

سینتیک جذب آنیون پرنات توسط زغال فعال

سید خطیب الاسلام صدر نژاد (۱) - سعید جبار زارع (۲)

۱- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف و ۲- دانشگاه آزاد نجف آباد

چکیده:

مهمترین ماده اولیه برای تولید رنیوم غبار تشویه مولیبدنیت است که در آن رنیوم بصورت هپتا اکسید می باشد. این ماده از طریق حل سازی غبار تشویه بصورت یون پرنات در می آید که با جذب آن توسط زغال فعال، عملیات تخلیص را می توان انجام داد. در هنگام جذب یون پرنات، چند مرحله سینتیکی مانند انتقال در لایه مرزی، نفوذ در داخل حفره ها، نفوذ در سطح حفره ها و جذب توسط سایت های فعال زغال می توانند موثر باشند. در این تحقیق اثر عواملی همچون درجه حرارت، اندازه دانه، غلظت محلول و شدت تلاطم بر مکانیزم جذب و مرحله کنترل کننده سرعت بررسی شده و مقدار عددی کمیات سینتیکی از طریق مقایسه داده های آزمایشی با روابط نظری تعیین و ارائه شده اند.

واژه های کلیدی: سینتیک، رنیوم، جذب، زغال فعال

مقدمه

از حرارت دادن مواد کربنی نظیر زغال سنگ، پوسته نارگیل و گونه های مختلف چوب بدون حضور هوا، مواد فرار خارج گشته و کربن باقی می ماند. زغال حاصل دارای سطحی در حدود ۲ تا ۴ متر مربع بر گرم می باشد. از تماس زغال با اتمسفر کنترل شده از عوامل اکسید کننده همچون بخار آب و اکسیژن خلل و فرج زغال گسترش یافته و سطح زغال به بیش از ۱۰۰۰ متر مربع بر گرم خواهد رسید. این نوع زغال دارای چگالی بالای سطحی را زغال فعال^(۱) می گویند. [۱]

از این جاذب در صنایع غذایی برای تولید روغن خوراکی و آب میوه، در صنایع دارویی برای تولید انسولین، در صنایع نظامی بعنوان فیلتر، در فرودگاهها برای تصفیه هوا و در تأسیسات شهری برای تصفیه فاضلاب استفاده می شود [۲]. با مشخص شدن قابلیت جذب و دفع سطحی زغال فعال، استفاده از آن از اواسط قرن گذشته در صنایع تولید فلز به روش هیدرومتالورژی آغاز شد و برای فلزاتی همچون طلا، روی، مولیبدن، رنیوم و پلاتین از

(1) Activated Carbon

(۲). دانشجوی دکتری

(۱). استاد

آن استفاده شد. برای تولید رنیوم، ابتدا ترکیب فلز را در محلول آبی حل کرده و سپس بوسیله زغال فعال یا رزین آنیونی، خالص سازی می کنند. نمک پرنات حاصل می تواند سرانجام به فلز احیاء شود. زغال فعال قابلیت جذب گونه های ملکولی و یا یونی را از درون سیالات دارا می باشد. با توجه به ساختار شماتیک زغال فعال مطابق شکل ۱ [۳] در عملیات تخلیص توسط این جاذب لازم است مراحل سینتیکی از قبیل انتقال در لایه مرزی، نفوذ در حفره، نفوذ سطحی در دیواره حفره و جذب توسط سایت های^۲ زغال فعال انجام گیرد. در مدل هسته متخلخل، PCM^۳ برای هر یک از مراحل فوق به کمک موازنه جرمی رابطه ای خطی می توان تعیین نمود.



شکل ۱: نمایش تصویری یک دانه زغال فعال.

- نفوذ در فیلم مایع:

سرعت جذب در مراحل اولیه توسط انتقال در لایه مرزی کنترل می شود (رابطه ۱). از طریق تلفیق دو معادله انتقال جرم و موازنه جرمی [۳-۵] و انتگرال گیری از معادله بدست آمده برای زمانهای اولیه، رابطه ۲ حاصل خواهد شد که در آن کسر واکنش کرده X نسبت غلظت جذب شده به غلظت اولیه می باشد.

$$\frac{dc}{dt}_{t \rightarrow 0} = -k_1 c \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{iK_f M}{d_p \rho V} t$$

$$-\ln(1-x) = \frac{iK_f M}{d_p \rho V} t \quad (2)$$

(2) Site

(3) Porous Core Model

در صورتی که تغییرات $-\ln(1-x)$ بر حسب زمان خط صاف باشد، فرض کنترل کننده بودن انتقال در لایه مرزی صحیح بوده و به کمک شیب خط می توان ثابت سرعت، K_1 ، و ضریب انتقال جرم K_f را تعیین کرد.

