

شبیه‌سازی و بررسی پارامتری استحصال گالیم از محلول بایر با استفاده از رزین تبادل یونی آمیدوکسیم در ستون بستر ثابت

مجتبی دهقانی فتح آبادی، حسام الدین گرزین، سلمان موحدی‌راد⁺*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

استخراج گالیم، محلول بایر،
رزین آمیدوکسیم، تبادل یونی،
شبیه‌سازی ستون بستر ثابت.

Keywords:

Gallium extraction,
Bayer liquor,
Amidoxime resin,
Ion exchange,
Simulation of fixed-bed
column.

دریافت: ۱۴۰۵/۰۲/۰۸

پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۱۶

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

در این پژوهش فرآیند جذب گالیم از محلول بایر خروجی واحد ترسیب کارخانه آلومینا جاجرم به وسیله رزین آمیدوکسیم CH100 در یک ستون بستر ثابت به کمک نرم افزار Aspen Adsorption V14 شبیه‌سازی شد. شبیه‌سازی بر پایه مدل تعادلی لانگمویر و مدل انتقال جرم از نوع مقاومت تجمعی انجام گرفت، در این راستا اثر ارتفاع ستون (۳-۶ متر) و نرخ جریان (۱۱-۴ لیتر بر ثانیه) بر رفتار دینامیکی ستون بستر ثابت شامل زمان شکست، زمان اشباع، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب گالیم بررسی شد. نتایج نشان داد افزایش ارتفاع ستون موجب بهبود قابل توجه زمان شکست، افزایش مدت زمان حضور محلول در بستر، و عملکرد بهتر ستون در جذب گالیم می‌شود. از سوی دیگر، افزایش نرخ جریان باعث کاهش زمان تماس و افت میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین شد، در حالی که نرخ متوسط جذب گالیم افزایش یافت. بر اساس نتایج، در محدوده مورد بررسی، ارتفاع ۶ متر و نرخ جریان ۷ لیتر بر ثانیه مناسب‌ترین شرایط عملیاتی را از نظر تعادل میان کارایی جذب و عملکرد فرایند فراهم کردند. در نهایت، دو رابطه تجربی برای پیش‌بینی میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب گالیم ارائه شد که با خطای کمتر از ۶ درصد، امکان تخمین عملکرد ستون را بدون نیاز به شبیه‌سازی فراهم می‌کنند. این مطالعه نشان می‌دهد به کارگیری رزین‌های آمیدوکسیمی همراه با شبیه‌سازی دینامیکی می‌تواند روشی کارآمد و قابل اتکا برای طراحی و تعیین شرایط عملیاتی مطلوب واحدهای صنعتی بازیابی گالیم باشد.

مقدمه

با توجه به توزیع گسترده این عنصر، استخراج ذخایر معدنی صرفاً به منظور بازیابی گالیم اقتصادی محسوب نمی‌شود؛ بنابراین معمولاً به عنوان محصول جانبی از فرآوری مواد معدنی دیگر بدست می‌آید [۳]. اگرچه گالیم به عنوان محصول جانبی در فرآوری سایر فلزات حاصل می‌شود،

گالیم یک عنصر فلزی کمیاب و پراکنده با محتوای ۱۰ ppm در پوسته زمین است [۱]. گالیم عمدتاً ذخایر بوکسیت و روی متمرکز شده است. مقادیر کمتری از گالیم در کانی‌هایی نظیر دیاسپور، کائولن و برخی آلومینوسیلیکات‌ها یافت می‌شود [۲].

⁺E-mail: movahedirad@iust.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

رجاع: مجتبی دهقانی فتح آبادی، حسام الدین گرزین، سلمان موحدی‌راد، شبیه‌سازی و بررسی پارامتری استحصال گالیم از محلول بایر با استفاده از رزین تبادل یونی آمیدوکسیم در ستون بستر ثابت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۵: ۸۱ تا ۹۱ (۱۴۰۵).

به $24/29 \text{ mg/g}$ می‌رسد. همچنین مکانیزم جذب از طریق تشکیل کمپلکس بین گروه آمیدوکسیم و گونه‌های هیدروکسی گالیم در محیط قلیایی تشریح شد [۱۱]. علاوه بر مطالعات تجربی، در سال‌های اخیر استفاده از شبیه‌سازی دینامیکی به عنوان ابزاری مؤثر برای طراحی و ارزیابی عملکرد ستون‌های جذب مورد توجه قرار گرفته است. در این زمینه، نرم‌افزار Aspen Adsorption به دلیل توانایی در مدل‌سازی انتقال جرم، رفتار دینامیکی ستون و پیش‌بینی منحنی‌های شکست، کاربرد قابل توجهی در شبیه‌سازی فرایندهای جذب و تبادل یونی یافته است. یوسف و همکاران در سال ۲۰۲۵ عملکرد یک ستون بستر ثابت حاوی الیاف کربن فعال را برای حذف آلاندها از پساب صنعتی با شبیه‌سازی در نرم‌افزار Aspen Adsorption بررسی کردند. نتایج آن‌ها بیانگر انطباق مناسب نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی و قابلیت نرم‌افزار در پیش‌بینی رفتار ستون در شرایط عملیاتی مختلف بود [۱۲].

مطالعات متعددی در زمینه بازیابی گالیم از محلول بایر و بررسی عملکرد رزین‌های آمیدوکسیمی انجام شده است [۷، ۱۱، ۱۶، ۱۷]. با این حال بخش عمده پژوهش‌های پیشین بر مطالعات آزمایشگاهی، بررسی تعادل و سینتیک جذب در شرایط ناپیوسته و یا توسعه ساختار رزین متمرکز بوده‌اند [۸، ۱۰، ۱۱، ۱۶، ۱۷]. همچنین مطالعات محدودی به شبیه‌سازی دینامیکی فرآیند جذب گالیم در ستون‌های بستر ثابت و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر عملکرد ستون در شرایط نزدیک به مقیاس صنعتی پرداخته‌اند [۹، ۱۲، ۲۳، ۲۴]. از سوی دیگر، بر اساس بررسی منابع در دسترس، مطالعه‌ای مبتنی بر شرایط واقعی محلول بایر کارخانه آلومینای جاجرم و با استفاده از نرم‌افزار Aspen Adsorption گزارش نشده است. بر این اساس، در پژوهش حاضر فرآیند جذب گالیم از محلول بایر خروجی واحد ترسیب کارخانه آلومینای جاجرم با استفاده از رزین آمیدوکسیم CH100 در یک ستون بستر ثابت شبیه‌سازی شده است. در این مطالعه اثر دو پارامتر عملیاتی کلیدی شامل ارتفاع ستون و نرخ جریان خوراک بر رفتار دینامیکی ستون، زمان شکست، زمان اشباع، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب گالیم مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش نظری

