

استخراج اکسید وانادیم از خاکستر سوخت نیروگاه

محمد حسن عباسی* و محسن صفر نورا...**

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۷۶/۲/۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۷۶/۶/۲۵)

چکیده - سوخت سنگین یا مازوت که در نیروگاه‌های حرارتی استفاده می‌شود، حاوی ناخالصیهای فلزی نظیر وانادیم است. پس از احتراق سوخت، این فلز به صورت اکسید در خاکستر باقی می‌ماند. در این تحقیق با به کارگیری یک فرایند مرکب پیرو هیدرومتالورژی و یک فرایند هیدرومتالورژی استخراج اکسید وانادیم از خاکستر مورد بررسی قرار گرفته است. در فرایند مرکب پیرو هیدرومتالورژی ابتدا خاکستر مورد تشویه نمکی یا ذوب قلیایی قرار گرفت. سپس محصول به دست آمده در آب حل شده و ترکیبات وانادیم رسوب داده شد و تکلیس گردید. در فرایند هیدرومتالورژی خاکستر در هیدروکسید سدیم حل شد. سپس وانادیم به صورت اکسید از محلول بازیابی شد. در دو فرایند پارامترهای مؤثر بر استخراج مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر میزان بازیابی تعیین و ارائه شده است.

Extraction of Vanadium Oxide from Boiler Fuel Ash

M. H. Abbasi and M. Safarnoorallah

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

ABSTRACT- Fuel oil used in power plants contain metal impurities like Vanadium. After combustion, this metal remains in boiler fuel ash in the form of oxide. In this research, extraction of Vanadium oxide from fuel ash has been investigated. Two processes were used for this purpose. A pyro- hydrometallurgy and a hydrometallurgy process. In the pyro-hydrometallurgy process, using sodium carbonate, salt roasting of the ash followed by water leaching was carried out. Vanadium was then precipitated as ammonium vanadates which on heating decomposed and vanadium pentoxide (V_2O_5) was obtained. In the hydrometallurgy process, the ash was dissolved in sodium hydroxide. Vanadium oxide was then recovered from solution. Effects of various parameters in each case were investigated and the optimum condition for maximum recovery was determined.

** کارشناس ارشد

* استادیار

فهرست علائم

| | | | | | |
|----------|-------------------|-------|----------------------------|---------------|--------------------------|
| a_A | اکتیویته حلال | E_a | انرژی اکتیواسیون یا فعالیت | ρ_b | چگالی مولی جامد |
| a_{ob} | ضرایب استوکیومتری | R | ثابت جهانی گازها | ε | تخلخل |
| D_A | ضریب نفوذ حلال | T | دمای مطلق | τ | ضریب پیچیدگی، خلل، و فرج |
| D_e | ضریب تناسب | t | زمان | | |
| d_o | قطر ذرات | X | کسر حل شده | | |

۱- مقدمه

وانادیم فلز با ارزشی است که در خاکستر سوخت نیروگاه‌های حرارتی به صورت اکسید وجود دارد. این فلز در سوخت مورد استفاده نیروگاه‌های حرارتی به صورت ترکیبات آلی فلزی است. ترکیب شیمیایی چند نوع سوخت در جدول ۱ آمده است [۱]. پس از احتراق سوخت، وانادیم اکسید شده و در خاکستر جمع خواهد شد. با توجه به ارزش اقتصادی فلز وانادیم و ترکیبات آن همچون V_2O_5 ، خاکستر می‌تواند به عنوان یک منبع اولیه برای استخراج و بازیابی وانادیم و ترکیبات آن مورد استفاده قرار گیرد.

با توجه به استفاده وسیع نیروگاه‌های حرارتی کشور از مازوت میزان تولید خاکستر سوخت بالاست. برای مثال در واحد ۳۲۰ مگاواتی نیروگاه اسلام آباد اصفهان که خاکستر مورد استفاده در این تحقیق از آن واحد تأمین شده، روزانه حدود ۱۸۰۰ تن مازوت مصرف و حدود ۴۷۰ کیلوگرم خاکستر با درصد وانادیم حدود ۷۰ درصد (به صورت V_2O_5) تولید می‌شود. این ارقام در مورد نیروگاه‌های بزرگ کشور نظیر نیروگاه نکا به مراتب بیشتر است، لذا در مجموع حجم قابل توجهی خاکستر در نیروگاه‌های کشور تولید می‌شود که حاوی مقادیر قابل توجهی وانادیم به صورت اکسید است که می‌تواند مورد بازیابی قرار گیرد. اکسیدهای وانادیم مهمترین ترکیبات وانادیم‌اند که کاربردهای صنعتی آنها روز به روز افزایش یافته است. برای مثال پنتااکسید وانادیم (V_2O_5) خاصیت کاتالیستی دارد و از آن در تبدیل SO_2 به SO_3 برای تولید اسید سولفوریک و همچنین اکسیداسیون ترکیبات آلی در صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. علاوه بر این اکسیدهای وانادیم و به ویژه V_2O_5 کاربردهای الکتریکی داشته و در صنایع شیشه‌سازی، جوهرسازی و چاپ و همچنین تولید فلز وانادیم و فرووانادیم که در صنایع فولاد اهمیت بالایی دارد نیز استفاده می‌شود.

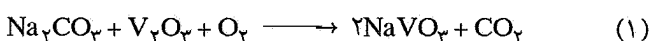
تحقیقات زیادی در مورد استخراج وانادیم توسط محققان مختلف صورت گرفته که عمدتاً مربوط به کانه‌های وانادیم و سرباره‌های وانادیم‌دار است [۲ و ۳]. در این مقاله نتایج تحقیقات انجام شده در مورد استخراج وانادیم از خاکستر سوخت نیروگاه اسلام آباد اصفهان با استفاده از دو فرایند پیرو-هیدرومتالورژی شامل ذوب قلیایی و حل کردن و هیدرومتالورژی شامل حل کردن در سود سوزآور ارائه شده است. محصول نهایی در هر دو مورد به صورت اکسید بوده است. تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازیابی وانادیم در هر دو مورد تشریح شده و مورد بحث قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

خاکستر مورد استفاده در این تحقیق از نیروگاه اسلام آباد اصفهان تأمین شد. تحلیل شیمیایی این خاکستر در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که بیان شد، برای استخراج وانادیم از این خاکستر از دو فرایند استفاده شد که در این بخش به تفکیک تشریح شده است.