- واکنش جذب:

واکنش یون یا ملکول با جای مناسب سایت، روی سطح زغال فعال را جذب گویند. با استفاده از موازنه جرم [S] مطابق رابطه ۳ و انتگرال گیری از آن در زمانهای اولیه رابطه ۴ حاصل خواهد شد.

$$\frac{dc}{dt} = -\left(K_a \left(1 - \frac{q}{q^*}\right) c - K_d \frac{q}{q^*}\right) \frac{M}{V} \quad (3)$$

$$-\ln(1-x) = \frac{K_a M}{V} t \quad (4)$$

در این حالت همچون مرحله نفوذ در لایه مرزی اگر تغییرات $-\ln(1-x)$ بر حسب زمان خطی گردد مرحله کنترل کننده سرعت، واکنش جذب خواهد بود. اما شیب آن نسبت به حالت قبل متفاوت است. به کمک شیب این خط می توان ثابت جذب K_a برای واکنش جذب را تعیین نمود. بررسیها نشان داده است که واکنش جذب روی زغال فعال نسبت به سایر مراحل بسیار سریع بوده و این مرحله هیچگاه کنترل کننده سرعت نخواهد بود [5].

- نفوذ در حفره:

نفوذ در حفره و یا نفوذ در لایه مرزی واقع در سطح حفره ممکن است کنترل کننده سرعت باشند. با استفاده از موازنه جرم در حفره های ماکروسکوپی [۳،۶،۷] مطابق رابطه ۵، رابطه ۶ حاصل خواهد شد.

$$D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0 \quad (5)$$

$$\tau_p = \left(\frac{C^\circ}{\rho_p q^\circ} \right) \left(\frac{D_p}{R^2} \right) t \quad (6)$$

با توجه به موازنه جرم مطابق رابطه ۷ برای نفوذ در سطح حفرات رابطه ۸ حاصل می شود.

$$D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (7)$$

$$\tau_s = \left(\frac{D_s}{R^2} \right) t \quad (8)$$

مقادیر τ_p و τ_s در هر زمان با توجه به غلظت اولیه، غلظت تعادلی و غلظت لحظه ای تعیین می گردند [7]. در صورتیکه رسم تغییرات τ_p یا τ_s بر حسب زمان در یک محدوده زمانی خطی گردد. برای τ_p نفوذ در حفرات و

برای τ_s نفوذ در سطح حفرات کنترل کننده سرعت خواهد بود.

روش تحقیق

در این تحقیق از محلول مصنوعی⁽⁴⁾ نینوم استفاده شد. برای دستیابی به نمک نینوم، ابتدا غبار تشویه مولیدنیت حل سازی شد. از تماس محلول با زغال فعال، یونهای پررئات ReO_4^- و مولیدات MoO_4^{2-} جذب شدند. در مرحله تهی سازی⁽⁵⁾ ابتدا یون مولیدات و در مرحله دوم یون پررئات از سطح جاذب دفع گردید. به روش ترکیب شیمیایی از محلول حاوی پررئات، نمک نینوم حاصل گردید [8].

آزمایشها بصورت تک باری⁽⁶⁾ صورت گرفت. از تماس مقدار معینی زغال فعال با محلول حاوی نینوم در ظرف دارای حجم مشخص، تغییرات غلظت بر حسب زمان اندازه گیری شد. به کمک این تغییرات، می توان مقادیر $-\ln(1-x)$ و τ_s و τ_p را در زمانهای مختلف تعیین نمود.

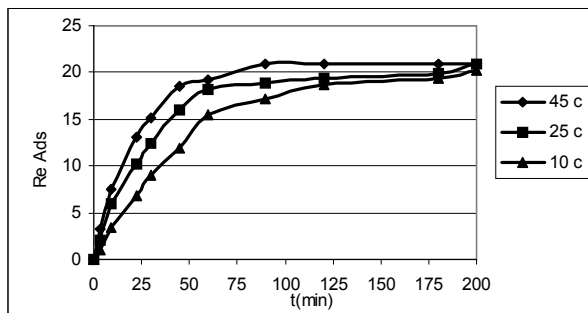
برای تعیین زمانهای مربوط به کنترل کنندگی هر یک از مراحل نفوذ در لایه مرزی، نفوذ حرارتی و نفوذ در سطح حفرات، معادله خط و ضریب رگرسیون R^2 برای خطوط روابط ۲، ۶ و ۸ در محدوده زمانهای مختلف تعیین گردیدند. معادله خطی با بیشترین ضریب رگرسیون بیانگر محدوده زمانی مناسب منطبق با یک مرحله کنترل کننده مفروض سرعت است. نکته قابل توجه این است که در رسم کلیه خطوط مربوط به مراحل کنترل کننده سرعت، لازم است معادله خط از مبداء مختصات بگذرد. بنابراین در هر یک از این مراحل، داده $(0,0)$ یک نقطه از خط محسوب می شود.

