

سینتیک اکسیداسیون و تبخیر سولفید رنیوم موجود در کنسانتره مولیبدن

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد (استاد)

عباس نجار صادقی (دانشجوی کارشناسی) و سید حامد میرجانی (دانشجوی کارشناسی)

چکیده

نتایج تحقیق در باره سینتیک اکسیداسیون و تبخیر رنیوم حین تشویه مولیبدنیت از طریق نمونه برداری، توزین و تجزیه شیمیایی در دو سیستم (الف) بستر سیال و (ب) بستر ساکن و تطبیق نتایج با محاسبات مدل، در این مقاله ارائه شده است. نتایج تحقیق، حاکمیت مدل هسته کوچک شونده همراه با کنترل شیمیایی در اوایل تشویه و کنترل نفوذی در مرحله پایانی را بیان می‌دارد. با افزایش اندازه ذرات، زمان تغییر مرحله کنترل کننده، به جلو کشیده می‌شود. از اطلاعات بدست آمده، کمیات فیزیکی همچون ضریب نفوذ اکسیژن در MoO_3 و همچنین ثابت سرعت واکنش تشکیل Re_2O_7 و MoO_3 قابل محاسبه است. این نتایج می‌تواند در طراحی راکتور بهینه برای تشویه مولیبدنیت با هدف بازیابی حداکثر رنیوم بکاربرده شود.

کلمات کلیدی: رنیوم، تشویه، سینتیک، مکانیزم، سولفید

مقدمه

عمده رنیوم دنیا، همراه مولیبدنیت و به حالت سولفید است [۱-۵]. سولفیدهای رنیوم به رنگ سیاه (دی سولفید ReS_2) و قهوه‌ای تیره (هپتاسولفید Re_2S_7) هستند. دی سولفید رنیوم ReS_2 با تجزیه حرارتی Re_2S_7 در بیشتر از 200°C یا با واکنش مستقیم بین رنیوم و گوگرد در 850°C تا 1000°C بوجود می‌آید. شبکه کریستالی دی سولفید هگزاگونال و چگالی آن $7/5 \text{ gr/cm}^3$ است. اکسیداسیون دی سولفید در هوا در بیشتر از 300°C سبب تشکیل Re_2O_7 می‌شود. دی سولفید رنیوم بوسیله اسیدنیتریک و پراکسید هیدروژن اکسید می‌شود و تولید اسید پرنیک HReO_4 می‌نماید. هپتاسولفید رنیوم را می‌توان به وسیله سولفید هیدروژن از محلولهای اسیدی یا بازی رسوب داد.

برای بازیابی رنیوم از کنسانتره مولیبدنیت معمولاً از دو روش که بر مبنای تشویه کنسانتره حاوی سولفید رنیوم استوار شده، استفاده می‌شود. در روش اول مخلوط کنسانتره مولیبدنیت به همراه آهک هیدراته یا سود سوز آور در یک کوره چرخان تشویه شده و ترکیبات پرنات کلسیوم یا سدیم با قابلیت انحلال بالا در آب تشکیل می‌شوند. این ترکیبات سپس در دمای 95°C در آب حل شده و برای جدا سازی رنیوم از سایر عناصر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در روش دوم با استفاده از دمش هوا یا مخلوط هوا و اکسیژن، سولفیدهای مولیبدن و رنیوم بطور همزمان به اکسید مولیبدن و رنیوم تبدیل می‌شوند. تحت شرایط مساعد، سولفید رنیوم به هپتاکسید رنیوم که دارای دمای تصعید حدود 380°C است تبدیل شده و همراه با گاز و غبار از محیط کوره تشویه خارج می‌شود. در صورت سرد شدن گاز خروجی، بخشی از اکسید رنیوم به جامد تبدیل شده و در مسیر غبارگیر و فیلتر رسوب می‌کند و مابقی به همراه گرد و



غبار وارد محفظه شستشو شده و در آب حل می‌شود. غبار باقیمانده در محفظه غبارگیر که معمولاً حاوی ۱/۰ الی ۵ درصد رنیوم است نیز معمولاً توسط یک محلول قلیایی خیسانده^۱ می‌شود.

رنیوم دارای سه اکسید پایدار هپتوکسید Re_2O_7 (زرد روشن)، تری‌اکسید ReO_3 (قرمز پرتهالی) و دی‌اکسید ReO_2 (قهوه‌ای تیره) است. هپتوکسید در اثر اکسیداسیون سولفید رنیوم در هوا یا مخلوط هوا و اکسیژن بوجود آمده و نقطه ذوب آن 297°C و دمای جوش آن 363°C است. این ماده در آب حل شده و تولید اسید پرنیک HReO_4 می‌کند. اگر مخلوطی از Re_2O_7 و پودر رنیوم در محیطی دور از هوا حرارت داده شوند، تری‌اکسید رنیوم تولید می‌شود. تری‌اکسید در بیش از 400°C در خلأ، طبق واکنش ۱، تجزیه می‌شود. این ماده به مقدار جزئی در آب و در اسیدهای رقیق حل شده و در بیشتر از 400°C بطور محسوسی تبخیر می‌شود. فشار بخار ReO_3 در 350 ، 420 و 614 درجه سانتیگراد به ترتیب $0/005$ ، $0/288$ و $0/76$ میلیمتر جیوه است. دی‌اکسید رنیوم نیز در بیشتر از 750°C در خلأ، طبق واکنش ۲، به Re و Re_2O_7 تجزیه شده و فشار بخار آن در 650°C و 750°C به ترتیب 1.3×10^{-4} و 4.3×10^{-3} میلیمتر جیوه است.