۲-۱ فرایند پیرو - هیدرومتالورژی

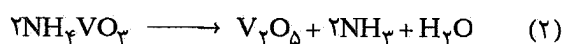
برای استخراج وانادیم با استفاده از این فرایند مرکب، ابتدا خاکستر با استفاده از کربنات سدیم مورد تشویه نمکی یا ذوب قلیایی^۱ قرار گرفت. تشویه نمکی یا ذوب قلیایی نخستین بار توسط بلیکر^۲ [۴] در مورد کانه‌های وانادیم به کار گرفته و مطرح شد. با ذوب قلیایی توسط کربنات سدیم، وانادیم موجود در خاکستر به ترکیبی محلول در آب تبدیل می‌شود. واکنش شیمیایی ذوب قلیایی را می‌توان به صورت واکنش (۱) نشان داد.



جدول ۱ - ترکیب شیمیایی چند نوع سوخت (براساس تحلیل پالایشگاه اصفهان)

| نوع سوخت/عنصر | نفت گاز | نفت کوره ۱۱۰۰ | نفت کوره ۲۰۰۰ | نفت کوره ۱۲۰۰۰ |
|-----------------------|---------|---------------|---------------|----------------|
| کربن (درصد) | ۸۵/۷۵ | ۸۵-۸۶ | ۸۵ | ۸۴/۵ |
| هیدروژن (درصد) | ۱۳/۳ | ۱۲ | ۱۱/۵ | ۱۱ |
| اکسیژن (درصد) | ۰/۱ | ۰/۶ | ۰/۶ | ۱/۳۸ |
| گوگرد (درصد) | ۰/۸۵-۱ | ۲/۴-۳ | ۲/۸-۳/۵ | ۳-۳/۵ |
| آب (درصد) | ندارد | ندارد | ۰/۵ | ۰/۵ |
| باقیمانده کربن (درصد) | ناچیز | ۷/۲-۱۳ | ۸/۵-۱۳ | ۸/۱-۱۵ |
| خاکستر (درصد) | ناچیز | ۰/۱-۰/۵ | ۰/۱۵-۰/۲ | ۰/۱۵-۰/۲ |
| رسوبات و آب (درصد) | ناچیز | ۰-۰/۵ | ۰-۱ | ۰-۱ |
| وانادیم (PPm) | ندارد | ۶۴ | ۷۰ | ۱۳۲-۱۵۰ |
| سدیم + پتاسیم (PPm) | ۰/۴ | ۱۳ | ۱۹ | ۶/۷-۱۵ |
| نیکل (PPm) | ندارد | ۲۷ | ۳۰ | ۴۰-۴۱ |
| سرب (PPm) | ۰/۴ | ۲ | ۳ | ۳-۵ |
| کلسیم (PPm) | ۰/۵ | ۵ | ۱۰ | ۱۲-۱۸ |
| خاکستر سولفات (PPm) | ناچیز | ۰/۰۳۵ | ۰/۶ | ۰/۸۵ |

تشکیل شده متاوانادات آمونیم است و واکنش شیمیایی تکلیس را می توان به صورت واکنش (۲) نشان داد.



برای تحلیل فازی رسوبات و محصول تکلیس از روش تفرق اشعه X (XRD) استفاده شد. میزان استخراج یا بازیابی با داشتن میزان وانادیم در رسوب تکلیس شده و خاکستر اولیه محاسبه شد.

۲-۲ فرایند هیدرومتالورژی

در این فرایند ابتدا خاکستر در هیدروکسید سدیم (NaOH) حل^۳ و تأثیر دمای سود، غلظت سود و زمان حل شدن بر میزان انحلال بررسی شد. آزمایشهای لازم برای دماهای ۲۵ تا ۹۰ درجه سانتیگراد، غلظت ۳ تا ۱۵ مول در لیتر و زمان حل شدن از ۱۵ دقیقه تا ۲ ساعت انجام گرفت. برای رسوب دادن وانادیم از محلول آبی حاصل از عملیات حل کردن خاکستر، PH با افزودن اسید سولفوریک در محدوده ۸ تا ۹ تنظیم و سولفات سدیم تولید شده با

متاوانادات سدیم (NaVO₃) در آب محلول است و به راحتی می توان آن را از بقیه مواد جامد جدا کرد. برای انجام آزمایشهای ذوب قلیایی، خاکستر با دانه بندی زیر ۱۰۰ مش با مقادیر مختلفی کربنات سدیم کاملاً مخلوط شد. این مخلوطها سپس در بوتۀ پلاتینی در دماها و زمانهای مختلف در یک کوره موفلی گرما داده شد. محصول تشویه یا ذوب قلیایی به صورت مذاب تخلیه شد و مورد عملیات بعدی قرار گرفت. درصد کربنات سدیم مصرفی از میزان استوکیومتری تا ۷۵ درصد مازاد بر استوکیومتری، دما از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و زمان تا دو ساعت تغییر داده شد و اثرات آنها بررسی شد. محصول تشویه یعنی متاوانادات سدیم در آب به خوبی محلول است. لذا محلولی آبی حاوی وانادیم تهیه شد. در این مرحله تأثیر دمای آب و نسبت آب به جامد بر میزان انحلال بررسی گردید. سپس با افزودن اسید سولفوریک PH محلول در حدود ۸ تا ۹ تنظیم شد و با افزودن کلرور آمونیم، وانادیم به صورت رسوب درآمد و از بقیه محلول جدا و خشک شد. این رسوب نهایتاً در دمای ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد تکلیس شد. از آنجا که وانادات اصلی

جدول ۲ - تحلیل شیمیایی خاکستر سوخت نیروگاه اسلام آباد اصفهان

| ترکیب | درصد | ردیف |
|-----------------------------|-------|------|
| یون SO_4^{2-} | ۹/۹۵ | ۱ |
| CO_3 | ندارد | ۲ |
| کلر | ندارد | ۳ |
| سدیم (به صورت Na_2O) | ۴/۵ | ۴ |
| پتاسیم (به صورت K_2O) | ۰/۰۹ | ۵ |
| لیتیم | ۰/۰۰۲ | ۶ |
| P_2O_5 | ۰/۰۰۳ | ۷ |
| آلومینیم | ندارد | ۸ |
| کلسیم | ۰/۰۷ | ۹ |
| کبالت | ۰/۰۵ | ۱۰ |
| مس | ۰/۰۹ | ۱۱ |
| وانادیم (به صورت V_2O_5) | ۷۲/۳ | ۱۲ |
| آهن (به صورت Fe_2O_3) | ۵/۳ | ۱۳ |
| روی | ۰/۰۵ | ۱۴ |
| نیکل (به صورت NiO) | ۶/۶ | ۱۵ |
| منگنز | ۰/۰۵ | ۱۶ |
| منیزیم | ۰/۱۶ | ۱۷ |
| کرم | ۰/۳۳ | ۱۸ |

