

سینتیک تشویه پنتا اکسید وانادیم با کربنات سدیم

سید خطیب الاسلام صدر نژاد^{۱*} و فاطمه عسجدی^۲

^۱ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

^۲ دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

^۱ هسته طراحی و اجرای فرآیندهای جدید تولید و به کارگیری مواد پیشرفته

^۱ و پژوهشگاه مواد و انرژی

(تاریخ دریافت ۸۷/۲/۲۹، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۷/۸/۱۱، تاریخ تصویب ۸۷/۱۱/۱۲)

چکیده

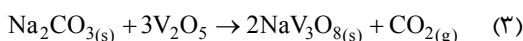
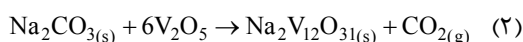
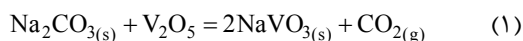
وانادیم به طور گسترده، ولی به میزان اندک (۱۵۰ پی پی ام) در پوسته زمین پراکنده است. این فلز در فولاد سازی، صنایع رنگ و تولید کاتالیزور کاربرد دارد. تمایل به بازیافت وانادیم از مواد ثانویه مانند کاتالیزورهای مستعمل با توجه به کاهش منابع طبیعی و افزایش قیمت فلز، در حال افزایش است. در فرآیند بازیابی وانادیم، واکنش‌های بسیاری انجام می‌شوند. واکنش تشویه اکسیدوانادیم به دلیل کندی سرعت و بزرگی زمان تکمیل نسبت به سایر واکنش‌ها، اهمیت بیشتری دارد و به عنوان گلوگاه فرآیند شناخته می‌شود. در این تحقیق، تشویه اکسید وانادیم توسط کربنات سدیم بررسی شده و سینتیک فرآیند و معادلات سرعت تعیین می‌شوند. آزمایش‌ها با سه نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۶ با شرایط هم دما انجام شده و به کمک روابط ریاضی مربوط به مدل دو فازی هسته کوچک شونده، مکانیزم فرآیند و انرژی تحریک تشویه پنتا اکسید وانادیم تعیین می‌شود.

واژه های کلیدی: تشویه نمکی، پنتا اکسید وانادیم، کربنات سدیم، متاوانادات سدیم، سینتیک فرآیند، مدل هسته کوچک شونده

مقدمه

از نوع کربنات Na_2CO_3 ، کلرور NaCl و سولفات Na_2SO_4 هستند. با وجود قیمت بیشتر، کربنات سدیم در اکثر موارد بر کلرید سدیم ارجحیت دارد؛ زیرا (الف) خصوصیات قلبیایی و قدرت تهاجمی کربنات سدیم نسبت به ساختار اکسیدهای اسیدی موجود در مواد خام قوی تر است و (ب) فشار جزئی بخار آب در فرآیند تشویه با کربنات سدیم بی تأثیر است [۴].

بر حسب اینکه مقدار کربنات سدیم چقدر باشد، تشویه، طبق یکی از واکنش‌های ۱ تا ۳ تحقق می‌پذیرد:



متاوانادات سدیم حاصل در آب قابل حل است. ناکافی بودن نمک، ممکن است باعث ایجاد وانادات سدیم با نسبت سدیم به وانادیم کمتر از یک شود و این اتفاق مطلوب نیست؛ زیرا چنین ترکیبی تمایل به ازدست دادن اکسیژن دارد و ممکن است باعث ایجاد محصولات غیر

وانادیم کاربردهای صنعتی فراوانی دارد از جمله: استفاده به عنوان آلیاژساز برای افزودن به صورت فرو وانادیم به فولاد [۱] و کاتالیزت برای افزایش سرعت واکنش‌های همگن و غیرهمگن مانند واکنش تولید اسید سولفوریک از گاز دی اکسید گوگرد و اسید اکریلیک از پروپان است [۲]. این فلز چندین ترکیب اکسیدی دارد که از بین آنها می‌توان به V_2O_3 ، V_2O_4 ، V_2O_5 و VO اشاره کرد. پنتا اکسید (V_2O_5) مهم‌ترین اکسید وانادیم بوده و برای تولید فلز خالص مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. نقطه ذوب پنتا اکسید وانادیم، ۶۲۷ درجه سانتی‌گراد و از روش تشویه نمکی ماده خام تولید می‌شود. محصول تشویه، واناداتی قابل حل در آب است که به عنوان ماده اولیه تولید وانادیم خالص و ترکیبات آن به کار برده می‌شود.

تشویه نمکی V_2O_5 به طور معمول با هدف تولید آنیون اکسیدی با حداکثر ظرفیت فلز برای افزایش قابلیت انحلال در آب انجام می‌شود. این کار با استفاده از یکی از نمک‌های سدیم که قیمتی مناسب و راندمانی بالا داشته باشد، انجام می‌شود. نمک‌های استفاده شده بیشتر

جدول ۱: مشخصات مواد استفاده شده در این تحقیق [۲].

