

From Proceeding of Symposium on Mining: Research and Development held in Tabriz, Iran, May 1989.

بررسی نحوه بازیابی مولیبدن از کنسنترات
ارائه دهنده: دکتر خطیب، الاسلام صدرنژاد

بررسی نحوه بازیابی مولیبدن از کنسنترات
دانشکده مهندسی متالورژی دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

در این مقاله موارد کاربرد فلز مولیبدن و ترکیبات آن و همچنین روشهای بازیابی مولیبدنیت به عنوان ماده اولیه اصلی مورد استفاده برای تولید فلز مولیبدن و آلیاژهای آن به اختصار مورد مطالعه قرار گرفته است. ظرفیت تولید سالانه مولیبدن در ایران در مقایسه با ظرفیتهای موجود در سایر کشورهای جهان بررسی گردیده و بر ضرورت تحقیق در مورد روشهای فرآوری این ماده در داخل کشور تأیید گردیده است. روشهای تشویه و احیاء کنسنترات مولیبدنیت اعم از تر، خشک و یا مخلوط آنها به منظور دستیابی به بهترین شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی لازم را برای تولید فلز خالص مولیبدن، فرومولیبدن، اکسید مولیبدن و یا محصولات آهنی مولیبدن دار ارزیابی و تحلیل شده است. مشکلات تکنیکی موجود در انجام تحقیقات علمی درباره موارد فوق با توجه به فعالیتهای در دست انجام در دانشگاه صنعتی شریف در خاتمه مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

مولیبدن یکی از فلزات مهم موجود در طبیعت است. میانگین مقدار این عنصر در پوسته زمین حدود ۱ تا ۲ پی پی ام است. با افزایش محتوای سیلیس در سنگهای آتش فشانی، مقدار مولیبدن معمولاً "افزافه" می شود. مولیبدن در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی شود و فقط به صورت ترکیب با سایر عناصر موجود است.

مولیبیدن فلزی دیرگداز است به طوری که در حدود ۲۶۲۶ درجه سانتیگراد ذوب و در ۵۵۵ درجه سانتیگراد به جوش می‌آید. برای افزایش قابلیت سخت شدن Hardenability، سختی Toughness، مقاومت در برابر تردی-تمیر، مقاومت به سایش، مقاومت در مقابل خوردگی، سختی و استحکام به‌ویژه در دماهای بالا، این عنصر به فولاد اضافه می‌شود. میزان مولیبیدن در برخی از انواع فولادهای زنگ نزن به ۴-۵ درصد می‌رسد. فولادهای جدید ضدزنگ فریتی مولیبیدن‌دار در محیط‌های خورنده و آب‌دریا قابل استفاده هستند. افزایش مولیبیدن به فولادهای ساختمانی پر استحکام نیز باعث مقاوم شدن آنها در برابر ترک تنش هیدروژنی می‌شود. به طوری که این نوع فولادها را می‌توان برای ساخت لوله‌های انتقال نفت و گاز در تماس با سولفید هیدروژن به سادگی مورد استفاده قرار داد. مولیبیدن در ساخت فولادریل از نوع پر استحکام کم‌آلیاژ با قابلیت شکل‌پذیری زیاد و فولادهای دوگانه پر استحکام کم‌آلیاژ و فولادهای کربوریزه شده با قابلیت سخت شدن و سختی زیاد نیز دارای کاربرد است.

آلیاژ فرومولیبیدن موارد استفاده فراوانی در واحدهای تولید چدن و فولاد دارد. از این ماده همچنین برای تولید آلیاژهای غیر آهنی مانند آلیاژهای پایه نیکل و پایه کروم استفاده می‌شود. آلیاژ مولیبیدن و نقره برای مثال در اتصالات داخل کلیدهای برق، آلیاژ مولیبیدن و تنگستن در ساخت ترموکوپلهای دما بالا و آلیاژ مولیبیدن پلاتین نیکل و مس در ساخت نوک قلم خودنویس به کار برده می‌شود.