در فرایند تشویه در محفظه سیال به دلیل بهم خوردن شدید مواد، سرعت واکنشها زیاد بوده و دما افزایش می‌یابد؛ لذا لازم است سرعت دمش هوا و پودر در حدی تنظیم شود که حرارت تولید شده در اثر انجام فرایند تشویه، جذب شود. در طرح فرایند محفظه سیال از حرارت تولید شده برای گرم کردن جریانهای فرعی مواد سرد نیز می‌توان استفاده کرد. زیرا در صورتیکه دما از 620°C بالاتر رود، تری‌اکسید مولیبدن تبخیر شده و کلین زینتر می‌شود. تبخیر اکسید باعث مشکل شدن فرایندهای بعدی شده و زینتر شدن کلین بر سرعت واکنشها تأثیر سوء می‌گذارد.

مطالعات قبلی نشان داده است که رنیوم، در طول تشویه، به فرم هپتاکسید در آمده و در 360°C تبخیر می‌شود [۶]. اطلاعات موجود در باره سینتیک اکسیداسیون و تبخیر رنیوم بسیار محدود است [۷-۱۱]. لذا برای بهینه‌سازی شرایط سیستمهای تشویه، آگاهی از سینتیک تبخیر رنیوم اهمیت فراوانی یافته است. تحقیقات قبلی نشان داده است که تا ۵۰٪ مولیبدنیت اکسیده نشود، اکسیداسیون سولفید رنیوم به حد قابل قبولی نمی‌رسد [۱۲]. هدف این تحقیق، تعیین مکانیزم کنترل‌کننده فرایند اکسیداسیون رنیوم، با استفاده از نتایج آزمایشهای تجربی و تطبیق این نتایج با مدل‌های نظری است. نتایج بدست آمده می‌تواند برای بهبود شرایط فرایند و افزایش بازدهی عملیات استخراج رنیوم، مورد استفاده قرار گیرد.

روش تحقیق

مولیبدنیت مس سرچشمه با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ با بنزین و یا استن شستشو داده شد و سپس توسط غربال به ۳ دسته کوچکتر از $0/5 \text{ mm}$ ، بین $0/5 \text{ mm}$ و $1/0 \text{ mm}$ و بین $1/0 \text{ mm}$ تا $1/7 \text{ mm}$ طبقه بندی شد. دستگاه تشویه مشتمل بر یک راکتور گردان، دو ترموکوپل در بدنه و وسط، و پره‌هایی برای جلوگیری از چسبیدن مواد به کوره بود. گاز ورودی در امتداد محور کوره و از وسط دمیده شد. غبارگیر دارای یک مانع فولادی برای جلوگیری از خروج مستقیم غبار بود. برای جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات، تعدادی گلوله فولادی همراه با 3100 gI مولیبدنیت بداخل کوره ریخته شد. از این مقدار 3000 گرم بعنوان بار و 100 gI گرم بعنوان اتلاف در نظر گرفته شد. دبی هوا 15 lit/min و دبی اکسیژن 5 lit/min بود. دمای جداره ابتدا 310°C و پس از 30 دقیقه، 510°C و دمای غبارگیر 250°C بود.



جدول ۱ - عناصر و ترکیبات مولیدنیت صنعتی مورد استفاده در این تحقیق.

Pb	Bi	P	Cl	Sb	Co	Zn	Re	As	CaO	MgO	Fe	SiO ₂	Cu	S	Mo	عنصر یا ترکیب
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱	۱	۳۸	۹۹	درصد عنصر یا ترکیب

دمش هوا و اکسیژن باعث تشویه سولفید طبق واکنشهای ۳ و ۴ شد. زمان هر آزمایش حدود ۸ ساعت بود. در این مدت هپتااکسید رنیوم همراه با گاز و غبار از کوره خارج شده و بخشی از آن در فیلتر و بخش دیگر در محفظه شستشو به دام افتاد. آب افزوده شده به برج شوینده، هر بار ۹/۵ lit بود که توسط پمپ در داخل سیستم چرخانده می شد. در محفظه شستشو، اکسید رنیوم در محلول سولفات حل شده و باعث افزایش غلظت می شد. غبار رسوب کرده در فیلتر، توسط سود خیسانده شده و سپس تجزیه شیمیایی شد. حل سازی گازها توسط سیستم شستشوی گاز انجام شده و آماده سازی و تجزیه شیمیایی فازهای مایع و جامد حاوی رنیوم انجام شد.



نمونه برداری از محلول و کلسین هر ۲ ساعت یکبار انجام شده و هر ۵ دقیقه یکبار دمای جداره و مرکز کوره یادداشت می شد. به سبب گرمازا بودن واکنشها، دمای کوره پس از شروع تشویه سیر صعودی یافت. اما سعی شد تا دمای مرکز همواره 600°C باقی بماند. برای اندازه گیری مقدار رنیوم تبخیر شده، غبار کوره تشویه فیلتر شده و سپس حل سازی و آنالیز شد. از آنجاکه بخشی از رنیوم همراه گازهای خروجی، از سیستم تشویه خارج می شد، لذا با استفاده از شوینده های فاز مایع، جذب و به اسید پرنیک HReO_4 تبدیل شد:



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

آزمایشهای تشویه با بستر ثابت در کوره تونلی افقی در دمای 600°C درجه سانتیگراد و با دبیهای متفاوت گاز نیز انجام شد. نمونه برداری و توزین فاز جامد و لایه حاصل از نشستن بخارات اکسیدی به سطح میرد آبگرد، بطرق متداول انجام شد و مواد تجزیه شیمیایی شدند. کریستالهای شاخه ای رشد کرده بر سطح نمونه جامد، توسط اشعه ایکس و میکروسکوپ عبوری تعیین گردیدند. برای دستیابی به الگوی سینتیکی، تنظیم دقیق شرایط عملیات و تعیین نوع ترکیب، وزن نمونه، آنالیز محصول و حالت مواد لازم بود. لذا در ادامه تحقیق، از یک دستگاه ترازوی حرارتی برای اندازه گیری دقیق تغییرات دیرانسیلی وزن بر حسب زمان نیز استفاده شد. دستگاه تحلیل حرارتی، افزایش کنترل شده دما در حضور اتمسفر اکسید کننده و اندازه گیری پیوسته وزن بر حسب زمان را با دقت قابل قبول میسر ساخت. برای انجام آزمایش، $66/5$ میلی گرم مولیدنیت را در ظرفی از جنس پلاتین قرار داده و در مجاورت هوا با سرعت 50 درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای 600°C درجه سانتیگراد حرارت دادیم. آنگاه نمونه را به مدت 30 دقیقه در دمای 600°C درجه سانتیگراد نگاهداشته و به اندازه گیری تغییرات وزن بر حسب زمان ادامه دادیم.