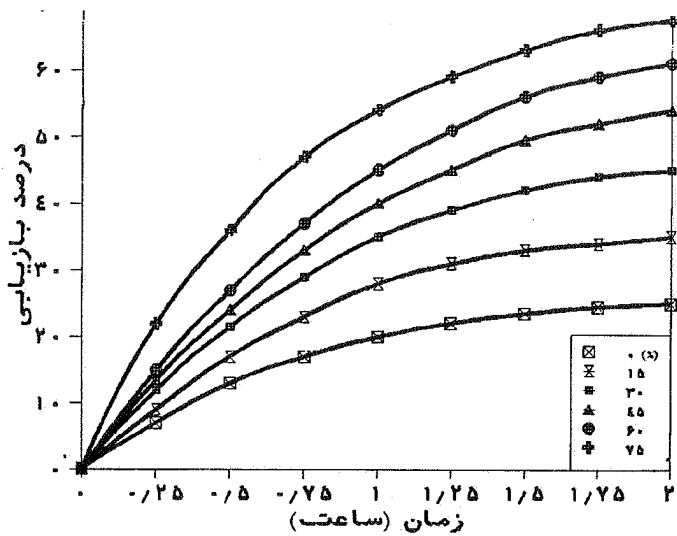
به جامد بود. تأثیر دمای ذوب قلیایی در شکل ۱ نشان داده شده است. نظر به اینکه میزان استخراج در دماهای کمتر از $700^\circ C$ ناچیز بود، حداقل دمای آزمایش برای ذوب قلیایی $700^\circ C$ در نظر گرفته شد. شکل ۱ درصد استخراج اکسیدوانادیم را در دماهای مختلف و در مقادیر مختلف کربنات سدیم مصرفی مازاد بر نیاز استوکیومتری نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص می‌شود که در دمای $800^\circ C$ با مصرف کربنات سدیم به میزان ۶۰ درصد مازاد بر نیاز استوکیومتری می‌توان به حدود ۹۰ درصد استخراج اکسیدوانادیم رسید. چنانچه با همین میزان کربنات سدیم مصرفی، دما افزایش یابد، درصد استخراج کاهش می‌یابد. علت این امر ایجاد فازهای نظیر پیرووانادات سدیم ($Na_4V_2O_7$) است که حلالیت کمتری در آب دارند. این نمودار همچنین نشان می‌دهد که در دمای تشویه یا ذوب قلیایی $1000^\circ C$ با ۴۵ درصد کربنات سدیم مازاد بر نیاز

استفاده از فیلتر کردن با کاغذ صافی از محلول جدا شد. سپس با افزودن کلرور آمونیم به محلول واناداتهای آمونیم رسوب داده شد. رسوب حاصل پس از جدا شدن از محلول خشک شد و سپس مورد تجزیه گرمایی قرار گرفت. در این روش نیز برای تحلیل رسوبهای حاصل و همچنین محصولهای تجزیه گرمایی از روش تفرق اشعه X استفاده شد و برای محاسبه درصد استخراج یا بازیابی همانند فرایند پیرو- هیدرومتالورژی عمل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ فرایند پیرو- هیدرومتالورژی

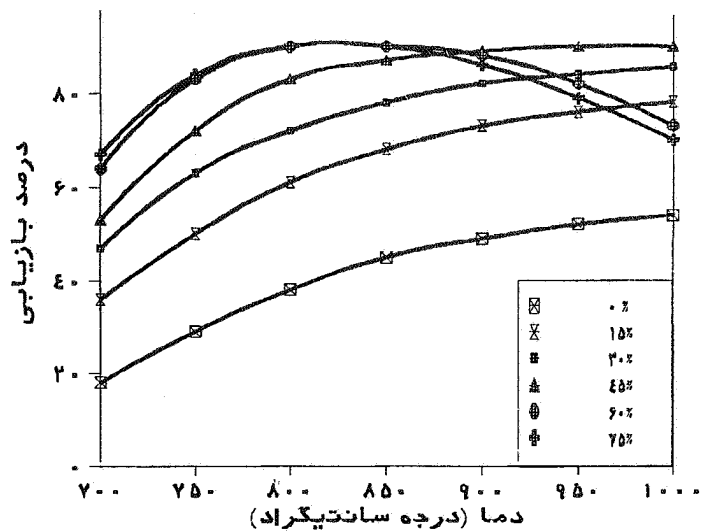
پارامترهای مؤثر بر میزان استخراج وانادیم با استفاده از فرایند ذوب قلیایی - حل کردن که مورد بررسی قرار گرفت، دمای ذوب قلیایی، زمان، میزان کربنات سدیم مصرفی، دمای آب و نسبت آب



شکل ۲- تأثیر زمان تشویه بر میزان بازیابی وانادیم در درصدهای مختلف کربنات سدیم مازاد بر استوکیومتری در دمای 70°C

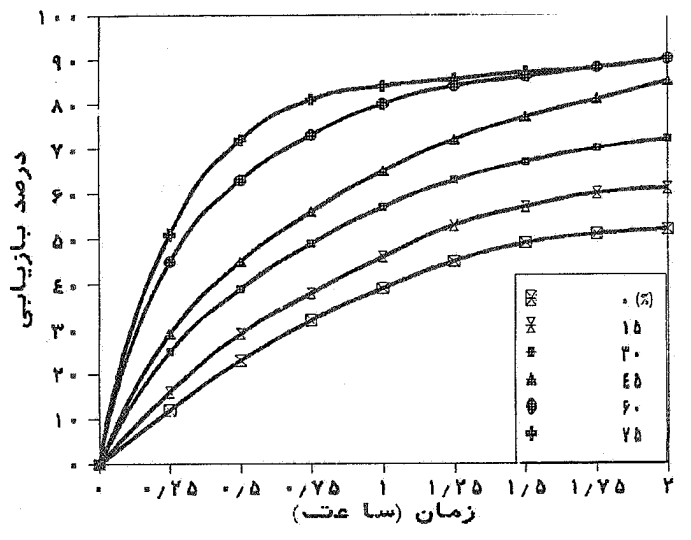
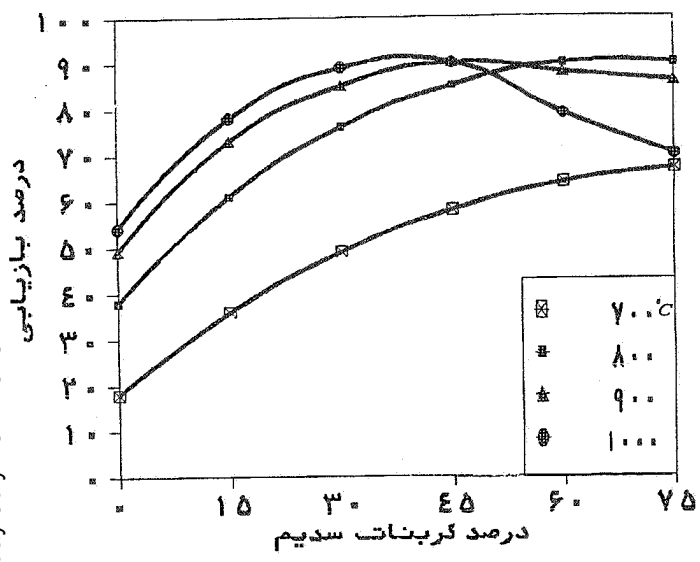
مربوط به شکل ۴، زمان دو ساعت انتخاب شده است. همان گونه که این شکل نشان می‌دهد، در دمای 80°C تا 100°C با ۶۰ درصد کربنات سدیم و در دمای 100°C با مصرف ۴۰ تا ۴۵ درصد کربنات، حداکثر استخراج به دست می‌آید.

