

سینتیک لیچینگ اکسی سولفیدهای مولیبدن توسط هیدروکسید سدیم

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد (استاد)

چکیده

اندازه‌گیریهای متعدد آزمایشگاهی نشان داد که سرعت فرایند لیچینگ اکسی سولفید مولیبدن در محلولهای قلیایی شدت تابع دو عامل کنترل‌کننده انتقال خارجی و نفوذ داخلی است؛ بطوریکه استفاده از پودرهای بسیار ریز در راکتورهای قلیایی شدت بهم خوردنده توسط هم‌زن برقی یا دمش گاز اکسیژن سبب حذف مراحل کند و انجام سریع واکنشهای لیچینگ شد. با حذف تأثیرات انتقال خارجی و نفوذ داخلی، آزمایشهای متعددی برای تعیین مکانیزم فرایند لیچینگ و تأثیر غلظت ماده قلیایی، pH، نسبت حل‌شونده به حل‌کننده و دما انجام شد. با استفاده از نتایج بدست آمده و فرضهای ساده‌کننده‌ای همچون قابل‌صرف‌نظر بودن ظرفیتهای حرارتی در محدوده دماهای مورد استفاده، ثابت تعادل، انتالپی، انتروپی و انرژی آزاد استاندارد ظاهری واکنش لیچینگ توسط سود سوزآور در دماها و غلظتهای به ترتیب از ۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد و از ۰/۱ تا ۳ نرمال محاسبه شد. نتیجه تحقیق حاکی از مثبت بودن تغییر انتروپی و انتالپی واکنشها در شرایطی که از ماده جامد به عنوان واکنشگر اضافی استفاده می‌شد و تغییر مکانیزم واکنش در غلظت ۴ نرمال و بالاتر از آن بود؛ به نحویکه بازدهی فرایند لیچینگ در غلظتهای بیش از ۴ نرمال کاهش قابل توجهی از خود نشان می‌داد.

کلمات کلیدی: سینتیک - لیچینگ - مولیبدن - اکسی سولفید - انتالپی - انتروپی - انرژی آزاد استاندارد

مقدمه

تعیین شرایط بهینه برای لیچینگ اکسی سولفیدهای مولیبدن برای بازیابی حداکثر مولیبدن و سایر عناصر همراه نیازمند اطلاعات دقیق در باره مکانیزم، سرعت و ثوابت ترموشیمیایی واکنشها است. فرایندهای تولید فلز به شیوه هیدرومتالورژی امروز بلحاظ اقتصادی و محدودیتهای زیست محیطی مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. از نظر علمی نیز، به سبب کیفی بودن اطلاعات و ناشناخته بودن مکانیزمها و معادلات حاکم، تحقیق تجربی و تئوری برای شناسایی کمی فرایندهای تولید مواد بسیار حائز اهمیت است. همه ترکیبات مولیبدن قابل خیساندن هستند؛ اما سرعت ترکیب شدنشان با توجه به شرایط حل‌سازی و محیط عمل متفاوت است. سولفید مولیبدن، برای مثال، در آب حل نمی‌شود؛ در حالیکه اکسید مولیبدن با آب ترکیب شده و اسید مولیبدیک بدست می‌دهد. برای افزایش بازدهی، سولفید را باید سطح شویی کرد؛ فشار، دما و پتانسیل اکسیدکنندگی را بالا برد و پالپ را بشدت بهم زد. با وجود اهمیت فلز مولیبدن و عناصر همراه آن، تحقیقات قبلی در باره سینتیک لیچینگ اکسی سولفید مولیبدن تقریباً مهجور و ناشناس باقی مانده؛ بطوریکه هیچ اطلاع دقیق و قابل استنادی در باره کمیات ترمودینامیکی و سینتیکی مورد نیاز برای انجام محاسبات



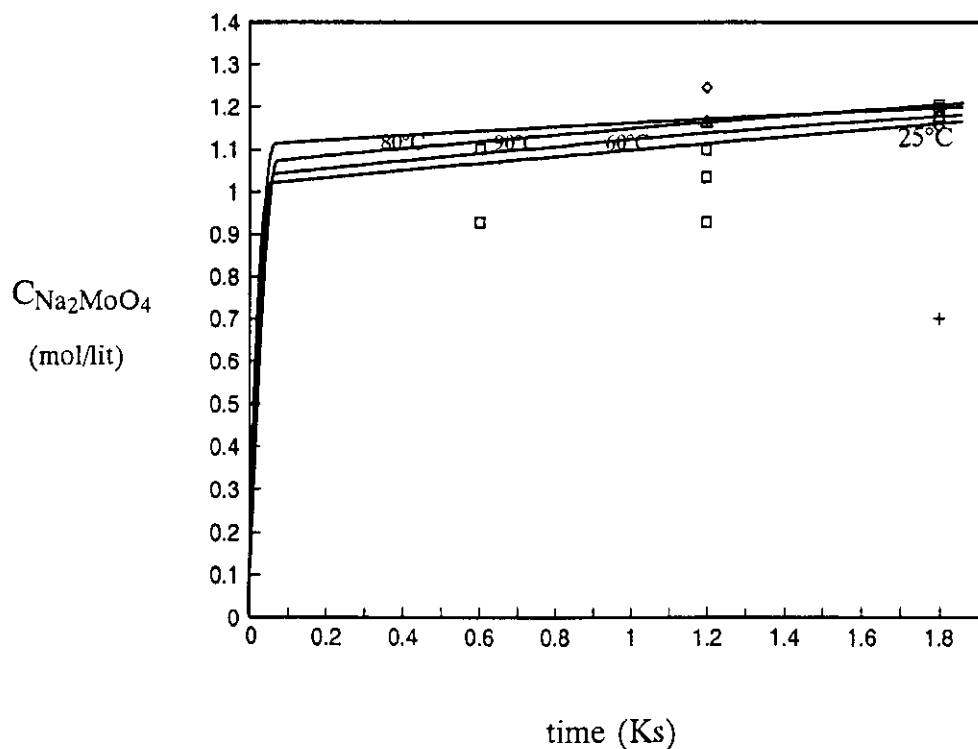
پایه‌ای مربوط به طراحی سیستمهای تولید وابسته به این مواد در دسترس قرار ندارد. لیچینگ مولیبدنیت تحت فشار، دما، پتانسیل الکتریکی، فشار جزئی اکسیژن و محیطهای بیولوژیکی بسیار ناشناس بوده و مراحل کنترل کننده سرعت و مکانیزم فرایند در حال حاضر بسیار مبهم است.

