسیون همگن در تمام حجم ظرف ایجاد میشود. دمای درون بلورساز با یک المان دماسنجی PT۱۰۰ اندازه گیری شده و خروجی آن به یک گرم کن قابل کنترل وارد می شود. این گرم کن براساس دمای نقطه مقرر و دمای اندازه گیری شده درون بلور ساز، توان گرمایی که از کف بلور ساز به آن داده می شود را به شکل فازی کنترل می کند. دقت نگهداری دما در نقطه مقرر ± 0.4 درجه سانتیگراد است. برای جلوگیری از فرار بخارات محلول از درون محفظه بلورساز، در دماهای بالا و در طول آزمایش از یک کندانسور برای سرد کردن محفظه بالایی راکتور استفاده شده است. ابعاد محفظه بلور ساز، لوله مکش، تیغه های عمودی و همزن به شرح جدول (۱) است.

روش انجام آزمایش

برای بررسی اثر اسید های چرب، ۷ آزمایش در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. اسیدهای چرب انتخابی اسید تارتاریک (TA)، اسید مالئیک (MA) و اسید اولئیک (OA) بوده اند. علت انتخاب این دسته از اسیدهای چرب، گزارش مراجع در زمینه تاثیر این اسیدها بر شکل بلور گیسیت بوده است. آزمایش اول (E_1) بدون حضور ناخالصی و به عنوان شاهد انجام شده است. غلظتهای ۲ و ۴ میلی مول از هر کدام از این اسیدها در آزمایش های دوم تا هفتم (E_2 تا E_7) به کار رفته است. انتخاب دمای ۸۰°C براساس گزارش محققین مبنی بر عدم هسته زایی در این دما

بوده است. زمان انجام این آزمایشات ۶ ساعت بوده است. مدت زمان انجام اگلومراسیون در واحدهای صنعتی، علت انتخاب زمان فوق در انجام آزمایشها بوده است. زمان اقامت محلول بایر در واحد صنعتی تازه تاسیس ایران ۶ ساعت می باشد. محلول بکار رفته در تمامی آزمایشات با استفاده از سود سوز آور و پودر هیدرواکسید آلومینیوم خالص آزمایشگاهی تهیه شده است. آب مقطر بکار برده شده حداکثر ضریب هدایت حرارتی $10 \mu S/cm$ را داشت. برای تهیه ۱ لیتر محلول ابتدا مقدار سود مورد نیاز را در ۰/۵ لیتر آب مقطر حل کرده و سپس پودر هیدروکسید آلومینیم را اضافه و پس از حل کامل آن، محلول از کاغذ صافی عبور داده شده تا ذرات ریز حل نشده از محلول جدا گردند. سپس حجم محلول با آب مقطر به یک لیتر رسانده می شود. پس از تهیه یک لیتر از محلول، $750cc$ از آن را در درون راکتور ریخته و پس از رسیدن به دمای آزمایش، اسید چرب و جوانه به محلول اضافه و بلافاصله $250cc$ محلول باقی مانده که دمای آن در یک حمام بخار به حدود دمای آزمایش رسیده است، اضافه میگردد. از این زمان که زمان صفر آزمایش در نظر گرفته می شود تغییرات درون سیستم مورد بررسی قرار می گیرد. میزان جوانه مصرفی در همه آزمایشات ۵۰ گرم بوده است. علت استفاده از این میزان جوانه حداکثر بودن درجه اگلومراسیون در محدوده ۵۰ تا ۱۵۰ گرم در لیتر است [۱۴]. در جدول (۲) خلاصه شرایط آزمایشگاهی در هفت آزمایش، گزارش شده است. در این آزمایش ها سعی شد تا با استفاده از یک مقدار ثابت جوانه مرحله اول اگلومراسیون ثابت باشد. جوانه مصرفی از الک با مش ۳۲۵ عبور داده شده است. به عبارتی دیگر اندازه ذرات موجود در جوانه کوچکتر از ۴۵ میکرون است. دور همزن جز در ۲ دقیقه ابتدا، در تمام آزمایشات در حداقل دور مورد نیاز برای ایجاد سوسپانسیونی همگن ثابت نگه داشته شده است. در ابتدای آزمایش برای همگن کردن سریع سوسپانسیون دور همزن بیشتر بوده است در طی زمان انجام هر آزمایش در زمانهای مشخص $2^{\circ}C$ از محلول