Property	Sodium Carbonate	Vanadium Oxide
Chemical	Na ₂ CO ₃	V ₂ O ₅
Melting Temperature	851	690
Density (g/cm ³)	2.53	3.36
Molecular weight	105.99	181.1
Purity	99.99%	99.99%
Associated Company	Merck Company	Merck Company

این تحقیقات نیز محدود به مقادیر جزئی وانادیم بوده است و این موضوع با وجود اهمیت دسترسی به اطلاعات مربوط به مراحل پیشرفت و انرژی تحریک واکنش‌ها برای طرح فرایندهای جدید و بهینه سازی فرایندهای موجود است. دسترسی نداشتن به اطلاعات سینتیکی مربوط به واکنش اکسید وانادیم با کربنات سدیم، نیاز به انجام یک بررسی همه جانبه برای تعیین مکانیزم و انرژی تحریک واکنش تشویق کربناتی اکسید وانادیم را محقق می‌کند. این مقاله نتایج به دست آمده از تحقیقات اخیر در باره سرعت واکنش اکسید وانادیم با کربنات سدیم مخلوط شده با نسبت های ۱:۱ و ۱:۳ و ۱:۶ و مکانیزم و انرژی تحریک واکنش به عنوان اطلاعاتی ذی قیمت برای کمک به طراحی و نیز بهبود فرایندهای فعلی تولید وانادیم را در اختیار خواننده قرار می‌دهد.

تجهیزات و مواد

وسایل استفاده شده در تحقیق عبارتند از: (الف) کوره تونلی افقی قابل استفاده تا دمای ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد، (ب) ترازو با دقت ده هزارم گرم، (ج) فایک های سرامیکی برای نگهداری واکنشگرها در هنگام آزمایش، (د) کوره‌های خشک کن و (ه) واکنشگرهای مورد استفاده در تحقیق برای بررسی سینتیک تشویق پنتا اکسید وانادیم توسط کربنات سدیم. مواد اخیر از شرکت مرک آلمان خریداری شده که خلوص آن ۹۹/۹۹ درصد است. سایر مشخصات این مواد در جدول (۱) آورده شده اند.

روش آزمایش

ابتدا هر دو ماده توسط خشک کن که دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد دارد به مدت ۶ ساعت خشک شد تا هر نوع رطوبت احتمالی خارج شود. سپس اکسید

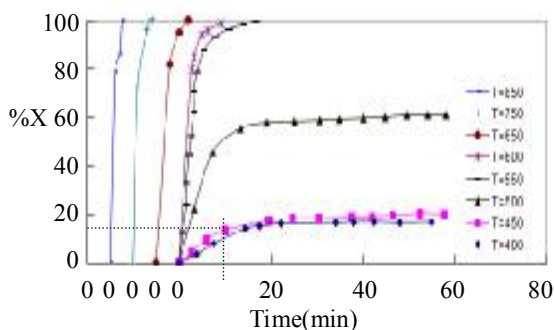
محلول مثل Na₂V₁₂O₃₁ و NaV₃O₈ (معروف به برنز) طبق واکنش‌های ۲ و ۳ شود [۵].

اگر چه مطالعه درباره فلز وانادیم و ترکیبات آن به دلیل وجود منابع بازیافتی و زمینه های متعدد به کارگیری در کشور جذابیت و اهمیت فراوانی دارد، اما نتایج تحقیقات داخلی درباره بازیابی اکسید وانادیم از خاکستر نیروگاه های حرارتی و تشویق کربناتی سرباره وانادیم دار و حل سازی وانادات ها در محلول آبی قابل دستیابی نیست. تحقیقات خارجی برای استخراج وانادیم از سرباره مگنتوفرو تیتانیم [۶]، کاتالیزورهای مستعمل [۴،۷] و محلول های لیچینگ خاکستر نیروگاه از راه استخراج حلالی [۸] بیشتر جنبه عملی داشته و به سینتیک فرایند تشویق نپرداخته اند.

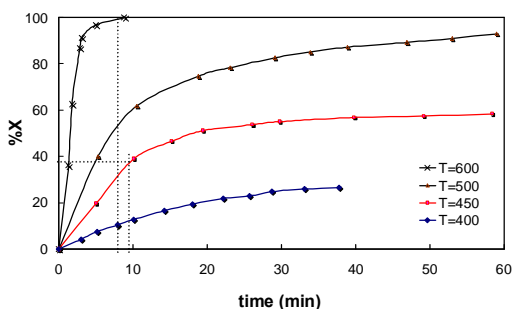
در عوض، اندک مطالعات سینتیکی درباره واکنش کربنات فلزات قلیایی با اکسیدهای برخی از فلزات انتقالی که محصول دارای کاربرد داشته‌اند، قبلاً انجام شده است [۹]. برای مثال معلوم شده است که سینتیک، واکنش مخلوط پودری کربنات لیتیم با اکسید آهن در دمایی کمتر از دمای تجزیه Li₂CO₃ توسط نفوذ لیتیم در لایه محصول (Li₂FeO₂) کنترل می‌شود و انرژی تحریک واکنش در محدوده دمایی ۶۵۳-۷۸۳ کلوین، ۲۱۰ کیلو ژول بر مول است [۱۰]. همچنین واکنش کربنات سدیم با اکسید تنگستن یک مرحله داشته و انرژی تحریکی حدود $520 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ دارد [۳]. واکنش کربنات سدیم با اکسید آهن ۳ ظرفیتی نیز تک مرحله‌ای و انرژی تحریک حدود $270 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ دارد [۳].

