

دومین کنگره متالورژی فلزات غیرآهنی ایران

۲۰ تا ۲۲ اردیبهشت ۱۳۷۹

دانشگاه شهید باهنر کرمان

سینتیک لیچینگ غبار تشویه مولیدنیت در محلول هیدروکسید سد یوم

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^{۱*} - یوسف میلادی گرجی^۲

چکیده

عناصر قیمتی موجود در مینرالهای مولیدن را می‌توان به روش لیچینگ در محلولهای قلیایی، اسیدی یا خنثی استخراج کرد. تعیین شرایط بهینه برای انجام عملیات لیچینگ، با توجه به فرایندهای بعدی هیدرومتالورژی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. طراحی سیستم لیچینگ، نیازمند اطلاعات کثی در باره سینتیک واکنشها است. در این مقاله، آخرین تحقیقات انجام شده در باره سینتیک لیچینگ غبار تشویه مولیدنیت در محلول هیدروکسید سد یوم بحث شده است. معادلات سرعت، از طریق انطباق و تمییم شرایط الگوهای نظری با شیوه‌های اندازه‌گیری و ارقام بدست آمده از آزمایشهای تعیین تأثیر زمان، غلظت هیدروکسید سد یوم، فشار جزئی اکسیژن و دما بر کسر تبدیل مولیدنیت تعیین شده است. مکانیزمهای پیشنهادی برای پیشرفت فرایند حل‌سازی در شرایط واقعی کار با غبار صنعتی و تعیین گلوگاههای فرایند، به منظور دستیابی به طرح بهینه، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک - لیچینگ - غبار - تشویه - مولیدنیت - اختلاط دمشی - کسر تبدیل

مقدمه

مینرال اصلی مولیدن، مولیدنیت با فرمول MOS_2 است. این مینرال، معمولاً در معادن سولفیدی پرفیری مس، به مقدار جزئی وجود داشته و به روش فلوتاسیون تا ۹۰ درصد تغلیظ می‌شود [۱]. مولیدنیت تغلیظ شده، بعد از تصفیه، بعنوان ترکیبی روغناکار مستقیماً مصرف دارد. اکسید مولیدن را می‌توان احیاء کرده و از آن فرمولیدن ساخت و یا به مولیدن فلزی تبدیل کرده و در مصارف ویژه بکار برد [۲]. برای تولید اکسید، مولیدنیت را باید تشویه کرد. عمل تشویه معمولاً از طریق دمش هوا

^۱ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، ۰۲۱-۹۱۸۲۶۲۰، sadrnezh@sina.sharif.ac.ir

^۲ دانشجوی دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، ۰۲۱-۹۱۸۲۳۸۶

انجام می‌شود. گرد و غبار حاصل، دارای مقداری مولیدنیت و مواد فرار است که اگر رها شود، محیط را آلوده می‌کند؛ لذا باید فیلتر شود. الکتروفیلترها، تجهیزات مناسبی برای جداسازی ذرات معلق و بخارهای سرد شده هستند؛ اما بخشی از مواد ممکن است در حالت گاز باقی مانده و بدون انجماد از فیلتر عبور کنند. برای بدام انداختن این مواد، لازم است از گاز شوی آبی نیز استفاده شود.

نسبت اکسیژن به گوگرد غبار، تابع طرح و عملکرد کوره و فیلتر بوده و شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی فرایندهای بعدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یکی از راههای کاهش تلفات فلزی، بازگرداندن غبار به داخل کوره است؛ اما اینکار باعث افزایش مصرف انرژی و کاهش بازدهی کلی فرایند می‌شود؛ زیرا بخشی از ظرفیت قابل استفاده کوره را از دور خارج کرده و جلوی تولید بیشتر را می‌گیرد. لیچینگ گرد و غبار، راه حل مناسب دیگری است [۱] که نه تنها به بازیابی مولیدن، بلکه به استحصال عناصر ارزشمند همراه مولیدن نیز می‌تواند منجر شود. احیاء فلز، هم از طریق هیدرومتالورژی و هم به روش پیرومتالورژی قابل انجام است؛ اما هیدرومتالورژی، آلودگی کمتری نسبت به پیرومتالورژی ایجاد کرده [۲] و برای بازیابی عناصر ارزشمند همراه نیز فرایندی مطلوب تر بنظر می‌رسد [۱].