شیمی و مکانیزم جذب گالیم با رزین آمیدوکسیم

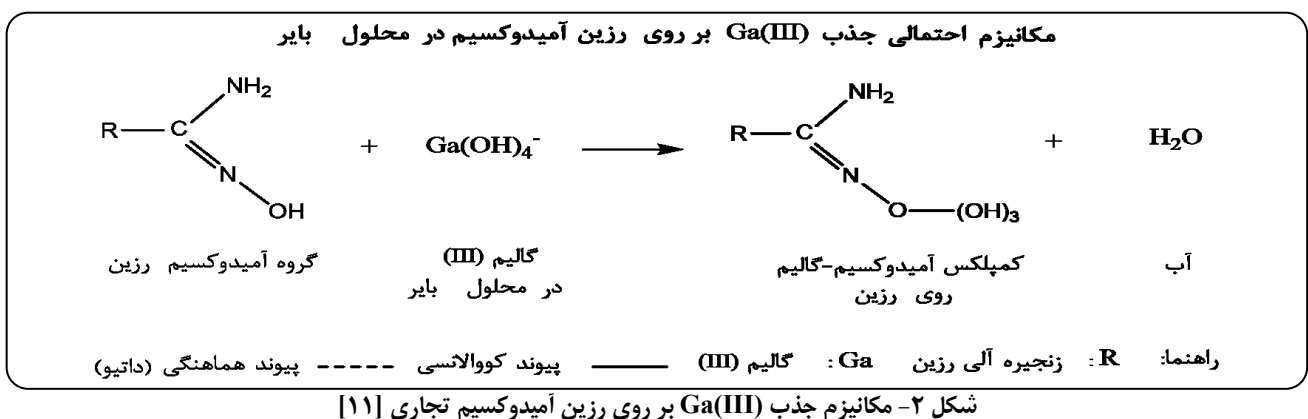
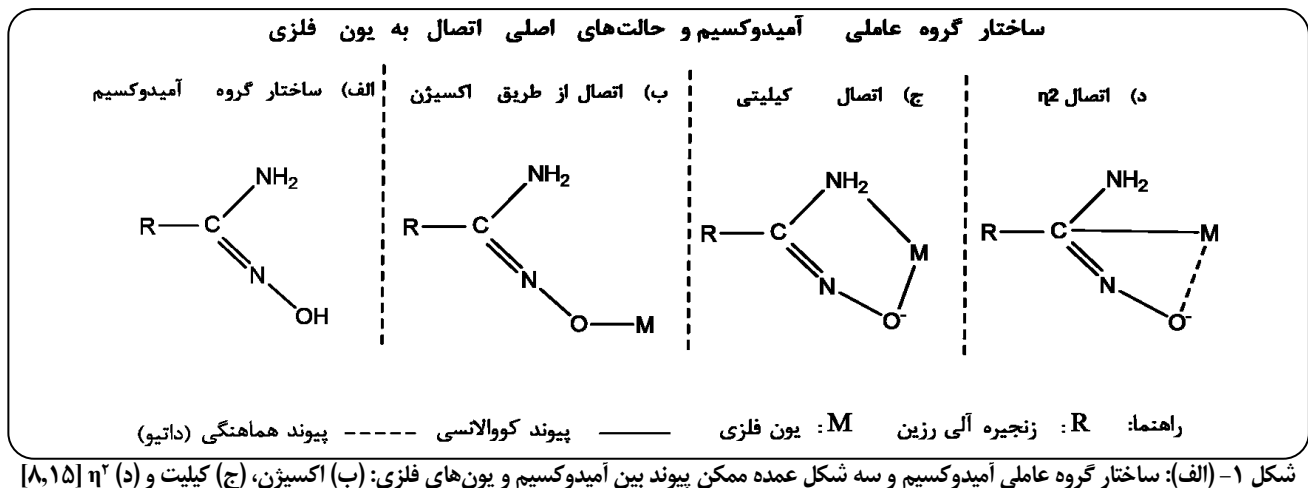
جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب متخلخل جامد منتقل می‌شوند. فرایند جذب سطحی را می‌توان این گونه توصیف کرد که هر مولکول محل خود را ترک کرده و توسط پیوندهای فیزیکی یا شیمیایی در سطح ماده جامد نگهداری می‌شود. از نخستین پژوهشگران مؤثر در توسعه نظریه‌های جذب سطحی می‌توان به لانگمویر و نادسن^۱ اشاره کرد.

اما دلایل فنی و اقتصادی متعددی برای بهینه‌سازی فرآیند بازیابی آن وجود دارد. گالیم با توجه به خواص نیمه‌رسانایی مطلوب در تحقیقات بسیاری مورد توجه قرار گرفته است. به عنوان مثال آرسنید گالیم (GaAs) و نیتريد گالیم (GaN) برای ساخت تجهیزات اپتیک پیشرفته، مانند نیمه‌رساناهای پیشرفته، دی‌وی‌دی‌ها، دیودهای لیزری و سایر کاربردهای الکترونیکی مناسب هستند [۴].

غلظت گالیم در سنگ معدن بوکسیت حدود $80-200 \text{ ppm}$ است. در فرآیند بایر حدود 70% گالیم به همراه آلومینیوم فروشویی شده و وارد محلول سود سوزآور می‌گردد. باقی‌مانده نیز به همراه گل قرمز ته‌نشین می‌گردد. غلظت گالیم در محلول بایر در نهایت به $300-1000 \text{ ppm}$ می‌رسد [۵]. در پژوهش عبداللّهی و همکاران که در سال ۲۰۰۷ انجام گردید، غلظت گالیم در یک نمونه محلول حاصل از فرآیند بایر کارخانه آلومینای جاجرم برابر $106/02 \text{ ppm}$ گزارش گردید [۶] که در محدوده بیان شده قرار دارد. روش‌های مختلفی برای بازیابی گالیم از محلول بایر وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های رسوب‌دهی جز به جز (روش آهک و روش کربناسیون)، روش‌های الکتروشیمیایی (الکترولیز کاتد جیوه و سمنتاسیون)، استخراج حلالی و تبادل یونی اشاره نمود [۷]. روش تبادل یونی به عنوان کارآمدترین روش شناخته شده است و در حال حاضر به طور گسترده در صنعت توسط اکثر کارخانه‌های تولید آلومینا جهت استخراج گالیم از محلول بایر استفاده می‌شود. این روش به دلیل مدار فرآیندی جمع و جور، سینتیک واکنش سریع، نرخ بازیابی بالا و گزینش‌پذیری مناسب گالیم نسبت به آلومینیوم جذابیت بالایی دارد [۸]. از مهم‌ترین چالش‌های این روش می‌توان به استخراج همزمان وانادیم و نیز تخریب (یا تجزیه) گروه‌های عاملی آمیدوکسیم اشاره کرد که بایستی در حین طراحی فرآیند استخراج گالیم از محلول بایر مورد توجه قرار گیرد [۹].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی در زمینه توسعه جاذب‌های آمیدوکسیمی و بهبود فرآیند بازیابی گالیم از محلول بایر انجام شده است. کین و همکاران در سال ۲۰۲۴ یک رزین آمیدوکسیمی متخلخل جدید (A-PSD) برای جداسازی انتخابی گالیم از محلول بایر توسعه دادند و نشان دادند که رفتار جذب گالیم از مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. نتایج آن‌ها همچنین بیانگر اهمیت بررسی رفتار دینامیکی ستون و انتقال جرم در ارزیابی عملکرد صنعتی رزین‌های آمیدوکسیمی بود [۱۰]. ژو و همکاران در سال ۲۰۱۵ جذب یون‌های گالیم و وانادیم از محلول بایر را با استفاده از رزین آمیدوکسیمی LSC700 بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که جذب گالیم از مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت کرده و میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین

(۱) Knudsen



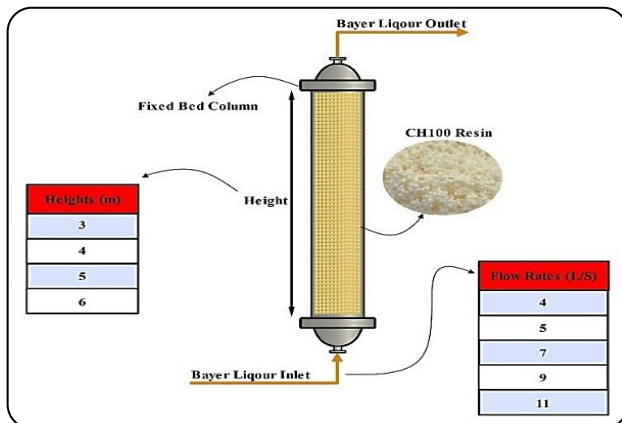
و کمپلکس‌های پایداری تشکیل دهد. به طور کلی، اتصال یون فلزی به گروه آمیدوکسیم می‌تواند در یکی از سه آرایش اصلی شامل اتصال از طریق اکسیژن، اتصال کیلاتی و اتصال η^2 برقرار شود که به ترتیب در شکل‌های ۱ (ب)، ۱ (ج) و ۱ (د) نمایش داده شده‌اند [۸، ۱۵]. در حالت اول، یون فلزی با اتم اکسیژن پیوند ایجاد می‌کند. در حالت دوم، یون فلزی به اتم‌های اهدا کننده اکسیژن و نیتروژن متصل می‌شود و یک حلقه کیلیت پنج ضلعی را تشکیل می‌دهد؛ و حالت سوم، اتصال η^2 با پیوند N-O اکسیمیدو^۱ را نشان می‌دهد. طبق نتایج آنالیز FT-IR در پژوهش‌های لانگ و همکاران^۲ [۱۶] و ژائو و همکاران^۳ [۱۱] احتمالاً حالت اتصال از طریق اکسیژن (شکل ۱-ب) مکانیزم غالب برهم‌کنش آمیدوکسیم با گالیم (III) در محلول بایر است. از آنجایی که در محلول بازی قوی بایر، گالیم (III) معمولاً به صورت $[Ga(OH)_4^-]$ وجود دارد، هنگامی که اتم اکسیژن با گالیم پیوند برقرار می‌کند، H^+ آزاد شده با یک OH^- از $[Ga(OH)_4^-]$ تشکیل H_2O می‌دهد. در این راستا مکانیزم احتمالی جذب گالیم (III) روی رزین آمیدوکسیم تجاری در شکل ۲ نشان داده شده است.