اندک بررسی انجام شده درباره واکنش کربنات سدیم با اکسید وانادیم، تا کنون مکانیزم و انرژی تحریک واکنش را نتیجه نداده است [۱۱]. مواد مورد استفاده در

مواد ناخالصی و بدنه بوته) وجود داشته و امکان احاطه جزئی دانه‌های کربنات سدیم جامد با دمای ذوب ۸۵۱ درجه سانتی‌گراد توسط فاز جدید شرکت کننده در واکنش وجود دارد. با ایجاد فاز خمیری، سرعت نفوذ عوامل واکنش مسلماً افزایش یافته و سبب خاتمه واکنش پس از ۱۸ دقیقه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و حدود ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. اندازه‌گیری در دماهای بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده افزایش قابل توجه سرعت واکنش و تند شدن شیب نمودار مقدار واکنش بر حسب زمان و کامل شدن تشویه در مدتی حدود ۳ دقیقه است.



شکل ۱: نمودار پیشرفت واکنش بر حسب زمان با نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱ برای جلوگیری از تداخل منحنی‌ها، دیاگرام‌های مربوط به ۷۵۰، ۶۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به سمت چپ تغییر مکان داده شده‌اند.



شکل ۲: نمودار پیشرفت واکنش بر حسب زمان با نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۳.

شکل (۲) نشان می‌دهد که با نسبت ۱:۳ مقادیر سرعت از حالت قبل (۱:۱) بیشتر بوده و مانند حالت قبل، سرعت واکنش با دما افزایش می‌یابد. برای مثال در دمای ۴۵۰ و در نسبت ۱:۱ بعد از گذشت ۱۰ دقیقه واکنش حدود ۱۳٪ پیشرفت کرده، ولی در همین دما و همین زمان برای نسبت ۱:۳ این پیشرفت حدود ۳۹٪ بوده است.

وانادیم و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۶ به طور کاملاً یکنواخت مخلوط شد و در قایقک‌های سرامیکی ریخته شده و داخل کوره تونلی قرار داده شد. قبل از قرارگیری نمونه‌ها در کوره، ترموکوپل کوره کالیبره شد و دما به حد مورد نظر افزایش یافت. در طول آزمایش، دمای کوره ثابت نگه داشته شد. با نسبت ۱:۱ دمای آزمایش ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰ و ۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و حداکثر مدت اندازه‌گیری ۶۰ دقیقه بود. نمونه‌ها در فواصل زمانی معینی از کوره خارج شد و کاهش وزن آنها از راه توزین به دست آمد. در نسبت‌های ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۶، وزن اولیه نمونه‌ها به ترتیب ۱/۴۳، ۱/۶۲ و ۲/۹۸ گرم بود. آزمایش با نسبت ۱:۱ یک بار بدون وجود گاز آرگون و بار دیگر با دمش گاز آرگون انجام شد.

نتایج و بحث

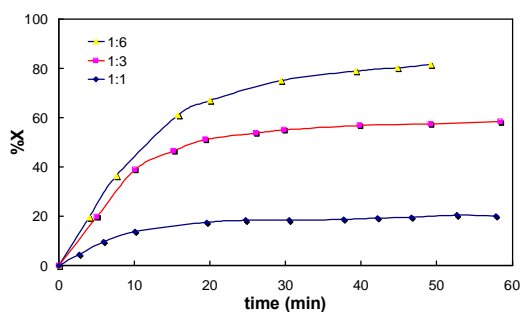
کسر تبدیل X عبارت است از نسبت کاهش وزن در اثر انجام واکنش در مدت زمان t تقسیم بر حداکثر مقدار کاهش وزن در هنگام خاتمه واکنش. با این تعریف، %X نشان دهنده درصد پیشرفت واکنش در زمان t است. برای تعیین مکانیزم واکنش، مقدار این کمیت (یعنی میزان پیشرفت واکنش) باید بر حسب زمان و دما اندازه گرفته شود [۱۲، ۱۳].

اثر دما

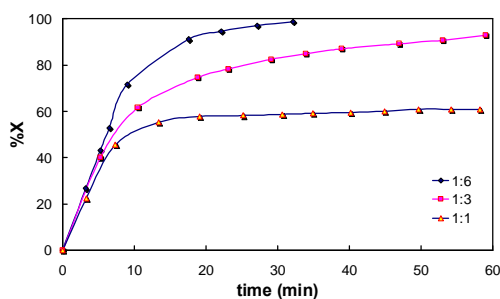
شکل (۱) درصد پیشرفت واکنش با گذشت زمان را برای نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱ در چند دما نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که نتایج مربوط به ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بسیار به هم نزدیک هستند، در حالی که با بالا رفتن دما و نزدیک شدن V_2O_5 به نقطه ذوب (۶۲۷ درجه سانتی‌گراد) میزان پیشرفت واکنش و همچنین درصد نهایی انجام واکنش، افزایش قابل توجهی می‌یابند؛ به طوری که حداکثر اندازه‌گیری شده واکنش از ۶۰٪ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۰۰ درصد در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. در دماهای کمتر از ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، همه مواد جامد بوده و سرعت انجام واکنش اندک است. ولی با رسیدن دما به حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، احتمال خمیری شدن موضعی اکسید وانادیم با نقطه ذوب ۶۲۷ درجه سانتی‌گراد یا کمتر (به سبب وجود کربنات و

