

بررسی سینتیکی انحلال غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت

الهه یوسفی^۱، داریوش درویشی^۲، داوود حق شناس^۳، اسکندر کشاورز علمداری^۴، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۵

Elahe_ysf@yahoo.com

چکیده

در این مقاله امکان انحلال کنسانتره تشویه شده مولیبدنیت مس سرچشمه برای بازیابی رنیوم موجود در آن مورد بررسی قرار گرفته است. برای این کار اثر پارامترهای مؤثر در انحلال خاکه شامل زمان کامل شدن واکنش، تعیین نسبت اسید سولفوریک بهینه، تعیین دانسیته بهینه پالپ، و تعیین دمای بهینه انحلال بررسی شده اند. همچنین با توجه به درصد بالای مولیبدن در این خاکه، تغییرات این یون نیز نسبت به پارامترهای نام برده شده مورد بررسی قرار گرفت تا شرایط لیچینگ انتخابی بدست آید. بر اساس نتایج بدست آمده، آب با دانسیته پالپ ۲۰٪، دمای ۸۰ °C، دور موتور همزن برابر با ۴۸۰ rpm و زمان ۹۰ min به عنوان شرایط بهینه لیچینگ تخمین زده شد. محاسبات سینتیکی انحلال رنیوم و مولیبدن نشان می‌دهد که مکانیزم کنترل ساده و تک مرحله‌ای می‌باشد و نفوذ محصولات جامد کنترل کننده سرعت واکنش انحلال خاکه مورد نظر می‌باشد. نتایج آزمایشات بر روی پارامتر دما نشان می‌دهد که انرژی اکتیواسیون انحلال مولیبدن ۱۹/۵۳ kJ/mol و انرژی اکتیواسیون رنیوم ۲۰/۳۶ kJ/mol می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کنسانتره تشویه شده مولیبدنیت، مولیبدن، رنیوم، انحلال، سینتیک

- ۱- دانشجوی کارشناسی متالورژی دانشکده مهندسی معدن و متالورژی - دانشگاه صنعتی امیر کبیر
- ۲- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی استخراجی پژوهشگاه مواد و انرژی - کرج - مشکین دشت
- ۳- دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی - دانشگاه صنعتی امیر کبیر
- ۴- دانشیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی - دانشگاه صنعتی امیر کبیر و دانشیار پژوهشگاه مواد و انرژی - کرج - مشکین دشت
- ۵- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف و استاد پژوهشگاه مواد و انرژی - کرج - مشکین دشت

۱- مقدمه

رنیوم کمیاب‌ترین عنصر طبیعی موجود در طبیعت است که میانگین فراوانی آن در پوسته زمین حدود $10^{-7} \times 1$ درصد وزنی (معادل ۰/۰۰۱ گرم در تن) می‌باشد. این فلز معمولاً به همراه مولیبدن به شکل سولفیدی یافت می‌شود و ذخیره رنیوم دنیا به مقدار موجودی مولیبدن بستگی دارد. با توجه به مقدار ناچیز آن در طبیعت، امروزه رنیوم مورد استفاده در صنعت از کنسانتره مولیبدنیت، کنسانتره مس، محصول فرعی کارخانجات تولید سرب، روی و کادمیم، ضایعات فلزی حاوی رنیوم، ضایعات کاتالیزورهای صنایع پتروشیمی تأمین می‌گردد [۱]. از اینرو بررسی ترمودینامیک و سینتیک انحلال رنیوم از ضایعات صنعتی از اهمیت بسیاری برخوردار می‌باشد.

