



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

بررسی فرایند احیای سولفات باریم به روش طراحی فاکتوریل 2^k و نقش فاکتورها بر راندمان احیاء

محمد ادریسی^۱، علیرضا میرحبیبی^۲، مجتبی جلیلی^{۳*}

۱. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۲. دانشگاه علم و صنعت ایران و پژوهشکده صنایع رنگ ایران

۳. دانشگاه صنعتی امیرکبیر و پژوهشکده صنایع رنگ ایران

jalili@icrc.ac.ir

چکیده

در طبیعت باریم به صورت سنگ معدن باریت ($BaSO_4$) و ویتريت ($BaCO_3$) وجود دارد که معمولاً باریت به عنوان کانی تجاری به کار برده می‌شود [۱]. همه ترکیبات باریم در مقیاس صنعتی از باریت تولید می‌شوند. معمولاً مرحله شروع تولید هر یک از ترکیبات باریم همراه با احیاء باریت به سولفید باریم محلول در آب در دمای بالا است [۲]. در این کار تحقیقاتی اثر فاکتورهای اصلی و تداخل آنها بر فرآیند احیای سولفات باریم با کاربرد طراحی فاکتوریل بررسی شده است. همچنین مشخص شد که فاکتور بحرانی در این فرآیند دما است.

کلمات کلیدی: سولفات باریم، احیای شیمیایی و طراحی فاکتوریل

مقدمه

باریم از عناصر قلیایی خاکی بوده و متعلق به گروه دوم جدول تناوبی است. در بسیاری از خواص شیمیایی مشابه کلسیم و استرانسیوم است. به عنوان مثال، در فرم فلزی با آب واکنش کرده و هیدروژن آزاد می‌کند. در محلول‌های آبی به حالت یون دو بار مثبت وجود دارد. استات، کلرید، هیدروکسید و نترات آن در آب محلول است در حالی که آرسنات، کرومات، فلوراید، اگزالات و سولفات آن در آب نامحلول است. در گروه عناصر قلیایی خاکی با افزایش وزن اتمی از بالا به پایین جرم ویژه و حلالیت استات‌ها، فلوراید‌ها و هیدروکسیدها افزایش می‌یابد در حالی که حلالیت کلریدها، کرومات‌ها، نترات‌ها و سولفات‌ها کاهش می‌یابد. بیشتر نمک‌های باریم نامحلول در آب، در اسیدهای رقیق حل می‌شوند ولی برای حل کردن سولفات باریم به اسید سولفوریک قوی نیاز است. در مقایسه با هیدروکسیدهای کلسیم و استرانسیوم، هیدروکسید باریم در آب بیشتر حل می‌شود و باز قوی‌تری است. هیدروکسید باریم در اثر حرارت نسبت به هیدروکسیدهای کلسیم و استرانسیوم سخت‌تر اکسید می‌شود. اکسید باریم نسبت به اکسیدهای دیگر فلزات قلیایی خاکی، راحت‌تر به پراکسید تبدیل می‌شود. فراوانی باریم در پوسته سطحی زمین بین ۳۰۰-۵۰۰ قسمت در میلیون (ppm) تخمین زده می‌شود [۳].

تعیین مقدار باریم

وزن‌سنجی یک روش تجزیه کلاسیک، برای تعیین مقدار باریم است که در آن، باریم به صورت سولفات باریم نامحلول رسوب داده می‌شود. از آنجایی که کرومات باریم نسبت به کرومات استرانسیوم در محلول اسیدی ضعیف، کمتر حل می‌شود با این روش می‌توان این دو عنصر را از یکدیگر جدا کرد. در تعیین فلزات قلیایی خاکی می‌توان از روش تیتراسیون کمپلکس‌سنجی در (pH = ۱۰) با استفاده از اریوکروم بلاکتی به عنوان شناساگر استفاده کرد. اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA)، عامل کمپلکس‌کننده رضایت‌بخشی برای تعیین باریم نیست. تیترا (دی‌اتیلن تری‌آمین پنتا استیک اسید DTPA) کمپلکس‌کننده مناسب برای یون باریم است. چنانچه در محلول نمونه، سایر فلزات قلیایی خاکی از قبیل کلسیم و استرانسیوم موجود باشند در حین تیتراسیون، آنها نیز همزمان تیترا می‌شوند که می‌توان جداگانه مقدار آنها را به روش جذب اتمی تعیین کرد و از مقدار کل به دست آمده برای باریم کم کرد. در تجزیه دستگاهی مدرن، باریم را می‌توان به وسیله روش‌های اسپکتروسکوپی اشعه ایکس، جذب اتمی و نشر شعله‌ای بدون جداسازی قبلی تعیین کرد. همه ترکیبات باریم بلوری را می‌توان به وسیله پراش اشعه ایکس شناسایی نمود.