نتایج

بررسیها نشان می دهد که تحت شرایط یکسان، به ازای هر چهار کیلوگرم کنسانتره ای که به کوره شارژ شود، $950 - 2650$ گرم کلسین تشویه شده، $250 - 1500$ گرم غبار و $100 - 300$ گرم لجن حاصل از ته نشینی محلول شستشو تولید می شود (جدول ۲). تأثیر دما بر تجزیه شیمیایی محصولات تشویه در جدول ۳ نمایش داده شده است. تغییرات دمای مرکز و جداره کوره در شکل ۱ نشان داده شده است. به علت گرمازا بودن تشویه، کنترل دما نیاز به دقت و مهارت فراوانی دارد. آزمایش نشان می دهد که با ریز کردن



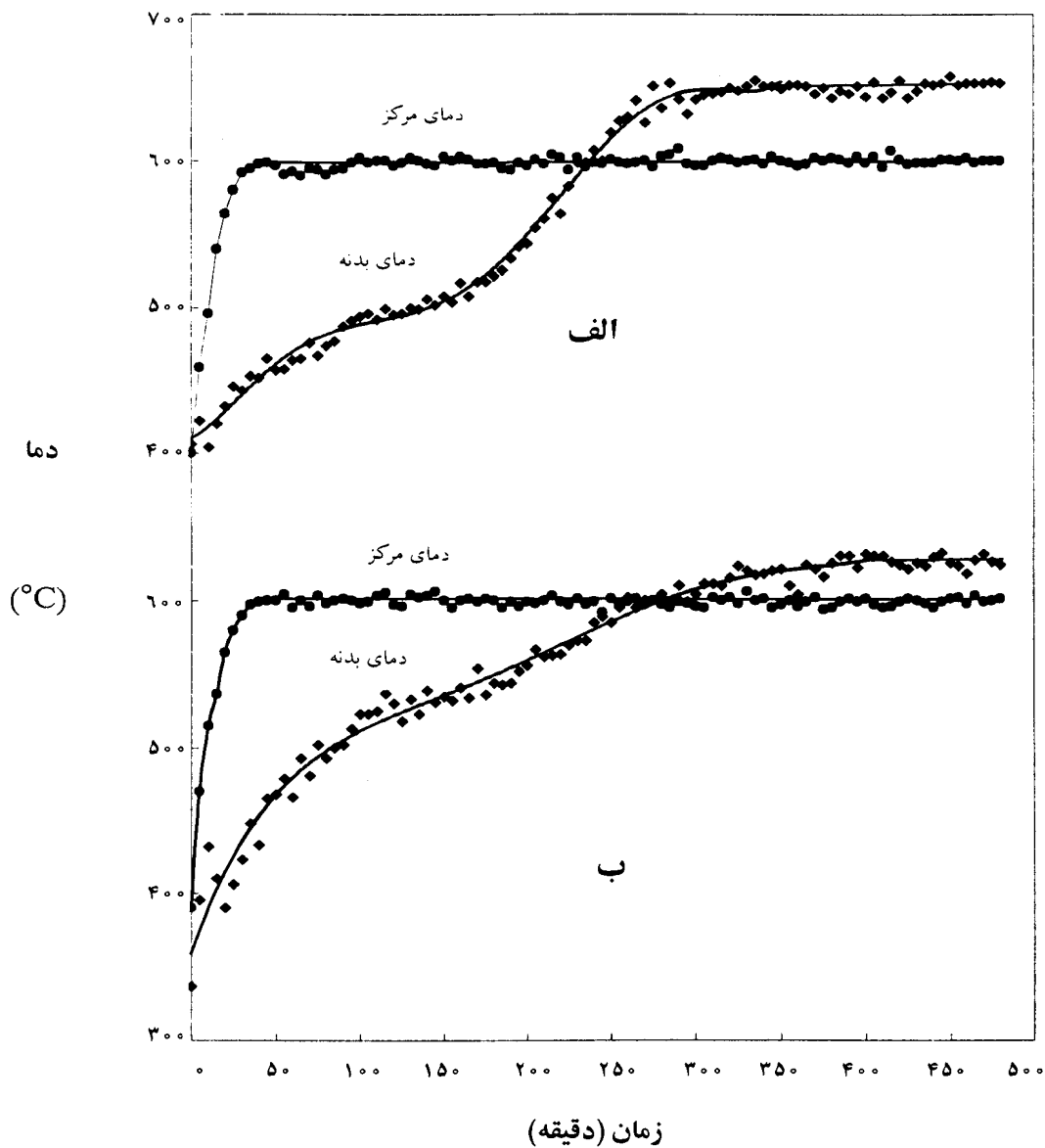
جدول ۲ - وزن محصولات بدست آمده در مقایسه با وزن کسناثره اولیه.

