

سینتیک اکسیداسیون و تبخیر سولفید رنیوم موجود در کنسانتره مولیبدن

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد (استاد)

زهره شیخ‌داودی (کارشناس ارشد) و اسکندر کشاورز علمداری (دانشجوی دکترا)

چکیده

سینتیک اکسیداسیون و تبخیر رنیوم حین تشویه مولیبدنیت، هم بلحاظ اقتصادی و هم از نظر علمی حائز اهمیت است. لازمه بررسی سینتیک اکسیداسیون سولفید رنیوم، تهیه نمونه خالص این ماده برای انجام بررسیهای آزمایشگاهی است. ضمناً ضروری است اکسیداسیون سولفید تحت شرایط کنترل شده انجام گردیده، سپس نمونه برداری، توزین و تجزیه شیمیایی فازهای جامد و بخار بطرق متداول و با دقت لازم انجام شود. دستیابی به اطلاعات مورد نیاز از طریق آزمایش نمونه‌های واقعی، مستلزم امکان اندازه‌گیری ترکیبات موجود حتی در مقادیر بسیار جزئی در طول آزمایش است. از آنجا که نقطه جوش اکسید رنیوم کوچکتر از دمای راکتور تشویه است، لذا اکسیداسیون در عمل همواره با تبخیر همراه بوده و مکانیزم دو فرایند، معمولاً، بطور یکجا بررسی می‌شود. نتایج این تحقیق، حاکمیت مدل هسته کوچک شوند همراه با کنترل نوع شیمیایی را در شرایطی که از پودر ریز مولیبدنیت با دمش شدید گاز اکسید کننده استفاده شده، بیان می‌دارد. این نتایج می‌تواند به اصلاح راکتور تشویه برای افزایش بازدهی عملیات کمک نماید.

کلمات کلیدی: سولفید رنیوم، تشویه، سینتیک، مکانیزم

مقدمه

به علت همراه بودن رنیوم با مولیبدن و کوچک بودن مقدار سولفید رنیوم در مقایسه با سولفید مولیبدن، اکثر اطلاعات ارائه شده توسط محققین قبلی، به اکسیداسیون سولفید مولیبدن مربوط می‌شود [۱-۴]. بطوریکه اطلاعات منتشر شده در باره سرعت و مکانیزم اکسیداسیون و تبخیر رنیوم بسیار محدود است [۵]. مطالعات قبلی نشان داده است که رنیوم، در طول تشویه، به فرم هپتاکسید در آمده و در 360°C تبخیر می‌شود [۴]. علی‌هذا با توجه به دمای تشویه که حدود 600°C است، دو فرایند اکسیداسیون و تبخیر به علت نزدیک بودن زمانی، همواره با هم در نظر گرفته شده و اطلاعات مستقلاً در خصوص سرعت و مکانیزم جداگانه هر یک ارائه نشده است. برای بهینه‌سازی شرایط سیستمهای تشویه، آگاهی از سینتیک تبخیر رنیوم اهمیت فراوانی دارد. تحقیقات قبلی در باره سینتیک تبخیر رنیوم نشان داده است که بالاترین درجه تبخیر (۹۲ - ۹۶٪)، در کوره‌ای با بستر متلاطم، بدست می‌آید. از طرف دیگر، معلوم شده است که تبخیر رنیوم بشدت بستگی به میزان اکسید شدگی مولیبدنیت دارد؛ بطوریکه تا حداقل ۵۰٪ مولیبدنیت اکسیده نشود، اکسیداسیون سولفید رنیوم به حد قابل قبولی نمی‌رسد [۷]. علت این پدیده هنوز بطور کامل آشکار نشده و مستلزم تحقیقات بیشتر است.



تحقیقات قبلی همچنین نشان می‌دهد که تشکیل اکسیدهای MoO_3 و Re_2O_7 نیاز به اکسیژن اضافی دارد؛ بطوریکه تنها وقتی اضافه اکسیژن به حدود ۵۰٪ می‌رسد، تشکیل محسوس MoO_3 و در صورت مساعد بودن وضعیت Re_2O_7 اتفاق می‌افتد. با افزایش بیشتر اکسیژن تا حد ۴۰۰٪، غلظت بالای MoO_3 مشاهده شده و اکسیداسیون سریع رنیوم، زمانی که MoS_2 به کمتر از ۱۵٪ تنزل کند، دیده می‌شود [۷].

در این تحقیق ضمن بررسی مکانیزم و سرعت واکنشهای تشویه مولیبدنیت صنعتی، مکانیزم کنترل کننده فرایند اکسیداسیون رنیوم با استفاده از اطلاعات تجربی ارائه شده در منابع علمی، تعیین شده است. نتایج حاصل می‌تواند برای بهبود شرایط فرایند و افزایش بازدهی عملیات، مورد استفاده قرار گیرد. در عین حال، با توجه به محدود بودن اطلاعات ارائه شده قبلی، انجام آزمایشهای جدید برای قطعیت یافتن الگوی ارائه شده و به منظور محک زدن نتیجه گیریها، ضروری بنظر می‌رسد.

روش تحقیق

برای بررسی سینتیک اکسیداسیون سولفید رنیوم، لازم است رنیوم تبخیر شده را بطریقی از فاز گاز جدا ساخته و مورد مطالعه قرار دهیم. بنظر می‌رسد بهترین راه برای انجام اینکار، گازشویی غبارهای حاصل از تشویه باشد. اما از آنجا که وجود مقدار فراوان اکسید و سولفید مولیبدن می‌تواند حضور ناچیز رنیوم را تحت تأثیر قرار دهد، بنابراین تدابیر جدیدی بمنظور جداسازی و هدایت رنیوم تبخیر شده بداخل شوینده‌های فاز مایع اندیشیده شده است.