استفاده از نتایج تحقیقات قبلی برای شناسایی سینتیک واکنشهای مشابه [۱-۵]، در عین حال، برای شناسایی و درک رفتار اکسی سولفیدهای مولیبدن و عناصر جنبی همراه در هنگام لیچینگ امکان پذیر و راه گشا است. با توجه به پیچیدگیهای نظری و دشواریهای تجربی، تحقیق در این خصوص در صورتیکه با هدف کاهش تلفات فلزی، کاهش مصرف انرژی، افزایش بازدهی کلی عملیات و تقلیل آلودگیهای محیطی انجام شود، می تواند به دستاوردهای اصیل علمی و نتایج کاملاً نو منجر شود. به همین لحاظ تحقیقات اندکی در منابع علمی سالهای اخیر یافت می شود که نمونه های از آنها در مراجع ۶ و ۷ آمده است.

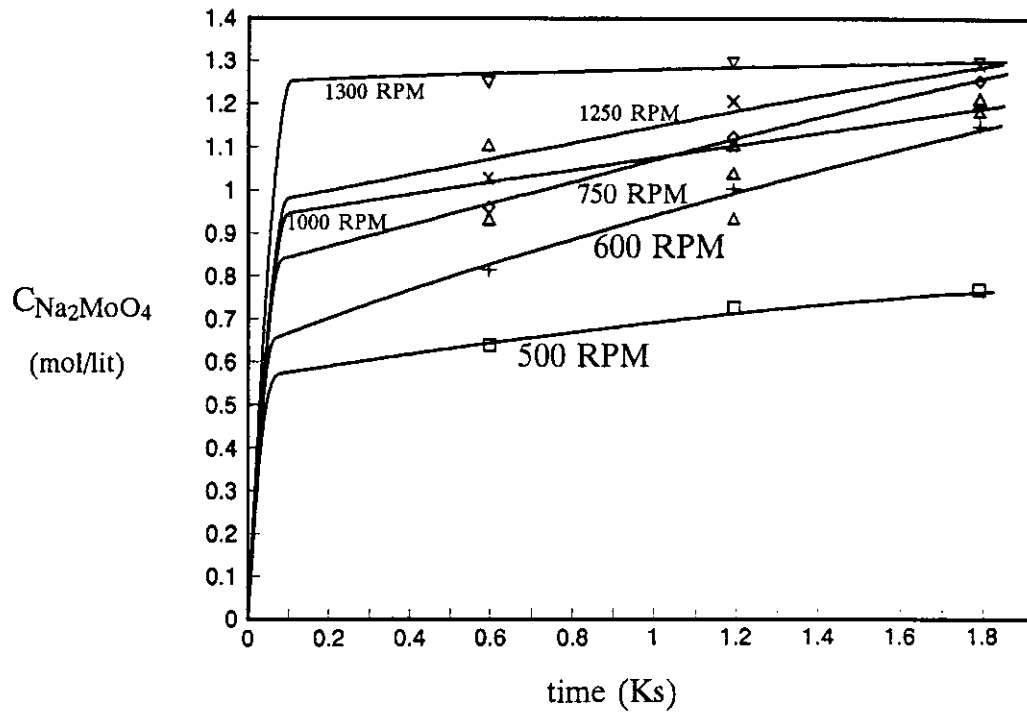
روش تحقیق

آزمایشهای لیچینگ غیر پیوسته (سیستم ساکن) بر نمونه های کلسین حاوی اکسید مولیبدن و غبار کاملاً اکسید شده با استفاده از آب مقطر و سود سوزآور با نرمالیه های مختلف در دماهای مختلف ۵۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شد. درجه قلیایی بودن و غلظت محلول حاصل با بکارگیری روشهای دستی و شیوه های آزمایشگاهی تعیین و بر حسب زمان و سرعت بهمزدن مخلوط رسم شد. نمونه هایی از نتایج بدست آمده در شکل های ۱ تا ۴ ارائه شده است.