درجه حرارت °C	وزن ماده g	محصول تشویه		گرد و غبار		لجن		درصد کاهش	
		وزن g	درصد	وزن g	درصد	وزن g	درصد	برناس آزمایش	برناس
۵۰۰	۴۰۰۰	۱۶۵۰	۴۱/۲۵	۶۸۰	۱۷/۰۰	۳۰۰	۷/۵۰	۳۴/۲۵	۳۸
۵۰۰	۴۰۰۰	۱۴۰۰	۳۵/۰۰	۸۵۰	۲۱/۲۵	۴۵۰	۱۱/۲۵	۳۲/۵۰	۳۸
۵۰۰	۴۰۰۰	۱۴۵۰	۳۶/۲۵	۹۱۰	۲۲/۷۵	۳۸۰	۹/۵۰	۳۱/۵۰	۳۸
۵۰۰	۴۰۰۰	۱۴۲۰	۳۵/۵۰	۱۱۰۰	۲۷/۵۰	۱۵۰	۳/۷۵	۳۳/۲۵	۳۸
۵۵۰	۴۰۰۰	۱۷۰۰	۴۲/۵۰	۷۸۰	۱۹/۵۰	۲۸۰	۷/۰۰	۳۸/۰۰	۳۸
۵۵۰	۴۰۰۰	۱۷۵۰	۴۳/۷۵	۸۵۰	۲۱/۲۵	۲۵۰	۶/۲۵	۲۸/۷۵	۳۸
۵۵۰	۴۰۰۰	۶۶۰	۱۶/۵۰	۱۷۱۰	۴۲/۷۵	۶۳۰	۱۵/۷۵	۲۵/۰۰	۳۸
۵۸۰	۴۰۰۰	۱۶۵۰	۴۱/۲۵	۷۰۰	۱۷/۵۰	۲۵۰	۶/۲۵	۲۵/۰۰	۳۸
۵۸۰	۴۰۰۰	۱۷۰۰	۴۲/۵۰	۶۸۰	۱۷/۰۰	۳۰۰	۷/۵۰	۳۳/۰۰	۳۸
۵۸۰	۴۰۰۰	۱۶۰۰	۴۰/۰۰	۶۹۰	۱۷/۲۵	۲۸۰	۷/۰۰	۳۵/۷۵	۳۸
۶۰۰	۴۰۰۰	۲۶۵۰	۶۶/۲۵	۲۵۰	۶/۲۵	۲۷۰	۶/۷۵	۲۰/۷۵	۳۸
۶۰۰	۴۰۰۰	۹۸۰	۲۴/۵۰	۱۸۰۰	۴۵/۰۰	۶۰۰	۱۵/۰۰	۱۵/۵۰	۳۸
۶۰۰	۴۰۰۰	۱۵۰۰	۳۷/۵۰	۹۵۰	۲۳/۷۵	۲۶۰	۶/۵۰	۳۲/۵۰	۳۸
۶۰۰	۴۰۰۰	۱۶۸۰	۴۲/۰۰	۸۸۰	۲۲/۰۰	۳۸۰	۹/۵۰	۲۶/۵۰	۳۸
۵۰۰	۳۰۰۰	۵۷۰	۱۹/۰۰	۱۱۵۰	۳۸/۳۰	۶۸۰	۲۲/۶۰	۲۰/۰۰	۳۸
۵۰۰	۵۰۰۰	۲۳۰۰	۴۶/۰۰	۹۸۰	۱۹/۶۰	۵۰۰	۱۶/۰۰	۲۴/۵۰	۳۸
۵۵۰	۳۰۰۰	۶۳۰	۲۱/۰۰	۱۴۷۰	۴۹/۰۰	۵۴۰	۱۸/۰۰	۱۲/۰۰	۳۸
۵۵۰	۵۰۰۰	۲۸۸۰	۵۷/۶۰	۴۰۰	۸/۰۰	۵۰۰	۱۰/۰۰	۲۴/۴۰	۳۸
۶۰۰	۳۰۰۰	۹۳۰	۳۱/۰۰			۴۸۰	۱۶/۰۰		۳۸
۶۰۰	۵۰۰۰	۲۵۰۰	۵۰/۰۰	۵۶۰	۱۱/۲۰	۳۹۰	۷/۸۰	۳۱/۰۰	۳۸
۶۰۰	۵۵۰۰	۲۶۵۰	۴۸/۱۸	۶۰۰	۱۰/۹۰	۴۶۰	۸/۳۶	۳۲/۵۵	۳۸

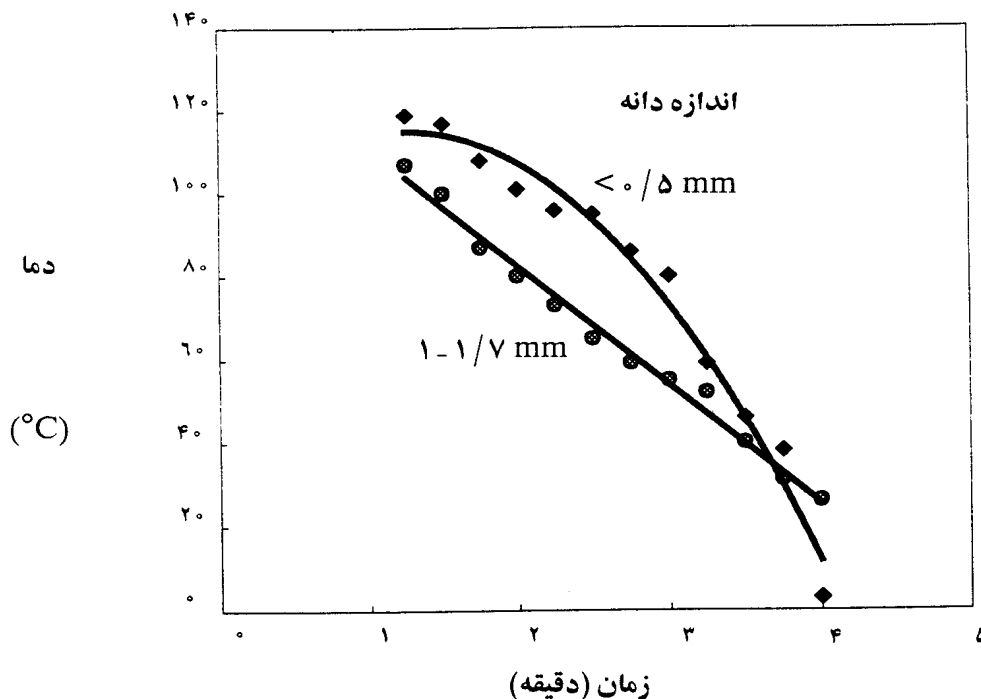


جدول ۳ - تأثیر دما بر وزن و آنالیز محصولات تشویه.