مرحله بعد از ذوب قلیایی، حل کردن محصول در آب است. دمای آب و نسبت آب به جامد از پارامترهای مؤثر در این مرحله‌اند. شکل‌های ۵ و ۶ تأثیر دمای آب را بر سرعت انحلال برای نسبت‌های آب به جامد ۵ و ۱۰ نشان می‌دهند. از این شکل‌ها دیده می‌شود که اولاً با افزایش دمای آب نظیر اکثر واکنش‌های شیمیایی - فیزیکی سرعت افزایش می‌یابد. ثانیاً در آب با دمای 90°C چنانچه نسبت آب به جامد ۵ باشد حل شدن در یک ساعت و چنانچه نسبت مذکور ۱۰ باشد حل شدن در نیم ساعت کامل می‌شود. پس از حل شدن محصول ذوب قلیایی در آب، افزودن کلرور آمونیم، وانادیم به صورت وانادات‌های آمونیم رسوب می‌کند. مرحله بعد از رسوب‌گیری، جداسازی رسوب و تکلیس آن است. براساس اطلاعات ترمودینامیکی موجود، تجزیه گرمایی متاوانادات آمونیم طبق واکنش‌های زیر انجام می‌گیرد [۵].



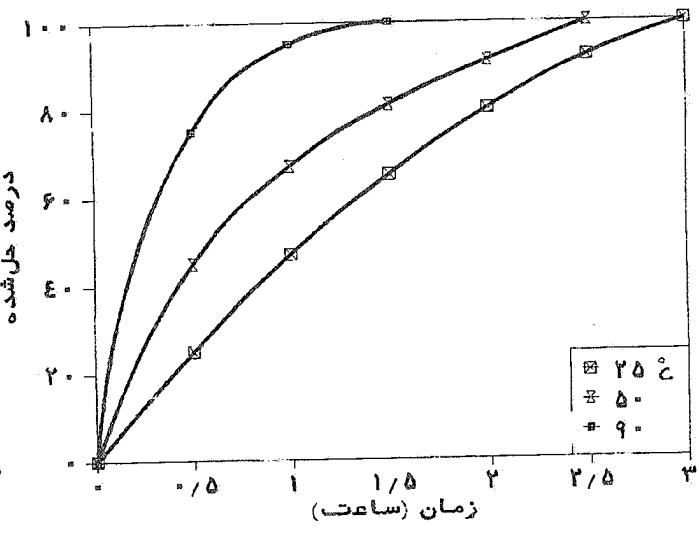
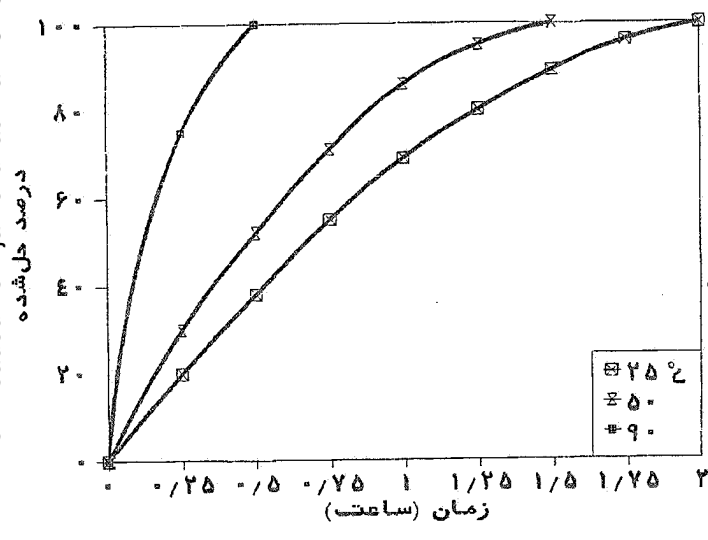
شکل ۱- تأثیر دمای تشویه بر میزان بازیابی وانادیم در درصدهای مختلف کربنات سدیم مازاد بر استوکیومتری و زمان دوساعت

استوکیومتری می‌توان به استخراج حداکثر دست یافت. تأثیر زمان ذوب قلیایی بر میزان استخراج وانادیم در دماهای 700 و 800 درجه سانتیگراد به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. شکل ۲ نتایج آزمایش‌های انجام شده در دمای 70°C را بیان می‌کند. همان طوری که دیده می‌شود، در هر درصد کربناتی پس از حدود ۲ ساعت می‌توان به حداکثر استخراج دست یافت و این حداکثر میزان استخراج تابع میزان کربنات مصرفی است. برای مثال با مصرف کربنات سدیم به میزان ۶۰ درصد مازاد بر نیاز استوکیومتری، حداکثر میزان استخراج اکسید وانادیم ۶۰ درصد است. شکل ۳ تأثیر زمان تشویه نمکی را در دمای 80°C بیان می‌کند. چنانچه دیده می‌شود، با مصرف ۶۰ درصد کربنات سدیم مازاد بر نیاز استوکیومتری پس از حدود دو ساعت، استخراج ۹۰ درصد امکانپذیر است و افزایش بیشتر درصد کربنات در این دما تأثیری بر میزان بازیابی وانادیم ندارد. شکل ۴ تأثیر درصد کربنات سدیم مصرفی مازاد بر نیاز استوکیومتری را نشان می‌دهد. کربنات سدیم به دو دلیل مصرف می‌شود. یکی به دلیل کاهش نقطه ذوب خاکستر و دوم به دلیل واکنش با وانادیم موجود در خاکستر که به صورت V_2O_5 است و ایجاد ترکیبی محلول در آب. چنانچه میزان کربنات سدیم مصرفی از یک حدی کمتر باشد، ذوب شدن صورت نمی‌گیرد و در نتیجه تشویه نمکی یا ذوب قلیایی قابل انجام نیست. در آزمایش‌های



شکل ۴- تاثیر میزان کربنات سدیم مصرفی بر میزان بازیابی وانادیم در دماهای مختلف و زمان دو ساعت