۱۰۰ قابل دستیابی باشد. این موضوع با توجه به ضرورت رسیدن به تعادل ترمودینامیکی نیز به طور کامل قابل توجه است. در سه دمای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، اختلاف سرعت‌ها برای نسبت‌های ۱:۳ و ۱:۶ قابل ملاحظه است (شکل‌های ۴، ۵ و ۶).

در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت واکنش‌ها آنقدر هست که با هر سه نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۶ تغییر وزن در زمان نسبتاً کوتاهی (کمتر از ۱۰ دقیقه) به حداکثر ممکن (۱۰۰٪) می‌رسد (شکل ۷). این موضوع با توجه به برگشت ناپذیر بودن واکنش در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، به طور کامل قابل توجه است. در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد هر سه واکنش ۱ تا ۳، تا پایان تشویه و خروج تمامی کربن موجود در کربنات سدیم به شکل دی‌اکسید کربن، ادامه می‌یابند.



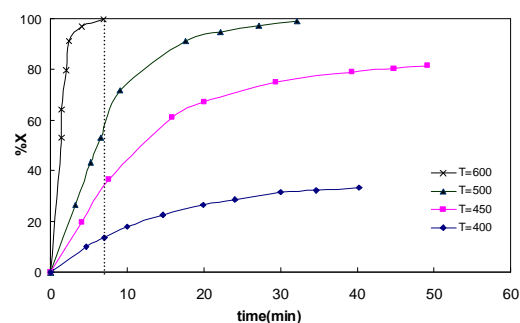
شکل ۵: نمودار مقدار واکنش بر حسب زمان برای نسبت‌های مختلف اکسید وانادیم به کربنات سدیم در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد.



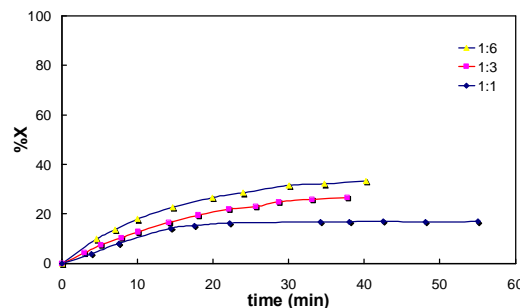
شکل ۶: نمودار مقدار واکنش بر حسب زمان برای نسبت‌های مختلف اکسید وانادیم به کربنات سدیم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

دلیل این اتفاق‌ها را می‌توان به افزایش قابل ملاحظه سرعت واکنش‌ها مربوط دانست. افزایش دما، سرعت نفوذ را به اندازه‌ای بزرگ می‌کند که اختلاف نسبت‌ها نقش

بر اساس داده‌های آزمایشی شکل (۲)، برای تکمیل واکنش در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، حدود ۹ دقیقه وقت لازم است. این زمان بر اساس داده‌های شکل ۳، برای نسبت ۱:۶ حدود ۷ دقیقه است. در ضمن حداکثر اندازه‌گیری شده مقدار پیشرفت واکنش برای این نسبت (۱:۶) در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ بیشتر از حالات قبل است (شکل ۳).



شکل ۳: نمودار پیشرفت واکنش بر حسب زمان با نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۶.



شکل ۴: نمودار مقدار واکنش بر حسب زمان برای نسبت‌های مختلف اکسید وانادیم به کربنات سدیم در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

نتایج آزمایشی نشان می‌دهد که در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، میزان انجام تشویه با هر سه نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم (۱:۱، ۱:۳ و ۱:۶) از حالت مربوط به دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است ولی به ۱۰۰٪ نمی‌رسد (شکل‌های ۴ و ۵). مشابه این وضع برای دمای ۵۰۰ در مقایسه با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز صادق است (شکل‌های ۵ و ۶).