نتایج و بحث

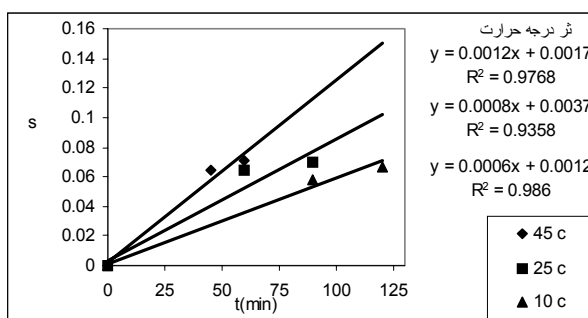
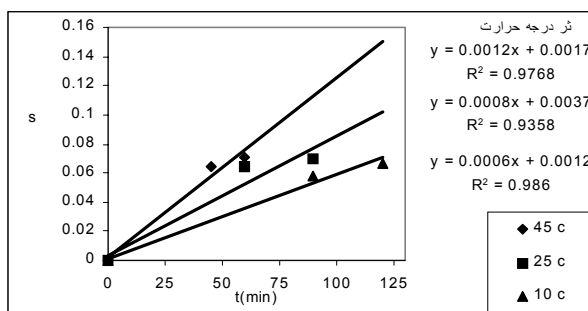
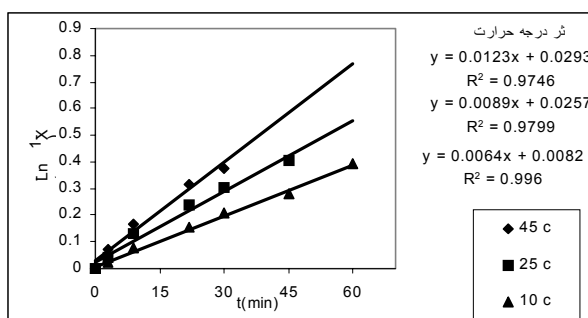
نمونه ای از یک نمودار جذب نینوم بر حسب زمان که در سه دمای ۱۰، ۲۵، و ۴۵ درجه سانتیگراد اندازه گرفته شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در زیر به بررسی تاثیر عوامل مختلف بر میزان جذب پرداخته می شود.

- **اثر دما:** ارتباط خطی $-\ln(1-x)$ ، τ_s و τ_p بر حسب زمان و دما در شکل ۳ نشان شده است. براساس این داده ها، معادله خطوط دارای بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردید و از آنجا ضریب نفوذ موثر در هر دما تعیین شد. سپس با رسم تغییرات $-\ln D$ بر حسب $1/T$ ، فاکتور فرکانس و انرژی تحریک جذب بدست آمد.

(4): Synthetic
(5): Stripping
(6): Batch



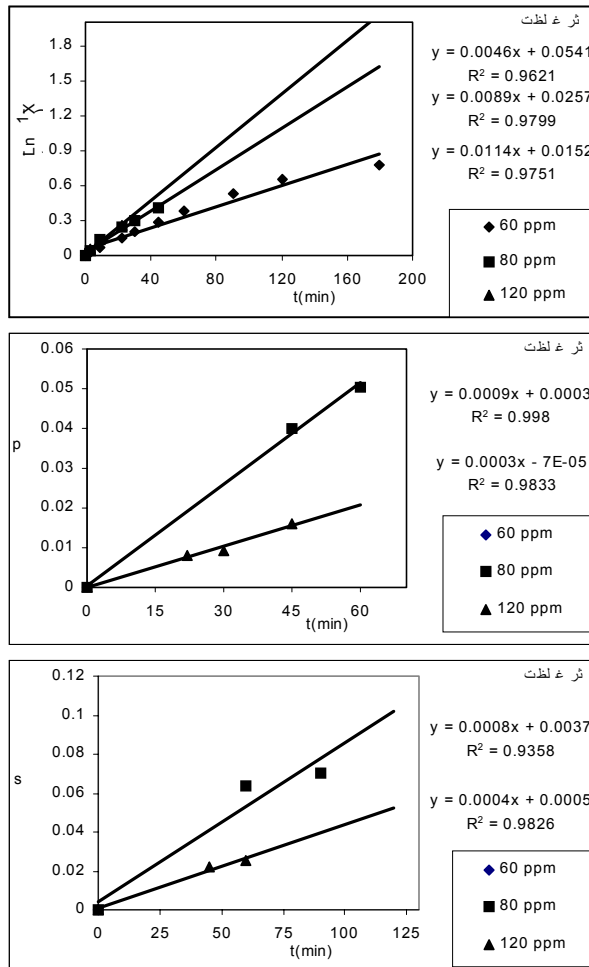
شکل ۲: میزان جذب رنیوم بر زغال فعال بر حسب زمان و دما.