اتم‌های موجود در جسم جامد با اتم‌های اطرافشان پیوند برقرار کرده‌اند ولی اتم‌های موجود در سطح دارای پیوندهای ناتمام بوده و در نتیجه انرژی سطحی بالاتری دارند. این اتم‌ها برای برقراری تعادل با مولکول‌های فاز گاز یا مایع اطراف پیوند برقرار می‌کنند و به همین دلیل نسبت به اتم‌های سیال اطراف واکنش‌پذیرتر است [۱۳]. معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود تا زمانی که جاذب جامد تقریباً اشباع گردد. در جذب سطحی از جامد متخلخل استفاده می‌شود که این منافذ سطح بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند؛ افزایش سطح ویژه جاذب معمولاً موجب بهبود انتقال جرم و افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۱۴].

رزین‌های دارای گروه عاملی آمیدوکسیم به دلیل توانایی بالای تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی، از جمله گالیم (III)، به عنوان یکی از جاذب‌های مؤثر در فرآیندهای بازیابی گالیم شناخته می‌شوند. ساختار گروه عاملی آمیدوکسیم در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. این گروه عاملی می‌تواند از طریق جفت‌الکترون‌های ناپیوندی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن با یون فلزی برهم‌کنش کرده

(۱) Oximido
(۳) Zhao et al.

(۲) Long et al.



شکل ۳ - دیاگرام بلوکی فرآیند شبیه‌سازی شده

مورد استفاده در کارخانه آلومینای جاجرم، غلظت گالیم در جریان خوراک ورودی به ستون جذب با مقدار ۱۱۰ ppm تنظیم شد. نرخ جریان خوراک نیز در طول کل فرآیند ثابت در نظر گرفته شد. محلول بایر شامل گالیم به عنوان خوراک از پایین ستون وارد شده و پس از عبور از بستر رزین، از بالای ستون خارج می‌شود. تماس محلول با ذرات رزین موجب جذب و کمپلکس شدن گونه‌های گالیم روی گروه‌های آمیدوکسی می‌شود. ستون تا زمان شکست^۵ به کار ادامه می‌دهد؛ یعنی نقطه‌ای که غلظت گالیم در خروجی به طور قابل توجهی افزایش یافته و رزین به تدریج اشباع می‌شود. ایزوترم تعادلی جذب گالیم روی رزین آمیدوکسی بر اساس مدل لانگمویر در نظر گرفته شد، چراکه داده‌های تجربی کارهای پیشین نشان می‌دهد که جذب گالیم (III) روی رزین‌های آمیدوکسیم برازش مناسبی به مدل لانگمویر دارد [۱۷]. همچنین برای مدل‌سازی انتقال جرم در ستون از مدل مقاومت تجمعی استفاده شد که یکی از مدل‌های متداول در شبیه‌سازی دینامیکی فرآیندهای جذب در نرم‌افزار Aspen Adsorption است. پارامترهای تعادلی و سینتیکی مدل بر اساس داده‌های تجربی گزارش شده در مطالعات پیشین برای جذب گالیم روی رزین‌های آمیدوکسیمی تعیین و در محیط نرم‌افزار تعریف شدند [۱۱].

به منظور بررسی اثر ارتفاع ستون و نرخ جریان خوراک ورودی بر کارایی جذب گالیم توسط رزین تجاری آمیدوکسیم، در مجموع ۹ شبیه‌سازی مستقل شامل ۴ حالت تغییر ارتفاع ستون و ۵ حالت تغییر نرخ جریان انجام شد. داده‌های خروجی شامل زمان شکست، زمان اشباع، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین، نرخ متوسط جذب گالیم، و پروفیل تغییرات غلظت در طول ستون استخراج گردید. سپس نتایج به صورت مقایسه‌ای تحلیل شد تا مناسب‌ترین ارتفاع ستون و نرخ جریان جهت تعیین شرایط عملیاتی مناسب و ارزیابی عملکرد جداسازی در محدوده مورد بررسی تعیین گردد. شکل ۳ شمای فرآیند شبیه‌سازی شده را نمایش می‌دهد.

نتایج حاصل از آنالیز FT-IR و XPS در پژوهش^۱ و همکاران [۱۷] در رابطه با جذب وانادیم روی رزین آمیدوکسیم نشان داد که پیوند کووالانسی کوئوردیناسیونی بین $\text{C}=\text{NOH}$ و $\text{C}-\text{NH}_2$ ، V ، یعنی جذب وانادیم به هر دو اتم نیتروژن و اکسیژن در این گروه عاملی نسبت داده می‌شود. در نتیجه یک نیروی پیوندی قوی بین گروه‌های آمیدوکسیم و وانادیم ایجاد می‌شود که ممکن است منجر به مشکل در دفع این عنصر از رزین گردد. در محلول بازی قوی، وانادیم عمدتاً به صورت گونه‌های وانادات نظیر VO_4^{3-} حضور دارد. با توجه به این که در مکانیزم جذب گالیم و وانادیم هر دو به $\text{C}=\text{NOH}$ مرتبط هستند، یک رقابت جذب بین آن‌ها برقرار است و حضور وانادیم می‌تواند از طریق رقابت برای سایت‌های فعال جذب، ظرفیت جذب گالیم را کاهش دهد. اثر پارامترهای عملیاتی بر روی بازده جداسازی بدین صورت است که افزایش غلظت NaOH و کاهش دما و زمان تماس سبب بهبود گزینش‌پذیری رزین نسبت به گالیم در مقابل وانادیم می‌گردد [۱۷].

شبیه‌سازی فرآیند استحصال گالیم از محلول بایر

فرضیات مدل

شبیه‌سازی فرآیند جذب گالیم در ستون بستر ثابت با استفاده از نرم‌افزار Aspen Adsorption V14 انجام شد. در این مدل، انتقال جرم در فاز سیال بر اساس مدل جابجایی همراه با پخش محوری^۲ در نظر گرفته شد. برای توصیف انتقال جرم بین فاز سیال و جاذب از مدل مقاومت تجمعی^۳ با ضریب انتقال جرم ثابت استفاده گردید. با توجه به استفاده از مدل مقاومت تجمعی، مقاومت انتقال جرم درون منافذ رزین به صورت مستقل مدل‌سازی نشده و اثر آن در ضریب کلی انتقال جرم لحاظ گردید. همچنین تعادل جذب بر اساس مدل Mass Action Equilibrium تعریف شد. به منظور حل معادلات حاکم بر بستر، ستون در راستای محوری به ۵۵ گره محاسباتی تقسیم شد و معادلات به روش UDS^۴ گسسته‌سازی گردیدند. شبیه‌سازی در حالت دینامیکی انجام شد تا تغییرات زمانی غلظت گالیم در طول ستون و تشکیل منحنی شکست قابل بررسی باشد. در توسعه مدل، فرض شد بستر جاذب همگن بوده و خواص فیزیکی سیال در طول فرآیند ثابت باقی می‌مانند. همچنین اثر واکنش‌های شیمیایی جانبی و تغییرات حرارتی ناچیز فرض شده و فرآیند جذب تنها بر اساس انتقال جرم و تعادل جذب مدل‌سازی شد.