همه ترکیبات مولیدن قابل خیساندن هستند؛ اما سرعت ترکیب شدنشان متفاوت است. سولفید، برای مثال، دیرتر از اکسید ترکیب می‌شود؛ لذا باید فشار، دما و پتانسیل اکسید کنندگی را بالا برده و پالپ را بشدت بهم زد. اکسید مولیدن، اگرچه با عوامل لیچینگ راحت تر ترکیب می‌شود [۴]، اما از سرعت لازم برای طراحی یک سیستم بهینه هنوز هم برخوردار نیست. تحقیق در باره سینتیک لیچینگ اکسید مولیدن در محیطهای مختلف و از جمله آمونیاک، اسید سولفوریک، کربنات سدیم و اسید هیدروکلریک، با هدف بهینه سازی سیستم تولید، از دیرباز مورد علاقه طراحان سیستمهای صنعتی و محققین بوده است [۴]. اما تئوری لیچینگ مولیدنیت در اسید نیتریک، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم تحت فشار، دما، پتانسیل الکتریکی و فشار جزئی اکسیژن بالا، هنوز هم بطور کامل شناخته نشده است [۵، ۲]. اگرچه اطلاعات تجربی در باره تأثیر فشار اکسیژن، غلظت هیوکلریت سدیم و جریان الکتریکی، بر سرعت لیچینگ تا حدی معلوم شده [۶]، اما مراحل کنترل کننده سرعت و مکانیزم فرایند هنوز هم ناشناخته باقی مانده است.

لیچینگ غبار تشویه مولیدنیت، مشتمل بر اکسی سولفیدهای مولیدن و عناصر جنبی همراه، به لحاظ پیچیدگیهای نظری و دشواریهای تجربی تقریباً دست نخورده باقی مانده است. تعیین ترمودینامیک و سینتیک لیچینگ این مواد در محلولهای آبی قلیایی همچون هیدروکسید سدیم، با هدف دستیابی به اطلاعات لازم برای بهینه سازی فرایندهای کاربردی صنعتی، در شرایط

دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران

کشور ما، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بازیابی حداکثر یونهای حاوی فلزات با ارزش مانند Mo، Re و Se، از محلول حاصل، می‌تواند راه را برای توسعه فرایندهای تولیدی واسط فراهم ساخته و محیط را برای شکوفایی فعالیتهای طراحی واحد و اجرای پروژه‌های کاربردی مهیا سازد.

سینتیک لیچینگ غبار بدست آمده از تشویه آزمایشگاهی کنسانتره مولیبدنیت مس سرچشمه، در این تحقیق، مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آزمایشگاهی با الگوهای نظری مقایسه و مکانیزم غالب معین شده است. اهمیت این بررسیها بخصوص با توجه به کند بودن فرایند لیچینگ به علت کم بودن دمای محیط کار (حداکثر ۱۰۰ درجه سانتیگراد) دارای ارزش علمی و کاربردی بسیار است.