شکل ۳: تغییرات $-\ln(1-x)$ و τ_p و τ_s بر حسب زمان و دما.

- اثر غلظت محلول: بررسی در غلظت های ۶۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلیگرم در لیتر انجام گرفت. ارتباط خطی

$-\ln(1-x)$ ، τ_s و τ_p با زمان رسم شد و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردید (شکل ۴).

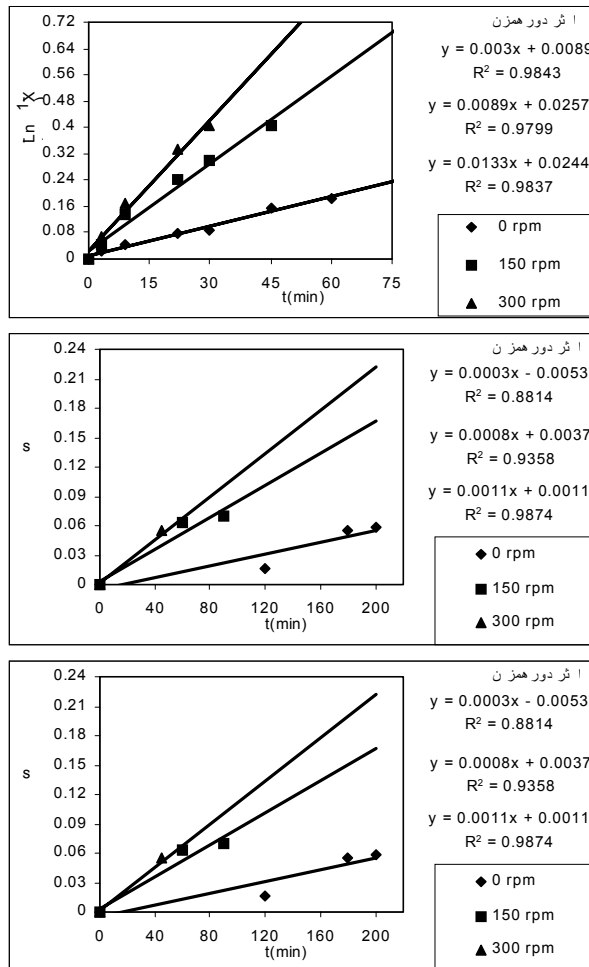


شکل ۴: تغییرات $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_s بر حسب زمان و غلظت محلول.

- اثر دور همزن: بررسی در ۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت. ارتباط خطی $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_s با زمان رسم شد و معادله خطوط دارای بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردید (شکل ۵).
- اثر اندازه زغال فعال: زغال فعال با اندازه های ۰/۵، ۰/۷، ۱، ۱/۷ و ۲ میلیمتر انجام گرفت. ارتباط خطی $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_s با زمان رسم شد و معادله خطوط با بیشترین ضریب رگرسیون تعیین گردید.

نتیجه گیری

- انرژی اکتیواسیون برای جذب رنیوم بر روی زغال فعال برابر 22.5 CAL/MOL می باشد.
- در کلیه شرایط در زمانهای اولیه نفوذ در لایه مرزی، سپس نفوذ در حفرات و نهایتاً نفوذ در سطح حفرات کنترل کننده سرعت است.



شکل ۵: تغییرات $-\ln(1-x)$ ، τ_p و τ_s بر حسب زمان و دور همزن.

- با افزایش دما، غلظت و سرعت تلاطم و یا کاهش اندازه دانه زغال، مرحله کنترل کننده سرعت از نفوذ در لایه مرزی سپس نفوذ در حفرات منتقل می شود. نحوه این انتقال در جدول ۱ آورده شده است.

- از روی شیب منحنی $-\ln(1-x)$ بر حسب زمان می توان ثابت سرعت و ضریب انتقال جرم را مطابق جدول ۱ تعیین نمود.

- با استفاده از شیب منحنی τ_p بر حسب زمان، ضریب نفوذ در حفرات را می توان مطابق جدول ۱ تعیین نمود.