برداشته شده و با روش حجم سنجی که در آن از کمپلکس EDTA استفاده میشود، غلظت سود و آلومینا در محلول اندازه گیری می شود. این روش باروش Watts و Utley [۱۵] مقایسه و تفاوت قابل ملاحظه ای بین آنها مشاهده نگردید. همچنین از روش سنجش هدایت الکتریکی به همراه روش حجم سنجی استفاده شد و نتایج بدست آمده صحت روش تیتراسیون را نشان میدهد. شکل (۲) چگونگی تغییرات غلظت را در طی آزمایش E_1 نشان می دهد.

از جوانه و محصول نهایی نمونه برداری شده و آنالیز توزیع اندازه آنها با دستگاهی که براساس تفرق نور لیزر عمل می کند، انجام شده است. در پایان هر آزمایش محصول از محلول جدا، شسته و خشک شده و نمونه هایی از آن برای آنالیز توزیع اندازه به روش تپه کردن و تقسیم آن بر چهاربخش^۱ جدا شده است.

نتایج و بحث

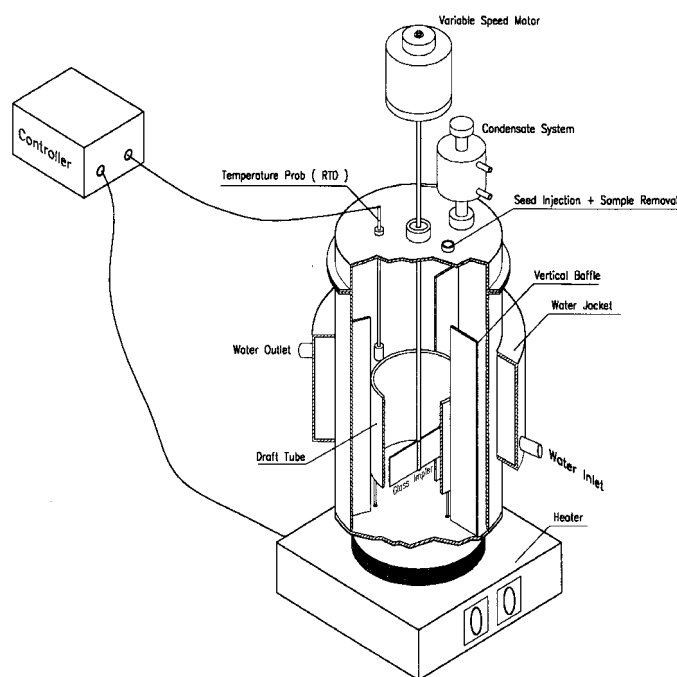
نتایج حاصل از آزمایش بدون ناخالصی نشان میدهد که علاوه بر حضور اگلومراسیون و رشد، شکست نیز در شدت همزدگی به کار رفته در آزمایشات وجود داشته است. در شکل (۳) تغییر توزیع اندازه ذرات در طی زمان در آزمایش E_1 نشان داده شده است. با توجه به این شکل و این که هسته زایی در دمای انجام آزمایش وجود ندارد و در شرایط که رشد و اگلومراسیون هر دو وجود دارند، شکست ذرات تنها عامل ریز شدن ذرات می باشد. در شکل (۴) تغییر اندازه متوسط جرمی در طی آزمایش E_1 نشان داده شده است. اندازه متوسط جرمی در این آزمایش به دلیل وجود شکست، با زمان کاهش نشان داده است.