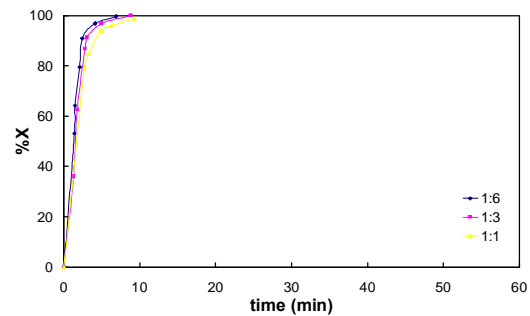
در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، درصد تبدیل تنها با نسبت ۱:۶ در زمان‌های طولانی ($t > 30 \text{ min}$) به ۱۰۰ درصد میل می‌کند (شکل ۶). حتی با نسبت ۱:۳ نیز به نظر می‌رسد با توجه به شیب منحنی در قسمت انتهایی، اگر آزمایش برای مدت طولانی ادامه یابد، درصد تبدیل

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (۶)$$

که در آنها، X نشانگر کسر پیشرفت واکنش و τ زمان تکمیل واکنش است. زمان تکمیل واکنش مطابق تعریف مدت زمانی است که باید سپری شود تا واکنش به تعادل برسد یا متوقف شود. توقف یک واکنش قبل از رسیدن به شرایط تعادل، می تواند در اثر اتمام موجودی یکی از واکنشگرها (واکنشگر محدود کننده) در محل واکنش باشد. زمان بدون بعد $\frac{t}{\tau}$ در معادله ۴ برای نفوذ داخلی، در رابطه (۵) برای انجام تحول (اعم از شیمیایی یا فیزیکی) و در رابطه (۶) مربوط به هنگامی است که واکنش توسط انتقال اکسید وانادیوم به سطح خارجی کربنات سدیم کنترل شده باشد. از آنجا که واکنش شیمیایی بین اکسید وانادیوم و کربنات سدیم در یک مرز مشترک اتفاق می افتد، بنابراین شکل ظاهری روابط ریاضی مربوط به آن با معادلات جذب (اعم از فیزیکی یا شیمیایی) تفاوت اساسی ندارد. ولی مقدار انرژی های تبادل شده و لازم مانند انرژی تحریک تغییر و انتالپی تحول اختلاف قابل توجهی دارند. به طور کلی، انرژی تحریک برای تحولات فیزیکی مانند جذب سطحی به مراتب کوچکتر از فرایندهای شیمیایی مانند واکنش اکسید وانادیوم با کربنات سدیم است.

برای تعیین مکانیزم مختلط، لازم است زمان کلی انجام فرایند برابر با مجموع زمان های هر یک از مراحل در نظر گرفته شود و بر اساس بهترین تطابق، مرحله یا مراحل مؤثر تعیین شوند. هماهنگی پاسخ ها با شواهد تجربی، ملاک دیگری برای تشخیص صحت نتیجه گیری ها است. در این تحقیق فرض شده است که ذرات کروی کربنات سدیم توسط اکسید وانادیوم احاطه شده و سپس با هم ترکیب می شوند. مشاهدات میکروسکوپی از قبیل بررسی شکل ظاهری فصل مشترک ذرات تا حد قابل قبولی مؤید این فرض است. به سبب تعدد معادلات و پرحجم بودن محاسبات، استفاده از رایانه برای تعیین مکانیزم غالب و مراحل آن، نه تنها سبب افزایش سرعت و دقت می شود، بلکه دستیابی به جواب صحیح را ممکن می کند. به همین سبب از نرم افزار KDA که برای حل معادلات سینتیکی مدل هسته کوچک شونده و مدل تبدیل فزاینده با استفاده از داده های تجربی قبلاً طراحی و ساخته شده و صحت آن از روش به کارگیری برای

کمتری بر سرعت تشویه گذاشته و نقش میزان سطح تماس در تعیین سرعت واکنش ها را کاهش می دهد. گرچه در هر سه نمودار دیده می شود که در زمان های کوتاه، سرعت ها به هم نزدیک ترند، ولی میزان نهایی تشویه برای نسبت ۱:۱ در مجموع کمتر از مقدار آن برای سایر نسبت ها است. در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد حداکثر اندازه گیری شده پیشرفت واکنش ۳۵٪ است که در نسبت اکسید وانادیوم به کربنات سدیم ۱:۶ رخ می دهد و نشان دهنده سرعت کم تشویه در این دما است. در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد، مقدار ماکسیمم به حدود ۸۰ درصد می رسد که متأثر از تغییر ضریب نفوذ و ثابت سرعت در اثر افزایش دما است. در دماهای بالاتر، به علت فزونی یافتن سرعت فرایندها، پیشرفت بیشتری در محدوده زمان های انجام آزمایش قابل مشاهده است.



شکل ۷: نمودار مقدار واکنش بر حسب زمان برای نسبت های مختلف اکسید وانادیوم به کربنات سدیم.

سینتیک واکنش

با فرض تشابه روابط ریاضی مدل هسته کوچک شونده با شرایط پیشرفت واکنش تشویه، مکانیزم حاکم بر واکنش تشویه اکسید وانادیوم را می توان بررسی کرد. روش متداول برای انجام این کار، قرار دادن داده های آزمایشی در روابط ریاضی مربوط به میزان پیشرفت واکنش بر حسب زمان و بررسی میزان انطباق با معادلات منتج از موازنه جرمی و قوانین سرعت و انتقال است [۱۲، ۱۳]. این روابط برای ذرات کروی به صورت زیر نوشته می شوند [۱۴]:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) \quad (۴)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (۵)$$

زمان‌های تکمیل فرایند کاهش یافت که نشان دهنده افزایش سرعت تشویه بود.