شبیه‌سازی ستون بستر ثابت

در این پژوهش، شبیه‌سازی‌ها بر پایه مدل‌سازی ستون بستر ثابت^۴ در شرایط جریان پیوسته انجام گرفت. با توجه به ترکیب محلول بایر

(۱) Zheng et al.
(۲) Lumped Resistance Model
(۳) Breakthrough

(۲) Convection with Estimated Dispersion
(۴) Fixed-bed

جدول ۱ - مشخصات رزین تبادل یونی CH100 [۱۸]

نوع رزین	کشور سازنده	پایه رزین	مشخصات ظاهری	کارایی	گروه عاملی	ظرفیت تبادل (eq/L)	نگهداشت رطوبت (%)	دامنه قطر ذرات (mm)	وزن مخصوص (g/ml)	قطر مؤثر (mm)
تبادل یونی کی لیت ساز	کانادا	پلی‌اکریلیک ماکروپور مقاطع شده با دی‌وینیل‌بنزن (DVB)	دانه‌های کروی شکل به رنگ زرد روشن	بازیابی گالیم، بازیابی فلزات گرانبها	آمیدو کسیم	۱/۱	۵۵-۶۵	۰/۳۱۵-۱/۲۵	۱/۰۵-۱/۱۵	۰/۴-۰/۶

در D_{AB} به عنوان ضریب نفوذ املاح A در حلال B تعریف می‌شود. با این حال، در محلول‌های آبی، الکترولیت‌ها در کاتیون‌ها و آنیون‌ها تجزیه می‌شوند، بنابراین میانگین ضریب نفوذ الکترولیت ترکیبی از ضرایب نفوذ هر دو کاتیون و آنیون است. با استفاده از معادله ۲، انتشار کلی جرم الکترولیت $Ga(OH)_3$ در محلول به شرح زیر محاسبه شد:

$$D_{AB} = \frac{n^+ + n^-}{\frac{n^+}{D^+} + \frac{n^-}{D^-}} \quad (2)$$

جایی که n^+ ظرفیت کاتیون، n^- ظرفیت آنیون و D_i ضریب نفوذ یون منفرد است، ضرایب انتشار یون‌های حاصل از تفکیک الکترولیت‌های مذکور، $D_{Ga^{3+}} = 2.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [۲۱] و $D_{OH^-} = 5.26 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [۲۲] است. در نتیجه ضریب نفوذ (D_{AB}) حاصل، $9.0592 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ محاسبه شد. همچنین در تحلیل عملکرد ستون بستر ثابت، از منحنی شکست برای ارزیابی رفتار دینامیکی جذب استفاده شد. در این پژوهش، زمان شکست به زمانی اطلاق می‌شود که غلظت نسبی گالیم در جریان خروجی ستون از مقدار نزدیک به صفر فاصله گرفته و افزایش محسوسی در منحنی شکست مشاهده شود. همچنین زمان اشباع به زمانی گفته می‌شود که غلظت خروجی به غلظت خوراک نزدیک شده و افزایش زمان بهره‌برداری منجر به افزایش قابل توجه مقدار گالیم جذب شده به ازای واحد جرم رزین نگردد. به عبارت دیگر بستر عملاً به ظرفیت نهایی جذب خود رسیده باشد.

محاسبه میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب
به منظور تعیین مقادیر عددی میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب، انجام محاسباتی برای بررسی و تأیید مفروضات به کار رفته در شبیه‌سازی‌ها ضرورت دارد. جرم کل گالیم جذب شده بر اساس رابطه ۳ محاسبه شده است. در این محاسبات، جرم جاذب از طریق تعیین حجم ستون بستر ثابت به دست آمد و سپس با در نظر گرفتن ۶۰٪ از این حجم به عنوان حجم مؤثر پر شده با جاذب، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین مورد تخمین قرار گرفت [۲۳].

در این پژوهش از رزین آمیدو کسیم تجاری CH100 تولید شرکت کانفتک^۱ استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این رزین از مستندات فنی شرکت سازنده استخراج شد [۱۸] که در جدول ۱ برخی از این ویژگی‌ها آورده شده است. همچنین، برای انجام شبیه‌سازی‌ها در شرایط مختلف، از داده‌های واقعی مربوط به ترکیب و مشخصات محلول بایر کارخانه آلومینای جاجرم بهره‌گیری شد. در ادامه در مورد پارامترهایی که برای شبیه‌سازی فرآیند جذب گالیم از محلول بایر مورد نیاز است، توضیحاتی داده شده است.

پارامترهای شبیه‌سازی

در منابع علمی، همبستگی‌های مختلفی برای برآورد ضریب انتقال جرم خارجی در ستون‌های بستر آکنده ارائه شده است. برای مثال، بن شیبیل و همکاران^۲ در مدل‌سازی ستون تبادل یونی از همبستگی ویلسون و جینکوپلیس برای محاسبه ضریب انتقال جرم فیلمی استفاده کردند [۱۹]. در پژوهش حاضر، ضریب انتقال جرم یون گالیم (MTC)^۳ در یک ستون با بستر ثابت از رابطه تجربی شرود محاسبه شد. با جایگذاری تعاریف اعداد بی بعد شرود، رینولدز و اشمیت، رابطه نهایی مورد استفاده برای محاسبه ضریب انتقال جرم جرمی بین فاز سیال و سطح ذرات جاذب به صورت رابطه ۱ به دست می‌آید [۲۰]:

$$\frac{k_c D_p}{D_{AB}} = 2 + 1.1 \left(\frac{D_p \text{up}}{\mu} \right)^{0.6} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{1/3} \quad (1)$$

که در این معادله D_p قطر جاذب (m)، D_{AB} ضریب نفوذ^۴ (m^2/s)، u سرعت سیال^۵ (m/s)، ρ چگالی محلول^۶ (kg/m^3)، μ ویسکوزیته محلول^۷ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) و k_c ضریب انتقال جرم خارجی (m/s) بوده و برای تعیین پارامتر انتقال جرم مورد نیاز در مدل شبیه‌سازی ستون بستر ثابت مورد استفاده قرار گرفت. در این شبیه‌سازی، خواص فیزیکی فاز مایع شامل چگالی و ویسکوزیته ثابت فرض شدند و تغییرات احتمالی این خواص در اثر تغییر غلظت یون گالیم در طول فرآیند در نظر گرفته نشد. با توجه به غلظت پایین گالیم در خوراک، تأثیر آن بر خواص فیزیکی فاز مایع ناچیز فرض گردید.

(۱) Canftech
(۲) Mass Transfer Coefficient
(۳) Fluid velocity
(۴) Viscosity of the Solution

(۲) Ben-Shebil et al.
(۴) Mass diffusivity of Solute
(۶) Density of the Solution

جدول ۲- زمان شکست و زمان اشباع ستون با نرخ جریان ۷ لیتر بر ثانیه و غلظت اولیه ۱۱۰ ppm

ارتفاع ستون (m)	زمان شکست (h)	زمان اشباع (h)
۳	۱/۸	۱۱/۵
۴	۳/۴	۱۳/۴
۵	۵/۱	۱۵/۲
۶	۶/۸	۱۷/۰

جدول ۳- میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب تا رسیدن جاذب به ۹۵٪ اشباع در ستون با ارتفاع‌های مختلف

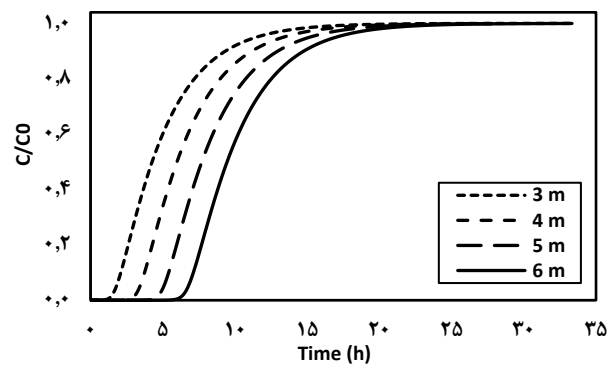
ارتفاع ستون (m)	میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g)	نرخ متوسط جذب گالیم (g/s)
۳	۲۴/۷۰	۰/۳۳
۴	۲۴/۹۷	۰/۳۹
۵	۲۵/۰۸	۰/۴۳
۶	۲۵/۲۴	۰/۴۶