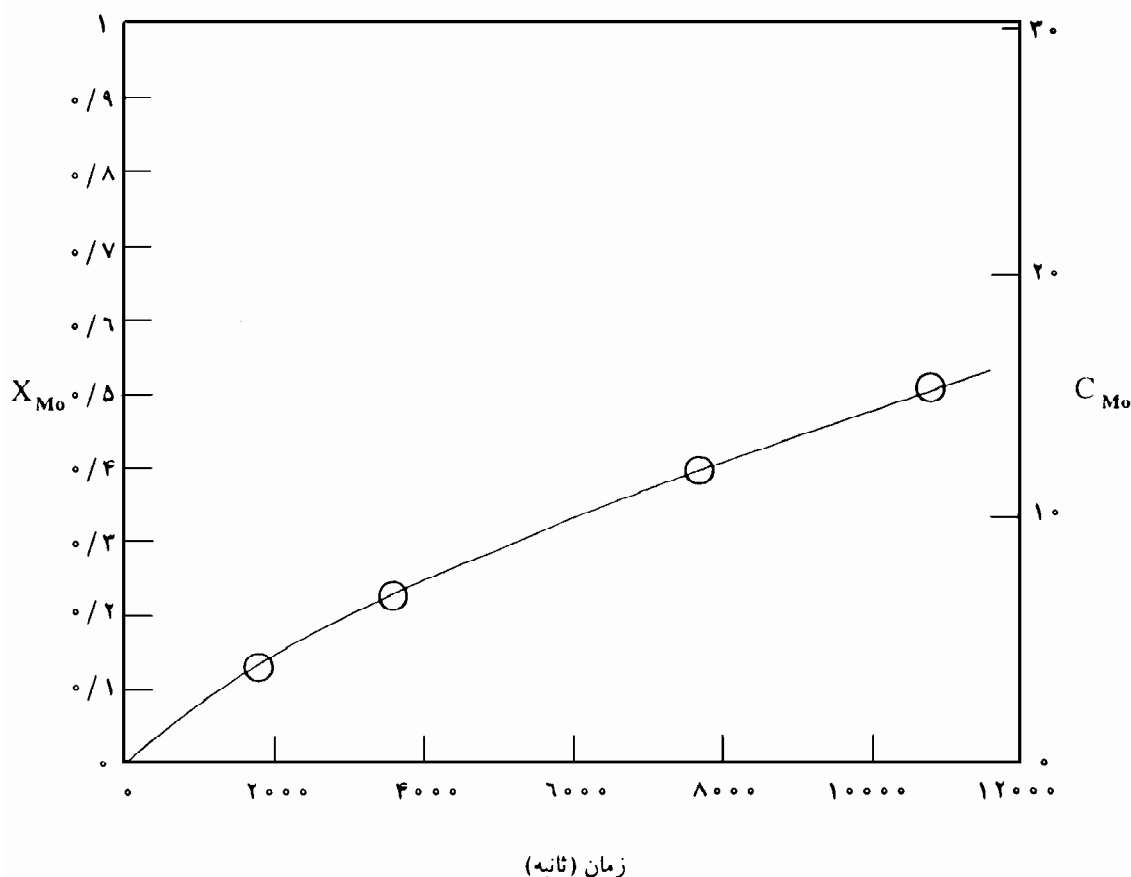
روش تحقیق

سه کیلوگرم کنسانتره مولیبدنیت مس سرچشمه در یک کوره دوار آزمایشگاهی تشویه شد. غبار حاصل از طریق دستگاه غبارگیر جمع آوری و دانه بندی شد. ذرات ریزتر از ۰/۲mm برای آزمایشهای لیچینگ جداسازی و مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز XRF، ترکیب این ذرات را ۸۵ درصد سولفید، ۱۴ درصد اکسید و مقدار کمی Re_2O_7 نشان داد.

آزمایشهای لیچینگ در (الف) یک راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده بوسیله جریان اکسیژن دمیده شده توسط یک لانس تک شاخه و (ب) یک تانک پاچوکای [۷] آزمایشگاهی کف - دم انجام شد. در تمام طول آزمایش، اکسیژن با دبی مشخص بدرون محلول پالپ دمیده شده و آن را بهم می‌زد. از هیدروکسید سدیم حل شده در آب مقطر برای حل سازی استفاده شد. تأثیر دبی اکسیژن، غلظت سود، زمان لیچینگ، دمای محلول و چگالی پالپ، بر کسر تبدیل مولیبدنیت تعیین شد. تعیین غلظت از طریق نمونه گیری از محلول لیچینگ و آنالیز تر به روش وزن سنجی رسوبی ترکیب $MuO_2(C_9H_6ON)_2$ حاصل از واکنش با اکسین انجام شد [۸].

نتایج

تغییرات غلظت و کسر تبدیل مولیبدن بر حسب زمان برای لیچینگ ۵ گرم غبار در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب سود یک نرمال موجود در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده، در شکل ۱ نشان داده شده است. دبی اکسیژن ۷۸/۲ سانتیمتر مکعب بر ثانیه و اندازه ذرات غبار ۰/۲ میلیمتر بوده است.



شکل ۱ - تغییرات کسر تبدیل و غلظت مولیدن بر حسب زمان برای لیچینگ در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده.