ترکیبات اکسیدی و سولفیدی مولیبیدن نیز دارای کاربردهای فراوانی هستند. اکسید مولیبیدیک MoO_3 با درجه خلوص فنی برای مثال برای تولید مواد شیمیایی، کود، سرامیکها و شیشه‌ها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. از اکسید مولیبیدیک همچنین می‌توان برای تولید فرومولیبیدن، پودر فلز مولیبیدن و فولادهای مولیبیدن‌دار استفاده کرد. سولفید مولیبیدن با درجه خلوص ۰.۹۹ درصد به عنوان روغنکار Lubricant قابل استفاده است. این ماده را می‌توان از طریق نرم کردن و فلوئاسیون مولیبیدنیت $Molybdenite$ تولید کرد. برای تبخیر آب و روغن اضافی، سولفید فلوت شده را در داخل کوره قرار داده و جریان گاز خنثی از روی آن عبور می‌دهند.

تنهامینرال دارای ارزش اقتصادی مولیبیدن، مولیبیدنیت Molybdenite است. مقادیر بسیار کمی از مینرالهای دیگر دارای مولیبیدن نیز در طبیعت یافت می‌شود.

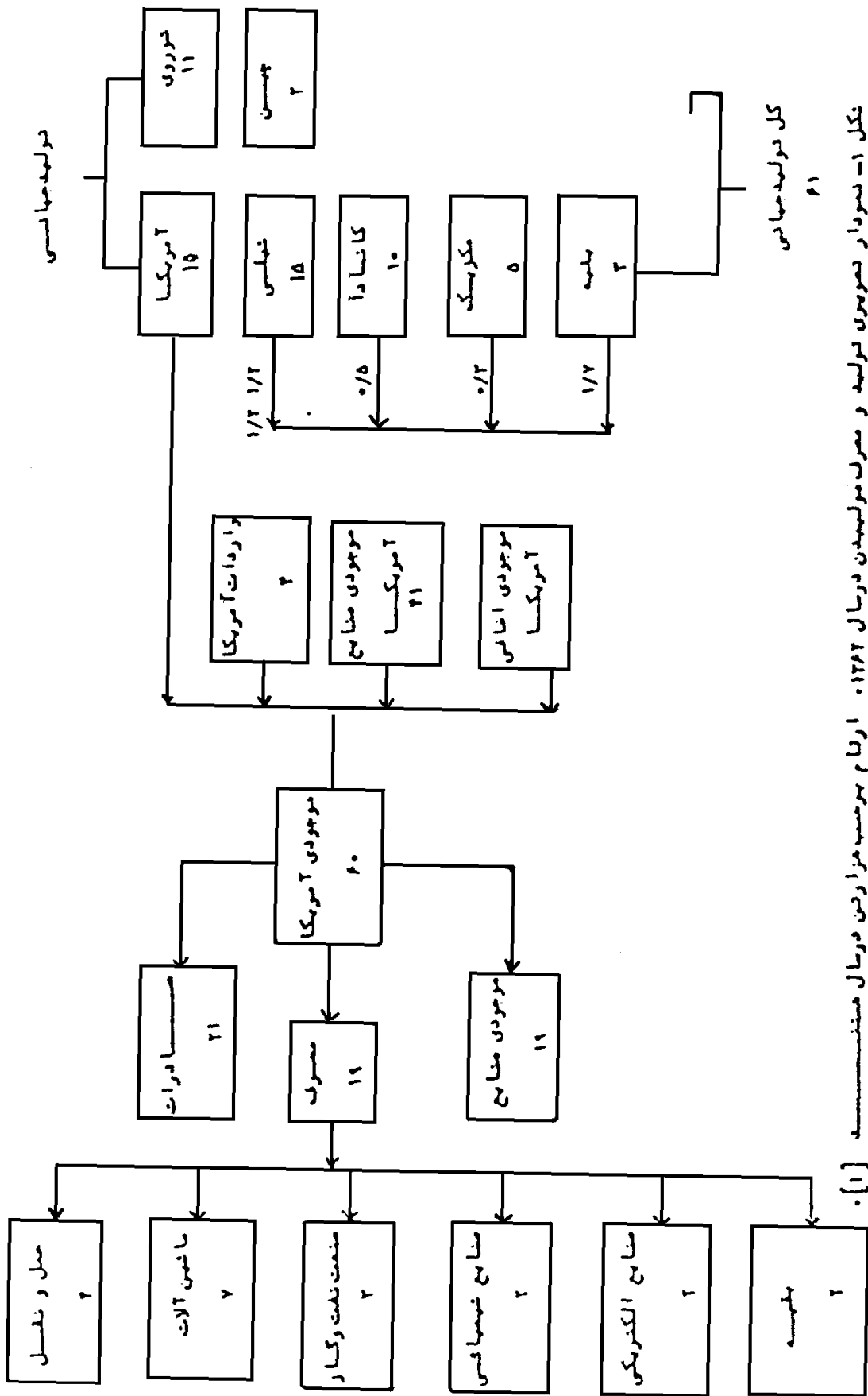
مینرال ولفنیت Wulfenite با فرمول $PbMoO_3$ ، پاولیت Powellite با فرمول $Ca(Mo,W)O_4$ و فری مولیبیدیت Ferrimolybdate با فرمول $Fe_2Mo_3O_{12} \cdot 8H_2O$ را برای مثال می‌توان ذکر کرد. اما این مینرالها دارای ارزش اقتصادی نیستند. لذا برای تولید مولیبیدن عموماً "از مولیبیدنیت استفاده می‌شود.