جدول ۴- تغییرات میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) و تغییرات نرخ متوسط جذب (g/s) ستون در مقایسه با ارتفاع ۳ متر

ارتفاع ستون (m)	تغییرات میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (%)	تغییرات نرخ متوسط جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (%)
۴	۰/۹۹	۱۵/۶
۵	۱/۵۳	۲۸/۰
۶	۲/۱۸	۳۷/۹

بر اساس داده‌های جدول ۳، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین در ارتفاع‌های مختلف بستر، تا رسیدن جاذب به ۹۵٪ اشباع، بدست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع بستر، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین افزایش می‌یابد. این موضوع را می‌توان به زمان‌های شکست و اشباع طولانی‌تر در ارتفاع ۶ متر نسبت داد که در نهایت موجب میزان جذب بالاتر گالیم به ازای واحد جرم رزین می‌شود. همچنین با افزایش ارتفاع بستر، نرخ متوسط جذب افزایش می‌یابد. تغییرات این دو پارامتر در جدول ۴ مشاهده می‌شود.

جدول ۵ برای مقایسه عملکرد کلی ستون در دو حالت استفاده از یک بستر منفرد با ارتفاع‌های مختلف و به‌کارگیری دو بستر مجزا با مجموع ارتفاع یکسان ارائه شده است. این جدول با هدف بررسی اثر افزایش یکپارچه ارتفاع بستر بر میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و کارایی کل فرآیند تهیه شده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد، به کارگیری یک بستر یکنواخت با ارتفاع ۶ متر به‌جای استفاده از دو بستر مجزا با ارتفاع ۳ متر، منجر به بهبود ۴/۴ درصدی در عملکرد فرآیند می‌شود.



شکل ۴- منحنی‌های شکست ستون در ارتفاع‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ متر با نرخ جریان ۷ لیتر بر ثانیه و غلظت اولیه ۱۱۰ ppm

$$\text{Total Adsorbed Gallium} = C_0 \times Q \times \rho \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3)$$

در رابطه ۳، C_0 بیانگر غلظت اولیه یون گالیم در ورودی ستون (ppm)، C غلظت خروجی گالیم از ستون (ppm)، Q نرخ جریان (m^3/s) و ρ چگالی محلول (kg/m^3) است، در صورتی که رابطه ۳ بر جرم جاذب تقسیم شود، میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین حاصل می‌شود؛ همچنین با تقسیم این رابطه بر زمان، مقدار نرخ متوسط جذب محاسبه خواهد شد.

نتیجه‌ها و بحث

تأثیر ارتفاع بستر

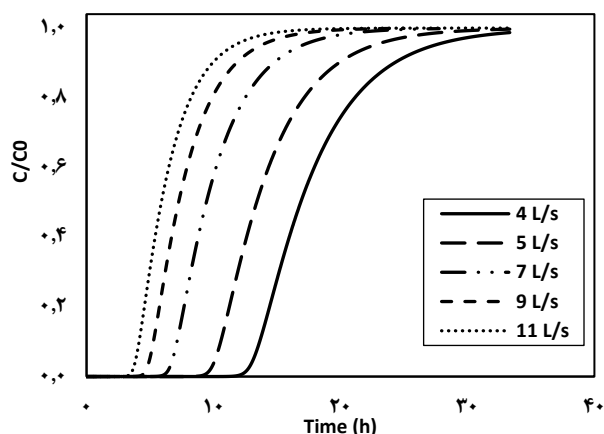
شکل ۴ منحنی‌های شکست^۱ به دست آمده برای جذب یون گالیم (Ga^{3+}) در ارتفاع‌های مختلف بستر ۳، ۴، ۵ و ۶ متر با سرعت جریان ثابت ۷ لیتر بر ثانیه و غلظت اولیه ۱۱۰ ppm را نشان می‌دهد. بر این اساس، زمان شکست و زمان اشباع مطابق با نتایج جدول ۲ برای یون گالیم (Ga^{3+}) حاصل گردید.

با افزایش ارتفاع ستون، شیب منحنی شکست کاهش یافت. زمان شکست ۱/۸ ساعت در ارتفاع بستر ۳ متر به دست آمد. در حالی که در ارتفاع بستر ۶ متر، این مقدار به ۶/۸ ساعت افزایش یافت. افزایش ارتفاع بستر سبب افزایش زمان شکست می‌شود که منجر به بهبود عملکرد ستون در جداسازی گالیم می‌شود، زیرا زمان تماس کافی‌تری میان یون‌های فلزی و جاذب فراهم می‌شود. بسترهای با ارتفاع بیشتر، تعداد کل مکان‌های فعال جذب و سطح تماس مؤثر بیشتری در اختیار قرار می‌دهند، در نتیجه زمان شکست طولانی‌تر و نرخ متوسط جذب بالاتری برای یون گالیم (III) حاصل می‌شود. در مقابل، ارتفاع کمتر بستر نشان دهنده ظرفیت پایین‌تر برای جذب یون‌های فلزی است؛ زیرا مساحت سطح مؤثر کمتر بوده و مکان‌های اتصال سریع‌تر اشباع می‌شوند. بنابراین زمان شکست کاهش می‌یابد.

(۱) Breakthrough Curve

جدول ۶ - ضریب انتقال جرم در نرخ جریان‌های مختلف

نرخ جریان (L/s)	ضریب انتقال جرم (m/s)
۴	$7/4332 \times 10^{-5}$
۵	$8/4462 \times 10^{-5}$
۷	$10/255 \times 10^{-5}$
۹	$11/8646 \times 10^{-5}$
۱۱	$13/3363 \times 10^{-5}$



شکل ۶ - منحنی‌های شکست ستون در نرخ جریان‌های ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ لیتر بر ثانیه با ارتفاع ۶ متر و غلظت اولیه ۱۱۰ ppm

اثر نرخ جریان خوراک

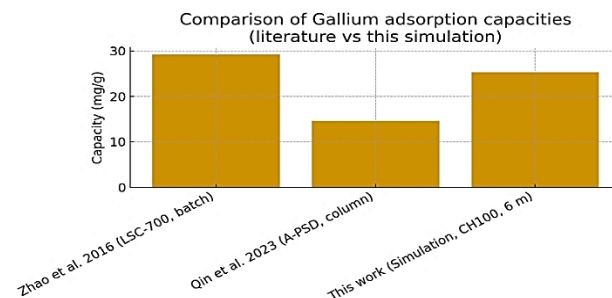
از آنجا که ضریب انتقال جرم خارجی تابعی از سرعت جریان سیال است، انتظار می‌رود تغییر نرخ جریان خوراک بر مقدار آن تأثیرگذار باشد. از این رو ضریب انتقال جرم متناظر با هر یک از نرخ‌های جریان مورد بررسی محاسبه و مقادیر بدست آمده در جدول ۶ ارائه شده‌اند.

شکل ۶ منحنی‌های شکست جذب یون گالیم (Ga^{3+}) را در نرخ جریان‌های مختلف ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ لیتر بر ثانیه، در شرایط ارتفاع ثابت ۶ متر و غلظت اولیه ۱۱۰ ppm نمایش می‌دهد. بر این اساس، زمان شکست و زمان اشباع مطابق با نتایج جدول ۷ برای یون گالیم (Ga^{3+}) تعیین شد.