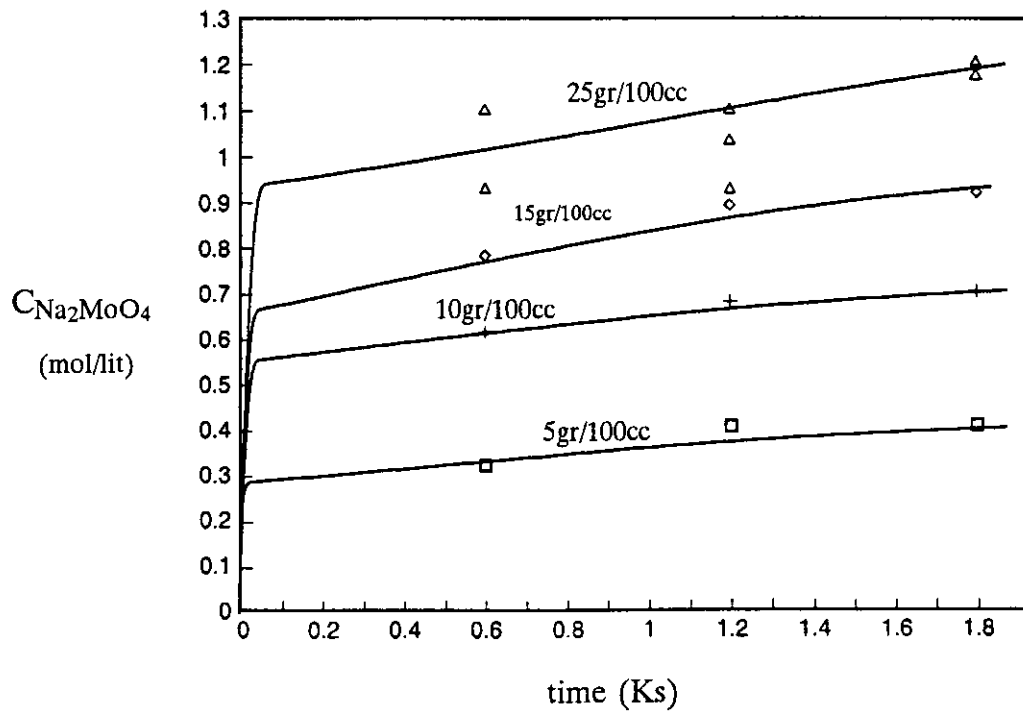
تأثیرات دما، سرعت بهمزدن، نسبت مقدار کلسین به حجم محلول و نسبت مقدار کلسین به حجم محلول بر سرعت لیچینگ کلسین تشویه شده MoO_3 به ترتیب در شکل های ۱ تا ۴ نشان داده شده است.



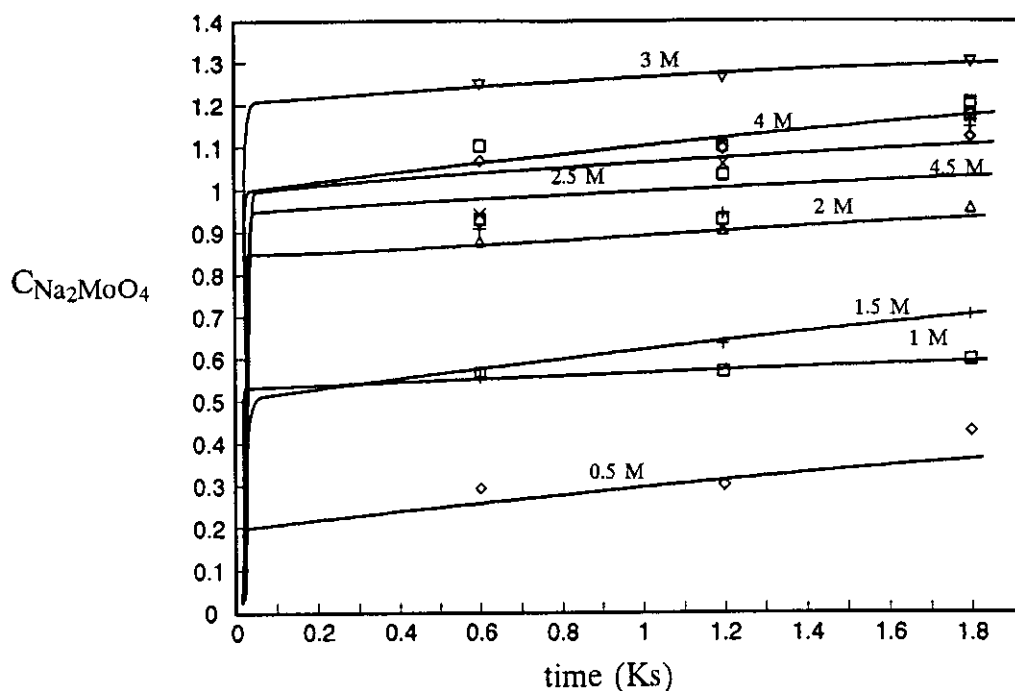
شکل ۱ - تأثیر دما بر لیچینگ ۲۰ گرم کلسین تشویه شده MoO_3 در ۱۰۰ cc سود ۴ نرمال با سرعت بهم زدن ۱۰۰۰ RPM.



شکل ۲ - تأثیر سرعت بهمزدن بر لیچینگ ۲۰ گرم کلین تشویه شده MoO_3 در ۱۰۰ cc سود ۴ نرمال.



شکل ۳ - تأثیر نسبت مقدار کلین به حجم محلول بر لیچینگ کلین تشویه شده MoO_3 در ۱۰۰ cc سود ۴ نرمال با سرعت بهمزدن ۱۰۰۰ RPM.