نتایج این طرح نشان می دهد که همه اسیدهای چرب استفاده شده سبب افزایش اگلومراسیون شده اند. در شکل (۵) تغییر قطر متوسط جرمی و قطر میانی (قطری که ۵۰ درصد جرمی ذرات از آن کوچکتر هستند) در غلظت های متفاوت از سه اسید چرب به همراه آزمایش شاهد نشان داده شده است.

¹ Conning and quartering

می دهد. از آنجا که استفاده از اسید چرب تنها بر سرعت رشد بلور موثر بوده و تاثیری بر شکست ندارد، افزایش قطر متوسط و میانی در حضور اسیدهای چرب تنها ناشی از افزایش اگلومراسیون است.

نتایج به روشنی افزایش قطر متوسط جرمی و میانی را با افزودن اسیدهای چرب نشان می دهد. در بین سه اسید چرب اضافه شده، اثر اسید اولئیک در غلظت ۴ mmol/lit از همه بیشتر بوده است. در شکل (۶) توزیع اندازه محصول دو آزمایش E_1 و E_7 نشان داده شده است. این شکل افزایش تعداد ذرات میانی و بزرگتر را به سبب استفاده از اسید اولئیک نسبت به جوانه و نیز محصول آزمایش شاهد نشان



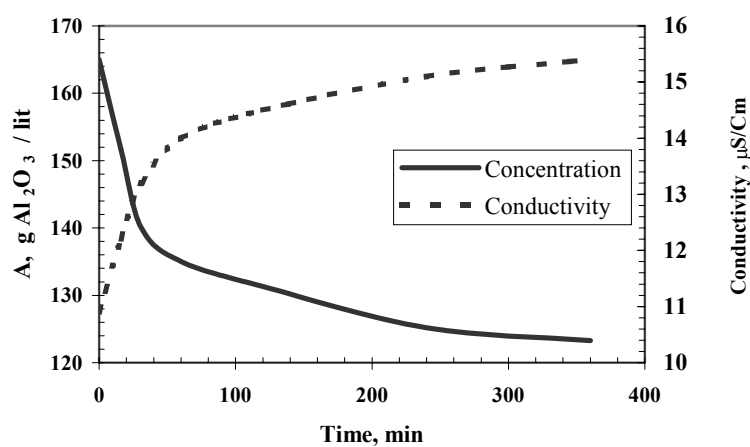
شکل ۱- شماتیک بلور ساز استفاده شده در انجام آزمایشات

جدول ۱- مشخصات بلور ساز

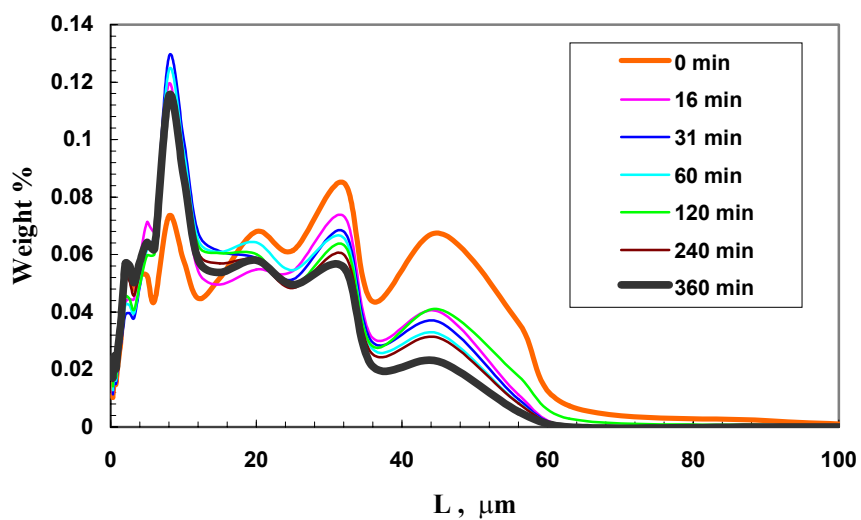
۲/۱ Cm	فاصله لوله مکش تا کف محفظه	۱۰ Cm	قطر داخلی محفظه
۲ Cm	ارتفاع تیغه های عمودی	۱۵ Cm	ارتفاع موثر محفظه
۱/۵ Cm	عرض موثر تیغه های عمودی	۷/۵ Cm	ارتفاع لوله مکش
۱/۵ lit	حجم مفید راکتور	۵/۵ Cm	قطر داخلی لوله مکش