برای فرآوری رنیوم لازم است که ابتدا اکسید آن را بصورت محلول درآورده و پس از آن عملیات جذب و نهایتاً جداسازی رنیوم را انجام داد. در فرآیند فرآوری رنیوم پس از انحلال اکسید آن عملیات جذب و نهایتاً جداسازی رنیوم صورت می‌گیرد [۲ و ۳]. واضح است که عملیات انحلال بر روی مینرال اولیه سولفیدی نیز می‌تواند انجام گیرد، ولی سولفیدها قابلیت انحلال کمی داشته و نیاز به عوامل اکسیدکننده در سیستم دارند. همچنین در حل سازی رنیوم از کانه مولیبدنیت، یون مولیبدن نیز وارد محلول می‌شود که لازم است شرایط ترمودینامیکی طوری انتخاب گردد که فقط رنیوم وارد محلول آبی شود. با توجه به دیاگرام پوربه رنیوم و مولیبدن یکی از روش‌های جداسازی آن‌ها استفاده از رزین کاتیونی و رزین آنیونی و یا ذغال فعال است [۲ و ۳]. حل کردن اولین مرحله روش هیدرومتالورژی می‌باشد و سینتیک انحلال از نقطه نظر اقتصادی مهم می‌باشد. معمولاً حل سازی اکسید رنیوم به یکی از طرق حل سازی مستقیم توسط آب، حل سازی توسط محلول‌های اسیدی یا قلیایی با اکسیدکننده، حل سازی مستقیم به کمک عامل اکسیدکننده، پختن با آهک و حل سازی مستقیم توسط آب انجام می‌شود [۱].

شریعت و حسنی (۱۹۹۶) بازیابی رنیوم از کنسانتره مس سرچشمه را بررسی نموده‌اند، و ۱۲ ساعت انحلال در دمای محیط با دانسیته پالپ ۴۰٪ با تلاطم شدید را به عنوان شرایط بهینه انحلال تخمین زده‌اند [۳]. همچنین در بررسی‌های سینتیکی انجام شده برای مواد مختلف بعد از تعیین شرایط بهینه انحلال، مکانیزمی تک مرحله‌ای (بنا بر واکنش‌های لونسپیل) را به عنوان کنترل‌کننده سینتیکی واکنش انحلال معرفی نموده‌اند [۴-۸]. در راستای این بررسی‌ها سوزا قدمی فراتر نهاده و به این نتیجه رسیده که سینتیک انحلال اسفالریت در اسید سولفات فریک (که توسط مدل هسته کاهنده مدل می‌شود)، در ابتدای واکنش مکانیزم واکنش شیمیایی غالب بوده و سپس مکانیزم نفوذی کنترل‌کننده سرعت واکنش می‌باشد.

نگاهی به مقالات منتشر شده نشان می‌دهد که در صورتیکه تشویه به صورت کامل انجام گرفته باشد، حل سازی غبار تشویه، حاوی رنیوم، در آب و در دمای بالا در حدود ۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد می‌باشد [۲]. در همین راستا هدف از بررسی‌های انجام شده در این تحقیق نیز بعد از تعیین شرایط بهینه انحلال غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت انجام محاسبات سینتیکی برای مولیبدن و رنیوم استخراج شده می‌باشد.

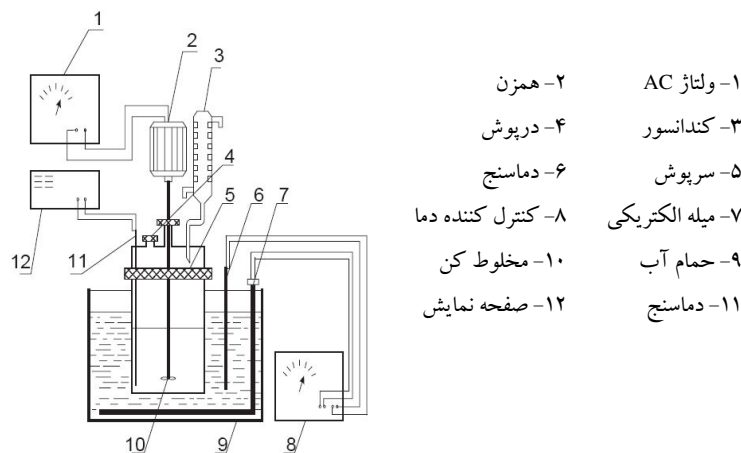
۲- روش آزمایش

جدول (۱) ترکیب شیمیایی غبار تشویه مولیبدنیت کارخانه مس سرچشمه را که به روش XRF بدست آمده است، نشان می‌دهد. آزمایشات لیچینگ بصورت تک مرحله‌ای و برای اختلاط از یک همزن مکانیکی با دور ثابت ۴۸۰ rpm استفاده شد. برای بررسی کینتیک انحلال رنیوم و مولیبدن، نمونه‌گیری در زمان‌های معین انجام گرفت و پس از آن نمونه‌ها توسط قیف بوختر فیلتر شدند. این