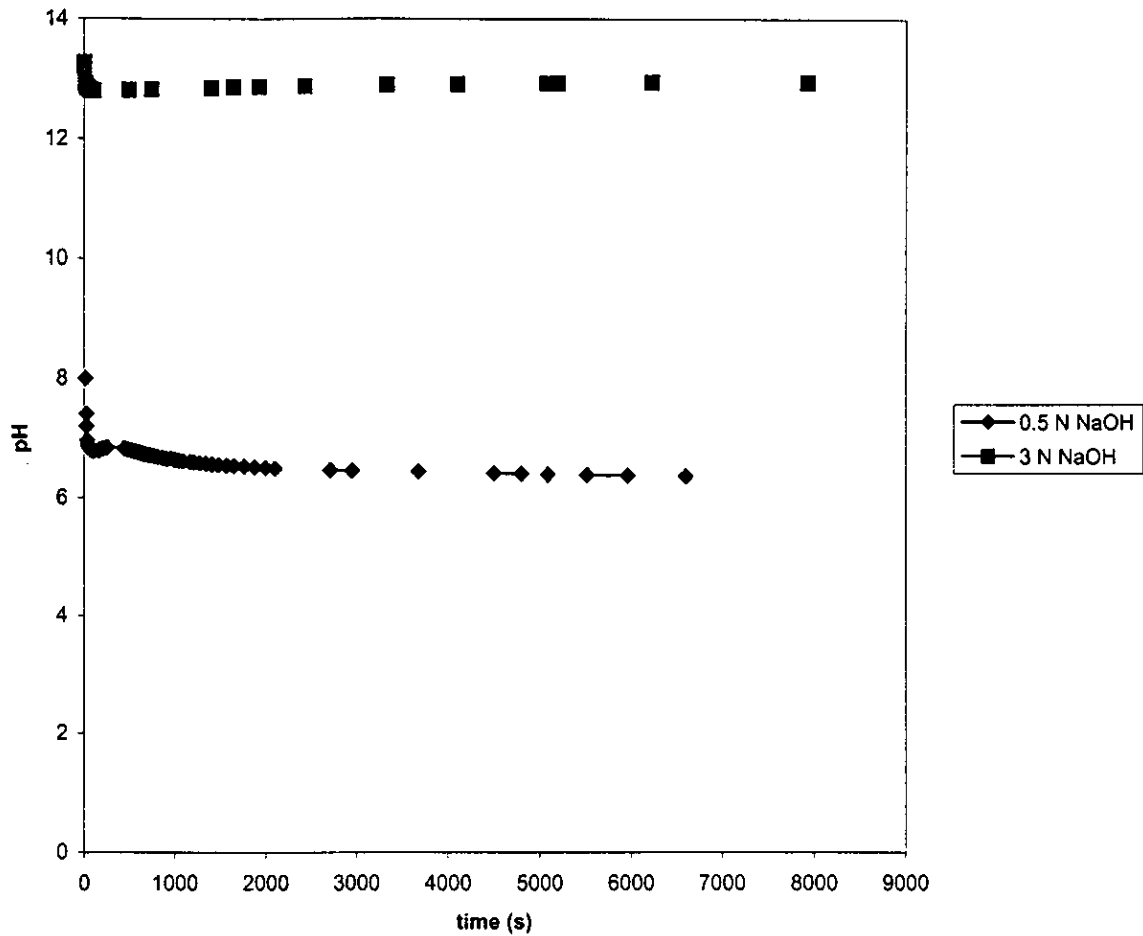
شکل ۴ - تأثیر مولاریته NaOH بر لیچینگ ۲۰ گرم کلسین تشویه شده MoO_3 در ۱۰۰ cc سود با سرعت بهم زدن ۱۰۰۰ RPM.

نتایج و بحث

همانطور که از نمودارها پیدا است، سرعت بهم زدن، فاصله ذرات، دما و غلظت محلول بر سرعت فرایند تأثیر دارند. تأثیر دما بر ترمودینامیک فرایند از طریق رابطه وانت - هوف و بر سیتیک فرایند از طریق معادله آرنیوس قابل تعیین است. تأثیر شدید فرکانس بهم زدن بر سرعت انحلال نشانگر نقش اساسی سیتیک انتقال خارجی در مکانیزم کنترل کننده عملیات لیچینگ بوده و تأثیر نسبت جامد به مایع می تواند نشانگر محدود کننده بودن مقدار واکنشگر جامد یا تأثیرات متقابل ذرات معلق بر فرایند لیچینگ باشد.

اندازه گیری دقیق تغییرات pH بر حسب زمان (شکل ۵)، بویژه در زمانهای کوتاه پس از آغاز واکنش، نشان دهنده برقراری سریع تعادل بین بخش عمده فازهای جامد و فاز مایع در شرایط بهم زدن شدید ($\text{RPM} > 750$) با اندازه پودر اکسی سولفید کوچکتر از ۰/۲ میلیمتر بوده است. این تغییرات برای دو حالت (الف) واکنشگر جامد اضافی (سود ۰/۵ نرمال) و (ب) واکنشگر جامد محدود کننده (سود ۳ نرمال) در شکل ۵ ترسیم شده است. همانطور که در شکل دیده می شود برای رسیدن به شرایط تعادل، زمان نسبتاً کوتاهی در حد کمتر از ۱۰۰ ثانیه کافی بوده است.