جدول ۲- خلاصه شرایط آزمایشگاهی

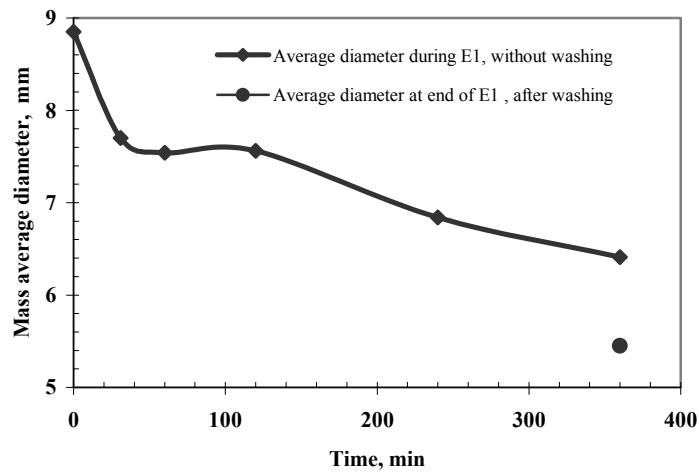
E ₇	E ₆	E ₅	E ₄	E ₃	E ₂	E ₁	آزمایش
۱/۴	۱/۳	۱/۳	۱/۴	۱/۶	۱/۲	۱/۴	فوق اشباعیت اولیه
OA	OA	MA	MA	TA	TA	—	اسید چرب
۴	۲	۴	۲	۴	۲	—	غلظت اسید mmol/lit



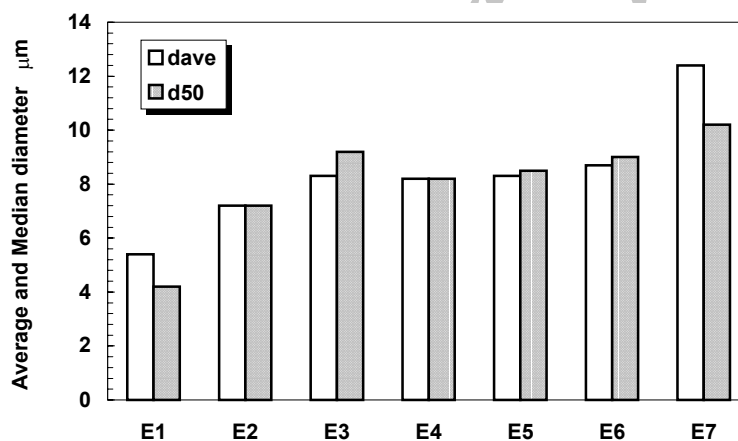
شکل ۲- تغییرات غلظت $\text{Al}(\text{OH})_3$ در محلول فوق اشباع در طی آزمایش E₁



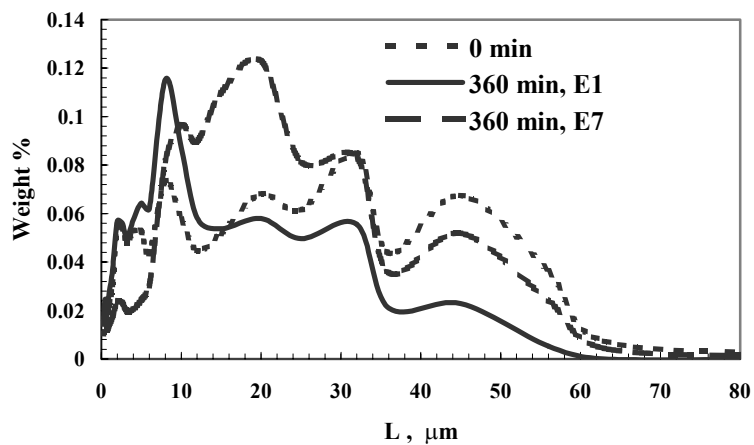
شکل ۳- توزیع اندازه جوانه و محصول در آزمایش E₁