آزمایشات در غلظت‌های مختلف ۱، ۵ و ۱۰ g/L اسید سولفوریک انجام شد که برای این کار از اسید سولفوریک ۹۶٪ ساخت شرکت باران-ایران استفاده شد. همچنین این آزمایشات در دماهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ °C انجام شد که برای کنترل دما از یک حمام بن ماری با دقت دمایی ± 1 استفاده شد. در شکل ۱ شمایی از مدل آزمایش‌های انجام شده نشان داده شده است. اندازه‌گیری غلظت رنیوم و مولیبدن موجود در محلول آبی از روش دستگاهی و با استفاده از دستگاه جذب اتمی انجام شد.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت استفاده شده در آزمایش‌ها

عنصر	درصد وزنی
Mo	۷۳/۷
Re	۰/۲۴
Fe	۲/۹۵
Cu	۱/۶۹
Pb	۰/۰۸۸
S	۱۸/۸



شکل ۱- شمای کلی از روش انجام آزمایش

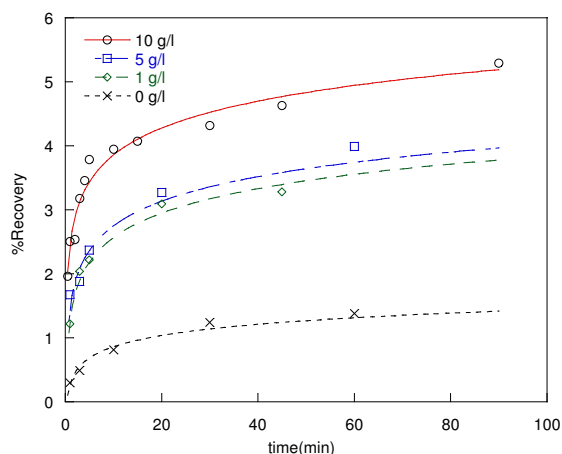
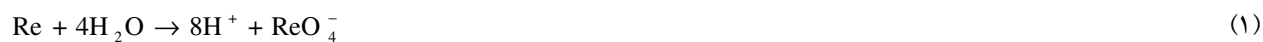
۳- بحث و بررسی

۳-۱- بررسی غلظت اسید سولفوریک

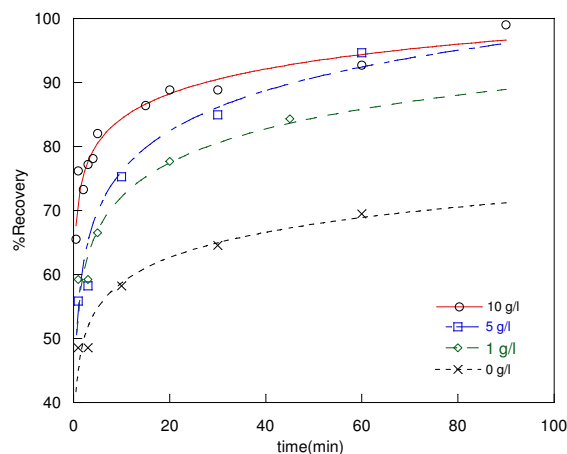
شکل ۲ نتایج حاصل از درصد بازیابی رنیوم و مولیبدن را نسبت به زمان در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این شکل نشان می‌دهد که، بطور کلی، میزان انحلال رنیوم بسیار بیشتر از مولیبدن است. همچنین با افزایش غلظت اسید سولفوریک میزان انحلال رنیوم و مولیبدن، و نیز نسبت بازیابی مولیبدن به رنیوم افزایش می‌یابد. در زمان ۲۰ دقیقه، برای مثال، این نسبت با افزایش غلظت اسید سولفوریک از ۱،۷٪ به ۴،۷٪ افزایش می‌یابد. این نتیجه نشان می‌دهد که راندمان بازیابی رنیوم کاهش

می‌یابد؛ و، چون هدف از این آزمایشات تعیین شرایط بهینه بازیابی رنیوم از غبار تشویه مولیبدنیت است، در ادامه آزمایش‌ها از آب مقطر به عنوان محلول لیچ کننده استفاده شده است.