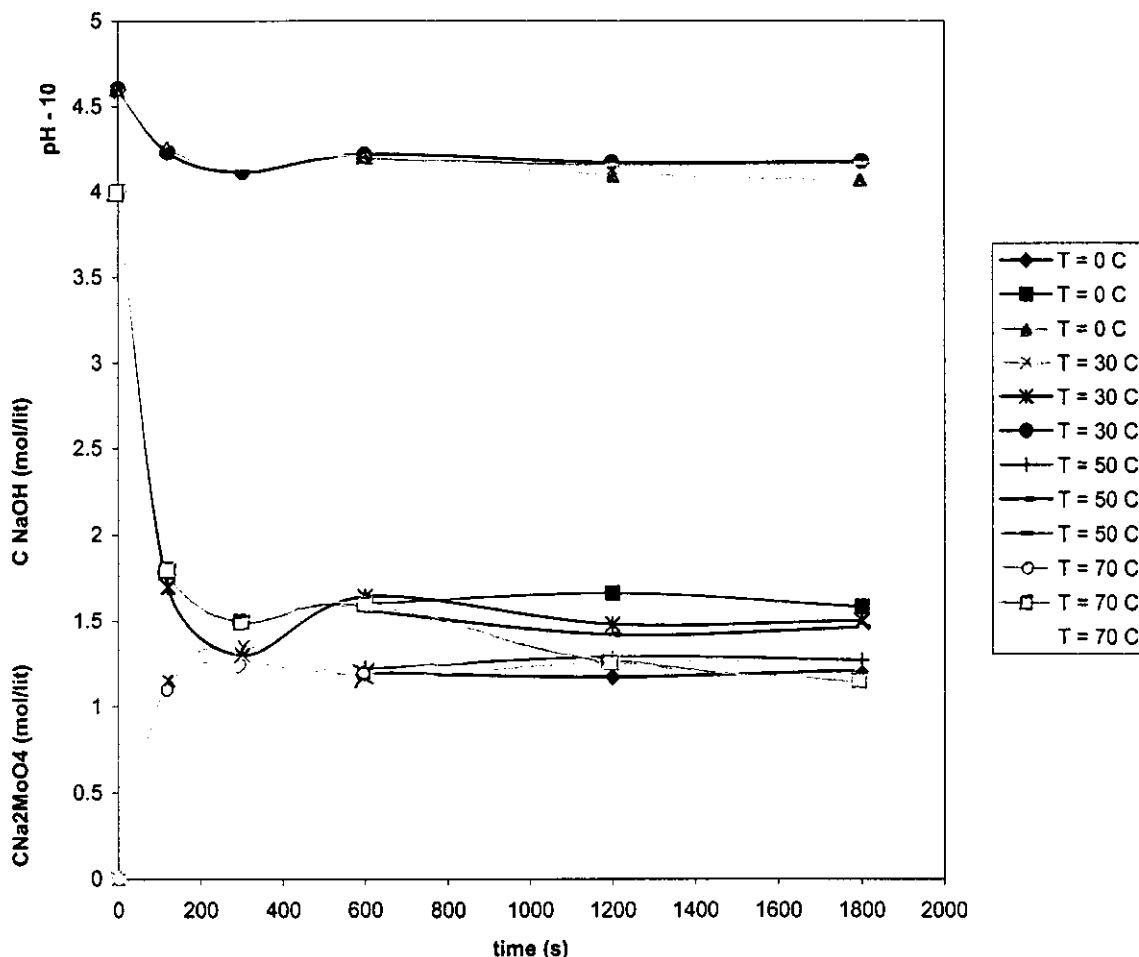
کاهش سریع pH از نزدیکی ۱۴ به کمتر از ۷ در حالت واکنشگر جامد اضافی، نشانگر تغییر نوع واکنش در pH های حدود ۷ به واکنش تشکیل اسید مولیبدیک بجای مولیبدات سدیم است. ادامه واکنش اسید مولیبدیک با ناخالصیهای موجود در محیط، سبب افزایش pH به سمت ۷ و سپس تولید باز هم بیشتر اسید (کاهش مجدد pH) در اثر ادامه فرایند لیچینگ توسط آب می شود. این فرایند تا زمانهای طولانی (حدود ۲ ساعت و پس از آن) ادامه می یابد و به همین دلیل pH پالپ در ادامه فرایند به تدریج کاهش می یابد. البته به سبب ضعیف بودن اسید مولیبدیک، مقدار تغییر بسیار اندک بوده و pH بین ۶ و ۷ باقی می ماند.



شکل ۵ - تغییرات pH در اثر لیچینگ ۲۰ گرم کلسین تشویه حاصل از تشویه مولیدنیت در ۱۰۰ cc سود با دور همزن ۱۰۰۰ دور در دقیقه در ۲۵ درجه سانتیگراد. غلظت اولیه سود برای نمودار بالایی ۳ نرمال و برای نمودار پائینی ۰/۵ نرمال بوده است.

نوسانات pH حاصل از لیچینگ کلسین تشویه شده مولیدنیت در تانک پاچوکای آزمایشگاهی همراه با تغییرات غلظت سود و غلظت نمک مولیدات سدیم حاصل از واکنش حل سازی در دماهای مختلف ۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد تحت دمش گاز اکسیژن با دبی ۴/۶۹ لیتر بر دقیقه در شکل ۶ نشان داده شده است. عدم امکان اندازه گیری pH و نمونه برداری برای آنالیز شیمیایی در فاصله زمانی ۰ تا ۱۰۰ ثانیه به لحاظ تلاطم شدید پالپ و کوتاهی فرصت نمونه برداری، سبب کمبود نقاط آزمایشی متعدد اولیه برای رسم نمودار با شیبهای اولیه واقعی گردیده است. با توجه به داده‌های شکل ۵، به نظر می‌رسد شیبهای نمودارهای شکل ۶ در فاصله زمانی ۰ تا ۱۰۰ ثانیه به مراتب بیشتر از مقادیر نشان داده شده در شکل باشد. این موضوع در صورت وجود وسایل اندازه گیری دقیق و تکرار فراوان اندازه گیریها بنظر می‌رسد بتواند محقق شود.

شکل ۷ تأثیر غلظت سود و دمای عملیات بر لیچینگ مولیدنیت با مقدار ترکیب شونده اضافی تحت بهم زدن ۱۰۰۰ دور در دقیقه را نشان می‌دهد. رسیدن سریع غلظت نمک به میزان مربوط به حالت تعادل نشان‌دهنده حذف مرحله کنترل خارجی در اثر بهم زدن شدید پالپ و حذف مرحله کنترل داخلی در اثر سطح شویی قبلی و ریزی اولیه ذرات کنسانتره است. افزایش قابل توجه میزان انحلال در اثر افزایش دما نشانگر حرارت گیر بودن واکنش لیچینگ و امکان دستیابی به مقادیر عددی کمیات ترمودینامیکی با استفاده از معادله

Leaching 5 gr Calcine in 100 cc NaOH with 4.69 lit/min O₂

شکل ۶ - تغییر pH، غلظت سود و غلظت نمک حاوی مولیبدن حاصل از لیچینگ کلسین تشویه شده مولیبدنیت

در تانک پانچوکای آزمایشگاهی بر حسب زمان در دماهای مختلف ۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد.