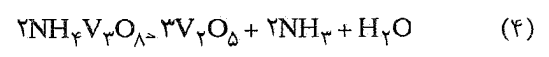
شکل ۳- تاثیر زمان تشویه بر میزان بازیابی وانادیم در درصدهای مختلف کربنات سدیم مازاد بر استوکیومتری در دمای ۸۰۰ °C



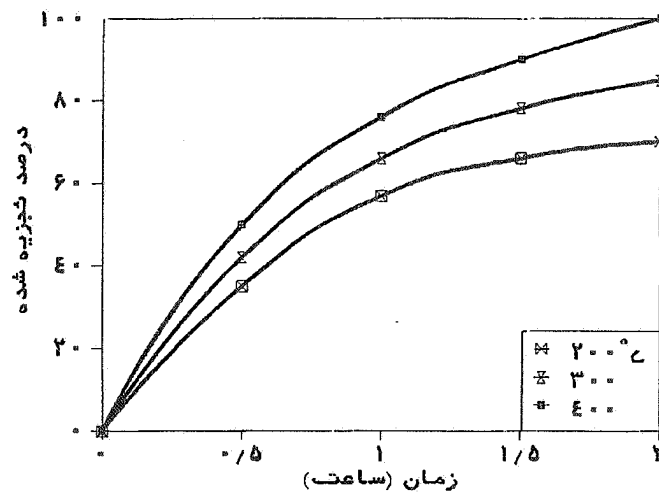
شکل ۶- تاثیر دمای آب بر سرعت حل شدن محصولات تشویه در نسبت وزنی مایع به جامد برابر ۱۰

شکل ۵- تاثیر دمای آب بر سرعت حل شدن محصولات تشویه در نسبت وزنی مایع به جامد برابر ۵

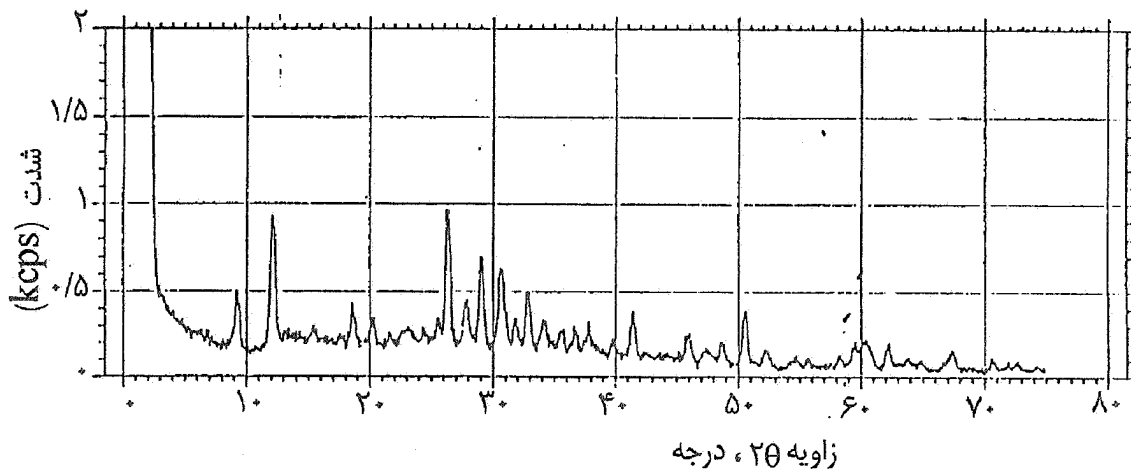
سرعت تجزیه گرمایی در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طوری که دیده می شود در ۴۰۰ °C پس از زمان حدود دو ساعت تکلیس کامل می شود و در دماهای کمتر دستیابی به تکلیس کامل امکانپذیر نیست. تحلیل فازی محصول حاصل از تجزیه گرمایی با استفاده از روش تفرق اشعه X (XRD) نشان داد که این محصول اکسیدهای وانادیم نظیر V_6VO_{11} ، V_7O_4 ، V_7O_5 ، V_7O_{13} است (شکل ۸). علت تشکیل اکسیدهای پایبتر از



طبق واکنش (۳) در مرحله نخست محصول تجزیه گرمایی تری وانادات آمونیم است. این واکنش با حذف شدن دو سوم آمونیاک در دمای ۳۰۰ °C کامل می شود. با ادامه تکلیس در دمای ۴۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد، آمونیاک باقیمانده نیز حذف شده و طبق واکنش (۴) پنتا اکسید وانادیم تولید می شود. تاثیر دما بر



شکل ۷- تاثیر دما بر سرعت تجزیه گرمایی رسوبات

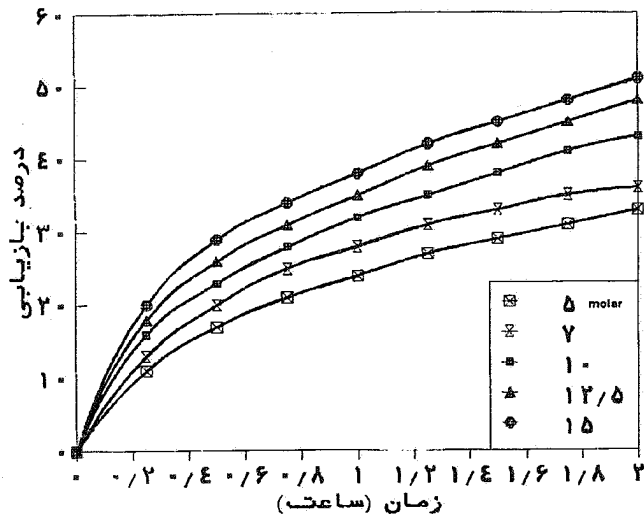


شکل ۸- نتایج تحلیل فازی رسوب تکلیس شده به روش تفرق اشعه X

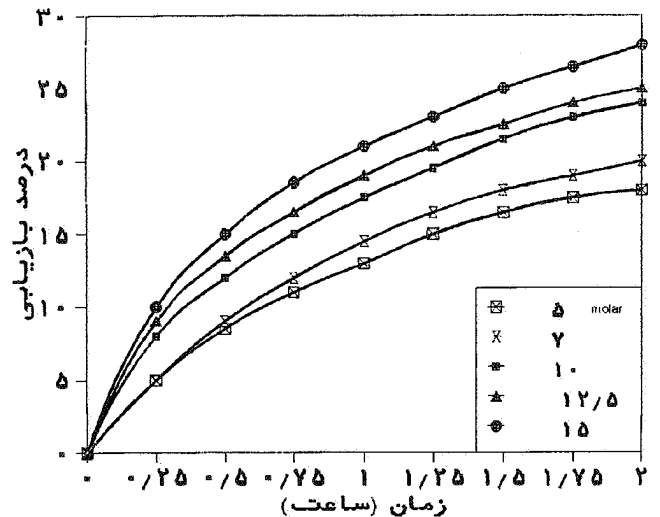
۲-۳- فرایند هیدرومتالورژی

تأثیر پارامترهای زمان، غلظت حلال (هیدروکسید سدیم) و دما روی میزان استخراج وانادیم یا درصد بازیابی در شکل‌های ۹ تا ۱۱ نشان داده شده است. همان طوری که دیده می‌شود در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد میزان استخراج حتی در غلظتهای بالای حلال و زمان حدود دو ساعت پایین بوده و به ۳۰ درصد هم نمی‌رسد و با افزایش دما به ۹۰°C امکان دستیابی به بیش از ۹۰ درصد بازیابی پس از گذشت حدود دو ساعت زمان وجود دارد. تأثیر میزان سود مصرفی در نمودارهای ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. همان طوری که ملاحظه می‌شود، در دمای ۲۵°C حتی با مصرف ۲۰ برابر استوکیومتری هیدروکسید سدیم با