بازیابی مولیبدنیت

همانطور که گفته شد، مهمترین مینرال مولیبدن، مولیبدنیت Molybdenite با فرمول MoS_2 است. این کانه که ماده اولیه اصلی برای تولید مولیبدن است، به میزان ۰/۲ تا ۰/۵ درصد به صورت پراکنده در صخره‌های آتشفشانی یافت میشود. مولیبدنیت هم چنین به میزان ۰/۰۲ تا ۰/۰۸ درصد در ذخائر فقیر مس موجود بوده و به صورت محصول جنبی در عملیات کانه‌آرایی میتواند بازیابی شود (۱). هشتاد درصد تولید جهانی مولیبدن از این طریق انجام میشود. بزرگترین تولیدکنندگان مولیبدن به ترتیب آمریکا، شیلی، کانادا و شوروی هستند. به طوری که بیشترین میزان تولید و مصرف این ماده در آمریکا صورت میگیرد. میزان تولید و مصرف جهانی مولیبدن در سال ۱۳۶۲ در شکل ۱ به صورت تصویری نشان داده شده است.

میزان ظرفیت قابل تولید مولیبدن در ایران حدود ۲۰۰۰ تن در سال برآورد شده است (۱). میزان این عنصر در سنگ معدن مس سرچشمه کرمان ۰/۰۳۵ درصد به صورت سولفید مولیبدن است که فقط ۶۵ درصد آن قابل بازیابی است. لذا با توجه به استخراج ۳۴۰۰۰ تن سنگ معدن در روز، روزانه حدود ۸ تن مولیبدن از سنگ خورده شده مس قابل بازیابی است. این میزان در حدود ۲۵۰۰ تن بالغ میشود که ایران را پس از Peru در ردیف هشتمین کشور جهان از لحاظ ظرفیت تولید مولیبدن قرار میدهد (۱). تجزیه شیمیایی کنسنترات مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس سرچشمه کرمان در جدول ۱ داده شده است.

طبق آمار ارائه شده توسط وزارت معادن و فلزات، سالانه حدود ۶۰۰ تن مولیبدن به صورت محصول جنبی مس بازیابی و به خارج صادر میشود (۲). با توجه به اهمیت مولیبدن به عنوان یکی از مواد اولیه قابل مصرف در صنایع مختلف مانند تولید فولاد و چدن، رنگ، کود، وسائل حمل و نقل، ابزار و ماشین‌آلات صنعتی، تجهیزات کشاورزی و معدنی، نیروگاهها، صنایع غذایی و شیمیایی، تولید نفت و گاز، لوله‌ها، تجهیزات لوله‌ای بویلرها، گرمکن‌ها، مبدلهای حرارتی، کنداسورها، تقطیرکننده‌ها و وسائل تصفیه نفت و آب، انجام مطالعات اولیه برای بازیابی و مصرف این ماده در داخل کشور ضروری است.