همان‌گونه که در جدول‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود، افزایش سرعت جریان سیال موجب اشباع سریع‌تر منافذ جاذب می‌گردد؛ زیرا نرخ ورود محلول به منافذ جاذب نیز افزایش می‌یابد. در دی‌های بالاتر، زمان تماس میان جاذب و یون‌های گالیم کاهش یافته و در نتیجه، دوره تماس مؤثر کوتاه‌تر می‌شود. این موضوع به تشکیل یک لایه مرزی نازک در اطراف جاذب منجر می‌گردد که افزایش سرعت انتقال جرم و در نهایت افزایش میزان گالیم جذب شده را در پی دارد. به همین دلیل، اشباع بستر در سرعت‌های جریان بالاتر سریع‌تر رخ می‌دهد.

جدول ۵ - تغییرات جذب کل و ارتفاع ستون نسبت به ارتفاع ۳ متر

ارتفاع ستون (m)	تغییرات ارتفاع (%)	تغییرات جذب کل (%)	اختلاف تغییرات جذب کل و تغییرات ارتفاع (%)
۴	۳۳/۳	۳۴/۷	۱/۴
۵	۶۶/۷	۶۹/۲	۲/۸
۶	۱۰۰	۱۰۴/۴	۴/۴



شکل ۵ - مقایسه میزان جذب گالیم (III) به ازای واحد جرم رزین در پژوهش حاضر با داده‌های تجربی گزارش شده در منابع معتبر

در نتیجه، در میان ارتفاع‌های بررسی شده در این پژوهش، ارتفاع ۶ متر مناسب‌ترین عملکرد را از نظر شاخص‌های مورد ارزیابی نشان داد. به منظور قرار دادن نتایج حاصل در چارچوب مطالعات پیشین، عملکرد رزین CH100 با برخی داده‌های گزارش شده در ادبیات موضوع مقایسه شد. در این راستا، از مطالعه ژاو و همکاران [۱۱] که میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین بر روی رزین آمیدوکسیم LSC-700 را در شرایط ناپیوسته^۱ برابر میزان ۲۹/۲۴ mg/g گزارش کرده‌اند و همچنین از داده‌های ارائه شده توسط کین و همکاران [۱۰] در خصوص رزین A-PSD در آزمایش‌های ستونی، به عنوان مبنای مقایسه استفاده شد. نتایج این مقایسه در شکل ۵ آورده شده است. لازم به ذکر است داده‌های حاصل از آزمایش‌های ناپیوسته صرفاً به منظور مقایسه کیفی سطح عملکرد رزین‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند و به عنوان مبنایی برای اعتبارسنجی مستقیم مدل ستون بستر ثابت در نظر گرفته نشده‌اند.

مطابق با نمودار شکل ۵، اختلاف نسبی میان میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین در شرایط مناسب‌تر (ارتفاع بستر ۶ متر) و مقدار گزارش شده توسط ژاو و همکاران معادل ۱۳/۶۸٪ است. با توجه به تفاوت‌های موجود میان آزمون‌های ناپیوسته و پیوسته، نوع رزین مورد استفاده (CH100 در این پژوهش در مقایسه با LSC-700)، و همچنین تفاوت در شرایط عملیاتی از جمله pH، غلظت اولیه و اندازه ذرات، این میزان اختلاف دور از انتظار نیست. در مقابل، اختلاف مشاهده شده با داده‌های کین و همکاران رزین (A-PSD) بیشتر بوده که عمدتاً به تفاوت‌های ساختاری و ریخت‌شناسی رزین و شرایط ویژه آزمایش‌های گزارش شده در آن مطالعه نسبت داده می‌شود.

(۱) Batch

جدول ۷ - زمان شکست و زمان اشباع ستون با ارتفاع ثابت ۶ متر و غلظت اولیه ۱۱۰ ppm

نرخ جریان (L/s)	زمان شکست (h)	زمان اشباع (h)
۴	۱۳/۲	۲۷/۳
۵	۱۰/۲	۲۲/۶
۷	۶/۸	۱۷/۰
۹	۵/۰	۱۳/۷
۱۱	۳/۹	۱۱/۶

جدول ۸ - میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب تا زمان اشباع ۹۵٪ جاذب در نرخ جریان‌های مختلف

نرخ جریان (L/s)	میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g)	نرخ متوسط جذب گالیم (g/s)
۴	۲۵/۳۲	۰/۲۹
۵	۲۵/۲۹	۰/۳۵
۷	۲۵/۲۰	۰/۴۶
۹	۲۵/۱۱	۰/۵۷
۱۱	۲۵/۱۱	۰/۶۷

در مقابل، با کاهش سرعت جریان، مقاومت لایه مرزی خارجی^۱ در سطح جاذب و همچنین زمان ماند محلول افزایش می‌یابد؛ بنابراین زمان مورد نیاز برای رسیدن به اشباع طولانی‌تر شده و جذب مؤثرتر انجام می‌گیرد. از آنجا که با افزایش سرعت جریان، سرعت بین فضایی افزایش یافته و زمان ماند یون گالیم (III) در بستر کاهش می‌یابد، بدیهی است که کاهش زمان ماند سبب خروج زودتر یون‌ها از ستون پیش از دستیابی به تعادل جذب می‌شود. این امر منجر به کاهش میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و کوتاه‌تر شدن زمان اشباع می‌گردد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که شیب منحنی شکست با افزایش سرعت جریان بیشتر می‌شود.

جدول ۹ با هدف مقایسه تغییرات میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب در نرخ‌های مختلف جریان ارائه شده است تا اثر شدت جریان خوراک بر عملکرد ستون مشخص شود. مطابق نتایج ارائه شده در این جدول، افزایش نرخ جریان با کاهش میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین همراه است که می‌تواند ناشی از کاهش زمان ماند محلول در ستون باشد. با این حال، افزایش نرخ جریان سبب افزایش قابل توجه نرخ متوسط جذب می‌شود، زیرا سرعت ورود محلول به منافذ جاذب نیز بیشتر می‌گردد. این تحلیل نشان می‌دهد که تغییرات غیر بهینه در نرخ جریان (چه افزایش بیش از حد و چه کاهش نامناسب) می‌تواند موجب افت عملکرد ستون در جذب گالیم شود. بر این اساس، نرخ جریان ۷ لیتر بر ثانیه در میان شرایط بررسی شده، تعادل مناسب‌تری میان میزان

جدول ۹ - تغییرات میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب در مقایسه با نرخ جریان ۴ لیتر بر ثانیه

نرخ جریان (L/s)	تغییرات میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (%)	تغییرات نرخ متوسط جذب گالیم (%)
۵	-۰/۱۱	۲۰/۹
۷	-۰/۴۸	۶۰/۳
۹	-۰/۸	۹۷/۶
۱۱	-۰/۸	۱۳۵/۵

جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین و نرخ متوسط جذب ایجاد کرد. در دبی‌های پایین‌تر اگرچه میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین افزایش می‌یابد، اما نرخ متوسط جذب کاهش پیدا می‌کند؛ در مقابل، در دبی‌های بالاتر نرخ متوسط جذب افزایش یافته ولی میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین افت می‌کند. بنابراین نرخ جریان ۷ لیتر بر ثانیه به عنوان مناسب‌ترین شرایط عملیاتی در محدوده مورد مطالعه انتخاب شد. به منظور ارزیابی اثر نرخ جریان بر عملکرد ستون بستر ثابت، نتایج شبیه‌سازی این پژوهش با پژوهش فرناندز و همکاران [۲۴] مقایسه شد. بررسی‌ها نشان داد که روند تغییرات پیش‌بینی شده توسط مدل (افزایش نرخ متوسط جذب و کاهش میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم جاذب در نرخ جریان‌های بالاتر)، با یافته‌های مطالعات پیشین کاملاً همخوان است و این انطباق، مؤید سازگاری نتایج شبیه‌سازی با رفتارهای گزارش شده در ادبیات موضوع است. همچنین می‌توان با استفاده از روابط مناسب، میان میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) و نرخ متوسط جذب (g/s) با ارتفاع ستون و نرخ جریان ارتباط برقرار کرد. روابط ۴ و ۵ این وابستگی‌ها را نشان می‌دهند.