از آنجا که پتانسیل اکسیداسیون محیط، سرعت نفوذ خارجی و زمان تماس سولفید با اکسیژن، همگی می‌توانند بر سرعت تبخیر رنیوم تأثیر بگذارند، لذا طرح وسیله آزمایش بنحوی انجام شده که نقش عوامل ناخواسته را به حداقل ممکن برساند. در این رابطه طرح سیستم بسترگردان با درصد اضافی اکسیژن وضعیت بهینه‌ای را برای ایجاد شرایط ترمودینامیکی لازم و حذف مقاومت خارجی ایجاد نموده بطوریکه درجه نسبتاً بالایی از تبخیر رنیوم را سبب می‌شود. عوامل مؤثر بر تبخیر رنیوم عبارتند از: اکسیداسیون کامل کنسانتره، عدم تشکیل پرناتهای پایدار و زینتر نشدن کنسانتره مولیبدنیت یا کلسین.

تشویه کنسانتره مولیبدنیت با استفاده از کوره گردان همراه با دمش مخلوط هوا و اکسیژن، سبب اکسید شدن همزمان سولفیدهای مولیبدن و رنیوم طبق واکنشهای ۱ تا ۳ می‌شود:



هپتااکسید رنیوم حاصل می‌تواند همراه با گاز و غبار از محیط کوره، خارج شده و بخشی از آن در اثر سرد شدن در مسیر غبارگیر رسوب کرده و مابقی همراه دود وارد محفظه شستشو شود. در محفظه شستشو، اکسید رنیوم در محلول سولفات حل شده و باعث افزایش غلظت محلول می‌شود. رسوب باقیمانده در غبارگیر، توسط سود خیسانده^۱ شده و سپس تجزیه شیمیایی می‌شود. حل سازی گازها توسط سیستم شستشوی گاز^۲ انجام شده و آماده سازی و تجزیه شیمیایی فازهای مایع و جامد حاوی رنیوم انجام خواهد شد.

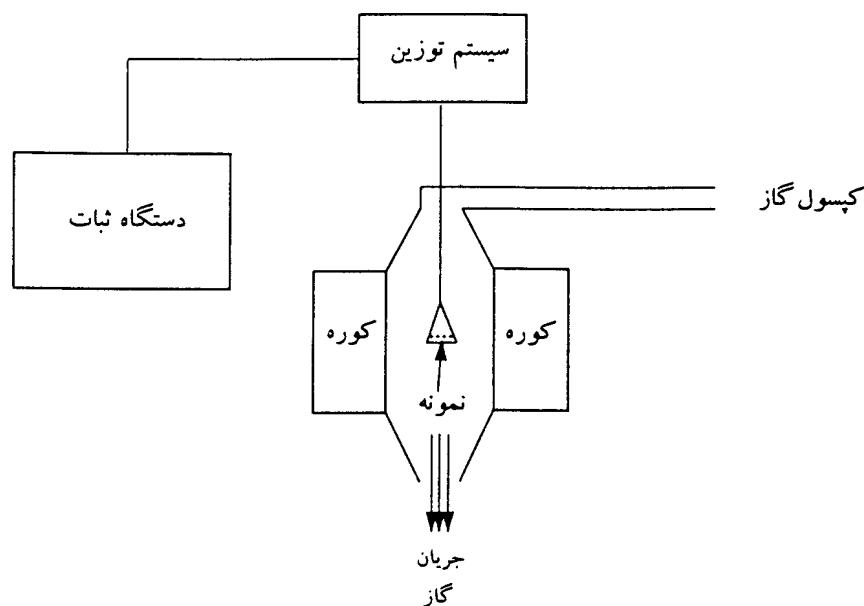
آزمایشهای تشویه بین ۷ تا ۹ ساعت طول کشیده و طی آنها هپتااکسید رنیوم تولید شده و به اسید پرنیک HReO_4 تبدیل می‌شود:



محلول بدست آمده، بعد از تخلیه، صاف شده و لجن آن جدا می‌شود. سپس برای بررسیهای XRD، XRF، ICP و جذب اتمی^۳ مورد استفاده قرار خواهد گرفت.



روش دیگر برای بررسی تبخیر رنیوم، استفاده از ترازوی حرارتی است. اندازه گیریهای وزن و تجزیه شیمیایی برحسب زمان، میزان تشویه و تبخیر اکسید رنیوم را بدست می دهند. شکل ۱، تصویر دستگاه مورد استفاده را نشان می دهد. به علت همراه بودن عناصر و ترکیبات جنبی و کوچک بودن رنیوم در مقایسه با مقادیر سایر عناصر ویژه مولیدن و سلنیوم، تجزیه شیمیایی و تعیین میزان پیشرفت واکنش اکسیداسیون رنیوم بسادگی میسر نیست. برای جبران این نقیصه، در این تحقیق سعی شد که با افزایش یک دستگاه گرمکن برقی، دمای محفظه فیلتراسیون افزایش یافته و بدین ترتیب مقدار اکسید جذب شده توسط محلول شوینده افزایش یابد، تا در نتیجه امکان غلیظ تر شدن محلول شستشو برای تسهیل در تجزیه شیمیایی از طریق روشهای متداول میسر شود.



شکل ۱. نمایش تصویری ترازوی حرارتی و جریان گاز برای اندازه گیری سرعت اکسیداسیون.

اما افزایش دمای محفظه فیلتراسیون سبب تبخیر بیش از حد محلول شوینده و کاهش شدید حجم مایع شد. از طرف دیگر نشت بیش از اندازه محلول به علت ماهیت بشدت خورنده محلول و پوسیدگی و تخریب سریع در محل اتصالات و سیستمهای جریان دهنده سیال سبب برنامه ریزی برای تغییراتی عمده در طرح دستگاه تشویه شد. این تغییرات مشتمل بر افزایش دبی خروجی گاز، جریان مایع تبخیر شده بمنظور تثبیت سطح مایع، کاهش فشار مایع در خروجی پمپ مایع، بازسازی پمپ مایع و اتصالات مربوطه، افزایش ارتفاع فوقانی سیستم شستشوی گاز، استفاده از سیستم آب بندی ویژه برای ایجاد امکان افزایش فشار در محفظه و بالاخره برگشت دادن ضایعات محلول شوینده به ستون شستشو بود.