شکل ۱- نمودار تصویری تولید و مصرف تولیدین در سال ۱۳۶۲. ارقام بر حسب میزان درون در سال منفرد [۱].

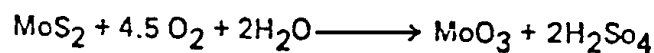
جدول ۱ - تجزیه شیمیایی کنسنترات مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس سرچشمه کرمان
براساس اطلاعات به دست آمده از بروشور مجتمع .

ماده	درصد وزنی	ماده	درصد وزنی
Mo	۵۵/۹۹	Bi	۰/۰۰۴
S	۲۸/۰۴	Pb	۰/۰۰۴
Cu	۱/۵۰۰	Ni	خیلی ناچیز
Fe	۱/۳۷	Mn	"
As	۰/۰۹	Cd	"
Re	۰/۰۷	SiO ₂	۱/۴۶
Zn	۰/۰۶۰	MgO	۰/۲۱۰
Co	۰/۰۴۰	CaO	۰/۰۱۰
Sb	۰/۰۲	Na ₂ O	خیلی ناچیز
Cl	۰/۰۲۰	K ₂ O	"
P	۰/۰۱		

حضور عنصر مهمی چون رنیوم Rhenium در کنسنترات مولیبدنیت باعث افزایش اهمیت تحقیق بر این ماده در داخل کشور شده است . کنسنترات مولیبدنیت خود موارد مصرف فراوان داشته و همچنین میتواند برای تولید فلز مولیبدن یا ترکیبات آن مورد استفاده قرار گیرد . برای تولید این ماده از روش فلوتاسیون Flotation یا روش ثقلی Gravity میشود استفاده کرد . برای بالا بردن درجه خلوص مولیبدنیت ، عمل جداسازی را چندین بار میتوان تکرار کرد . از روغن کاج به عنوان کف کننده و از نفت و یا گازوئیل برای جدا ساختن کف میتوان استفاده کرد (۳) . جداسازی سولفیدهای مولیبدن و مس به طرق مختلف میسر است . جداسازی مولیبدنیت توسط نشاسته پس از فلوت شدن سولفید مس یکی از این روشهاست . استفاده از سولفید سدیم و یا سیانور سدیم (یا پتاسیم) برای جدا ساختن سولفید مس و آنگاه فلوتاسیون سولفید مولیبدن یکی دیگر از این روشهاست . در مجتمع مس سرچشمه کرمان روزانه حدود ۱۴۳۰ تن کنسنترات مس و مولیبدن با درجه خلوص ۲۲/۱۷ درصد مس به کارخانه مولیبدن و ۳۹۷۳۳ تن باطله با گرید ۰/۱۱۷

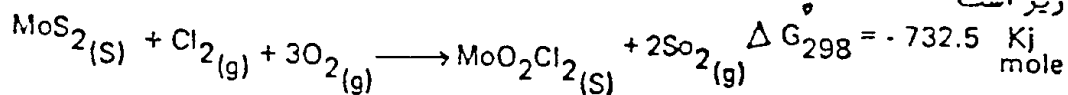
درصد به تیکنرهای باطله فرستاده میشود. کنسنترات مس و مولیبدن پس از آبیگری توسط تیکنرهای مس و مولیبدن، وارد کارخانه مولیبدن می‌شود. در این کارخانه ۷ مرحله فلوتاسیون و ۲ مرحله آسیاب مجدد وجود دارد که طی آن مینرال مولیبدنیت از کانی مس جدا میشود. کنسنترات حاصل که حدود ۹۵ درصد MoS_2 دارد در این کارخانه خشک و بسته‌بندی میشود. کنسنترات مس حاصل به صورت دوغاب به تیکنرهای مس تحویل داده میشود. برای رسوب دادن کانی‌های مس در این مجتمع از سولفور سدیم و نفت سفید استفاده می‌گردد.