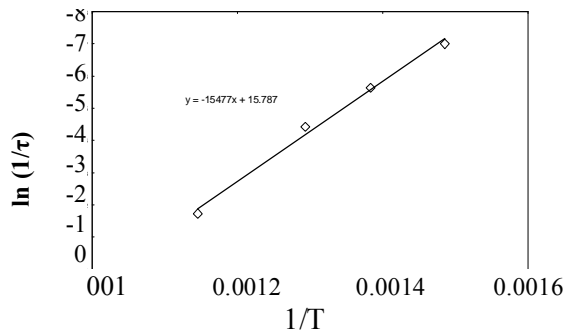
نسبت ۱:۶ با نسبت ۱:۶ و دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، مکانیزم کنترل کننده نفوذ داخلی و زمان تکمیل تشویه ۸۳۸/۷۱ دقیقه به دست آمد. قابل قبول ترین مکانیزم در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد، نفوذ داخلی بود. اما در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد هر دو مرحله نفوذ و واکنش (جذب) با هم کنترل کننده فرایند بودند. سرعت نفوذ در این دما به اندازه ای رسید که نقش محدودکنندگی واکنش جذب آشکار شد. زمان تکمیل فرایند در حالت اخیر برابر با مجموع زمان های تکمیل به دست آمده از دو مکانیزم نفوذ و جذب بود. در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد، هر دو عامل نفوذ و جذب تأثیر اساسی داشتند و زمان تکمیل تشویه برابر ۶/۲ دقیقه محاسبه شد.

مقایسه تأثیر نسبت‌ها مقایسه زمان‌های تکمیل فرایند نشان داد که در دمای ثابت، نسبت ۱:۱ بیشترین زمان تکمیل و نسبت ۱:۶ کمترین زمان تکمیل فرایند را سبب می‌شود. دلیل این تفاوت را می‌توان ازدیاد سطح تماس اکسید وانادیم با کربنات سدیم و در نتیجه افزایش دبی جرمی مواد نفوذ کننده و بیشتر شدن سرعت نفوذ در نسبت های بزرگ دانست. در نسبت ۱:۱، حداکثر ۵۰ درصد همسایه های هر ذره کربنات سدیم از جنس V_2O_5 است. در حالی که در نسبت ۱:۶ حدود ۸۶ درصد همسایگان مجاور کربنات سدیم، اکسید وانادیم است. این موضوع سبب افزایش دبی انتقال جرم و در نتیجه مهم شدن تأثیر فرایند جذب و کاهش زمان تکمیل تشویه در نسبت‌های بالای اکسید وانادیم به کربنات سدیم می‌شود. در نسبت ۱:۳ برای مثال سطح مشترک نسبت به ۱:۱ بیشتر و نسبت به ۱:۶ کمتر است. به همین دلیل زمان تکمیل، بین زمان های مربوط به نسبت های مزبور قرار دارد. در دماهای بالاتر اکسید وانادیم به سبب نزدیک شدن به حالت خمیری مساحت بیشتری را احاطه کرده و به سبب سطح مشترک بزرگ‌تر بین اکسید وانادیم و کربنات سدیم پیشرفت واکنش تسریع می‌شود. در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد که واکنش توسط دو مرحله نفوذ و جذب کنترل می‌شود، دبی نفوذ به سبب سطح تماس قابل توجه افزایش یافته و فرایند جذب نقشی مؤثر می‌یابد. در دماهای بالاتر، سرعت هر دو فرایند جذب و نفوذ بر سرعت

تشخیص مکانیزم واکنش های بین دو فاز گاز-جامد [۱۳]- [۱۵] و مایع-جامد [۱۶] به اثبات رسیده، محاسبات مربوط به تعیین مکانیزم این تحقیق انجام شد و صحت نتایج به دست آمده به طور موردی کنترل و مورد تأیید قرار گرفت. اساس کار نرم افزار محاسبه میزان پیشرفت واکنش براساس روابط ریاضی موجود و مقایسه آن با داده های تجربی مربوط به زمان های مختلف است. هر پاسخی که کمترین انحراف از معیار را نسبت به داده های تجربی نشان دهد به عنوان جواب مسئله قابل انتخاب است. توضیح بیشتر منطق ریاضی و طرز کار نرم افزار در مرجع ۱۴ داده شده است. بدیهی است که زمان تکمیل مرحله مؤثر نباید از زمان تکمیل سایر مراحل سری کوچک‌تر و از سایر مراحل موازی بزرگ‌تر باشد.

نسبت ۱:۱ با نسبت ۱:۱ اطلاعات به دست آمده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد با هیچ یک از معادلات سینتیکی هسته کوچک شونده سازگار نبود و انحراف غیر قابل قبولی بین داده های تجربی و نتیجه محاسبات نرم افزار وجود داشت که عدم تطبیق فرض های مدل با شرایط خاص این حالت (برخورد اتفاقی ذرات جامد جدا از هم) را نشان می‌داد. تطبیق داده‌های آزمایشی دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد با مدل تئوری، نفوذ داخلی با زمان تکمیل واکنش ۲۴۴/۴۷ دقیقه را کنترل کننده نشان داد. این زمان در ۵۵۰ درجه سانتی گراد به ۱۵/۰۹ دقیقه کاهش یافت که با زمان تکمیل تجربی تطابق داشت. در دماهای بیشتر، باز هم از زمان تکمیل تشویه کاسته شد، به طوری که در ۶۰۰ درجه سانتی گراد، مقدار زمان تکمیل تشویه به ۹/۰۲ دقیقه رسید که با اطلاعات تجربی تطابق خوبی داشت (شکل ۷).