با توجه به تشویه ناقص غبار، به طور کلی بازیابی مولیبدن بسیار کمتر از رنیوم می‌باشد، زیرا مولیبدن بیشتر به فرم سولفیدی موجود است. بهر حال، مولیبدن محلول در محدوده pH های فوق به فرم Mo^{3+} و یا HMoO_4^- و رنیوم به فرم ReO_4^- می‌باشند [۴]. معادله انحلال رنیوم و مولیبدن را می‌توان به فرم زیر در نظر گرفت [۲]



ب



الف

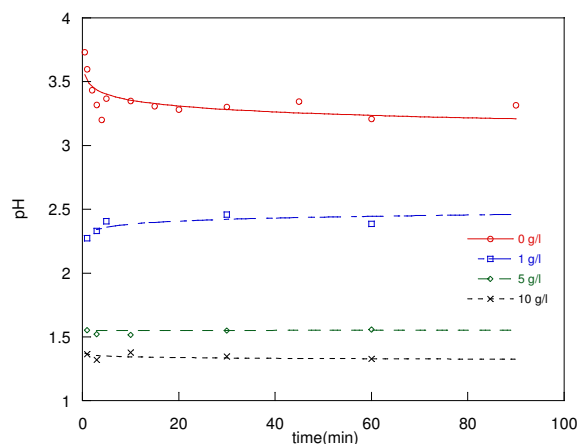
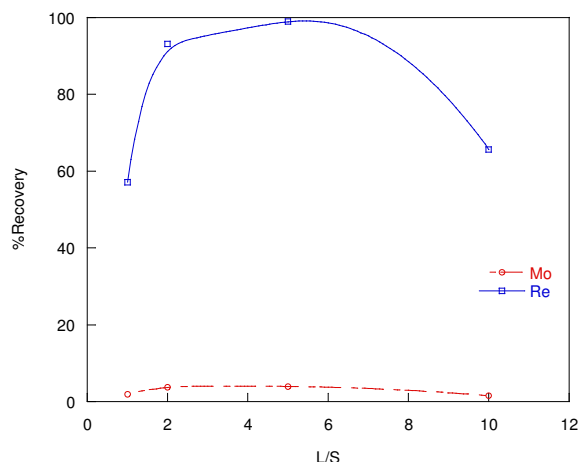
شکل ۲- تغییرات درصد بازیابی نسبت به زمان در غلظت مختلف اسید سولفوریک

(الف) رنیوم؛ (ب) مولیبدن

علاوه بر این نتایج نشان می‌دهد که در اسید ۱ g/l کاهش pH مشاهده شده به دلیل غلبه تشکیل یون مولیبدنیک بر یون پرنیک است. در غلظت‌های بالاتر اسید (۵ و ۱۰ g/l) pH تقریباً ثابت است و انحلال به سرعت کامل می‌شود (شکل ۳).

۲-۳- بررسی اثر نسبت جامد به مایع

برای به دست آوردن نسبت S/L بهینه، آزمایش‌هایی در زمان ۹۰ دقیقه (زمان تعادل کامل انحلال)، در آب مقطر و در نسبت‌های L/S = ۱، ۲، ۵، ۱۰ انجام شدند. که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از این شکل، نسبت L/S = ۶-۷ حالت بهینه می‌باشد، زیرا در این نسبت هم بازیابی مولیبدن در نقطه ماکزیمم نمی‌باشد و هم مقدار آب مصرفی برای لیچینگ مناسب به نظر می‌رسد.



شکل ۳- تاثیر غلظت اسید سولفوریک بر روی میزان تغییرات pH در هنگام انحلال

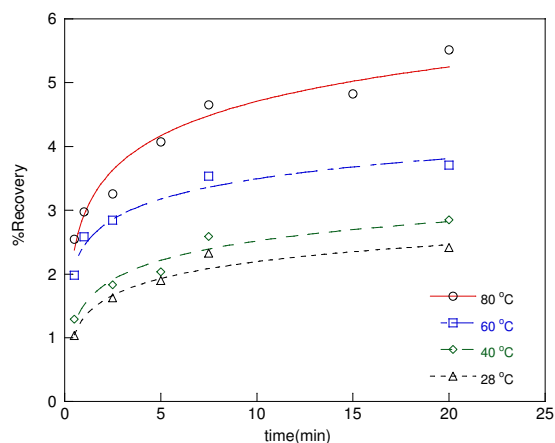
شکل ۴- اثر نسبت جامد به مایع بر روی بازیابی رنیوم و مولیبدن