برای تغلیظ مولیبدنیت، روشهای متنوع دیگری نیز در منابع علمی شرح داده شده‌اند که خواننده میتواند برای اطلاع بیشتر به آنها مراجعه کند (۳-۷). یکی از این روشها اکسیداسیون مرطوب به روش تعلیقی در محیط آلی درون اتوکلاو است. اکسید - مولیبدیک به دست آمده از این روش میتواند برای تهیه فرومولیبدن، مواد شیمیایی یا مولیبدات آمونیوم مورد استفاده قرار گیرد:



تحقیقات در زمینه بهبود این روشها و احیانا "تفییق آنها با روشهای خشک مانند تشویه Roasting و یا خیساندن Leaching در دست انجام است (۸). اما میزان بازیابی در روشهایی که از فلوتاسیون استفاده می‌کنند، کم بوده و انجام فلوتاسیون مکرر نیز غیر اقتصادی است. بنابراین قسمتی از مولیبدن معمولا "هدر رفته و همراه با سولفید مس وارد کوره انعکاسی Reverbeatory ذوب میشود.

برای افزایش میزان بازدهی، لازم است عملیات فلوتاسیون را به هر حال در جایی متوقف کرد و روش مطلوب‌تری را برای بازیابی مولیبدنیت فقیر به کار بست. تحقیقات نسبتا مفصلی در مورد کلرینه کردن مولیبدنیت برای مثال، در سالهای اخیر انجام شده است که طی آن مولیبدنیت در غیاب اکسیژن به $MoCl_2$ و در حضور اکسیژن به MoO_2Cl_2 تبدیل میشود. واکنشهای مربوطه در دمای پایین خودبخود بوده و محصولات به دست آمده میتوانند به مولیبدن تبدیل شوند. واکنش اکسی کلرینه شدن مولیبدنیت برای مثال به قرار زیر است



محصول این واکنش یعنی MoO_2Cl_2 میتواند مستقیما "توسط هیدروژن احیا شده و تولید پودر مولیبدن کند. این ماده همچنین میتواند در آب حل شده و از طریق عملیات بعدی تولید اکسید مولیبدیک MoO_3 یا مولیبدات کلسیوم $CaMoO_4$ نماید.

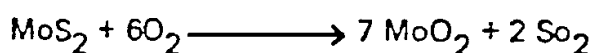
مشکل اصلی در انجام فرایند فوق، کند بودن واکنشهاست. به طوری که مطالعه سینتیک تحولات و روشهای افزایش سرعت از اهمیت خاصی برخوردار است. براساس تحقیقات انجام شده، در صورت استفاده از فرایند بستر سیال برای اکسی کلرینه کردن پودر مولیبدنیت، مکانیزم شیمیایی کنترل کننده خواهد بود (۷).

فرآوری مولیبدن و ترکیبات آن

کاربرد مولیبدنیت حداقل به سه طریق انجام میشود. در روش اول دی سولفید مولیبدن MoS_2 پس از تصفیه به عنوان روغنکار Lubricant مورد استفاده قرار میگیرد. در روش دوم سولفید مولیبدن از طریق تشویه به اکسید مولیبدیک MoO_3 تبدیل شده و سپس به روش تر و یا خشک تبدیل به مولیبدن و یا فرومولیبدن میشود. موارد کاربرد اکسید مولیبدیک و عملیات انجام شده بر آن فراوان است. ذیلاً به ذکر پاره‌ای از این موارد می‌پردازیم.