دما	عیار	ماده اولیه	محصول تشویه	گردوغبار	لجن همراه محلول	محلول شستشو
۵۰۰°C		۶۸۲/۰۰	۲۶۹/۹۹۹	۸۴۴/۴۲۴	۴۳۱/۷۲۳	۲۹/۶۱
۶۰۰°C		۶۸۲	۱۱۸/۲۵۹	۱۰۳۰/۰۶۹	۲۸۳/۴۲۳	۶۰/۰۰
۶۰۰°C		۶۱۰	-۰	۹۱۰	۳۲۰	۷۲/۰۰



شکل ۱ - دمای مرکز و جداره کوره بر حسب زمان برای ذرات کنسانتره با اندازه (الف) ۵/۰ میلیمتر و (ب) ۱ تا ۱/۷ میلیمتر. توجه کنید که دیاگرامهای مربوط به حالت ب به میزان ۳۰°C به طرف پائین شیفست شده‌اند.



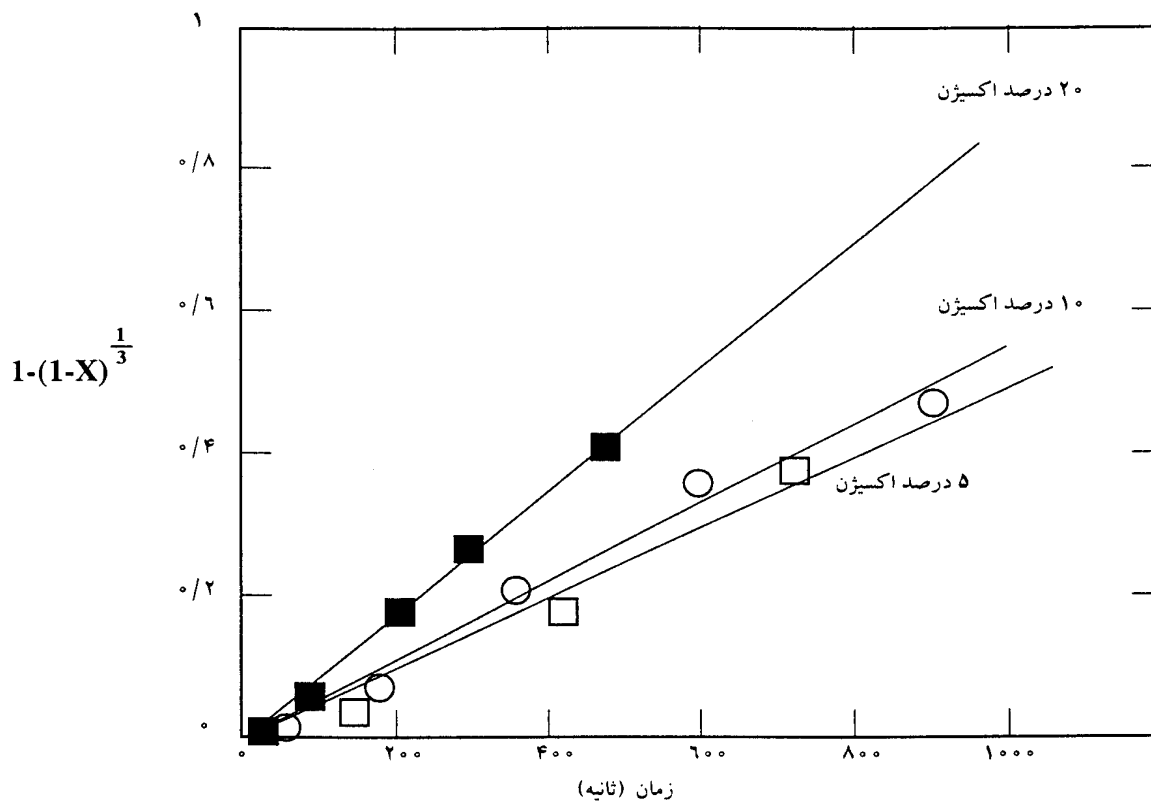
شکل ۲ - تفاوت دمای بوجود آمده به علت اگزوترم بودن واکنش برای دو اندازه مختلف ذرات بار.

پودر مولیدنیت، نقطه تلاقی منحنیهای دما بر حسب زمان، نشان داده شده در شکل ۱، به زمانهای کوچکتر کشیده شده و بنابراین واکنشها سریعتر انجام می پذیرند. کاهش سطح محصور بین دو منحنی نیز حاکی از افزایش سرعت واکنش در اثر کاهش اندازه ذرات است. این نمودارها همچنین نشان می دهند که با کاهش اندازه ذرات، زمان انجام واکنش کمتر می شود (شکل ۲). از آنجائیکه مقدار اکسیژن مورد نیاز برای تکمیل واکنش تشویه در تمام شرایط یکسان است، می توان نتیجه گرفت که تکمیل واکنش تشویه دانه های ریز به درصد کمتری از اکسیژن اضافی، نیازمند است.