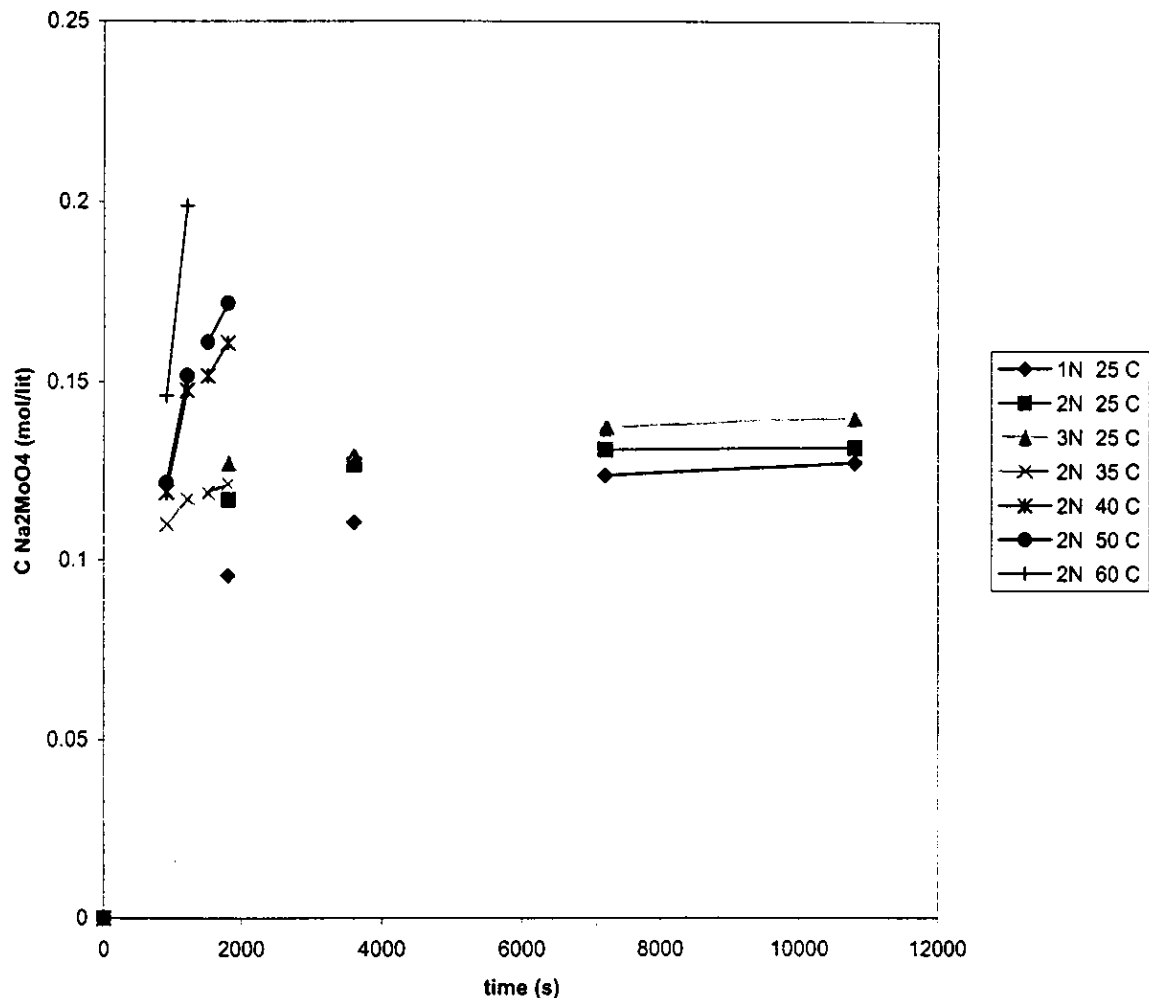
وانت - هوف یا سایر روابط شناخته شده مربوط به حالت تعادل در سیستم است.

از آنجا که هیچ نوعی اطلاع مدونی در باره مقدار ضرایب اکتیویته واکنشگرهای مطرح در سیستمهای لیچینگ اکسید، سولفید و اکسی سولفید مولیبدن تاکنون در منابع علمی ارائه نشده، لذا با تعریف کمیات ترمودینامیکی ظاهری مطابق روابط داده شده در مرجع ۸ و محاسبه مقادیر ثابت تعادل غلظتی با استفاده از غلظتهای در حال تعادل عوامل واکنش در دماهای مختلف و فرض یک بودن اکتیویته آب، گاز و مواد جامد، دیاگرام $\ln K_C$ بر حسب $1/T$ را رسم کرده و از آنجا مقادیر تغییر انتالپی، تغییر انترپی و تغییر انرژی آزاد استاندارد ظاهری واکنشهای لیچینگ را محاسبه کردیم.