سمیت ترکیبات باریم

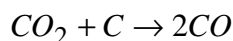
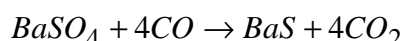
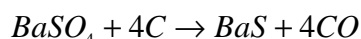
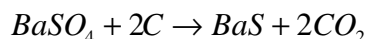
نمک‌های باریم محلول در آب و اسید، از قبیل کربنات، کلراید، هیدروکسید، نترات، استات و سولفید کاملاً سمی هستند ولی سولفات باریم نامحلول بوده و غیرسمی است. دز کشنده بیشتر نمک‌های باریم بین یک تا پانزده گرم است [۳، ۴].

کارهای عملی

در این کار از سولفات باریم، زغال فعال و سولفات روی فوق‌العاده خالص مرک استفاده شده است. کوره مورد استفاده، کوره ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد کنترل اتمسفر (اتم‌سفر نیتروژن) است.

بررسی فرآیند احیای باریت و نقش فاکتورها به وسیله روش فاکتوریل فرآیند احیای باریت

احیای سولفات باریم به سولفید باریم از لحاظ تئوری مطابق دو معادله زیر است [۴، ۵، ۶ و ۷]:



در عمل مشاهده شده که احیای اولیه سولفات باریم مطابق معادله (۲) انجام می‌شود. شواهد ترمودینامیکی حاکی از آن است که عامل احیا کننده اصلی، مونواکسید کربن است [۲ و ۳]. به منظور بدست آوردن شرایط بهینه احیاء و بررسی اثر تداخل فاکتورها از روش طراحی 2^k فاکتوریل در طراحی آزمایش‌ها استفاده می‌شود [۸].

روش طراحی فاکتوریل 2^k

روش‌های مختلفی برای طراحی فاکتوریل وجود دارد که بعضی از آنها کاربرد وسیعی دارند یکی از این روش‌های مهم، طراحی 2^k است که در آن k فاکتور در دو سطح مورد بررسی قرار می‌گیرند. طراحی 2^k فاکتوریل در مراحل اولیه آزمایش‌ها و فعالیت‌های تحقیقاتی مفید است، زیرا با استفاده از این روش فاکتورهای موثر در پاسخ نهایی را تشخیص داده و مورد بررسی قرار می‌گیرند و فاکتورهایی که عملاً نقشی در پاسخ نهایی ندارند ثابت در نظر می‌گیرند [۸].

طراحی فاکتوریل 2^3

چنانچه سه فاکتور، هر کدام در دو سطح، در آزمایش بررسی شوند از طراحی فاکتوریل 2^3 استفاده می‌شود که شامل هشت ترکیب مختلف از فاکتورها و یا هشت آزمایش است. در فرآیند احیای باریت سه فاکتور اصلی $A=$ دما، $B=$ زمان و $C=$ مقدار زغال فعال موجود است که هر یک در دو سطح پایین (-) و بالا (+) در نظر گرفته می‌شوند. جدول (۱) طراحی فاکتوریل 2^3 را جهت این بررسی با در نظر گرفتن تداخل‌ها نشان می‌دهد.

جدول ۱- طراحی فاکتوریل ۲^۳ و بررسی اثر همزمان فاکتورها

برآیند فاکتورها	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
(۱)	-	-	+	-	+	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	-	-	-	-
c	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	-	-	+	+	-	-
bc	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

طراحی آزمایش‌های احیای سولفات باریم به روش ۲^۳ فاکتوریل

سه عامل دما، مقدار زغال فعال و زمان احیاء را به عنوان سه فاکتور و مقدار سولفات باریم را در کلیه آزمایش‌ها ثابت و معادل ۷ گرم منظور می‌شود.

دما در سطوح ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد زمان احیاء در سطوح ۷۵ و ۱۲۰ دقیقه و مقدار زغال فعال در سطوح ۱/۵ و ۳ گرم تنظیم می‌شود.