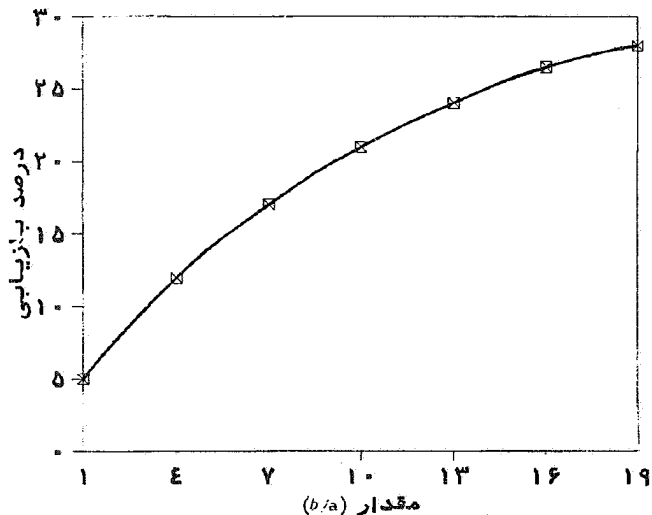
پنتااکسید وانادیم آن بود که تکلیس در هوا انجام شد. به علت خاصیت کاتالیستی V_2O_5 ، آمونیاک اکسید شده و احیای V_2O_5 به V_2O_4 را به دنبال خواهد داشت. اکسیدهای دیگر نظیر V_6O_{11} و V_4O_{13} همان V_2O_4 هستند که در شبکه خود دارای نقص اکسیژن شده‌اند. برای به دست آوردن اکسید خالص V_2O_5 بایستی تجزیه گرمایی رسوب در شرایط اکسیدی انجام شود. همچنین با جریان دادن هوا روی مواد برای انتقال آمونیاک از سطح نیز می‌تواند از این مسئله تا حد زیادی جلوگیری کرده و در نتیجه V_2O_5 تقریباً خالص به دست می‌آید.



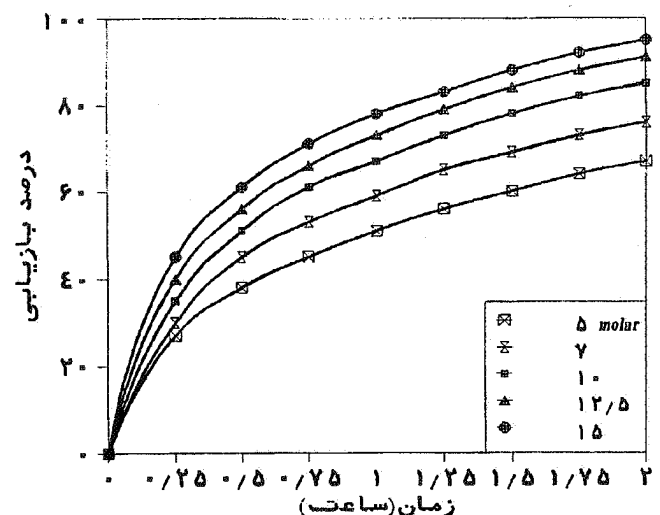
شکل ۱۰- تاثیر زمان انحلال بر میزان بازیابی وانادیم در غلظتهای مختلف سود و دمای 50°C



شکل ۹- تاثیر زمان انحلال بر میزان بازیابی وانادیم در غلظتهای مختلف سود و دمای 25°C



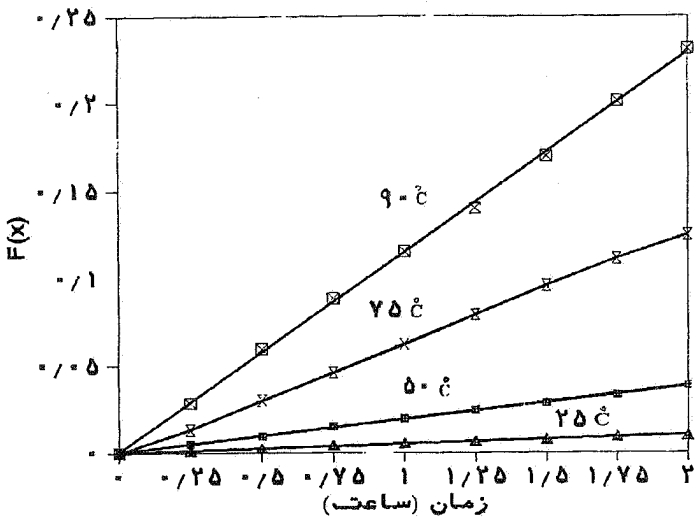
شکل ۱۲- تاثیر میزان سود مصرفی بر بازیابی وانادیم در دمای 25°C (نسبت مولی NaOH به V_2O_5 است)



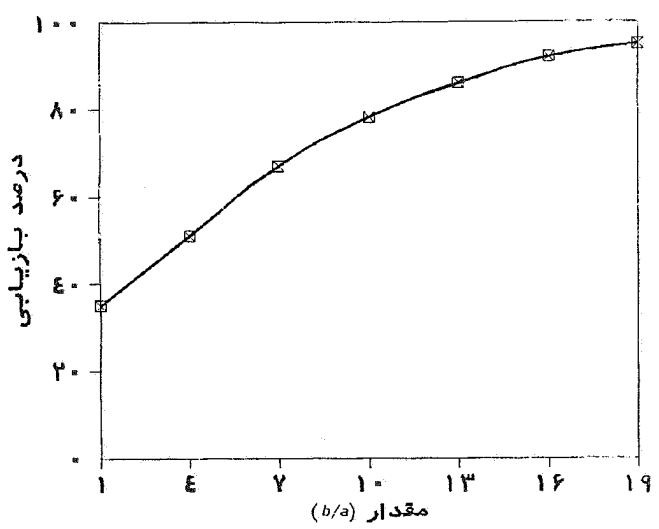
شکل ۱۱- تاثیر زمان انحلال بر میزان بازیابی وانادیم در غلظتهای مختلف سود و دمای 90°C