- با استفاده از شیب منحنی τ_s بر حسب زمان، ضریب نفوذ در سطح حفرات را می توان مطابق جدول ۱ تعیین نمود.

علائم و اختصارات

K_a ثابت سرعت جذب	C غلظت محلول
K_d ثابت سرعت دفع	X کسر واکنش کرده
q غلظت	i ضریب ثابت
q^* غلظت تعادل	K_1 ثابت سرعت در دیفوزیون در لایه مرزی
D_p ضریب دیفوزیون در حفرات	K_f ضریب انتقال جرم در لایه مرزی
Γ شعاع در داخل ذره زغال در زمانی همچون t	M جرم زغال
R شعاع ذره زغال فعال	d_p قطر ذره ذغال فعال
q مقدار جذب نسبت به وزن زغال خشک	ρ و ρ_p وزن مخصوص زغال فعال
D_s ضریب دیفوزیون در سطح	V حجم محلول
	t زمان

مراجع:

- 1 - M. Streat and D. Noden, "Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy", 1987.
- 2 - Ullmans and Frits, "Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol.1, A5, 1988.
- 3 - Derenter Van, J. S. J., "Kinetic Models for the Adsorption of Gold Onto Activated Carbon." 50th International Conference Mineral Science & Technology, Vol.2, p.487.
- 4 - R. G. Peel, A. Benedek and C. M. Crowe, "A Branched Pore Kinetic Model for Activated Carbon Adsorption", AIChE Journal, Vol. 27, No. 1, p.26.
- 5 - N. M Vagter, and K. F Sandenbergh,. "Discussion of the Adsorption Kinetics of Dicyanoaurate and Dicyanoargentate Ions in Activated carbon".
- 6 - J. S. J. Van Deventer, "Kinetic Model for the Reversible Adsorption of Gold Cyanide on Activated Carbon", Chem. Eng. Commun., Vol. 44, 1987, p.257.
- 7 - M. Suzuki and K. Kawazoe, "Batch Measurement of Adsorption Rate in an Agitated

جدول ۱: ضرایب سینتیکی بدست آمده از این تحقیق.								
فاکتور مورد بررسی	شرایط	نفوذ در لایه مرزی (min)	ثابت سرعت (K_1) (min) ⁻¹	ضریب انتقال جرم (K_f) (cm/sec)	نفوذ در حفرات (min)	ضریب نفوذ در حفرات (D_p) (cm ² /sec)	نفوذ در سطح حفرات (min)	ضریب نفوذ در سطح حفرات (D_s) (cm ² /sec)
درجه حرارت (°C)	45	0-30	0.0123	4.5×10^{-3}	30-45	3.5×10^{-5}	45-60	8.8×10^{-8}
	25	0-45	0.0089	3.3×10^{-3}	45-60	2.6×10^{-5}	60-90	5.9×10^{-8}
	10	0-60	0.0064	2.4×10^{-4}	60-90	1.6×10^{-5}	90-120	4.4×10^{-8}
دور هم زن (rpm)	0	0-60	0.0030	1.1×10^{-3}	60-120	2.3×10^{-6}	120-200	2.2×10^{-8}
	150	0-45	0.0089	3.3×10^{-3}	45-60	2.9×10^{-5}	60-120	5.9×10^{-8}
	300	0-30	0.0133	4.9×10^{-3}	30-45	3.9×10^{-5}	45-60	8.1×10^{-8}
غلظت محلول (ppm)	60	0-180	0.0046	1.7×10^{-3}	-	-	-	-
	80	0-45	0.0089	3.3×10^{-3}	45-60	2.9×10^{-5}	60-120	5.9×10^{-8}
	120	0-22	0.0114	4.2×10^{-3}	22-45	6.5×10^{-6}	45-60	2.9×10^{-8}
اندازه زغال (mm)	0.5-	0-22	0.0133	2.2×10^{-3}	22-45	7.2×10^{-6}	45-60	1.6×10^{-8}
	0.7							
	1-	0-45	0.0089	3.3×10^{-3}	45-60	2.9×10^{-5}	60-120	5.9×10^{-8}
	1.7							
	2	0-60	0.0075	2.1×10^{-3}	60-90	4.4×10^{-7}	90-120	1×10^{-9}

Tank – Pore Diffusion Kinetics with Irreversible Isotherm”, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 7, No. 5, 1974, p.346.

۸ - سید خطیب الاسلام صدر نژاد و سعید جبار زارع، استخراج توام رنیوم و مولیبدن از محلول غبار تشویه مولیبدنیت به روش زغال فعال، پنجمین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ایران، ۱۳۸۰، ۳۲۷.