۳-۳- بررسی اثر دما

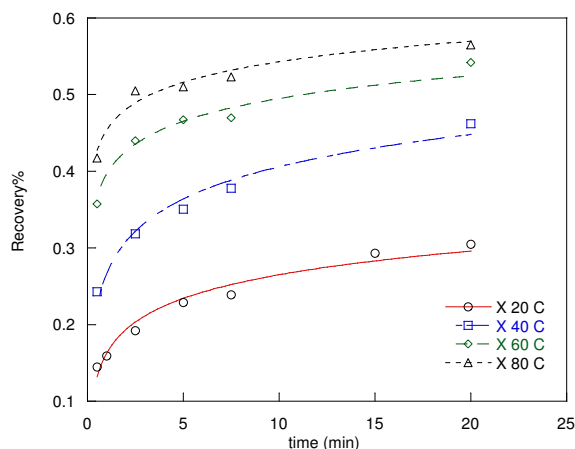
به منظور بررسی اثر دما بر روی تغییرات درصد بازیابی رنیوم و بررسی شرایط لیچینگ انتخابی رنیوم نسبت به مولیبدن و همچنین اندازه گیری انرژی اکتیواسیون انحلال، آزمایشاتی در دماهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ °C انجام شد. شکل ۵ اثر دما را بر روی انحلال رنیوم و مولیبدن نشان می‌دهد که در آن به ترتیب محور عمودی نشانگر درصد بازیابی و محور افقی نشانگر زمان می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما انحلال رنیوم و مولیبدن افزایش می‌یابد که این مطلب نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش انحلال می‌باشد. همچنین با توجه به شیب نمودارها چنین بر می‌آید که با بالا رفتن دما سرعت انحلال نیز علاوه بر میزان انحلال افزایش می‌یابد. این بدان معناست که با افزایش دما زمان لازم برای تکمیل واکنش انحلال کاهش می‌یابد. این نتایج با دست‌آورد های دیگر محققین برابری می‌کند [۳]. بطور کلی، در حل‌سازی غبار تشویه، در صورتیکه تشویه به صورت کامل انجام گرفته باشد، بهترین شرایط، حل‌سازی رنیوم در آب و در دمای بالا در حدود ۸۰-۷۰ درجه سانتیگراد می‌باشد که محلول حاصل حاوی اسید پرنیک و اسید مولیبدیک خواهد بود.

۳-۴- محاسبات سینتیکی

در مورد سنگ‌های معدنی فقیر چنانچه ماده معدنی حل شونده به صورت دانه ریز در حجم سنگ توزیع شده باشد و گانگ سنگ معدنی غیر قابل حل باشد در این صورت فقط ذرات سطحی ماده معدنی حل و ذراتی که در حجم داخلی سنگ معدن قرار دارند حل نخواهند شد و واکنش حل شدن پس از حل ذرات سطحی متوقف خواهد شد [۱۰]. از طرف دیگر با بررسی اجمالی نتایج XRD خاکه‌ای که به مدت ۹۰ min در آب لیچ شده مشخص شد که تقریباً تمام رنیوم خاکه حل شده، از مولیبدن آن قسمت که به فرم اکسیدی بوده (مولیبدیت MoO_3) وارد محلول می‌شود. همچنین مقدار آهن و مس حل شده بسیار ناچیز است (زیرا ترکیبات اصلی آنها در خاکه سولفیدی بوده)، و نهایتاً سربی وارد محلول نشده است. برای مدل کردن این واکنش‌ها، طبق عکس‌های SEM که در شکل ۶ نشان داده شده‌اند، می‌توان از مدل هسته کاهنده برای ذره‌ای کروی با اندازه ذره متغیر با مکانیزم کنترلی واکنش شیمیایی سطحی یا



ب



الف

شکل ۵- اثر دما بر روی درصد بازیابی در شرایط حلال آب مقطر و دانسیته پالپ ۵٪ (الف) رنیوم، (ب) مولیبدن