نسبت ۱:۳ بر اساس محاسبات نرم افزار، با نسبت ۱:۳ و دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، زمان تکمیل تشویه برای نفوذ داخلی، ۴۰۲/۸۰ دقیقه و برای واکنش (فرایند جذب سطحی بر اساس انرژی تحریک که مقدار آن در ادامه ارائه خواهد شد) ۲۲/۴۳ دقیقه به دست آمد. در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد، ضمن کاهش زمان تکمیل تشویه، مکانیزم کنترل کننده به یک مرحله نفوذ داخلی منحصر شد. در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد نیز نفوذ کنترل کننده بود و تنها در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد، واکنش (فرایند جذب) نقش کنترل کننده را داشت. با افزایش دما،



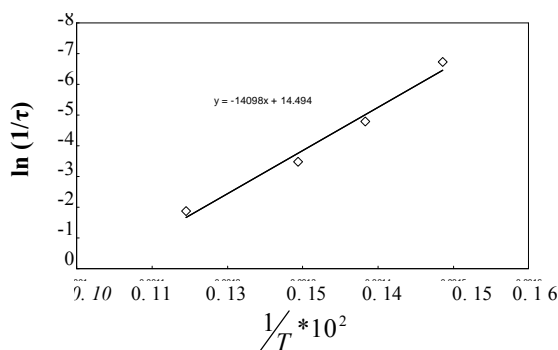
شکل ۹: نمودار آرنیوس واکنش برای نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۳.

مطابق شکل های (۹) و (۱۰)، شیب نمودار $\ln\left(\frac{1}{\tau}\right)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ مقدار انرژی تحریک مربوط به مرحله نفوذ جامد برای نسبت های اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۳ (Q₃) و ۱:۶ (Q₄) را نتیجه می دهد:

$$Q_3 = 15477 \text{ R} = 30.75 \frac{\text{KCal}}{\text{mol}} = 128.50 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad (9)$$

$$Q_4 = 14098 \text{ R} = 28.012 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}} = 117.09 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad (10)$$

مقادیر R^2 برای این دو خط به ترتیب ۰/۹۸ و ۰/۹۹ است. بنابراین سرعت تشویه اکسید وانادیم با افزایش دمای فرایند و نیز نسبت مقدار اکسید وانادیم به مقدار کربنات سدیم ازدیاد می یابد و این مطلبی است که در طراحی فرایند تشویه می توان مد نظر قرار داد.



شکل ۱۰: نمودار آرنیوس واکنش برای نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۶.

نتیجه گیری

سینتیک تشویه پودر اکسید وانادیم با پودر کربنات سدیم، با وجود تفاوت عمده در حالات فازی، می تواند

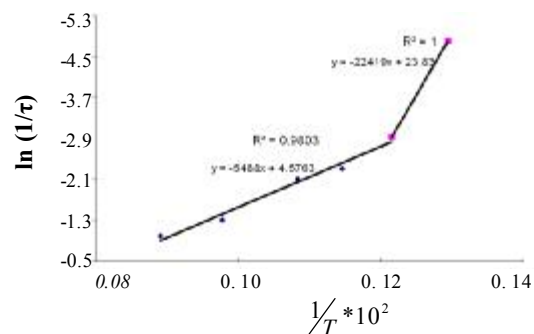
فرایند تشویه تأثیر گذار می شوند.

انرژی تحریک با رسم نمودار $\ln\left(\frac{1}{\tau}\right)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خط راستی به دست می آید که شیب آن $\left(\frac{-Q}{R}\right)$ متناسب با انرژی تحریک است. از این موضوع برای یافتن انرژی تحریک مراحل فرایند تشویه می توان استفاده کرد. با نسبت ۱:۱، نمودار پس از دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد تغییر شیب واضحی نشان می دهد که نشانگر تغییر مکانیزم واکنش از حالت نفوذ سخت به سمت نفوذ سهل است (شکل ۸). بنابر این دو انرژی تحریک یکی مربوط به فاصله ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد و دیگری مربوط به دماهای بین ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی گراد به دست می آید:

$$Q_1 = 22,419 \text{ R} = 44.59 \frac{\text{KCal}}{\text{mol}} = 186.39 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad 500 < T < 600 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (7)$$

$$Q_2 = 5,949 \text{ R} = 11.83 \frac{\text{KCal}}{\text{mol}} = 49.46 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad 600 < T < 850 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (8)$$

با توجه به کاهش شدید انرژی تحریک با دما، به نظر می رسد مکانیزم فرایند از نفوذ در فاز جامد به نفوذ در فاز مایع تغییر کرده است جذب فیزیکی نیز در دماهای ۶۰۰ سانتی گراد و بالاتر نقش تأثیر گذار داشته و زمان تکمیل تشویه را می افزاید زیرا زمان کل تشویه برابر با مجموع زمان های مراحل تحول است. ذوب موضعی اکسید وانادیم در تماس با کربنات سدیم و ماده دیرگداز بوته که طی تحقیقات تجربی به وضوح دیده شد، با این نتیجه مطابقت دارد.