$$q_G = 24.3066Q^{-0.009}H_b^{0.0305} \quad (۴)$$

$$R_G = 0.03932Q^{0.8378}H_b^{0.4651} \quad (۵)$$

در روابط ۴ و ۵، q_G بیانگر میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) و R_G بیانگر نرخ متوسط جذب گالیم (g/s) است. این روابط نتایج به دست آمده در بخش پیشین را تأیید می‌کنند. بر اساس رابطه ۴، نرخ جریان تأثیر اندک و منفی بر میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین دارد، در حالی که ارتفاع ستون اثر مثبت و قابل توجهی بر آن نشان می‌دهد. مطابق رابطه ۵، هر دو متغیر نرخ جریان و ارتفاع تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر نرخ متوسط جذب دارند؛ با این تفاوت که اثر نرخ جریان بارزتر است. پارامتر نرخ متوسط جذب گالیم در این پژوهش بیانگر مقدار گالیم جذب شده توسط کل بستر در واحد زمان است. بنابراین تغییر این پارامتر در شرایط عملیاتی، از جمله تغییر ارتفاع بستر یا نرخ جریان خوراک، ناشی از تغییر میزان

(۱) External film mass resistance

جدول ۱۰ - میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) محاسبه شده از رابطه ۴ در مقایسه با نتایج شبیه‌سازی

نرخ جریان (L/s)	ارتفاع ستون (m)	میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) محاسبه شده از شبیه سازی	میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) محاسبه شده از رابطه (۴)	خطا (%)
۱۲	۸	۲۵/۲۲	۲۵/۳۳	۰/۴
۲۰	۱۲	۲۵/۳۱	۲۵/۵۳	۰/۹

جدول ۱۱ - نرخ متوسط جذب (g/s) محاسبه شده از رابطه ۴ در مقایسه با نتایج شبیه‌سازی

نرخ جریان (L/s)	ارتفاع ستون (m)	نرخ متوسط جذب گالیم (g/s) محاسبه شده از شبیه سازی	نرخ متوسط جذب گالیم (g/s) محاسبه شده از رابطه (۵)	خطا (%)
۱۲	۸	۰/۸۱	۰/۸۳	۲/۵
۲۰	۱۲	۱/۴۵	۱/۵۳	۵/۵

گالیم جذب شده و زمان عملکرد ستون است و به معنای تغییر در سینتیک ذاتی جذب رزین نمی‌باشد.

علاوه بر این، روابط ارائه شده امکان برآورد عملکرد ستون را در محدوده ارتفاع ۳ تا ۶ متر و نرخ جریان ۴ تا ۱۱ لیتر بر ثانیه بدون نیاز به اجرای مجدد شبیه‌سازی فراهم می‌کنند. با این حال، کاربرد این روابط در شرایط خارج از محدوده داده‌های مورد استفاده در برازش، مستلزم ارزیابی و اعتبارسنجی مجدد خواهد بود. عملکرد روابط و میزان خطای پیش‌بینی آن‌ها در جدول‌های ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. در این پژوهش، درصد خطا از رابطه ۶ محاسبه شده است:

$$(۶) \times 100 = \left(\frac{\text{مقدار حاصل از رابطه تجربی} - \text{مقدار حاصل از شبیه‌سازی}}{\text{مقدار حاصل از شبیه‌سازی}} \right) \times 100 \text{ خطا}(\%)$$

همان‌گونه که نتایج جداول ۱۰ و ۱۱ نشان می‌دهد، اختلاف بین مقادیر برآوردشده توسط روابط تجربی و نتایج شبیه‌سازی در تمامی موارد کمتر از ۶ درصد بوده است. این موضوع بیانگر برازش مناسب روابط ارائه شده و قابلیت آن‌ها در تخمین عملکرد ستون در محدوده شرایط مورد مطالعه است. استفاده از این روابط برای شرایط خارج از دامنه مطالعه، نیازمند بررسی و اعتبارسنجی مجدد است.

نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت گالیم، افزایش تقاضای جهانی و وجود ظرفیت استخراج آن به عنوان محصول جانبی از فرآیند بایر کارخانه آلومینا جاجرم، شبیه‌سازی جذب گالیم با رزین آمیدوکسیم CH100 مورد بررسی قرار گرفت. شبیه‌سازی‌ها برای بررسی اثر ارتفاع ستون بر فرآیند در چهار ارتفاع بستر ۳، ۴، ۵ و ۶ متر با نرخ جریان ثابت ۷ لیتر بر ثانیه و غلظت اولیه ppm ۱۱۰ انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش ارتفاع بستر، زمان شکست و زمان اشباع یون گالیم افزایش می‌یابد و به تبع آن عملکرد ستون در جذب گالیم بهبود می‌یابد. متوسط جذب نسبت به جرم جاذب تا زمان اشباع برای ارتفاع‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ متر به ترتیب ۲۴/۷، ۲۴/۹۷، ۲۵/۰۸ و ۲۵/۲۴ mg/g و متوسط جذب نسبت به زمان به ترتیب ۰/۳۳، ۰/۳۹، ۰/۴۳ و ۰/۴۶ g/s بود.

نتایج بیانگر آن است که افزایش ارتفاع ستون موجب افزایش مقدار گالیم جذب شده به ازای واحد جرم رزین در کل ستون و بهبود عملکرد جذب گالیم می‌شود. ستون با ارتفاع ۶ متر بیشترین زمان شکست و اشباع را نشان داد. این موضوع بیانگر زمان ماند بیشتر محلول و در نتیجه جذب بالاتر گالیم به ازای واحد جرم رزین است؛ بنابراین این ارتفاع به عنوان گزینه مناسب‌تر برای طراحی ستون انتخاب شد.

هم‌چنین برای بررسی اثر نرخ جریان، شبیه‌سازی‌ها در نرخ‌های جریان ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ لیتر بر ثانیه و با ارتفاع ثابت ۶ متر و غلظت اولیه ppm ۱۱۰ انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزایش سرعت جریان موجب اشباع سریع‌تر منافذ جاذب و افزایش سرعت انتقال جرم می‌شود، اما در عین حال زمان تماس یون‌ها با جاذب کاهش یافته و میزان جذب گالیم بر اساس جرم جاذب کاهش می‌یابد. کاهش یا افزایش نامناسب نرخ جریان، موجب افت عملکرد ستون می‌شود. بر اساس داده‌های به دست آمده، نرخ جریان ۷ لیتر بر ثانیه به دلیل ایجاد تعادل مناسب میان زمان تماس، مقدار گالیم جذب شده به ازای واحد جرم رزین و نرخ فرآوری محلول به عنوان شرایط مناسب عملیاتی انتخاب شد. در نهایت، روابطی ارائه شد که امکان پیش‌بینی میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g) و نرخ متوسط جذب (g/s) بر اساس ارتفاع ستون و نرخ جریان را با دقت قابل قبول فراهم می‌کند. نتایج این پژوهش نشان داد که نرم‌افزار Aspen Adsorption با استفاده از مدل تعادلی لانگمویر و مدل انتقال جرم از نوع مقاومت تجمعی، قابلیت مناسبی برای شبیه‌سازی رفتار دینامیکی جذب گالیم در ستون‌های بستر ثابت داشته و می‌تواند به عنوان ابزاری کارآمد در طراحی و تحلیل واحدهای صنعتی بازیابی گالیم مورد استفاده قرار گیرد.