فرض یک بودن اکتیویته آب وقتی صادق است که غلظت نمک، سود و سایر مواد محلول بسیار کوچک باشد. لذا در شرایطی که pH محلول به کمتر از ۷ میل می کند، محاسبات دارای خطای زیادی شده و دقت خود را از دست می دهند. اما در شرایطی که مواد جامد سریعاً با سود سوز آور به تعادل رسیده و لیچینگ جامد با آب هنوز آغاز نشده و یا از سرعت قابل توجهی برخوردار نیست، دقت



Leaching 5 gr Molybdenite in 100 cc NaOH



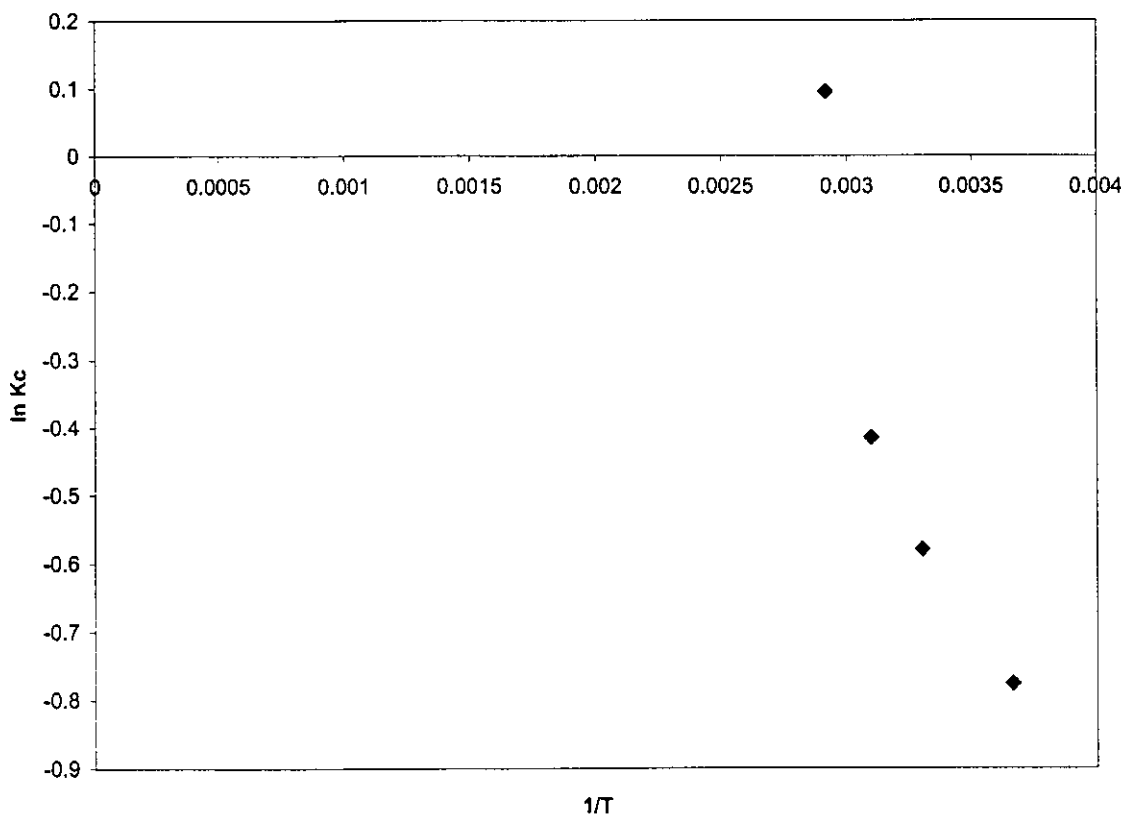
شکل ۷ - تغییر غلظت نمک مولیبدات سدیم حاصل از لیچینگ کنسانتره مولیبدنیت بر حسب زمان با مقدار ترکیب شونده اضافی تحت بهم زدن ۱۰۰۰ دور در دقیقه در غلظتهای اولیه ۱، ۲ و ۳ نرمال و دماهای مختلف ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتیگراد.

محاسبات قابل قبول بنظر می‌رسد. فرض یک بودن اکتیویته اکسیژن نیز موکول به پخش جابجایی ریز اکسیژن در تمام حجم محلول در حین انجام عملیات است. به منظور ایجاد این شرایط، از یک تویی متخلخل کف دم از جنس سرامیک ریخته شده در سیستم دست ساز تانک پاچوکای آزمایشگاهی استفاده شد که با توجه به شدت تلاطم عمومی پالپ، بنظر می‌رسید که شرایط لازم را در سیستم برقرار کند. محاسبات انجام شده و کمیات بدست آمده در عین حال ممکن است حاوی خطاهای مربوط به دقت آزمایشها و فرضهای ذکر شده بوده و تفاوتی را با مقادیر واقعی کمیات بهمراه داشته باشند که با توجه به بدیع بودن نتایج بدست آمده فعلاً قابل احراز یا تشخیص نیستند.

شکلهای ۸ و ۹ تغییرات لگاریتم ثابت تعادل غلظتی بر حسب معکوس دمای مطلق را برای سیستمهای تعادلی لیچینگ کلسین تشویه



Leaching 20 gr Calcine in 100 cc NaOH with 1000 RPM Mixing



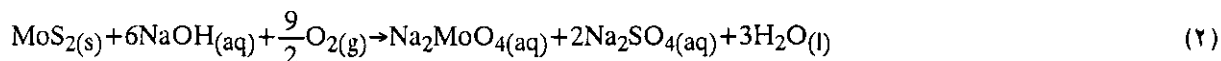
شکل ۸ - تغییرات لگاریتم ثابت تعادل غلظتی بر حسب معکوس دمای مطلق برای فرایند لیچینگ ۲۵ گرم کلسین تشویه شده مولیدنیت در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب سود ۴ نرمال تحت دور بهم زدن ۱۰۰۰ RPM.