تلاش برای استفاده از سیستمهای تجزیه دستگاهی دانشکده مهندسی متالورژی، به سبب کهنلت سن، فرسودگی دستگاهها و نبودن گاز مورد نیاز، نتوانست به نتیجه مطلوب منجر شود. از آنجا که تهیه نمونه خالص، لازمه بررسی سینتیک اکسیداسیون سولفید رنیوم تحت شرایط کنترل شده است، بنظر می رسد حذف اعتبار لازم برای خرید مواد مصرفی و قطعات یدکی از اعتبار طرح غیرمنطقی بوده و تجدید نظر جدی در این خصوص ضرورت دارد.

برای بررسی سینتیک اکسیداسیون سولفید رنیوم، لازم است محلول شستشو را بطریقی تغلیظ کرده و سپس با تغییر pH، برای جدا



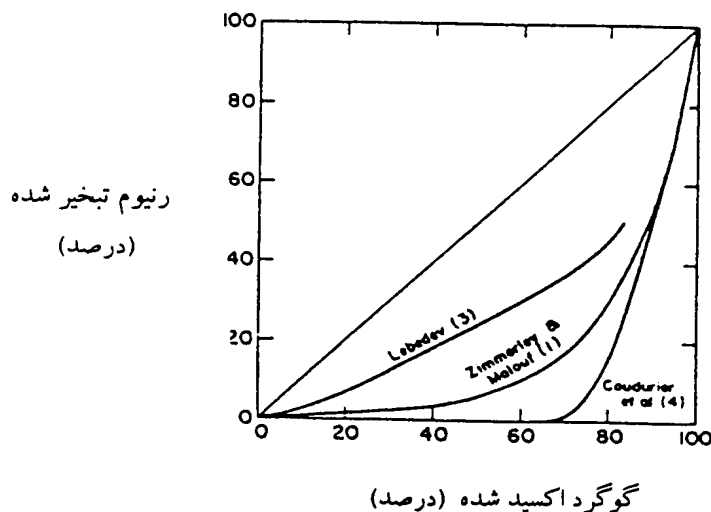
سازی آماده ساخت. بنظر می‌رسد بهترین راه برای انجام اینکار، افزایش محلول چند نرمال سود یا شیر آهک باشد؛ زیرا این مواد معمولاً امکان ایجاد ترکیبات کمپلکس آماده برای آنالیز را فراهم می‌سازند.

برای بررسی تأثیر پارامترهای مهمی همچون دمای راکتور، فشار اکسیژن، فشار دی‌اکسید گوگرد، دبی گاز، ترکیب گاز و اندازه ذرات بر اکسیداسیون مولیبدن، آزمایشهایی انجام شد که نتایجشان تحت بررسی است. نسبت اکسیداسیون مولیبدنیت و تبخیر رنیوم از طریق لیچینگ کلسین و غبار حاصل از تشویه نیز در حال انجام است. در این رابطه روش عملی و نسبتاً دقیقی برای رسوب دادن یونهای حاوی عناصر همراه طراحی و بکار گرفته شده است. روش تجزیه رنیوم نیز با وجود مشکلات ناشی از کوچک بودن درصد یون مربوط، باموفقیت طراحی و بکار گرفته شده و نمونه‌های تهیه شده، در حال بررسی شیمیایی قرار دارند.

نتایج

بررسیهای انجام شده نشان می‌دهد که تحت شرایط یکسان به ازاء هر چهار کیلوگرم کنسانتره‌ای که به کوره شارژ شود، ۹۵۰ - ۲۶۵۰ گرم کلسین تشویه شده، ۲۵۰ - ۱۵۰۰ گرم غبار و ۱۰۰ - ۳۰۰ گرم لجن حاصل از ته‌نشینی محلول شستشو تولید می‌شود. اکسیداسیون و تبخیر رنیوم معمولاً همراه با اکسیداسیون مولیبدنیت انجام شده و همواره ارتباط مهمی بین این دو پدیده مشاهده می‌شود. بطوریکه تأثیر پارامترهای مهمی همچون دمای کوره، ترکیب گاز، فشار اکسیژن، فشار دی‌اکسید گوگرد و اندازه ذرات بر اکسیداسیون مولیبدن همگی می‌بایست در نظر گرفته شوند.

نسبت اکسیداسیون مولیبدنیت و تبخیر رنیوم را می‌توان از طریق موازنه جرمی و با کمک مقادیر SO_2 و SO_3 تولید شده، رنیوم جمع شده در محلول شستشو و یا توزیع جرم بین دو فاز گاز و جامد، تعیین کرد. همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود، براساس نتایج تحقیقات قبلی، سرعت اولیه تبخیر رنیوم در یک کوره سه طبقه تشویه، نسبت به روشهای بستر سیال کوچکتر است [۵].