در این پژوهش اثر پارامترهای ارتفاع ستون و نرخ جریان به صورت مستقل مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین نتایج ارائه شده بیانگر رفتار سامانه در محدوده شرایط مطالعه شده بوده و اثرات احتمالی برهم‌کنش بین این متغیرها در قالب طراحی آزمایش چند متغیره مورد ارزیابی قرار نگرفته است. بررسی همزمان این پارامترها و تعیین شرایط عملیاتی بهینه با استفاده از روش‌هایی نظیر طراحی آزمایش

فهرست نمادها

MTC	ضریب انتقال جرم یون گالیم (s^{-1})
D_p	قطر ذره (m)
u	سرعت سیال (m/s)
ρ	چگالی محلول (kg/m^3)
μ	ویسکوزیته محلول ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)
t	زمان (h) یا (s)
K_C	ضریب انتقال جرم فیلمی (m/s)
H_b	ارتفاع ستون بستر ثابت (m)
D_{AB}	ضریب نفوذ جزء A در B (m^2/s)
Q	نرخ جریان محلول بایر (m^3/s)
C	غلظت خروجی گالیم از ستون بستر ثابت (eq/m^3)
C_0	غلظت اولیه گالیم ورودی به ستون بستر ثابت (eq/m^3)
q_G	میزان جذب گالیم به ازای واحد جرم رزین (mg/g)
R_G	نرخ متوسط جذب گالیم (g/s)
Lumped Resistance یا LDF	مدل مقاومت تجمعی

و روش سطح پاسخ می‌تواند موضوع مطالعات آینده باشد. از محدودیت‌های پژوهش حاضر می‌توان به عدم دسترسی به داده‌های تجربی ستون بستر ثابت در شرایط عملیاتی مشابه جهت اعتبارسنجی مستقیم نتایج شبیه‌سازی اشاره کرد. از این رو، مقایسه نتایج این پژوهش با مطالعات پیشین صرفاً با هدف ارزیابی کیفی و نیمه کمی روندهای پیش‌بینی شده و بررسی سازگاری رفتار مدل با گزارش‌های موجود در ادبیات انجام شده است و به منزله اعتبارسنجی مستقیم مدل تلقی نمی‌شود. همچنین نتایج ارائه شده مبتنی بر فرضیات مدل و شرایط عملیاتی بررسی شده شامل ارتفاع بستر ۳ تا ۶ متر و نرخ جریان ۴ تا ۱۱ لیتر بر ثانیه بوده و تعمیم آن‌ها به شرایط خارج از محدوده مطالعه نیازمند بررسی و اعتبارسنجی بیشتر است.

قدردانی

بدین وسیله از همکاری‌ها و حمایت‌های ارزشمند شرکت آلومینای ایران در فراهم سازی داده‌ها و اطلاعات مورد نیاز برای انجام این پژوهش، صمیمانه قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Poledniok J., "Speciation of Scandium and Gallium in Soil" *Chemosphere*, **73**(4): 572-579 (2008).
- [2] Rudnik E., 'Review on Gallium in Coal and Coal Waste Materials: Exploring Strategies for Hydrometallurgical Metal Recovery' *Molecules*, **29**(24): (2024).
- [3] Qu L., Li L., Wu Y., Liu F., Wang Y., "A Review of the Current State of Research on Gallium Recovery from Bayer Liquor" *Jom*, **76**: 6084-6098 (2024).
- [4] Udabe A., Baraia I., Garrido D., "Gallium Nitride Power Devices: A State of the Art Review" *IEEE Access*, **11**: 48628-48650 (2023).
- [5] Figueiredo A.M.G., Avristcher W., Masini E.A., Diniz S.C., Abrão A., "Determination of Lanthanides (La, Ce, Nd, Sm) and Other Elements in Metallic Gallium by Instrumental Neutron Activation Analysis" *J. Alloys Compd*, **344**(1-2): 36-39 (2002).
- [6] Abdollahy M., Naderi H., "Liquid-Liquid Extraction of Gallium from Jajarm Bayer Process Liquor Using Kelex 100" *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **26**(4): 109-113 (2007).
- [7] Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y., "Recovery of Gallium from Bayer Liquor: A Review" *Hydrometallurgy*, **125-126**: 115-124 (2012).
- [8] Kou Z., Bian W., Wang C., "Preparation of Novel Amidoxime Resin and Its Performance in Gallium (III) Extraction from Bayer Liquor" *Chem. Eng. J. Adv.*, **11**: 100317 (2022).
- [9] Gorzin H., Babaei Layaei M., Dehghani M., Mahmoudi M., Movahedirad S., "Optimized Gallium Extraction from Bayer Liquor Using Ion Exchange: Experimental Modeling in Batch Mode and Demonstration in Continuous Columns" *Results Eng.*, **27**: 106753 (2025).
- [10] Qin Z., Wang S., Zhang S., Xie J., Zhou C-a., Wang C., Song L., Ma K., Luo D., Yue H., "Cross-Linked Amidoxime Porous Resin for Selective Gallium Separation in Bayer Solutions: Reaction Mechanism and Kinetic Study" *Chem. Eng. J.*, **481**: 148340 (2024).

- [11] Zhao Z., Li X., Chai Y., Hua Z., Xiao Y., Yang Y., “Adsorption Performances and Mechanisms of Amidoxime Resin toward Gallium(III) and Vanadium(V) from Bayer Liquor” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**(1): 53-59 (2015).
- [12] Yousef R., Qiblawey H., El-Naas M.H., “Evaluation of Activated Carbon Fiber Packed-Bed for the Treatment of Gas-to-Liquid Wastewater: Experimental, Modeling and ASPEN Adsorption Simulation” *Emergent Mater.*, **8**(3): 1591-1603 (2025).
- [13] Vijayaraghavan K., Yun Y.-S., “Bacterial Biosorbents and Biosorption” *Biotechnol. Adv.*, **26**(3): 266-291 (2008).
- [14] Wang Y., Wang C., Huang X., Zhang Q., Wang T., Guo X., “Guideline for Modeling Solid-Liquid Adsorption: Kinetics, Isotherm, Fixed bed, and Thermodynamics” *Chemosphere*, **349**: 140736 (2024).
- [15] Sahyoun T., Arrault A., Schneider R., “Amidoximes and Oximes: Synthesis, Structure, and Their Key Role as NO Donors” *Molecules*, **24**(13): 2470 (2019).
- [16] Long H., Zhao Z., Chai Y., Li X., Hua Z., Xiao Y., Yang Y., “Binding Mechanism of the Amidoxime Functional Group on Chelating Resins Toward Gallium(III) in Bayer Liquor” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(33): 8025-8030 (2015).
- [17] Zheng Q., He C., Meng J., Fujita T., Zheng C., Dai W., Wei Y., “Behaviors of Adsorption and Elution on Amidoxime Resin for Gallium, Vanadium, and Aluminium Ions in Alkaline Aqueous Solution” *Solvent Extr. Ion Exch.*, **39**(4): 373-398 (2021).
- [18] CH100 Macroporous polyacrylic crosslinked with divinylbenzene (DVB)., “Canftech CH100 Resin for Gallium Recovery”
- [19] Ben-Shebil S., Alkan-Sungur A., Özdural A.R., “Fixed-bed ion Exchange Columns Operating Under Non-Equilibrium Conditions: Estimation of Mass Transfer Properties Via Non-Equilibrium Modeling” *React. Funct. Polym.*, **67**(12): 1540-1547 (2007).
- [20] Green D.W., Perry R.H., *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, Eighth Edition, 8th ed /*. New York: McGraw-Hill Education, (2008).
- [21] Monnens W., Lin P.-C., Deferm C., Binnemans K., Fransaer J., “Electrochemical Behavior and Electrodeposition of Gallium in 1,2-Dimethoxyethane-Based Electrolytes” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**: (2021).
- [22] “Table of Diffusion Coefficients”
- [23] Hameed A., Hameed B.H., Almomani F.A., Usman M., Ba-Abbad M.M., Khraisheh M., “Dynamic Simulation of Lead(II) Metal Adsorption from Water on Activated Carbons in a Packed-Bed Column” *Biomass Convers. Biorefinery*, **14**(7): 8283-8292 (2024).
- [24] Fernandez R.M.D., Estrada R.J.R., Tomon T.R.B., Dingcong R.G., Amparado R.F., Capangpangan R.Y., Malaluan R.M., Dumancas G.G., Lubguban A.A., Alguno A.C., Bacosa H.P., Lubguban A.A., “Experimental Design and Breakthrough Curve Modeling of Fixed-Bed Columns Utilizing a Novel 3D Coconut-Based Polyurethane-Activated Carbon Composite Adsorbent for Lead Sequestration” *Sustainability*, **15**(19): 14344 (2023).