- ۲- نفوذ حلال از لایه سطحی واکنش کرده به مرز مشترک جامد باقی مانده و لایه سطحی
 - ۳- واکنش شیمیایی
 - ۴- نفوذ محصولات واکنش از لایه سطحی به سطح ذرات
 - ۵- انتقال محصولات واکنش از سطح ذرات به نواحی دور از سطح
- برحسب اینکه کدام یک از مراحل فوق بیشترین مقاومت را در برابر انجام واکنش کلی حل شدن ایجاد کرده و به عبارت دیگر کندترین

- غلظت ۱۵ مول در لیتر میزان استخراج به ۳۰ درصد نمی‌رسد در حالی که در دمای 90°C ، استخراج بیش از ۹۰ درصد امکانپذیر است. از نظر سینتیکی حل شدن خاکستر در هیدروکسید سدیم واکنشی است ناهمگن بین جامد و سیال^۴ که چنانچه حل شدن را طبق مدل هسته کاهنده^۵ در نظر بگیریم، انجام واکنش مستلزم انجام مراحل زیر است.
- ۱- انتقال حلال به سطح ذرات



شکل ۱۴- تغییرات تابع $F(x) = 1 - 2/3x - (1-x)^{2/3}$ بر حسب زمان در دماهای مختلف



شکل ۱۳- تاثیر میزان سود مصرفی بر بازایی وانادیم در دمای ۹۰°C (نسبت مولی NaOH به V_2O_5 است)

می توان نوشت

$$F(x) = K' \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) D_A \quad (2)$$

که در این معادله K' ثابتی است که به صورت زیر تعریف می شود

$$K' = (\lambda b/a) a_A t / (d_0^2 \rho_b)$$

از آنجا که پارامترهای ε و τ را می توان مستقل از دما فرض کرد، لذا $F(X)$ به صورت زیر در می آید.

$$F(X) = K D_A$$

حال با توجه با اینکه ضریب نفوذ حلال در جامد را می توان به صورت معادله زیر از دما نوشت. لذا از رسم لگاریتم $K D_A$ بر حسب عکس دما می توان انرژی اکتیواسیون V نفوذ هیدروکسید سدیم در ذرات خاکستر را به دست آورد.

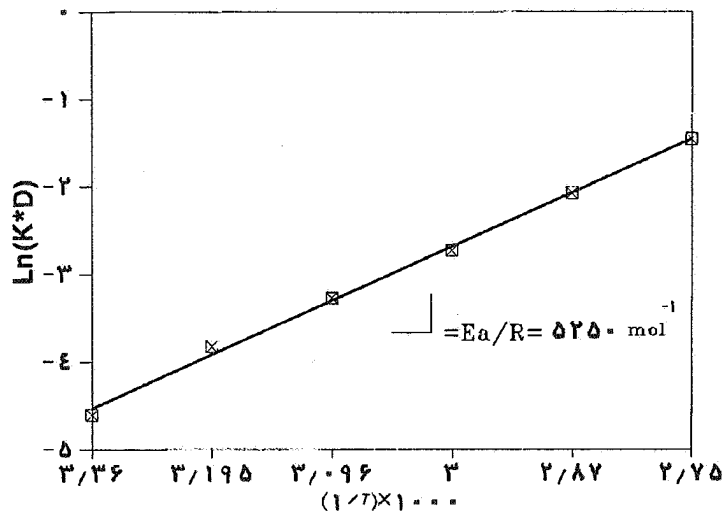
$$D_A = D_e \exp(-E_a/RT)$$

شکل ۱۵ تغییرات بالا را نشان می دهد و از روی شیب این تغییرات انرژی اکتیواسیون برای نفوذ هیدروکسید سدیم در ذرات خاکستر

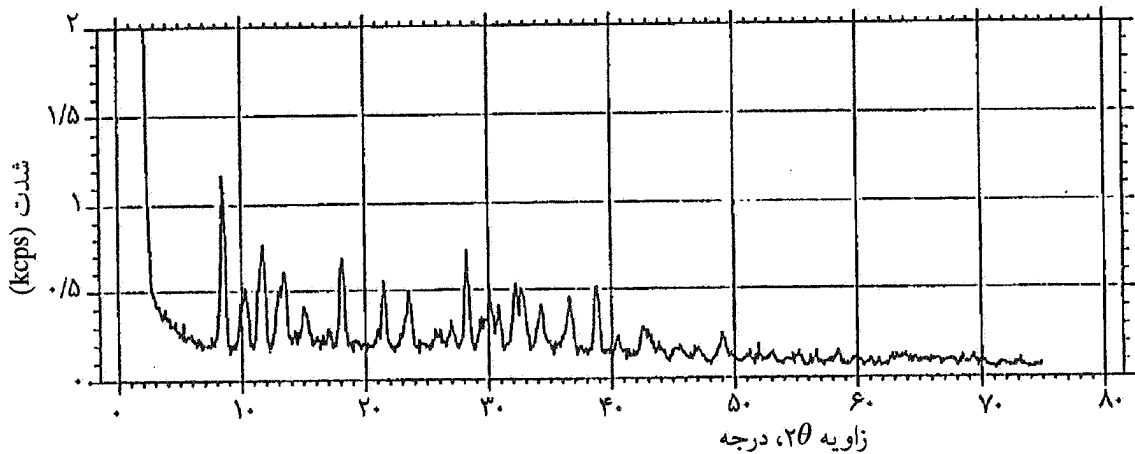
سرعت را داشته باشد، آن مرحله کنترل کننده سرعت خواهد بود. برای مثال چنانچه نفوذ حلال در لایه سطحی ذرات کنترل کننده سرعت باشد، معادله زیر برقرار است [۶].

$$1 - 2/3x - (1-x)^{2/3} = \lambda t (\varepsilon/\tau d_0^2 \rho_b) \cdot b/a \cdot a_A \cdot D_A \quad (1)$$

که در این معادله x میزان انحلال پس از زمان t نسبت مولی عامل حل کننده به عامل حل شونده، D_A ضریب نفوذ حلال در لایه سطحی، ε تخلخل لایه سطحی، a_A اکتیویته حلال، t زمان، d_0 اندازه ذرات، ρ_b دانسیته مولی جامد و τ ضریبی مربوط به پیچیدگی خلل و فرج^۶ در لایه سطحی است. در این حالت تغییرات سمت چپ معادله یعنی $F(x) = 1 - 2/3x - (1-x)^{2/3}$ بر حسب زمان خطی خواهد بود. با استفاده از نتایج آزمایشات این تابع محاسبه و در دماهای مختلف در شکل ۱۴ رسم شده است. ملاحظه می شود که تغییرات تقریباً خطی وجود دارد و نشان دهنده آن است که در حل شدن خاکستر در هیدروکسید سدیم، کنترل کننده سرعت نفوذ حلال در ذرات است. در حالت کنترل نفوذی یکی از پارامترهای مؤثر بر سرعت حل شدن ضریب نفوذ است. با توجه به معادله (۱) چنانچه غلظت حلال، زمان حل کردن و نسبت مولی حلال به حل شونده ثابت باشد، $F(x)$ را به صورت معادله (۲)