تأثیر دبی اکسیژن بر غلظت محلول و کسر تبدیل مولیدنیت برای آزمایشهای انجام شده در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده حاوی ۱۰۰ سانتیمتر مکعب مخلوط پالپ در جدول ۱ و برای آزمایشهای انجام شده در تانک پاچوکا حاوی ۱۰۰ سانتیمتر مکعب مخلوط پالپ در جدول ۲ خلاصه شده است. ملاحظه می‌شود که در سرعتهای بهم زدن کم، انتقال خارجی نقش مهمی در پیشرفت لیچینگ دارد [۹]؛ بطوریکه با افزایش دبی دمش، انتقال جرم تسریع شده و مقدار عددی کسر تبدیل بزرگتر می‌شود. سرعت لیچینگ به شار انتقال جرم و شار انتقال جرم به تعلیق ذرات وابسته است [۶].

چگالی پالپ نیز بر میزان لیچینگ تأثیر دارد. اطلاعات جدول ۱ نشان می‌دهد: که با افزایش چگالی پالپ از ۰/۵ به ۰/۱ گرم بر سانتیمتر مکعب، کسر تبدیل حدود ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. علت این موضوع کاهش تعلیق در اثر افزایش چگالی است. مقایسه داده‌های جدول ۱ با داده‌های جدول ۲ مؤید این موضوع به اضافه بهبود نسبی سیستم تعلیق در تانک پاچوکا است.

دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران

جدول ۱ - تأثیر دبی اکسیژن بر لیچینگ غبار در زاکور شیشه‌ای مخلوط شونده با سود ۱M.

نمونه	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	دبی اکسیژن ($\frac{cc}{s}$)	غلظت مولیبدن ($\frac{گرم}{لیتر}$)	کسر تبدیل مولیبدن
۱	۷۲۰۰	۱۰	۷۸/۲	۲۰/۸۳	۰/۳۴۵
۲	۷۲۰۰	۱۰	۸۱/۵	۲۱/۷۸	۰/۳۶۱
۳	۷۲۰۰	۱۰	۹۷/۳	۲۳/۸۵	۰/۵۶۱
۴	۷۲۰۰	۵	۷۸/۲	۱۱/۸۹	۰/۳۹۴
۵	۷۲۰۰	۵	۸۱/۵	۱۵/۹۷	۰/۵۲۹
۶	۷۲۰۰	۵	۱۲۴/۵	۱۶/۵	۰/۵۴۷

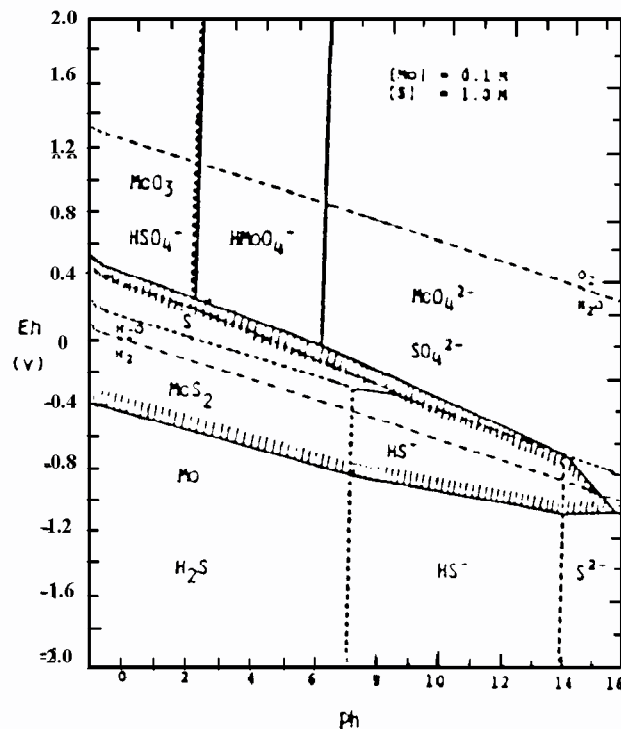
جدول ۲ - تأثیر دبی اکسیژن بر لیچینگ غبار در تانک پاچوکای آزمایشگاهی با سود ۲M.