اکسید مولیبدیک میتواند در ساخت سرامیک، شیشه، کود شیمیایی کاتالیزور، مواد شیمیایی واسط Reagent و رنگ مورد استفاده قرار گیرد. با انجام عملیات شیمیایی تر بر اکسید مولیبدیک میتوان مولیبدات آمونیوم $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ تولید کرد و آنگاه از طریق احیاء این ماده در کوره الکتریکی پودر مولیبدن به دست آورد. حرارت دادن مخلوطی از اکسید مولیبدیک، آلومینیوم، فروسیلیسیوم و مواد سرباره‌ساز در کوره الکتریکی نیز میتواند باعث تولید فرومولیبدن شود. اکسید مولیبدیک را همچنین میتوان با چسب مخلوط کرده و توسط پرس هیدرولیک به خشته Briquet تبدیل ساخت. در صورتی که از آهک استفاده شود، مولیبدات کلسیوم به وجود خواهد آمد. فرومولیبدن، خشته و مولیبدات کلسیوم هر سه قابل افزایش به فولاد و چدن هستند.

یکی از مشکلات فرایند تشویه سولفید مولیبدن، کند بودن واکنش و رقیق بودن گاز SO_2 حاصل است. به طوری که استفاده از این گاز برای تولید اسید سولفوریک مقرون به صرفه نیست. حال در صورتی که با افزایش سرعت واکنش مثلاً "از طریق اختلاط شدید مولیبدنیت و اکسیژن در فرایند بستر سیال غلظت گاز SO_2 بالا رود، دمای محفظه واکنش نیز به علت حرارت‌زا بودن فرایند تشویه بالا خواهد رفت و در نتیجه اکسید چهار ظرفیتی مولیبدن MoO_2 تولید خواهد شد.



این ماده در روش هیدرومتالورژی برای تولید مولیبدن در محلول آمونیاک حل نشده و مشکل ایجاد میکند. بنابراین لازم است دمای محفظه در صورت استفاده از فرایند بستر سیال به دقت کنترل شود.

روش متداول برای تشویه سولفید مولیبدن، در شرایط فعلی استفاده از کوره‌های چندین طبقه است که مواد ضمن بهم خوردن و جابجایی از طبقات بالا به طبقات پایین به تدریج اکسید شده و حرارت خود را نیز از دست می‌دهند. حداکثر دما در این کوره‌ها 600°C بوده و با توجه به فضای زیادی که اشغال می‌کنند، بازدهی نسبتاً کمی را دارا هستند. اما با استفاده از فرایندهای مدرن تشویه همچون کوره‌های بستر سیال نه تنها میتوان بر سرعت واکنش تشویه افزود، بلکه قادر به بالا بردن غلظت گاز SO_2 برای مصارف تولید اسید سولفوریک نیز میشویم. با تغییر نوع و مکانیزم واکنش تشویه نیز میتوان به مقصود فوق دست یافت. اما به دلیل نارسایی اطلاعات موجود، لازم است تحقیقات بیشتری در این خصوص به عمل آید.

روشهای دیگری نیز برای تشویه سولفیدها وجود دارد که اعمال آنها بر کنسنترات مولیبدنیت ممکن است باعث تسهیل فرآوری این ماده شود. پاره‌ای از این فرایندها عبارتند از تشویه ناقص سولفیدی-اکسیدی، تشویه سولفاتی، تشویه کلریدی، تشویه نیتراتی، تشویه مغناطیسی و یا مخلوطی از این فرایندها. دریافت اطلاعات لازم در مورد نحوه اثر این فرایندها و احتمال تاثیر مثبت آنها بر فرآوری مولیبدنیت مستلزم انجام مطالعات و تحقیقات دقیق در مورد ترمودینامیک و سینتیک واکنشهای مربوطه است. در شرایط حاضر استفاده از اکسیژن هوا برای تشویه سولفید مولیبدن متداول‌ترین و ساده‌ترین روش است. اما در عین حال با توجه به تولید مقدار قابل ملاحظه‌ای گاز نامطبوع SO_2 لازم است اقدامات موثری برای کنترل آلودگی محیط زیست به عمل آید. فعالیتهای تحقیقاتی: وسیعی در مورد خطرات ناشی از صدور گاز SO_2 از سیستمهای احتراقی و پیرو متالورژیکی در دهه‌های اخیر به مورد اجرا گذاشته شده و روشهای پیشرفته‌ای برای جمع-آوری گازهای متصاعده و جلوگیری از آلودگی محیط زیست توسط این گازها در سالهای اخیر به خصوص در کشورهای صنعتی به عمل آمده است (۹).