نفوذی استفاده نمود. نکته دیگر اینکه زمان های ۱۰ الی ۶۰ ثانیه برای بررسی چگونگی انحلال در زمان های نخستین واکنش تحت مطالعه قرار گرفته اند. نتیجه این شد که واکنش در لحظات اولیه با سرعت زیادی انجام می شود و به طور میانگین از ۱۰ تا ۶۰ ثانیه غلظت مقدار ثابتی است. این مشاهده باعث شد در محاسبات سینتیکی معادله حاکمه دارای عرض از مبداء باشد. بعد از بررسی های انجام شده، چنین به نظر می رسد که مکانیزم نفوذ در لایه محصولات کنترل کننده انحلال مولیبدن و رنیوم از غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت باشد (شکل ۷). در این مکانیزم نفوذ محصول یا ماده حل شده از میان مواد حل نشده کنترل کننده سرعت واکنش می باشد. مقدار ماده حل شده بر این اساس در هر زمانی، t ، از معادله زیر به دست می آید [۴]:

$$t/\tau = 2(1-x) - 3(1-x)^{2/3} + 1 \quad (3)$$

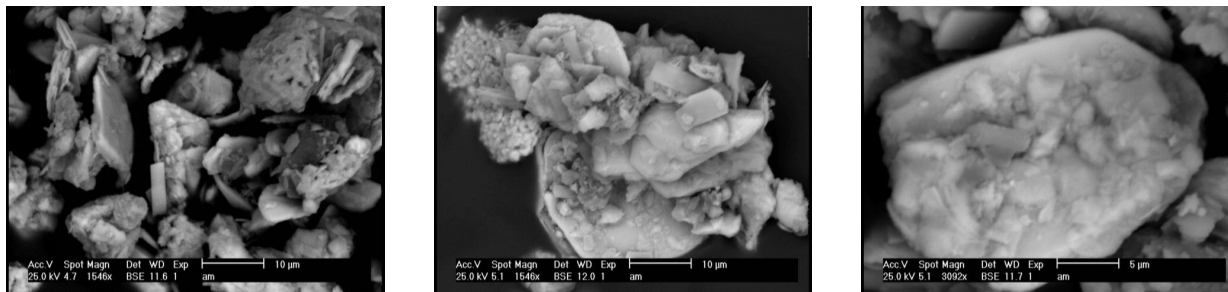
بنابر نتایج آزمایش ها امکان نفوذ ماده حل شده از میان لایه مواد حل نشده مثل سولفید مولیبدن، با رسم ترم سمت راست رابطه ۳ بر حسب زمان بررسی می شود که در شکل ۷ نشان داده شده است.

۳-۵- انرژی فعال سازی

بر اساس رابطه آرنیوس تابعیت ثابت سرعت واکنش نسبت به دما عبارتست از:

$$k_s = A \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

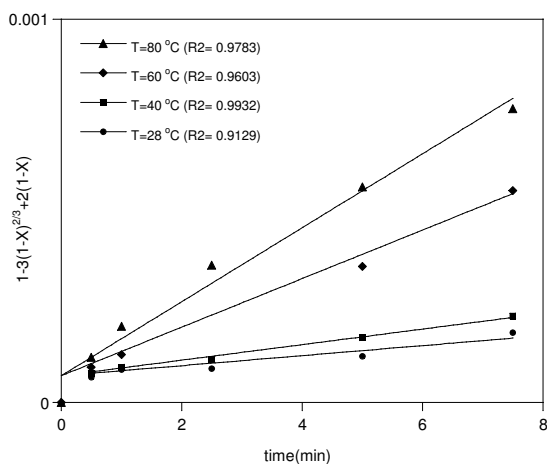
که در آن A فاکتور بسامد، Q انرژی اکتیواسیون واکنش، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق می باشد. با رسم تغییرات $\ln k_s$ بر حسب $1000/T$ و تعیین شیب منحنی، می توان مقدار انرژی اکتیواسیون را محاسبه نمود (شکل ۹). بر اساس نتایج بدست آمده مقدار انرژی فعال سازی واکنش انحلال رنیوم و مولیبدن به ترتیب $20/36$ و $19/53$ کیلوژول بر مول می باشد. به طور کلی، مقدار بالای



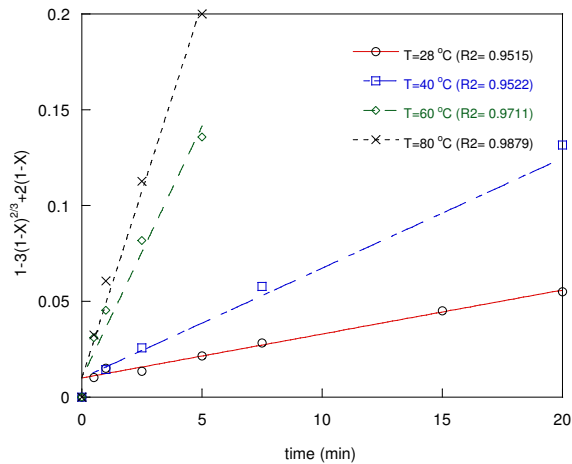
الف ب ج

شکل ۶- عکس‌های SEM-EDS غبار نیمه تشویه شده مولیدنیت

(الف) قبل از استخراج، (ب) بعد از استخراج ۴۵٪ رنیوم، (ج) بعد از ۹۵٪ استخراج رنیوم.