نمونه	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	دبی اکسیژن ($\frac{cc}{s}$)	غلظت مولیبدن ($\frac{گرم}{لیتر}$)	کسر تبدیل مولیبدن
۷	۱۲۰۰	۲	۷۸/۲	۶/۶۴	۰/۵۵
۸	۱۲۰۰	۲	۸۱/۵	۸/۷۸	۰/۷۳
۹	۱۲۰۰	۲	۹۷/۳	۱۱/۱۳	۰/۹۲

بحث

الف - ترمودینامیک: شرایط پایداری ترکیبات فلزی در محلولهای آبی از نمودارهای پوربه قابل تحصیل است. بنابراین، برای انتخاب شرایط لیچینگ یک ماده معدنی، می‌توان اجزاء محلول را نخست مشخص نموده و سپس محدوده پتانسیل، pH و غلظت سایر عوامل موجود در محلول را معین ساخت. نمودار پوربه برای سیستم $Mo-S-H_2O$ در شکل ۲ نشان داده شده است [۵]. برای حصول شرایط مشخص شده روی نمودار، تنظیم غلظت افزودنیهای اسیدی یا قلیایی و پتانسیل الکتریکی لازم از طریق افزودن به محلول و کنترل خارجی امکان پذیر است.

ب - سینتیک لیچینگ: با توجه به غلیان شدید مایع در هنگام حل سازی، براساس مدل هسته واکنش نکرده با اندازه دانه متغیر، دو نوع کنترل (الف) انتقال در لایه مرزی و (ب) واکنش شیمیایی با معادلات جدول ۱ را می‌توان مورد استفاده قرار



شکل ۲ - نمودار تعادلی Mo-S-H₂O در ۲۹۸°K [۵]

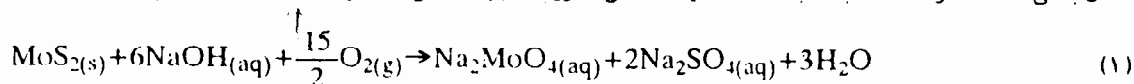
داد [۱۰]. اگرچه این معادلات بدو برای محاسبه سرعت واکنشهای گاز - حامد طراحی شده‌اند، اما بکارگیری آنها برای توجیه فرایند لیچینگ، با در نظر گرفتن تشابه موجود و اعمال اندک تغییر لازم، الگوسازی را ساده و تشخیص مکانیزم را میسر می‌سازد. استفاده از نرم افزار MKS نیز می‌تواند در این راستا مفید واقع شده و بر دقت و سرعت محاسبات بیفزاید [۱۱]. در روابط ذکر شده در جدول، از زمان، X کسر تبدیل، k ثابت سرعت، D ضریب نفوذ، I شعاع، ρ چگالی، M جرم مولکولی، b ضریب استوکیومتری فاز حامد و h ضریب انتقال جرم است.

تعیین مکانیزم فرایند، از طریق محک زدن اطلاعات تجربی با معادلات انگو قابل انجام است. برای مثال، با رسم نمودار تغییرات توابع X_{Mo} حسب زمان، مرحله کنترل کننده سرعت را می‌توان بدست آورد. تأثیر افزایش دسی بر کسر تبدیل مولیدن (حدولهای ۱ و ۲) بیان دهنده وجود مکانیزم انتقال در هر دو سیستم راکتور شیشه‌ای مخلوط شویده و تاکت باجواک در شرایط و فاصله زمانی مورد آزمایش است، اما اگر برای آزمایش تغییرات دسی باید که صحبت لایه مرز از انتقال جرم در همه

جدول ۳ - الگوی سیال - جامد برای ذره کوچک شونده [۱۱].

ردیف	شرح	معادله
۱	زمان بدون بعد	$Z = \frac{\rho_b d M_0}{\rho_0 b M_0}$ $t' = g_{r_0}(X) + \phi_0^2 \cdot P_{r_0}(X) + \phi_0^2 \cdot \frac{2}{Sh^*} \cdot q_{r_0}(X)$
۲	شیمیایی	$g_{r_0}(X) = 1 - (1-X)^{1/3}$
۳	نفوذ در لایه	$q_{r_0}(X) = \frac{1 - [(1-Z)(1-X) + Z]^{1/2}}{1 - Z^{1/2}}$
۵	ضرایب ثابت	$\phi_0^2 = \frac{k r_0}{2 D_0} \left[\frac{Z^{1/2} - Z}{1 - Z} \right]$ $Sh^* = \frac{h_0 r_0}{D_0} \left[\frac{Z^{1/2} - Z}{1 - Z} \right]$