شکل ۸: نمودار آرنیوس واکنش برای نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱.

ترتیب ۱۸۶/۳۹، ۱۲۸/۵۰ و ۱۱۷/۰۹ کیلو ژول بر مول است. اما در فاصله دماهای ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱ برابر ۴۹/۴۶ کیلو ژول بر مول به دست می‌آید.

تقدیر و تشکر

این تحقیق به عنوان بخشی از فعالیت های هسته طراحی و اجرای فرآیندهای جدید تولید و به کارگیری مواد پیشرفته انجام شده است. لازم است از حمایت معاون پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف قدردانی شود.

توسط مدل هسته کوچک شونده، به خوبی توجیه شود. مکانیزم فرایند بستگی به نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم و دمای محفظه واکنش دارد. در دماهای بالا (بیش از ۶۲۵ درجه سانتی‌گراد)، ابتدا اکسید و سپس کربنات سدیم به حالت مایع نزدیک می‌شوند و نیز در نسبت های اکسید وانادیم به کربنات سدیم بالاتر از ۱:۱، به سبب افزایش سطح تماس فازها، سطح تماس دو فاز و سرعت نفوذ افزایش یافته و مکانیزم تک مرحله ای نفوذ به سمت مکانیزم دو مرحله ای نفوذ- جذب میل می‌کند. انرژی تحریک واکنش تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت اکسید وانادیم به کربنات سدیم ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۶ به

مراجع

- 1 - Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH, Germany, Vol. 3, PP. 1471-1487.
- 2 - Anderson, A. (1985). *Adsorption and catalysis on oxide surface*. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, the Netherlands.
- 3 - Espiari, S., Rashchi, F. and Sadrnezhad, S.K. (2006). "Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content." *Hydrometallurgy*, Vol. 82, No. 1, PP. 54-62.
- 4 - Badiei, R. (2005). *Vanadium Extraction from Utilized Catalysts*. MSc Thesis, Sharif University of Technology, Tehran, Iran [in Persian].
- 5 - Kolta, G. A., Hewaidy, I. F., Felix, N. S. and Girgis, N. N. (1973). "Reaction between sodium carbonate and vanadium pentoxide." *Thermochimica Acta*, Vol. 6, PP. 165-176.
- 6 - Gabra, G. and Malinsky, I. (1981). "A Comparative Study of the Extraction of Vanadium from Titaniferous Magnetite and Slag." *Paper presented at the 110th AIME Meeting*, Chicago, Illinois, February 22-26, P. 167.
- 7 - Ho, E. M., Kyle, J., Lallence, S., Muir, D. M. and Parker, A. J. (1994). "Recovery of Vanadium from Spent Catalysts and Alumina Residues." *Research Center in Hydrometallurgy*, Murdoch University, Perth, Western Australia, P. 1105.
- 8 - Giavarini, C. (1982). "Recovery of Vanadium from Ash-Leaching Solutions by Solvent Extraction." *Fuel*, P. 549.
- 9 - Colovic, N. and Antonijevic Milic, M. (1994). "Investigation of the kinetics of the reaction between sodium carbonate and oxides of transition metals." *Thermochimica Acta*, Vol. 223, PP. 113-125.
- 10 - Gupta, C. G. and Krishna Murthy, N. (1992). *Extractive Metallurgy of Vanadium*. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, the Netherlands.
- 11 - Tavakkoli, M. (2007). *Recovery of vanadium from oil residue*. MSc Thesis, Sharif University of technology, Tehran, Iran.
- 12 - Sadrnezhad, S. K. (2004). *Kinetic Processes in Materials Engineering and Metallurgy*. 2nd. Ed., Amir Kabir Publishing Corp., Tehran, I.R. Iran.
- 13 - Sadrnezhad, S. K., Gharavi, A. and Namazi, A. (2003). "Software for Kinetic Process Simulation." *IJE Transactions A: Basics*, Vol. 16, No. 1, PP. 59-69.
- 14 - Sadrnezhad, S. K., Mahshid, S., Hashemi, B. and Nemati, Z. A. (2006). "Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 4, PP. 1308-1316.
- 15 - Sadrnezhad, S. K., Nemati, Z. A., Mahshid, S., Hosseini, S. and Hashemi, B. (2007). "Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 2, PP. 509-515.
- 16 - Sadrnezhad, S. K., Ahmadi, E. and Mozammel, M. (2006). "Kinetics of Silver Dissolution in Nitric Acid from Ag-Au_{0.04}-Cu_{0.10} and Ag-Cu_{0.23} Scraps." *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 22, No. 5, 696-700.