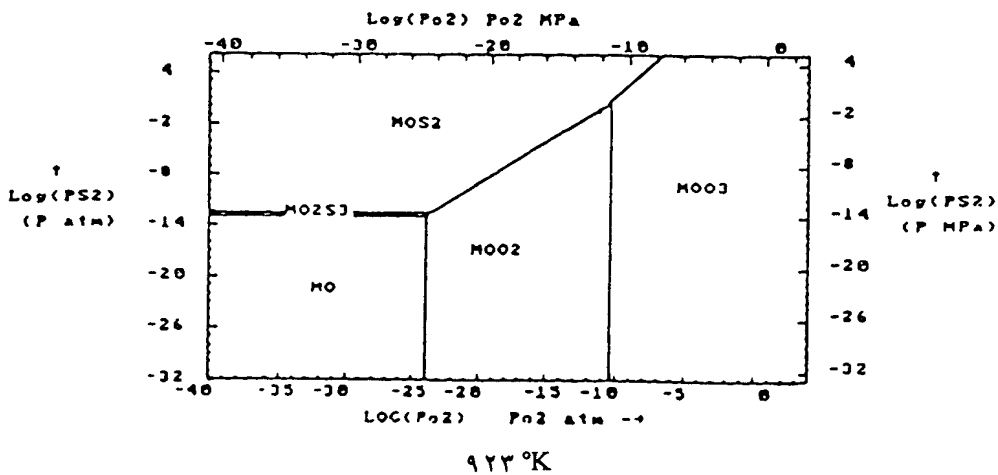
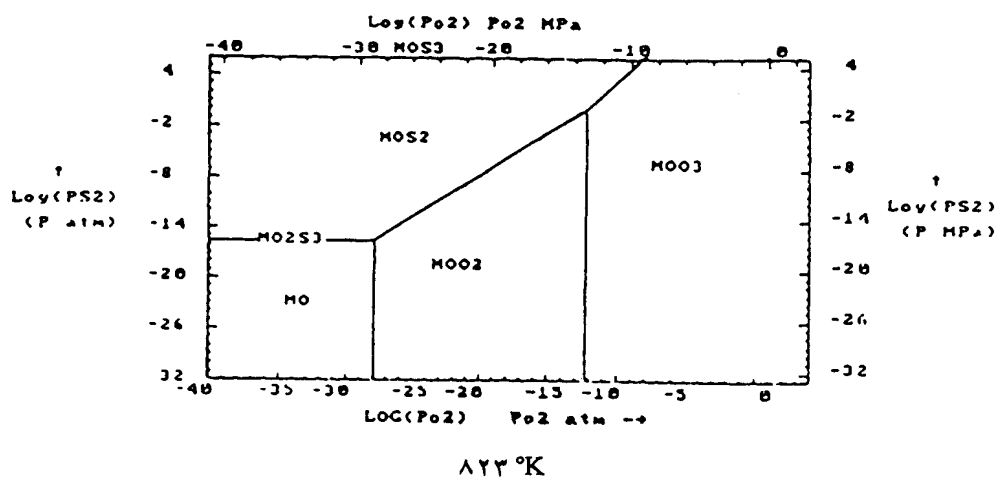
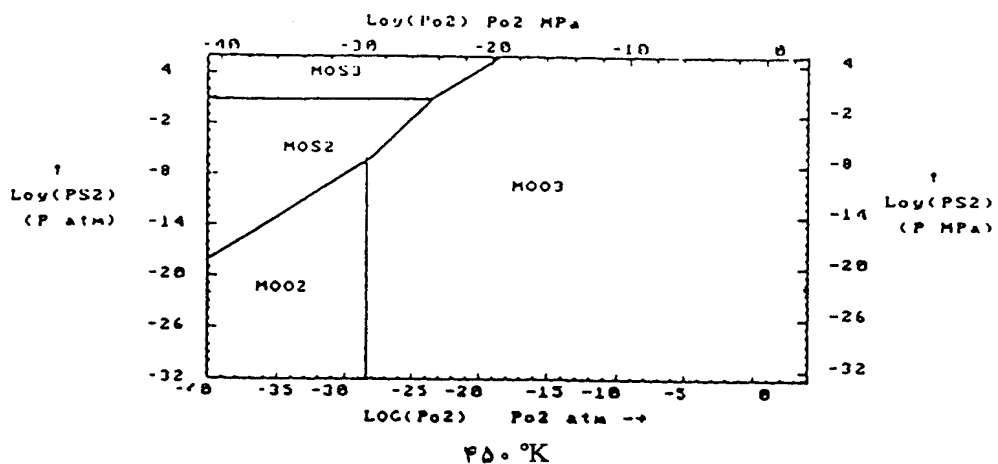


شکل ۲. رابطه بین تبخیر رنیوم با اکسیداسیون مولیبدنیت [۵].