بحث

از مشکلات اصلی تشویه مولیدنیت، شناوری ناقص مواد و ایجاد قطعات بزرگ به هم چسبیده است. به علت اینکه واکنشهای تشویه مولیدنیت گرمازا هستند، اگر دمای محفظه واکنش کنترل نشود، دی اکسید مولیدن تولید می شود، که این ماده در روش هیدرومتالورژی برای تولید مولیدن در محلول آمونیاک حل نشده و ایجاد مشکل می کند. تری اکسید مولیدن نیز در دماهای بالاتر از 620°C تبخیر شده و از محفظه خارج می شود که ضایعات ماده و دشواری در جداسازی بعدی را باعث می شود. به همین دلیل در تمام طول آزمایش سعی شد تا دمای کوره دقیقاً 600°C نگهداشته شود. درصد تشویه و تبخیر رنیوم بصورت Re_2O_7 زمانی به بیشترین مقدار خود می رسد که اکسیداسیون مولیدنیت در مراحل پایانی خود باشد. تشکیل و تبخیر Re_2O_7 به نسبت فشار جزئی اکسیژن به SO_2 بستگی دارد؛ بطوریکه هرچه فشار جزئی اکسیژن نسبت به دی اکسید گوگرد، درون راکتور افزایش یابد، تبخیر رنیوم نیز سریعتر و کاملتر صورت خواهد گرفت. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مولیدنیت، روش انجام فرایند، دمای دستگاه غبارگیر و تغییرات ساختاری ضمن پیشرفت واکنش، بر سینتیک واکنشها و شرایط بهینه استحصال رنیوم تأثیر می گذارند.

تحقیقات قبلی نشان می دهد که سرعت تشویه، پس از حدود ۱۰۰ دقیقه از شروع دمش به حداکثر خود رسیده و سپس به تدریج

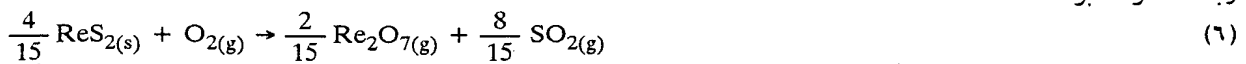


شکل ۳ - مقایسه اطلاعات تجربی با مدل هسته کاهنده برای کنترل نوع شیمیایی.

کاهش می‌یابد [۱۳]. این امر می‌تواند نتیجه کاهش اکتیویته سولفید یا تغییر در مرحله کنترل کننده واکنش باشد. شکل ۲ نشان می‌دهد که سرعت واکنش برای کنسانتره ریز، تا حدود ۲۰۰ دقیقه پس از شروع دمش، از سرعت واکنش برای کنسانتره درشت بیشتر است. این امر احتمال غلبه مکانیزم دوم را افزایش می‌دهد. از آنجا که نمودارهای اکسیداسیون سولفیدهای رنیوم و مولیبدن تشابه فراوانی با یکدیگر دارند [۱۳]، لذا تعمیم نتیجه گیری فوق برای تشویه سولفید رنیوم نیز منطقی بنظر می‌رسد.

اگر واکنش تشویه سولفید رنیوم و تشکیل هپتاکسید رنیوم نسبت به غلظت اکسیژن از درجه اول باشد، معادله سرعت تشویه مطابق

رابطه ۷ خواهد بود.



$$-\frac{dn_{\text{Re}_2\text{S}_7}}{dt} = \frac{4}{15} \times 4\pi r^2 k \text{CO}_2 \quad (7)$$

که در آن زمان $n_{\text{Re}_2\text{S}_7}$ تعداد مولهای Re_2S_7 در هسته واکنش نکرده، r شعاع هسته واکنش نکرده، CO_2 غلظت اکسیژن گاز، k ثابت سرعت و t زمان است. با فرض آنکه ρ برابر تعداد مولهای Re_2S_7 در واحد حجم و R شعاع ذره کروی سولفید رنیوم باشد، داریم:

$$-\frac{d}{dt}(4/3 \pi r^3 \rho) = \frac{4}{15} \times 4\pi r^2 k \text{CO}_2 \quad (8)$$

$$t = \frac{\rho}{4/15 k \text{CO}_2} (R - r) \quad (9)$$

رابطه فوق را بر حسب کسر تبدیل سولفید به اکسید، X ، نیز می‌توان نوشت:

$$g_{\text{fg}}(X) \equiv [1 - (1 - X)^{1/3}] = \frac{4/15 k \text{CO}_2}{\rho R} t \quad (10)$$