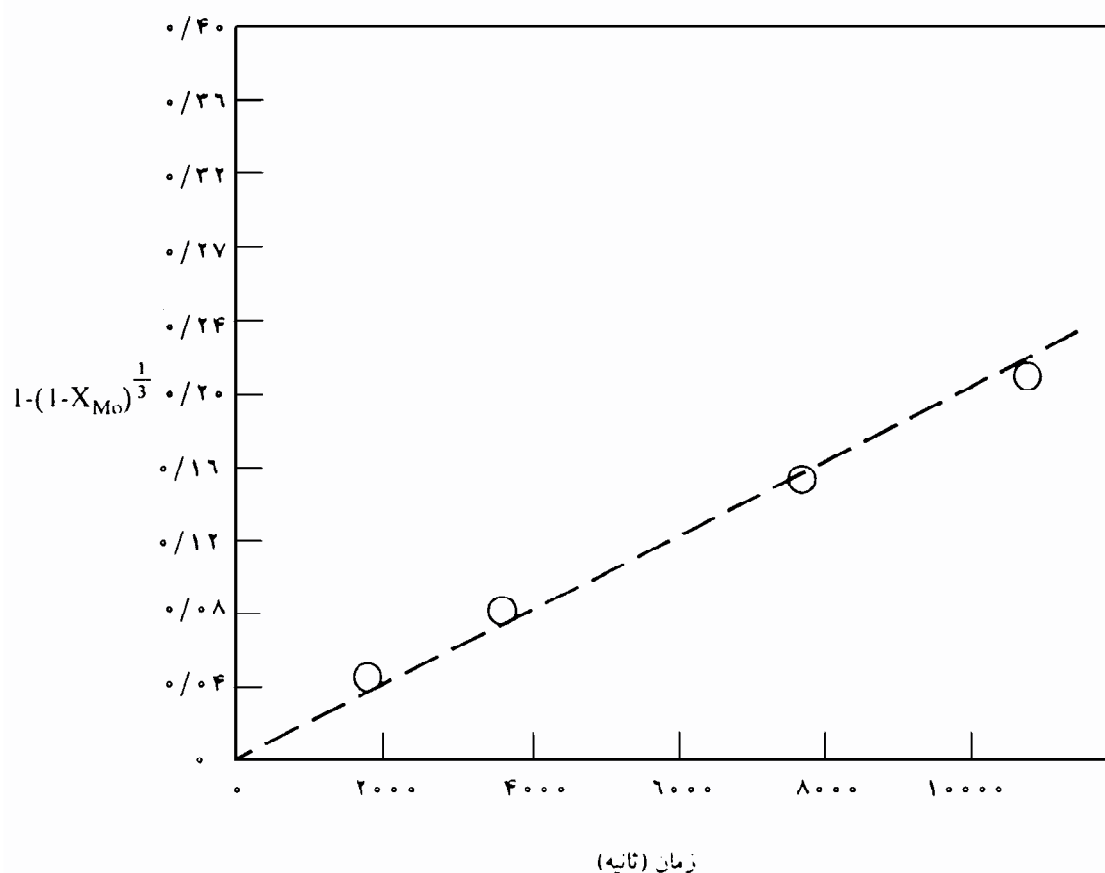
برسد، کنترل لایه مرزی دیگر نمی تواند بر سرعت لیچینگ تأثیر بگذارد. تحت این شرایط، واکنش شیمیایی تنها مکانیزم تأثیر گذار بر سرعت فرایند خواهد بود. کاربرد نرم افزار MKS، کنترل شیمیایی را نزدیکترین الگوی سینتیکی برای توجیه رفتار سیستم لیچینگ مورد استفاده در این تحقیق معرفی کرده است. نمودار تغییرات $1 - (1-X)^{1/3}$ بر حسب زمان در شکل ۳ رسم شده است. انحراف اندک این نمودار نسبت به خط راست، می تواند به علت دخیل بودن مکانیزم انتقال در لایه و انجام دو نوع واکنش لیچینگ بطور همزمان در محفظه واکنش باشد. واضح است که در صورت افزایش دبی اکسیژن، تنها تأثیر مکانیزم انتقال بکلی حذف خواهد شد، بلکه به علت تشدید واکنش تشویه مطابق واکنش ۱، سرعت فرایند نیز افزایش خواهد یافت.