شکل ۱۵- تغییرات لگاریتم KD بر حسب عکس دما



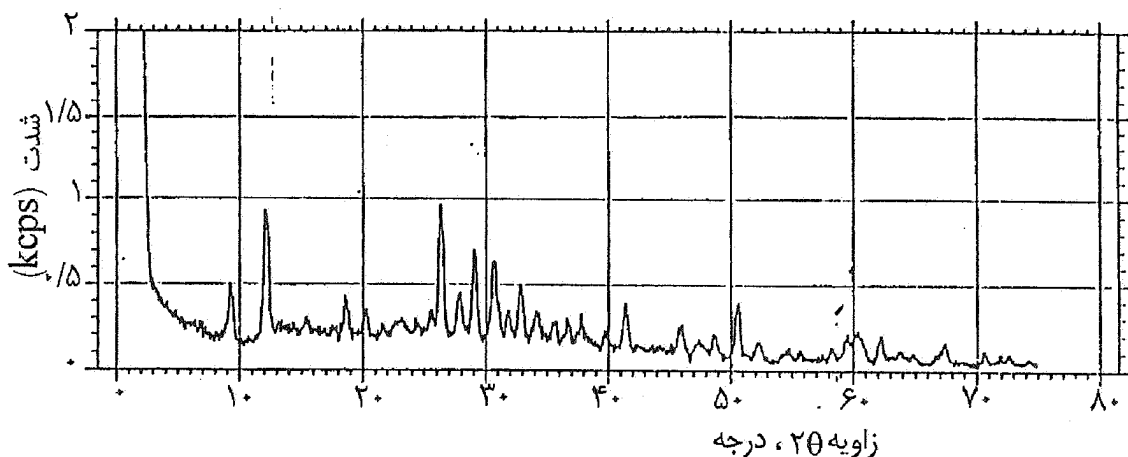
شکل ۱۶- تحلیل فازی رسوب به روش تفرق اشعه X

نیروگاهها و همچنین کاربردهای صنعتی فلز وانادیم و ترکیبات آن، استخراج وانادیم از خاکستر می تواند دارای اهمیت زیادی باشد. در این تحقیق از دو فرایند برای استخراج استفاده شد. یکی فرایند مرکب پیرو- هیدرومتالورژی که در آن خاکستر ذوب قلیایی شده در آب حل شد و سپس وانادیم به صورت متاوانادات آمونیم رسوب داده و رسوب حاصل تکلیس شد. فرایند دیگر فرایندی هیدرومتالورژیکی بود که در آن خاکستر در هیدروکسید سدیم حل شد. سپس وانادیم به صورت وانادات آمونیم رسوب داده و تکلیس شد. در فرایند مرکب پیرو- هیدرومتالورژی نتایج به دست آمده نشان داد که با مصرف ۶۰ درصد کربنات سدیم مازاد بر نیاز

۱۰/۴۵ کیلو کالری به دست آمده است. تحلیل فازی رسوبهای حاصل از فرایند هیدرومتالورژی و همچنین محصولهای تجزیه گرمایی که با استفاده از روش تفرق اشعه X انجام شده به ترتیب در شکلهای ۱۶ و ۱۷ آمده است. بررسی نتایج این تحلیلها وجود NH_4VO_3 را در رسوب و اکسیدهای وانادیم را در محصول حاصل از تجزیه گرمایی تأیید کرده است.

۴- نتیجه گیری

با توجه به مصرف بالای سوخت سنگین یا مازوت در نیروگاههای کشور و غلظت بالای وانادیم در خاکستر سوخت این



شکل ۱۷- تحلیل فازی محصول تجزیه گرمایی به روش تفرق اشعه X

تشکر و قدردانی

خاکستر مورد آزمایش در این تحقیق و تحلیل آن از نیروگاه اسلام آباد اصفهان تأمین شد و بخشی از آزمایشها در مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان انجام شد که بدین وسیله از مسئولان این واحدها تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین همکاری دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان در انجام آزمایشات XRD جای تشکر و قدردانی دارد.

استوکیومتری و دمای 800°C درجه سانتیگراد برای ذوب قلیایی در مدت دو ساعت می‌توان بهترین نتیجه را به دست آورد. همچنین نسبت آب به جامد ده برابر و دمای 400°C درجه سانتیگراد برای تکلیس شرایط بهینه بود. در فرایند هیدرومتالورژی نتایج به دست آمده نشان داد که چنانچه دما 90°C درجه سانتیگراد باشد، با استفاده از غلظت 15 مول در لیتر حلال و با نسبت مولی 20 برابر (حلال به حل شونده) در مدت زمان حدود دو ساعت می‌توان استخراج حداکثر یعنی بیش از 90 درصد را به دست آورد. نتایج همچنین نشان داد که حل شدن خاکستر در هیدروکسید سدیم فرایندی است کنترل نفوذی که انرژی اکتیواسیون آن حدود $10/45$ کیلو کالری است.

واژه نامه:

1. Salt roasting
2. Bleeker
3. leaching

4. fluid- solid reaction
5. shrinking core model
6. tortuosity

7. activation energy

مراجع

1. Jacklin, C., Anderson, D.R., and Thompson, H., "Fire side Deposits in oil Fired Boilers: Deposit Locations Vs Chemical Compositions," Nalco Reprint, 62, 1975.
2. Goddard, J.B., and Fox, J.S., "Salt Roasting of Vanadium Ores," *Extractive Metallurgy of Refractory Metals, AIME*, PP.127-145,1981.
3. Gabra, G., and Malinsky, I., "A Comparative Study of the Extraction of Vanadium from Titaniferrous Magnetite and Slag," *Extractive Metallurgy of Refractory Metals, AIME*, PP. 167, 1981.
4. Bleeker, W.F., U.S. Patent 1015469, Jan. 23, 1912.
5. Kanta, R.P., and Bharskara, P.V.R., "Extraction of Vanadium Pentoxide from Vanadium Bearing Titaniferrous Magnetite," *Trans. IMM, C*, 88, PP. 187-190, 1979.
6. Backstead, L.W., and Munez, P.B., "Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite Concentrates," *International Symposium on Copper Extraction and Refining*, Feb. 22-26, USA, Vol. 2, PP. 611-632, 1976.