برای بدست آوردن راندمان هر آزمایش به روش یدومتری خطای زیادی ایجاد می‌شود. زیرا نقطه پایانی به خوبی مشخص نمی‌شود و همچنین در حین عمل H_2S آزاد شده که باعث خطای منفی می‌شود. بنابراین محصول به دست آمده از احیاء را در آب گرم به مدت ۵ دقیقه حل کرده و بعد از صاف کردن با محلول سولفات روی واکنش داده می‌شود. افزایش محلول سولفات روی را تا جایی ادامه می‌دهیم که pH محلول به ۴ برسد. برای حصول اطمینان از اینکه سولفیدی در محلول حضور ندارد محلول را به وسیله کاغذ استات سرب بررسی می‌کنیم. چنانچه رنگ کاغذ تغییری نکرد دلیل بر عدم وجود یون‌های سولفید در محلول است. بعد از کامل شدن واکنش، رسوب را با آب مقطر شسته و در اون تحت دمای ۲۰ درجه خشک می‌شود. وزن رسوب حاصل معیاری از راندمان احیاء است. حال آزمایش‌ها را به صورت جدول () انجام داده و راندمان هر آزمایش ثبت می‌شود، سپس اثر فاکتورها مطابق آنچه در قسمت () آمده محاسبه می‌شود.

جدول ۲- طراحی آزمایش‌ها

شماره آزمایش		دما	زغال فعال	زمان احیاء	راندمان
۱	(۱)	۹۰۰	۱/۵	۷۵	۴
۲	a	۱۲۰۰	۱/۵	۷۵	۷/۴
۳	b	۹۰۰	۳	۷۵	۴/۹
۴	ab	۱۲۰۰	۳	۷۵	۸
۵	c	۹۰۰	۱/۵	۱۲۰	۵/۳
۶	ac	۱۲۰۰	۱/۵	۱۲۰	۷/۸
۷	bc	۹۰۰	۳	۱۲۰	۵/۸
۸	abc	۱۲۰۰	۳	۱۲۰	۸/۴

روش محاسبه میزان اثر فاکتورها و تداخل آنها

الف) محاسبه اثر A:

برای محاسبه اثر مهم A، اثر A را در چهار حالت زیر محاسبه می‌کنیم:

(۱) B و C هر دو در سطح پایین باشند:

$$A_1 = \frac{a - (1)}{n} = \frac{7.4 - 4}{1} = 3.4$$

(۲) B در سطح بالا و C در سطح پایین است.

$$A_2 = \frac{ab - b}{n} = \frac{8 - 4.9}{1} = 3.1$$

(۳) B در سطح پایین و C در سطح بالا باشد.

$$A_3 = \frac{ac - c}{n} = \frac{7.8 - 4.9}{1} = 3.1$$

(۴) B و C هر دو در سطح بالا باشند.

$$A_4 = \frac{abc - bc}{n} = \frac{8.4 - 5.8}{1} = 2.6$$

بعد از محاسبه موارد فوق، مقدار میانگین اثر مهم A به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$A = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] =$$

$$\frac{1}{4 \times 1} [7.4 + 8 + 7.8 + 8.4 - 4 - 4.9 - 5.3 - 5.8] = 2.9$$

اثر فاکتورهای B و C نیز مانند فاکتور A حساب شده و به شکل زیر است:

$$B = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] =$$

$$\frac{1}{4 \times 1} [4.9 + 8 + 5.8 + 8.4 - 4 - 7.4 - 5.3 - 7.8] = 0.65$$

$$C = \frac{1}{4n} [c + ac + abc + bc - (1) - a - b - ab] =$$

$$\frac{1}{4 \times 1} [5.3 + 7.8 + 8.4 + 5.8 - 4 - 7.4 - 4.9 - 8] = 0.75$$

ب) محاسبه اثر تداخل AB

اثر تداخل AB

اثر تداخل AB برابر است با نصف اختلاف بین متوسط اثرات A در دو سطح B یا نصف اختلاف بین متوسط اثرات B در دو سطح A

$$B \text{ متوسط اثر A در سطح بالای B} = \frac{[(abc - bc) + (ab - b)]}{2n} = \frac{[(8.4 - 5.8) + (8 - 4.9)]}{2 \times 1} = 2.85$$

$$B \text{ متوسط اثر A در سطح پایین B} = \frac{[(ac - c) + (a - (1))]}{2n} = \frac{[(7.8 - 5.3) + (7.4 - 4)]}{2 \times 1} = 2.95$$