اکسید مولیبدیک حاصل از تشویه مولیبدنیت را میتوان توسط گاز هیدروژن احیا کرد. محصول این فرایند پودر مولیبدن است. این پودر را میتوان مستقیماً به آلیاژهای غیرآهنی اضافه کرد و یا از طریق ریخته‌گری، اکستروژن و نورد به میله مفتول و ورق تغییر شکل داد. استفاده از پرس هیدرولیک برای فشردن پودر و سپس عملیات زینترسازی تحت آتمسفر هیدروژن و آنگاه عملیات شکل دادن نهایی مانند فورجینگ و نورد نیز میتوانند برای تولید مفتول، سیم و ورق مولیبدن مورد استفاده قرار گیرند. احیاء مستقیم سولفید مولیبدن توسط گازهای هیدروژن، منواکسیدکربن و متان نیز ممکن است عملی باشد. لکن اطلاعات کافی در این زمینه در حال حاضر در دسترس نیست. لذا لازم است فعالیتهای تحقیقاتی در این خصوص به عمل آید.

تحقیق در مورد روشهای فراوری کنسنترانت مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس رچشمه کرمان در دانشگاه صنعتی شریف در حال انجام است. شیوه‌های مختلف تشویه، نیا، مستقیم و احیا، غیرمستقیم این ماده توسط هیدروژن، هیدروکربنهای خانگی و گاز بونیاک در فرایندهای بستر ساکن و بستر سیال مورد بررسی و تحقیق قرار دارد. این مطالعات در حال حاضر ادامه داشته و در صورت رفع اشکالات موجود شیوه‌های جدیدی، لایه بر روشهای مورد استفاده فعلی به دست خواهد آمد. مشکلات اصلی در انجام این یوه‌ها به قرار زیر می‌باشند

شناوری ناقص مواد و ایجاد قطعات بزرگ چسبیده به هم
توزیع غیریکنواخت دما و ترک خوردن محفظه واکنش
کمبود مواد مرغوب و مشکلات مربوط به ساختن محفظه واکنش
جمع‌آوری گاز خروجی و جلوگیری از آلودگی محیط کار
نقص اطلاعات ترمودینامیکی و کوچک بودن سرعت واکنشها.

مراجع

1. Blosson, "Molybdenum": Bureau of Mines, Preprint from Bulletin 675, 1985 Ed., 1-14.
- ۲- دفتر روابط عمومی وزارت معادن و فلزات: معدن و تولید، اسفند ۱۳۶۶، ۱۹-۲۲.
3. Dorfler and Laferty, "Review of Molybdenum Recovery Processes": Journal of Metals, May 1981, 48-54
4. Sutulev, "Molybdenum and Rhenium Recovery from Porphyry Coppers"; University of Concepcion, Chile, 1970, 1-242.
5. Scheiner, Lindstrom and Pool, "Extraction and Recovery of Molybdenum and Rhenium from Molybdenite Concentrates by Electrooxidation: Process Demonstration": Bureau of Mines Report of Investigations, 1976, 1-12
6. Barr, "Molybdenum in 1981": Journal of Metals, April 1982, 69-71.
7. Doane, "Molybdenum in 1982": Journal of Metals, April 1983, 73-78.
8. Nair, Sathiyamoorthy, Bose and Gupta, "Studies on Oxychlorination of MoS_2 in a Fluid Bed Reactor": Metall. Trans. B, 1988, 669-674.
9. Sadrezaad, "Sulfur Species in Particulates Emitted from Reducing Coal Combustion and Pyrometallurgical Furnaces": Journal of Engineering, Islamic Republic of Iran, 1,1, February 1988, 73-78.