شکل ۴- تغییر اندازه متوسط جرمی با زمان در آزمایش E₁



شکل ۵- تاثیر سه اسید چرب بر قطر متوسط و قطر میانی



شکل ۶- توزیع اندازه محصول در دو آزمایش E₁ و E₂

1. Mersmann, A., Crystallization Technology Handbook, Marcel Decker Inc., 1995.
2. Ilievski, D. and White, E.T., Agglomeration during Precipitation: Agglomeration Mechanism Identification for $Al(OH)_3$ Crystals in Stirred Caustic Aluminate Solutions, Chem. Eng. Sci., Vol. 49, 1994, pp.3227-3239.
3. Seyssiecq, I., Veessler, S., Magin, D., Klein, J.P., and Boistelle, R., Modeling Gibbsite Agglomeration in a Constant Supersaturation Crystallizer, Chem. Eng. Sci., Vol. 55, 2000, pp.5565-5578.
4. Armstrong, L., Hunter, J., McCormick, K. and Warren, H., Bound Soda Incorporation During Hydrate Precipitation-Effects of Caustic, Temperature and Organics, Light Metal, 1996, pp.37-40.
5. Brown, N., Effect of Calcium Ions on Agglomeration of Bayer Aluminium Trihydroxide, J. Crystal Growth, Vol.92, 1988, pp.26-32.
6. Chahopadhyay, D.K., Satpathy, B.K. and Mohanty, R.C., Impurities Build up and Behavior of Low Organic Bauxite of Panchpatmali Bauxite Mines of NALCO in Bayer Process, Light Metal, 1996, pp.11-16.
7. Alamdari, A., Raper, J. and Wainwright, M.S., Poisoning of the Precipitation of Alumina Trihydrate by Manitol, Light Metal, 1993, pp.143-149.
8. Alamdari, A., Raper, J. and Wainwright, M.S., A model for Aluminium Trihydroxide Crystallization from Pure and Impure Solutions, Light Metal, 1998, pp.133-139.
9. Zöldi, K., Solymár, K. and Fehér, I., Removal and its Effect on Precipitation and Alumina Quality, Light Metal, 1987, pp.24-38.
10. Hachgenei, J., Reinhard, B. and Foell, J., Using Polyglycerines in the Bayer Process to Increase Crystal Size of the Product, US Patent 5312603.
11. Seyssiecq, I., Veessler, S., Margin, D. and Boistelle, R., The Influence of Additives on the Crystal Habit of Gibbsite, J. Crystal Growth, Vol.196, 1999, pp.174-180.
12. Watling, H., Loh, J. and Gatter, H., Gibbsite Crystallization Inhibition, 1.Effects of Sodium Gluconate on Nucleation, Agglomeration and Growth, Hydrometallurgy, Vol.55, 2000, pp.275-288.
13. Watling, H., Gibbsite Crystallization Inhibition, 2.Comparative Effects of Selected Alditols and Hydroxycarboxylic Acids, Hydrometallurgy, Vol.55, 2000, pp.289-309.
14. Seyssiecq, I., Veessler, S., Boistelle, R., and Lamerant, J.M., Agglomeration of Gibbsite $Al(OH)_3$ Crystals in Bayer Liquors. Influence of the Process Parameters, Chem. Eng. Sci., Vol.53, No.12, 1998, pp.2177-2185.
15. Watts, H.L. and Utley, D.W., Sodium Gluconate as a Complexing Agent in the Volumetric Analysis of Aluminium Compounds, Analytical Chemistry, Vol.28, No.11, 1956, pp.1731-1735.