اثر AB =

$$\frac{1}{2} \left[\frac{abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)}{2n} \right] =$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{8.4 - 5.8 + 8 - 4.9 - 7.8 + 5.3 - 7.4 + 4}{2 \times 1} \right] = -0.05$$

به طور مشابه اثر AC و BC نیز به صورت زیر محاسبه می‌شود:

اثر AC =

$$\frac{1}{2} \left[\frac{(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc}{2n} \right] =$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{4 - 7.4 + 4.9 - 8 - 5.3 + 7.8 - 5.8 + 8.4}{2 \times 1} \right] = -0.35$$

اثر BC =

$$\frac{1}{2} \left[\frac{(1) + a - b - ab - c + ac + bc + abc}{2n} \right] =$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{4 + 7.4 - 4.9 - 8 - 5.3 + 7.8 + 5.8 + 8.4}{2 \times 1} \right] = 3.8$$

ج) محاسبه اثر ABC

اثر تداخل ABC برابر است با متوسط اختلاف بین تداخل AB در دو سطح C

$$\text{اثر} = ABC$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{abc - bc - ac - ab + c + b + a - (1)}{2n} \right] =$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{8.4 - 5.8 - 7.8 - 8 + 5.3 + 4.9 + 7.4 - 4}{2 \times 1} \right] = 0.1$$

چنانچه مقدار منفی شد نشان می‌دهد که آن فاکتور یا تداخل فاکتورها اثر معکوسی بر روی راندمان عمل دارند.

جدول ۳- اثر فاکتورها

فاکتورها و تداخل‌های ممکن	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
اثر فاکتورها و تداخل‌ها	۲/۹	۰/۶۵	۰/۷۵	-۰/۰۵	-۰/۳۵	۳/۸	۰/۱

بحث و نتیجه‌گیری

از جدول (۳) مشاهده می‌شود که بهترین فاکتور در احیای باریت دما (فاکتور A) است و زغال فعال (فاکتور C) و زمان (فاکتور B) اثر چندانی بر راندمان احیا ندارند. به این معنی که چنانچه دمای واکنش در حد مطلوب نباشد مقادیر زغال فعال و زمان هر چقدر هم که باشد یا محصولی به دست نمی‌آید و اگر هم حاصل شود راندمان عمل خیلی پایین است. در مورد تاثیر مقدار زغال فعال نیز شواهدی وجود دارد که صحت آزمایش‌های فوق را تایید می‌کند زیرا راندمان احیاء مطابق واکنش بو و وارد به مقدار CO بستگی دارد. در اثر واکنش CO₂ با زغال فعال، مقدار بیشتری CO حاصل می‌شود که باعث می‌شود تا واکنش در زمان کمتر و با راندمان بالاتری انجام شود [۷].

همچنین مشخص شد که تداخل‌های AB، AC و ABC تاثیر چندانی بر راندمان احیا نداشته، ولی تداخل BC (زمان - مقدار زغال فعال) تاثیر زیادی روی راندمان تولید سولفید باریم دارد. با توجه به نتایج بدست آمده و در نظر گرفتن موارد اقتصادی، شرایط بهینه در فرآیند احیای سولفات باریم، دما = ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، مقدار زغال فعال = ۱/۵ گرم و زمان = ۷۵ دقیقه پیشنهاد می‌شود.

منابع و مراجع

1. Kirk- Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol. 3, pp. 463, 1978, John Wiley and Sons
2. S. B. Jagtap, A. R. Pande and A. N. Gokran; Journal of Industrial Engineering Chemistry Researches; Vol. 29, pp. 795, 1990.
3. Heinrich Noth; Industrial Inorganic Chemicals and Products; Vol. 1, 1999, Wiley – VCH
4. R. S. Sonavane, B. B. Kale, S. K. Apte and M. K. Dongare; Metallurgical and Materials Transaction B; Vol. 31B, pp. 35, 2000
5. Y. Pelovski and M. Taniguchi; Journal of Thermal Analysis; Vol. 33, pp. 603, 1988
6. U. S. Patents 4795625, 1989
7. A. N. Gokran, S. D. Pradhan, G. Pathak and S. S. Kulkarni; Fuel; Vol. 79, pp. 821, 2000
8. D. C. Montgomery; Design and Analysis of Experiments; 2001, John Wiley and sons