با استفاده از رابطه ردیف دوم جدول ۳ و به کمک نمودار شکل ۳، زمان تکمیل شدن لیچینگ برابر با ۴۶۴۵۲ ثانیه (۱۲/۹ ساعت) محاسبه می شود. از روی این زمان، ثابت سرعت واکنش لیچینگ، با فرض درجه یک بودن، قابل محاسبه است:

$$k = \frac{r_{\text{MoS}_2} \cdot r_0}{b \cdot M_{\text{MoS}_2} \cdot r \cdot C_{\text{NaOH}}} = 4.08 \times 10^{-7} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (2)$$

با توجه به کندی فرایند لیچینگ، زمانهای مورد استفاده در این تحقیق در مقایسه با زمان لازم برای تکمیل واکنش بسیار کوچک



شکل ۳ - تغییرات $g_F(X)$ بر حسب زمان برای لیچینگ در راکتور نیشه‌ای مخلوط شونده.

بنظر می‌رسد. بنابراین عدم حذف لایه مرزی انتقال جرم در طول مدت آزمایش نیز دور از ذهن بنظر نمی‌رسد.

نتیجه‌گیری

استفاده از روش احتلاط دمشی برای مطالعه سینتیک لیچینگ غبار تشویه مولیدنیت توسط سوک سوزآور نشان داد که اگر چه مکانیزم فرایند عمدتاً از نوع شیمیایی است، ولی نفوذ در لایه مرزی انتقال جرم نیز در زمانهای کوتاه و دبی‌های متوسط بر سرعت فرایند تأثیر دارند. این تحقیقات که هم بطور تجربی از طریق تجزیه شیمیایی محلول لیچینگ و هم به روش الگوسازی ریاضی انجام شد، ثابت سرعت واکنش لیچینگ را برابر با $10^{-7} \times 0.88 \times 4$ متر بر ثانیه و زمان تکمیل فرایند را $12/9$ ساعت بدست داد. پارامترهای مهم دیگری که بر سرعت فرایند تأثیر می‌گذارند عبارتند از غلظت محلول سود، غلظت ماده اکسید

دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران

کننده، جگالی پالپ، دما و ولتاژ الکتریکی اعمالی به سینم.

مراجع

- 1 - F. Habashi, "A Textbook of Hydrometallurgy", 1993.
- 2 - H. F. Barry and C. J. Hallada, U.S.Patent 3,656,888, April 1972.
- 3 - F. Habashi, "Extractive Metallurgy", Vol. 2, 1970.
- 4 - C. K. Gupta, "Extractive Metallurgy of Molybdenum", CRC Press, 1992.
- 5 - B. R. Reddy, S. K. Mishra and G. N. Banerjee, "Kinetics of Leaching of Gibbestic Bauxite with Hydrochloric Acid", HYDROMETALLURGY, 51, pp. 131-138, 1999.
- 6 - W. H. Preshler, M. E. Wadsworth and W. M. Fassell, "A Kinetic Study of the Leaching of Molybdenite", JOM, pp. 794-800, 1980.
- 7 - R. Shekhar and J. W. Evans, "Fluid Flow Patterns in Pachuca Tanks", EXTRACTION METALLURGY'85, pp. 387-396, 1985.
- 8 - محمد باقر پورسמיד و فرشته عباس زاده توسلی، "شیمی تجزیه کمی معدنی"، مرکز نشر دانشگاهی، ج ۱، ص ۵۵۶، ۱۳۷۱.
- 9 - J. Hallette, J. Monheminsa and P. C. J. Robertson, "Oxygen Mass Transfer in Pachuca Tanks", EXTRACTIVE METALLURGY' 81, Inst. Mining and Metallurgy Sym., London, pp. 308-319, 1981.
- 10 - N. Mazet, "Modeling of Gas-Solid Reactions, I. Non-Porous Solids", INTERNATIONAL CHEMICAL ENGINEERING, Vol. 32, No. 2, pp. 271-284, April 1992.
- ۱۱ - سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد و محمود فرازی، "الگوهای سینتیکی گاز - جامد"، کارنامه پژوهشی شریف، متالورژی، صص ۱۴۶-۱۷۲، ۱۳۷۲.