ب



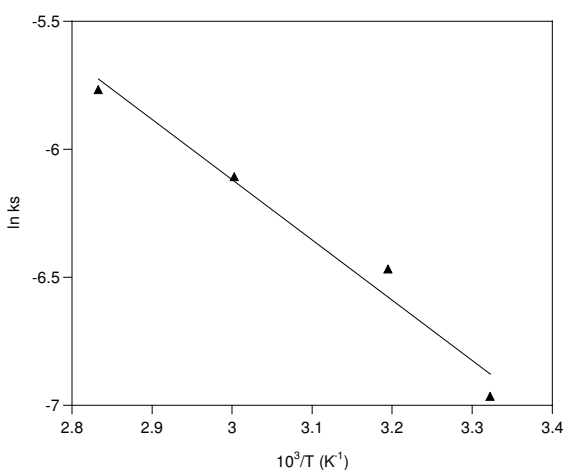
الف

شکل ۷- نمودار $t/\tau = 2(1-x) - 3(1-x)^{2/3} + 1$ بر حسب زمان در دماهای مختلف

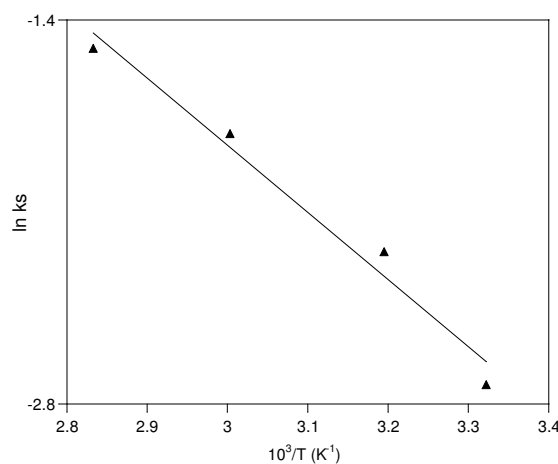
(الف) رنیوم، (ب) مولیدن

انرژی اکتیواسیون ($Q > 44 \text{ kJ}$) نشان دهنده اینست که واکنش به شدت تحت تأثیر دما می‌باشد و بنابراین مرحله کنترل کننده سرعت واکنش انجام واکنش شیمیایی در سطح ذره می‌باشد. برعکس، در صورتیکه مقدار انرژی اکتیواسیون کم باشد ($Q < 44 \text{ kJ}$)، بیانگر کم بودن اثرپذیری واکنش از دما می‌باشد و انتقال جرم مواد اولیه یا محصولات از میان لایه محصولات مرحله کنترل کننده سرعت واکنش می‌باشد [۹]. با توجه به نتیجه بدست آمده، مقدار انرژی فعال سازی به دست آمده نیز نشان دهنده این است که مکانیزم نفوذی کنترل کننده سرعت واکنش است. همچنین از آنجا که مقدار انرژی اکتیواسیون رنیوم بیشتر از مولیدن می‌باشد، انتظار می‌رود

که با افزایش دما انحلال رنیوم نسبت به مولیدن بیشتر باشد؛ که نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها در دماهای بالا این موضوع را تایید می‌کند.