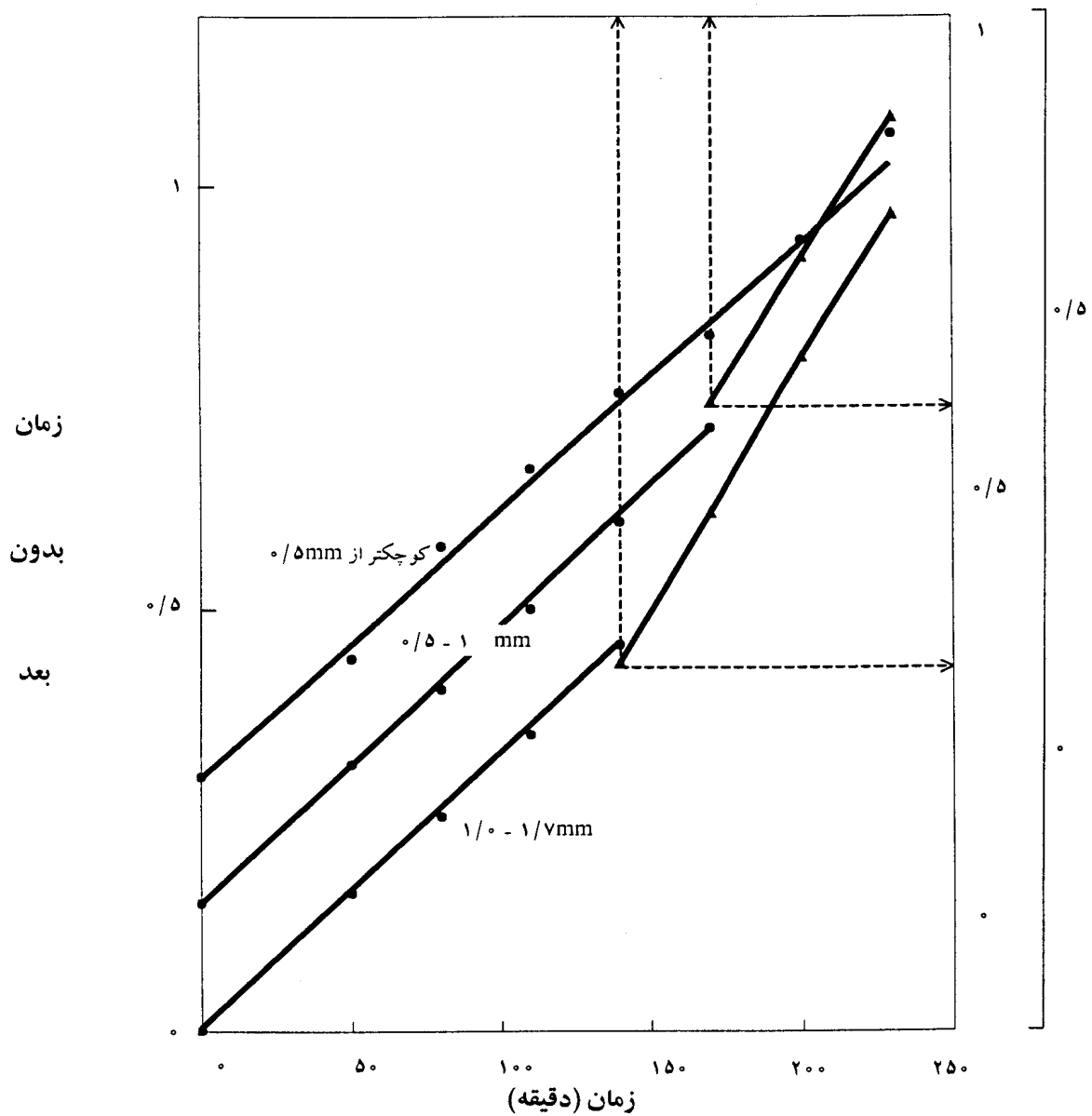


این معادله مربوط به الگوی هسته کوچک شونده با کنترل نوع شیمیایی است و نشان می‌دهد که چنانچه واکنش شیمیایی بین O_2 و Re_2S_7 از درجه اول بوده و کنترل کننده سرعت تشویه باشد، در هر دما و غلظت معین اکسیژن، تغییرات $[1-(1-X)^{1/3}]$ بر حسب a و نیز بر حسب C_{O_2} می‌بایست خط راست باشد. در صورتیکه مرحله کنترل کننده نفوذ داخلی یا خارجی باشد، به ترتیب رابطه‌های ۱۱ یا ۱۲ بدست خواهد آمد [۱۴]:

$$P_{i_g}(X) = 2(1 - X) - 3(1-X)^{2/3} + 1 \quad (11)$$

$$q_{i_g}(X) = X \quad (12)$$

مقایسه اطلاعات تجربی با مدل هسته کاهنده (شکل ۳)، حاکی از وجود تطابق نسبتاً خوبی بین نقاط آزمایشی و محاسبات الگو بویژه



شکل ۴ - مقایسه اطلاعات تجربی با محاسبات مدل برای ذرات دارای ابعاد مختلف. محورهای قائم از چپ به راست به ترتیب برای نمودار پائین، وسط و بالا مدرج شده‌اند.

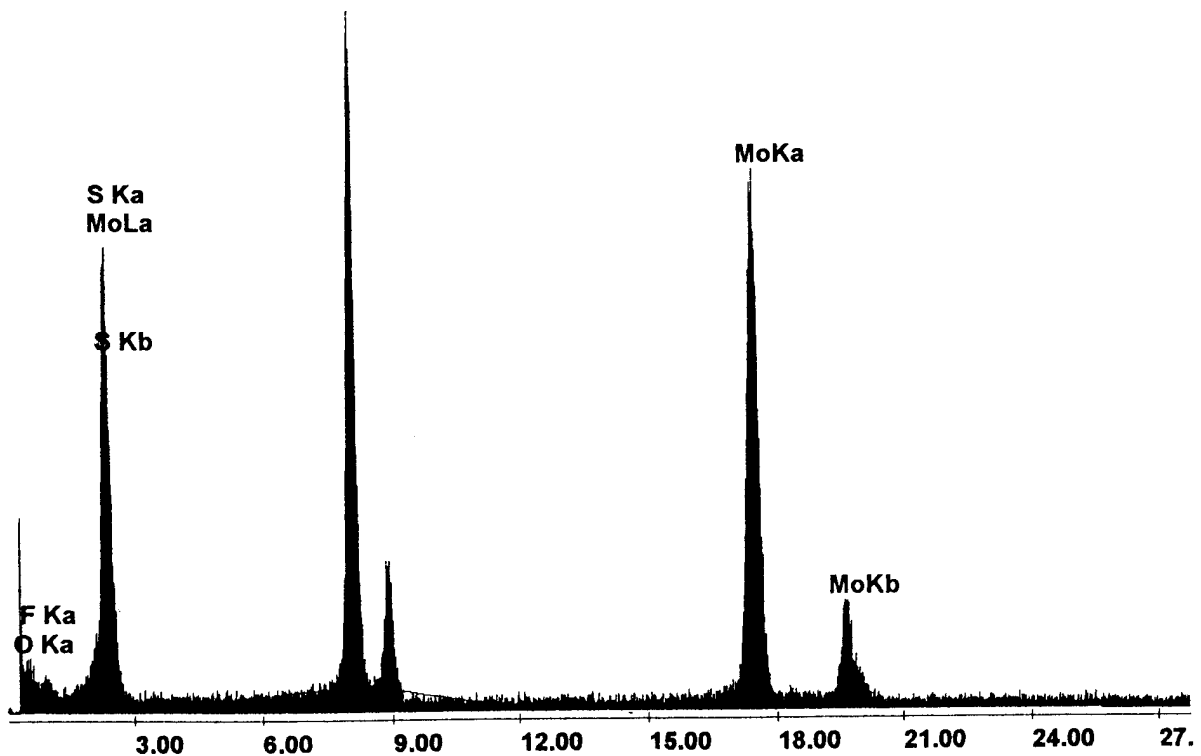


در زمانهای اولیه واکنش است. در عین حال انحراف اندک نقاط تجربی از نتایج محاسبه در زمانهای بلند، امکان تأثیر مکانیزمهای کنترل کننده دیگر را بویژه با افزایش اندازه ذرات مطرح می سازد.