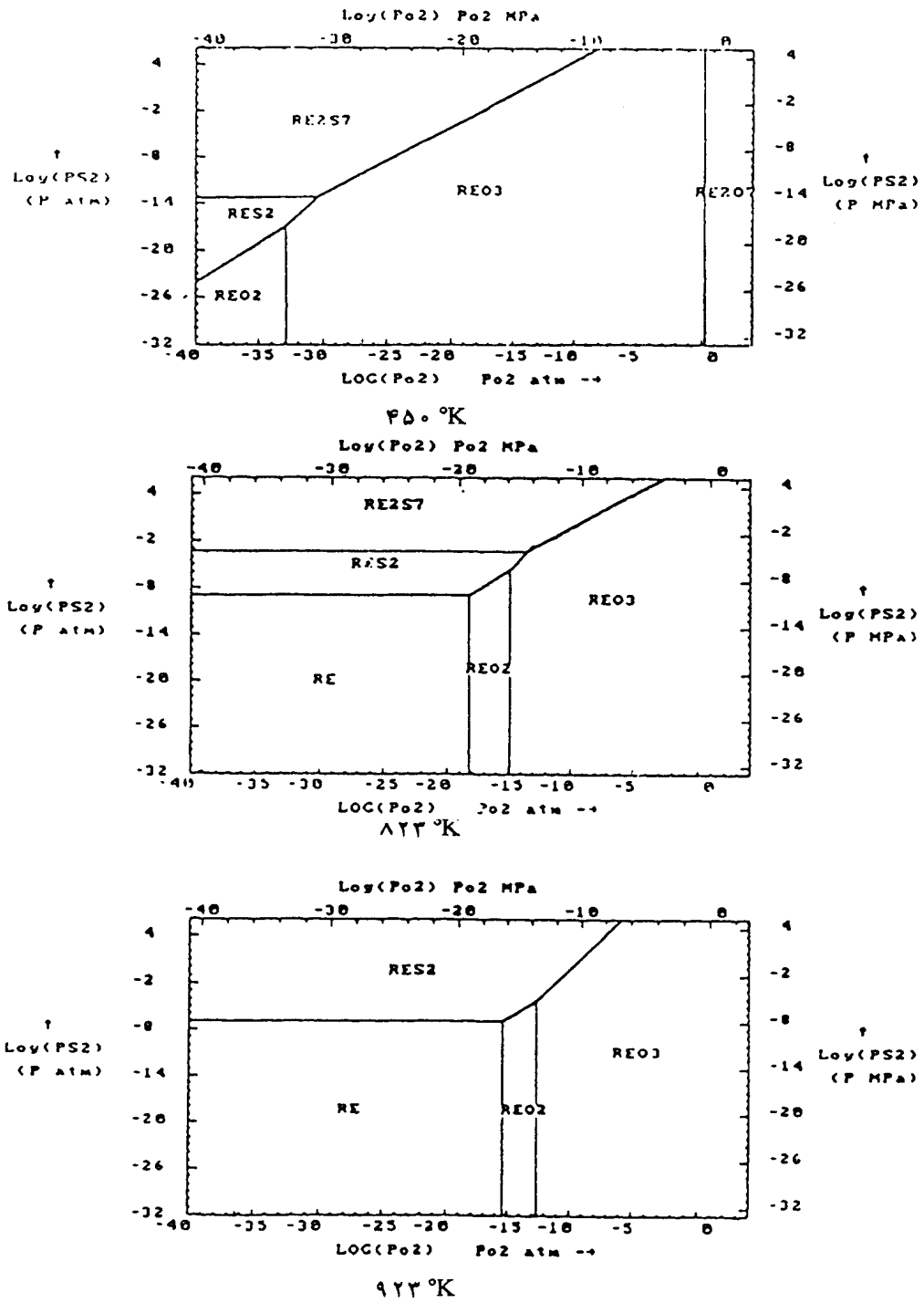
مقایسه دیاگرامهای پایداری $Mo-S-O$ و $Re-S-O$ (شکلهای ۳ و ۴)، شرایط ترمودینامیکی لازم برای تشکیل فازهای پایدار را نشان می‌دهد. همانطور که از دیاگرامها پیداست، فشار تعادلی گوگرد برای تشکیل اکسیدهای ReO_3 و Re_2O_7 ، در شرایط کوره



تشویه، به مراتب کوچکتر از مقادیر مربوط به تعادل بین MoS_2 و اکسیدهای آن است. بنابراین بهترین شرایط برای تشویه رنیوم موجود در مولیبدنیت، زمانی حاصل می‌شود که میزان گوگرد به حداقل خود رسیده باشد.

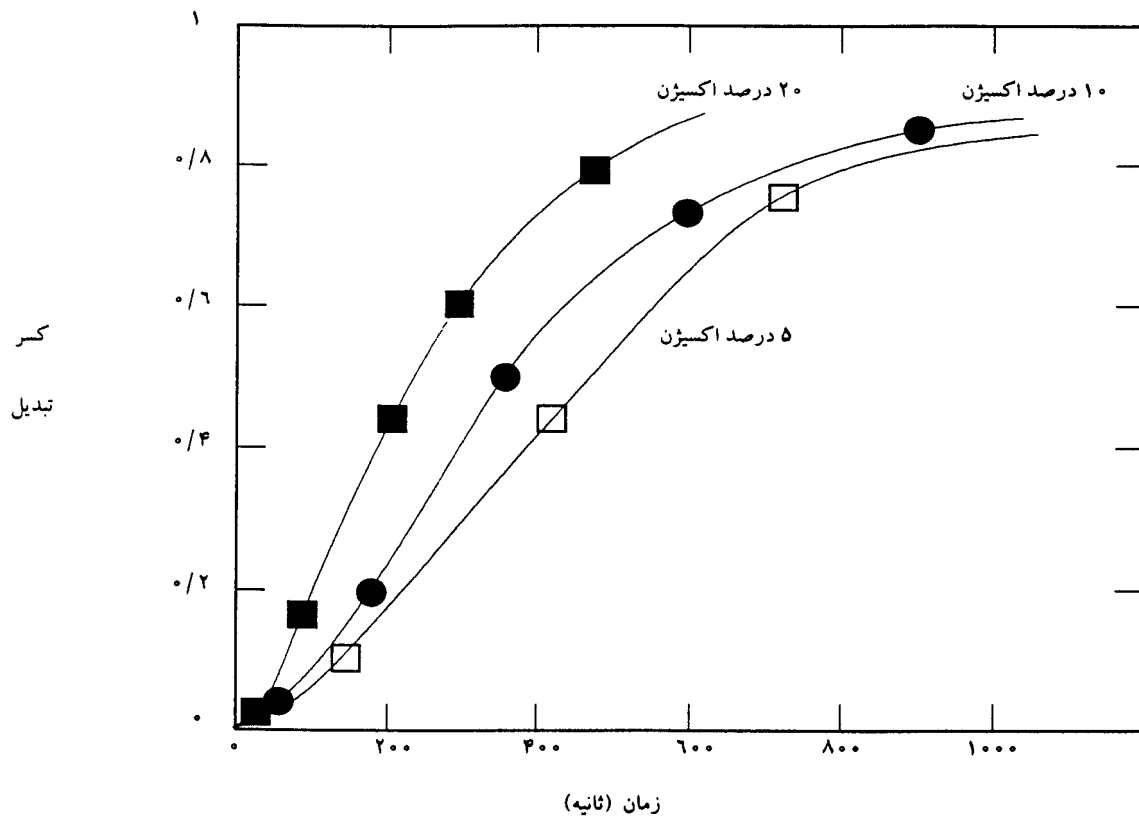


شکل ۳. دیاگرام پایداری Mo-S-O [۸].