ب



الف

شکل ۸- منحنی آرنیوس برای انحلال غبار مولیدنیت (الف) رنیوم؛ (ب) مولیدن

۴- نتیجه گیری

تا حدود ۲۰ دقیقه واکنش انحلال رنیوم از غبار نیمه تشویه شده مولیدنیت بطور کامل انجام می‌شود و زمان کامل شدن انحلال در این تحقیق ۹۰ دقیقه تخمین زده شد. بررسی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید سولفوریک انحلال رنیوم و مولیدن افزایش می‌یابد، ولی افزایش انحلال مولیدن بیشتر از رنیوم می‌باشد. از آنجا که هدف از این تحقیق لیچینگ انتخابی رنیوم می‌باشد، با انحلال خاکه در آب راندمان انحلال و بازیابی رنیوم افزایش یافت. نتایج نشان دادند که با افزایش دانسیته پالپ ابتدا بازیابی انحلال افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. همچنین نتایج بدست آمده نشان دادند که نسبت بهینه دانسیته پالپ ۲۰٪ می‌باشد. با افزایش دما انحلال رنیوم و مولیدن افزایش می‌یابد و دمای بهینه انحلال $80-70^\circ\text{C}$ می‌باشد. علاوه بر این، بر اساس نتیجه بدست آمده از مقادیر انرژی اکتیواسیون، انحلال مولیدن و رنیوم گرماگیر بوده و مقدار انرژی اکتیواسیون رنیوم از مولیدن بیشتر می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که انحلال غبار نیمه تشویه شده مولیدنیت در دماهای بالاتر منجر به بازیابی بیشتر رنیوم می‌شود. با توجه به آنالیز داده‌های آزمایشی و مقادیر انرژی اکتیواسیون، می‌توان چنین نتیجه گرفت که انحلال غبار نیمه تشویه شده مولیدنیت توسط مکانیزم ساده و تک مرحله‌ای نفوذ محصولات جامد کنترل می‌شود.

مراجع

- ۱- اسکندر کشاورز علمداری، "ترمودینامیک استخراج همزمان رنیوم و مولیبدن توسط حلال آلی TBP از محیط آبی اسید سولفوریک"، پایان نامه دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، شهریور ۱۳۷۹.
- ۲- احسان بادامی، "استخراج نمک رنیوم به روش مبادله یونی از محلول های حاوی پررئات، تیوسیانات و کلر"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، بهمن ۱۳۸۲.
- 3- Shariat, M.H., Hassani, M., "Rhenium recovery from Sarcheshmeh molybdenite concentrate", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 74, pp. 243–250, 1998.
- 4- Shirin Espiari, E.A., "Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content", hydrometallurgy, Vol. 82, pp. 54–62, 2006.
- 5- Olanipekun, E., "A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid", Hydrometallurgy, Vol. 53, pp. 1–10, 1999.
- 6- Dacheux, N., Clavier, N., Ritt, N., "Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests, Part I – Kinetic study", Journal of Nuclear Materials, Vol. 349, pp. 291–303, 2006.
- 7- Younesi, R, Alimadadi, H., Keshavarz Alamdari, E., Marashi, P., "Kinetic mechanisms of ementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions", Hydrometallurgy, Vol. 84, pp. 155–164, 2006.
- 8- Hong-Ming Zhou, H, M., Shi-Li Zheng, Yi Zhang, Dan-Qing Yi., "A kinetic study of the leaching of a low-grade niobium–tantalum ore by concentrated KOH solution", Hydrometallurgy, Vol. 80, pp. 170–178, 2005.
- 9- Souza, A, D., "The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate", Hydrometallurgy, Vol. 89, pp. 72–81, 2007.
- ۱۰- رامز وقار، "هیدرومتالورژی"، انتشارات شرکت ملی صنایع مس ایران، بهار ۱۳۷۸

An investigation on the leaching of half roasted molybdenite dust

**E. yousefi, D. Darvishi, D. Haghshenas, E. Keshavarz Alamdar and A. Abdullahi,
S.K. Sadrnezhadaad**

Abstract

In this paper, the feasibility of leaching of roasted molybdenite concentrate of Sarcheshmeh Company to recovery of rhenium included was investigated. For this purpose, effect of some parameters such as overloading time of reaction, concentration of sulfuric acid, density of pulp, temperature and stirring speed were investigated. Being so high the concentration of molybdenite, in order to determine the condition of selective leaching, variation of this ion was investigated, according to the variations of studied parameters. Based on the experimental results, $t=90\text{min}$, 0 g/L sulfuric acid, density pulp equal to 20% , $T=80\text{ C}^\circ$, $r=480\text{ rpm}$ and was obtained as the optimum conditions. The rhenium and molybdenite leaching process followed first order kinetics and a simple control mechanism. The leaching was modeled according to the shrinking core model. The results, however, reveal that the leaching is a diffusion reaction controlled process. The activation energy for the leaching of molybdenite is found to be 19.53 kJ/mol , and that for the rhenium is 20.36 kJ/mol .