مقادیر Q_{fg} و P_{fg} ، g_{fg} برای بهترین تطابق داده های آزمایشی با اطلاعات محاسباتی در شکل ۴ رسم شده اند. نمودارهای حاصل نشان دهنده غلبه کنترل شیمیایی بر اساس الگوی هسته کوچک شونده برای ذرات کوچکتر از 0.5 میکرومتر و بی تأثیر بودن مرحله نفوذ به لحاظ کوچک بودن اندازه ذرات است. اما ذرات بزرگتر ابتدا تابع مکانیزم شیمیایی و سپس تابع مکانیزم نفوذ است؛ بطوریکه زمان تعویض مکانیزم به اندازه ذره بستگی داشته و با افزایش اندازه از $0.5 - 1$ به $1 - 1.7$ میکرومتر، حدود 20 درصد کاهش نشان می دهد. تحقیقات وزن سنجی نشان می دهد که در خلال فرایند تشویه، کریستالهای MoO_3 با شبکه کریستالی رومبوهدرال، طبق مکانیزم تبخیر-انجماد بوجود آمده و بر سطح مولیدنیت می نشینند (شکل ۵). ضخیم شده لایه کریستالی، سبب کاهش سرعت نفوذ گاز بدرون ذره و کاهش سرعت تبخیر رنیوم می شود. اما تأثیر این پدیده در ابتدای عملیات و برای ذرات بسیار ریز در حال تعلیق، قابل صرف نظر بوده و سبب کند شدن تشویه نمی شود.

نتیجه گیری

با انجام عملیات تشویه، سولفیدهای ReS_2 و Re_2S_7 بصورت هپتا اکسید 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 شستشو قابل بازیابی هستند. میزان اکسیداسیون و تبخیر رنیوم را می توان با استفاده از موازنه جرمی، حرارت واکنش و تجزیه شیمیایی محصولات فرایند، تعیین کرد. آزمایشهای انجام شده نشان می دهد که برای رسیدن به درجه بالایی از اکسیداسیون و تبخیر رنیوم، اولاً باید درصد گوگرد باقیمانده به حد بسیار پایینی برسد و ثانیاً باید از رسیدن دمای محفظه واکنش به $620^\circ C$ و تجاوز از آن جلوگیری نمود. زیرا علاوه بر اینکه سبب تبخیر تری اکسیدمولیبدن می شود، به سبب ایجاد فرایند زینتر شدگی، تبخیر رنیوم را نیز کاهش می دهد.



شکل ۵ - نتیجه آنالیز به روش EDS کریستالهای منجمد شده پس از تبخیر.



نتایج اندازه گیریهای تجربی و مقایسه با مدل، مکانیزم غالب تشویه را برای دانه‌های معلق کوچکتر از 0.5 میلیمتر که سطحشان به راحتی در تماس با اکسیژن و هوا است، واکنش شیمیایی و برای دانه‌های درشت‌تر از 0.5 میلیمتر، ابتدا شیمیایی و سپس نفوذ نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از آزمایشهای وزن‌سنجی حرارتی که در آنها نمونه‌ها ساکن است و تماس اکسیژن با سطح ذرات کوچک است، مؤید تأثیر و اهمیت مکانیزم کنترل خارجی می‌باشد.

مراجع

۱. صدرنژاد، س. خ.، کبیری، دماوندی و صمدیان، "تشویه و احیاء کنسترات مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه کرمان": مجله علمی و مهندسی امیرکبیر، (۱۳۶۹) صص ۱۱۹-۱۲۶.
۲. صدرنژاد، س. خ.، "بررسی نحوه بازیابی مولیبدن از کنسترات": مجموعه مقالات پژوهشی سمینار هفته معدن و تحقیق و توسعه، تبریز، (خرداد ۱۳۶۸) صص ۳۲۵-۳۳۳.
3. Messner, M. E. and Zimmerley, S. R., "Extraction of Rhenium and Production of Molybdc Oxide from Sulfide ore Materials", *U.S. Patents, No. 3376104*, April 2, 1968.
4. L. V. Belyavskaya, "Metallurgy of Rare metals", 1966.
5. Prater, J. D. and Placzke, R. N., "Extractive Metallurgy of Rhenium", *Presented at the AIME Annual meeting*, New York City, New York, Feb. 28, Mar. 4, 1971.
6. 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.
۷. س. خ. صدرنژاد، "بررسی سینتیکی فرایندهای تشویه و احیاء کنسترات مولیبدن": کارنامه پژوهشی شریف، ۱۳۷۱، ۴۴۸ - ۴۵۲.
۸. آریانپور، غ. و عباسی، م. ح.، "تحلیلی کینتیکی از تشویه مولیبدنیت"، اولین سمپوزیوم متالورژی ایران، اهواز، ۱۳۶۹، مقاله شماره ۳۱.
9. 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.
10. Sohn, H.Y. and Daesookim, "Kinetics of Oxidation of MoS₂ by CaO in the Presence of Water Vapor", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 19B, 1988, pp 973-975.
11. Ammann, P. R. and Loose, T. A., "Rhenium Volatilization During Molybdenite Roasting", *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, April 1972, pp 1020-1021.
12. 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, 1970, pp c34-c40.
۱۳. صدرنژاد، س. خ.، "سینتیک اکسیداسیون و تبخیر سولفید رنیوم موجود در کنساتره مولیبدن"، مجموعه مقالات پژوهشی دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۷۷، صص ۱۱۷-۱۲۶.
14. Mazet N. , "Modeling of Gas-Solid Reactions. 1. Nonporous Solids", *International Chemical Engineering*, Vol. 32 , No. 2, April 1992, PP 271-284.