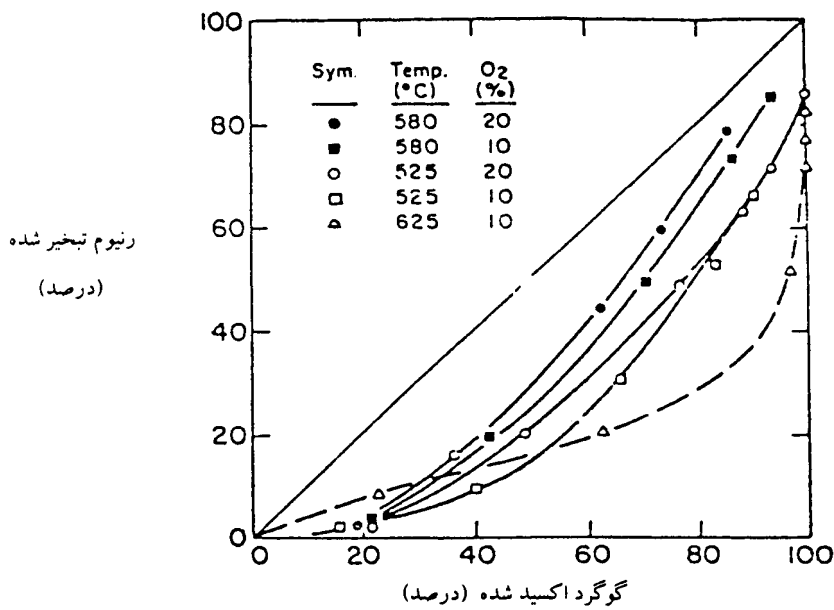


شکل ۴. دیاگرام پایداری Re-S-O [۸].

شرایط کوره تشویه، تبخیر رنیوم را بشدت تحت تأثیر قرار می دهد. بطوریکه در کوره های مطبق، زمان برای تبخیر رنیوم ممکن است کافی نباشد. اما کوره های بستر متلاطم، از این حیث مشکلی ندارند. ذوب یا زینتر شدن کنسانتره نیز ممکن است بر سرعت واکنشها و بازدهی تبخیر تأثیر بگذارند. سرعت تبخیر رنیوم با افزایش اکسیژن محتوی در گاز واکنش دهنده، طبق شکل ۵ افزایش می یابد.



شکل ۵. تأثیر فشار جزئی اکسیژن بر کسر تبخیر رنیوم در ۵۸۰°C [۵].



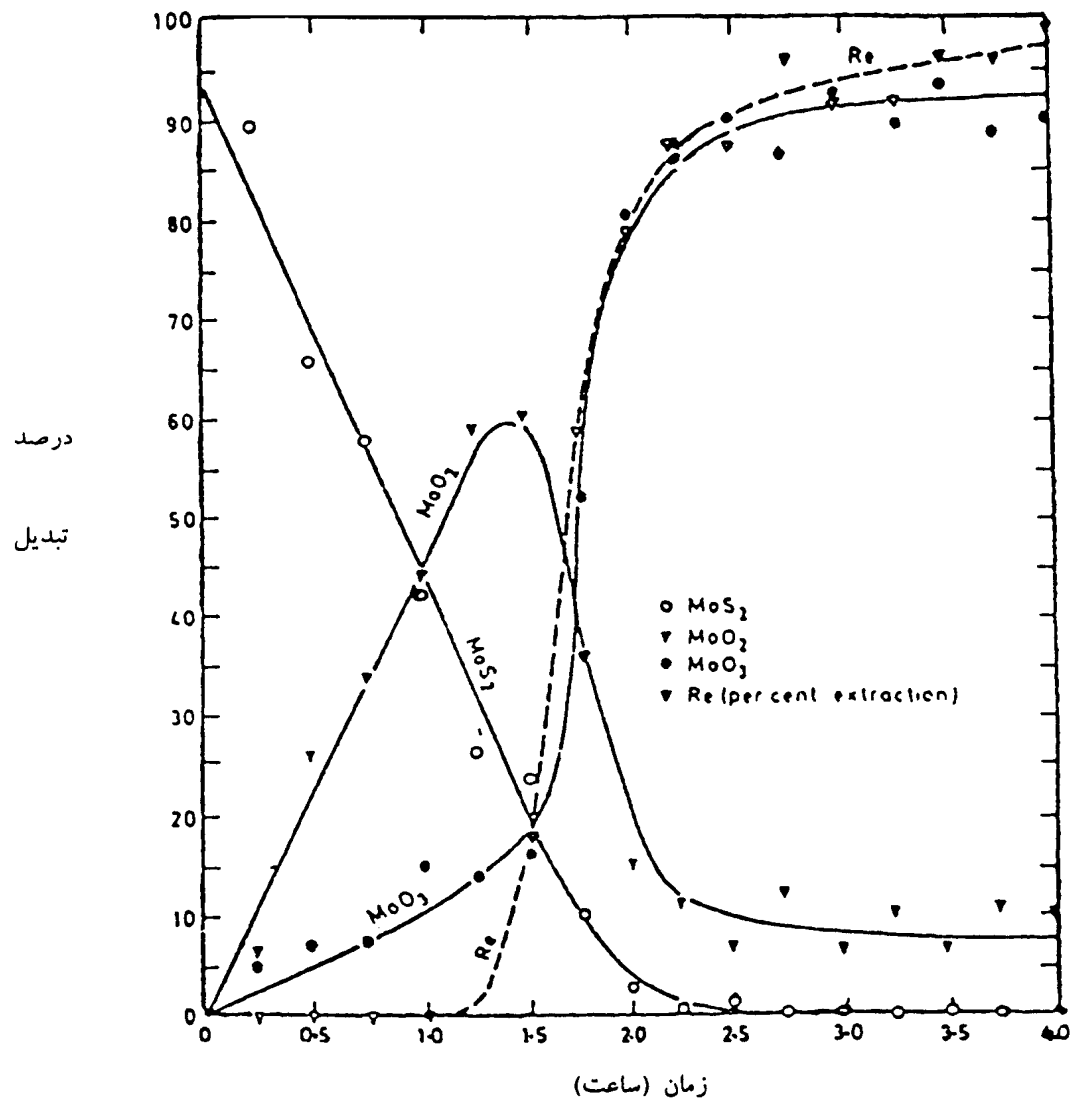
شکل ۶. تأثیر دما و گوگرد باقیمانده بر تبخیر رنیوم [۵].



تبخیر رنیوم بطور قابل ملاحظه‌ای به دما بستگی دارد (شکل ۶). از 525°C تا 580°C ، تبخیر رنیوم وابسته به اکسیداسیون سولفید مولیبدن است و با افزایش درصد اکسیداسیون، زیاد می‌شود. اما در 625°C ، همانطوریکه در شکل ۶ دیده می‌شود، شکل نمودار تبخیر رنیوم تغییر اساسی می‌یابد. علت این تغییر را می‌توان به تشکیل پرناتهای با درجه فراریت کمتر نسبت داد.

بحث

میزان بازیابی فلز، به کامل شدن اکسیداسیون و بازدهی سیستم شستشو بستگی دارد. با گذشت زمان، افزایش دما، کاهش درصد گوگرد و افزایش نسبت اکسیژن به نیتروژن، میزان بازیابی رنیوم افزایش می‌یابد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مولیدنیت، روش انجام فرایند، دمای دستگاه غبارگیر و تغییرات ساختاری در حین پیشرفت واکنش نیز بر سینتیک واکنشها و شرایط بهینه استحصال رنیوم تأثیر می‌گذارند. تغییر ترکیب شیمیایی مولیدنیت حین انجام فرایند تشویه در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۷. تغییر درصدهای MoS_2 ، MoO_2 ، MoO_3 و رنیوم با زمان در یک کوره مطبق تشویه مولیدنیت [۷].



اگر واکنش تشویه سولفید رنیوم، نسبت به غلظت اکسیژن از درجه اول باشد، معادله سرعت تشویه چنین خواهد بود:

$$-\frac{dn_{\text{Re}_2\text{S}_7}}{dt} = 10.5 \times 4\pi r^2 k C_{\text{O}_2} \quad (5)$$

که در آن $n_{\text{Re}_2\text{S}_7}$ تعداد مولهای Re_2S_7 در هسته واکنش نکرده، r شعاع هسته واکنش نکرده، C_{O_2} غلظت اکسیژن در گاز، k ثابت سرعت و t زمان است. با فرض آنکه ρ برابر تعداد مولهای Re_2S_7 در واحد حجم باشد، داریم:

$$-\frac{d}{dt}(4/3 \pi r^3 \rho) = 10.5 \times 4\pi r^2 k C_{\text{O}_2} \quad (6)$$

پس از مرتب کردن و انتگرال گیری:

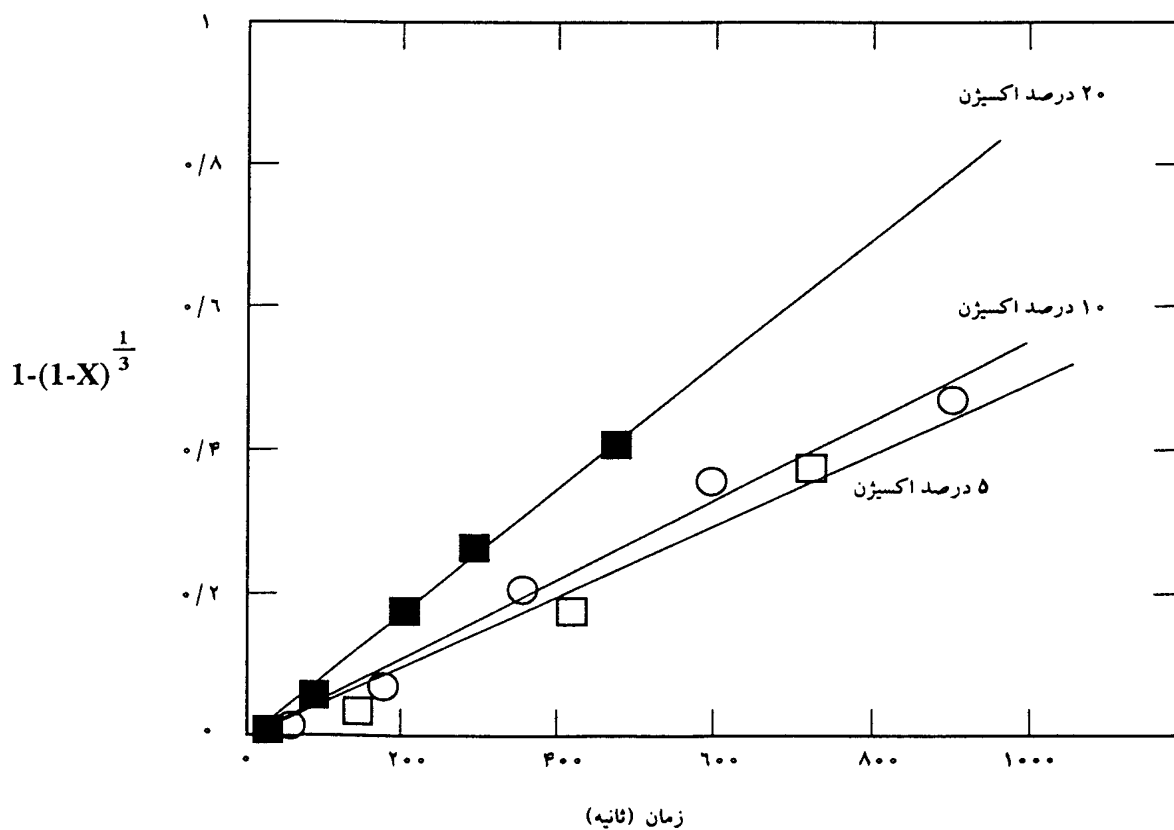
$$t = \frac{\rho}{(10.5) k C_{\text{O}_2}} (R - r) \quad (7)$$

R شعاع ذره کروی سولفید رنیوم است.

رابطه فوق را بر حسب تبدیل سولفید به اکسید نیز می توان نوشت:

$$[1 - (1 - X)^{1/3}] = 10.5 k C_{\text{O}_2} \frac{\rho R}{t} \quad (8)$$

این معادله مربوط به الگوی هسته کوچک شونده با کنترل نوع شیمیایی است و نشان میدهد که چنانچه واکنش شیمیایی بین O_2 و Re_2S_7 از درجه اول بوده و کنترل کننده سرعت تشویه باشد، در هر دما و غلظت معین اکسیژن، تغییرات $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ بر حسب t و نیز بر حسب C_{O_2} می بایست خط راست باشد.



شکل ۸. مقایسه اطلاعات تجربی شکل ۵ با مدل هسته کاهنده.



مقایسه اطلاعات تجربی با مدل هسته کاهنده (شکل ۸)، حاکی از وجود تطابق نسبتاً خوبی بین نقاط آزمایشی و محاسبات الگو است. این موضوع نشان دهنده غلبه مکانیزم کنترل شیمیایی بر اساس الگوی هسته کوچک شونده و بی تأثیر بودن مرحله نفوذ به لحاظ کوچک بودن اندازه ذرات است. بنابراین، همانطور که بررسیهای ترمودینامیکی نیز نشان دادند، نتیجه می شود که تأثیر حضور گوگرد بر آغاز و سرعت یافتن واکنش اکسیداسیون سولفید رنیوم، به سبب وضعیت ترمودینامیکی سیستم بوده و تابع فرایندهای نفوذ داخلی و خارجی نیست.

تحقیقات قبلی نشان داده است که در ابتدا و در خلال فرایند تشویه، کریستالهای MoO_3 با شبکه کریستالی رومبوهدرال، طبق مکانیزم تبخیر-انجماد بوجود آمده و بر سطح مولیبدنیت می نشینند. ضخیم شده لایه کریستالی، علی القاعده می بایست سبب کاهش سرعت نفوذ گاز بدرون ذره و کاهش سرعت تبخیر رنیوم شود. اما از آنجا که ذرات بسیار ریز بوده و در شرایط تعلیق بسر می برند، ظاهراً تحت تأثیر مکانیزمهای کند کننده انتقال قرار نگرفته و مستقلاً وارد عمل می شوند.

نتیجه گیری

با انجام عملیات تشویه، سولفیدهای ReS_2 و Re_2S_7 بصورت هپتاکسید رنیوم Re_2O_7 در آمده و به لحاظ دمای کاری نسبتاً بالا تبخیر می شوند. این بخارات همراه گازهای اضافی از کوره خارج شده و از طریق شستشوی اسیدی قابل بازیابی هستند. فرایندهای اکسیداسیون و تبخیر تابع شرایط ترمودینامیکی محفظه واکنش بوده و چنانچه فرایند بستر سیال (یا مشابه آن) برای تشویه دانه های ریز بار بکار گرفته شود، مکانیزم غالب، هسته کوچک شونده با کنترل شیمیایی خواهد بود.

مراجع

- آریانپور، غ. و عباسی، م. ح.، "تحلیلی کینتیکی از تشویه مولیبدنیت"، اولین سمپوزیوم متالورژی ایران، اهواز، ۱۳۶۹، مقاله شماره ۳۱.
- Ammann, P. R. and Loose, T. A., "The Oxidation Kinetics of Molybdenite at 525° to 635°C", *Metallurgical Transactions*, Vol. 2, March 1971, pp 889-893.
- Sohn, H.Y. and Daesookim, "Kinetics of Oxidation of MoS_2 by CaO in the Presence of Water Vapor", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 19B, 1988, pp 973-975.
- Zelikman, A. N., Boliayuskaya, P. B. and Woldman, G. M., "An Investigation to the Theory and Technology of Roasting of Molybdenum Concentrates", *Izv. V. U. Z. Tsvetn. Metall.*, 1967, pp 25-35.
- Ammann, P. R. and Loose, T. A., "Rhenium Volatilization During Molybdenite Roasting", *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, April 1972, pp 1020-1021.
- Messner, M. E. and Zimmerley, S. R., "Extraction of Rhenium and Production of Molybdic Oxide from Sulfide ore Materials", *U.S. Patents, No. 3376104*, April 2, 1968.
- Coudurier, L., Wilkomirsky, I. and Morizot, G., "Molybdenite Roasting and Rhenium Volatilization in a Multiple-Hearth Furnace": *Transactions Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 79, Ball. No. 760, 1907, pp c34-c40.
- Shariat, M. H. and Behgozin, S. A., "Stability Diagrams in Metal, Oxygen and Sulfur Systems", *Iranian Journal of Science & Technology*, Vol. 18, No. 1, 1994, pp 71-83.