شده و کنسانتره مولیدنیت نشان می‌دهند. همانطور که در شکلها آشکارا دیده می‌شود، نقاط آزمایشی در امتداد خط راست قرار ندارند؛ موضوعی که برای آن دلایل گوناگونی می‌توان ارائه کرد. از جمله تغییرات ضرایب اکتیویته و ظرفیتهای حرارتی مواد با دما که بر شیب دیاگرامها مشخصاً تأثیر گذاشته و شکل آنها را از خط راست خارج می‌کنند.

نتیجه محاسبات ترمودینامیکی مقادیر زیر را برای تغییر انتالپی و تغییر انتروپی واکنشهای لیچینگ ارائه داده است:



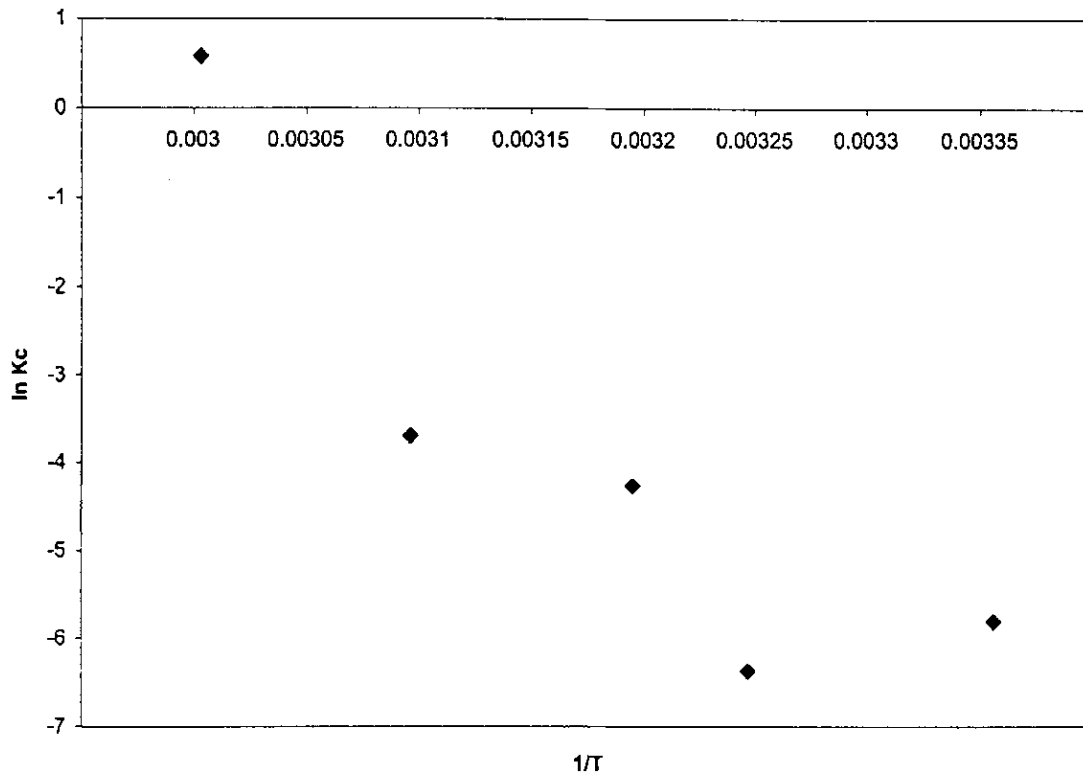
$$\Delta H^\circ = 17,117 \text{ (J/mol)} \quad \Delta S^\circ = 49.9 \text{ (J}^\circ\text{K.mol)}$$



$$\Delta H^\circ = 110,851 \text{ (J/mol)} \quad \Delta S^\circ = 320 \text{ (J}^\circ\text{K.mol)}$$

با استفاده از این مقادیر تغییر انرژی آزاد استاندارد ظاهری واکنشها به ترتیب برابر با $\Delta G^\circ = 17,117 - 49.9 T$ برای واکنش ۱ و $\Delta G^\circ = 110,851 - 320 T$ برای واکنش ۲ قابل تعیین است.

اندازه گیریهای مشابه بر غبارهای اکسی سولفیدی نشانگر انجام مخلوطی از فرایندهای لیچینگ با تقدم انحلال اکسید بر سولفید و تغییر غلظتهای نمک و سود مشابه دیاگرامهای نشان داده شده در شکلهای ۶ و ۷ با سرعت قابل قبول عملیات بوده است. اما در شرایطی

Leaching 5 gr Molybdenite in 100 cc NaOH 2N with 4.69 lit/min O₂

شکل ۹ - تغییرات لگاریتم ثابت تعادل غلظتی بر حسب معکوس دمای مطلق برای فرایند لیچینگ ۵ گرم کنسانتره مولیبدنیت سطح شویی شده در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب سود ۲ نرمال تحت دمش گاز اکسیژن ۴/۶۹ لیتر بر دقیقه.

که تشویه ناقص کلسین در بستر ساکن در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد انجام شده، عملیات حل سازی با سرعت بسیار کوچک و دشواری بسیار همراه بوده است. این موضوع می تواند نشانگر پسیو شدن نمونه در اثر ایجاد ترکیبات پایدار سطحی در سیستمهای تشویه ساکن و ایجاد اختلال در هر دو فرایند تشویه یا لیچینگ بعدی شود.

نتیجه گیری

از طریق تلفیق نتایج آزمایشهای تجربی با اطلاعات بدست آمده در باره سیتیک و واکنشهای لیچینگ کلسین، کنسانتره و غبار حاوی مولیبدن، چند کمیت ترمودینامیکی مجهول و مهم همچون ثابت تعادل، تغییر انتالپی و تغییر انتروپی و واکنشهای لیچینگ تعیین و ارائه شده است. این نتایج نشان می دهد که واکنشهای لیچینگ اکسی سولفیدهای مولیبدن در سود، بر خلاف واکنشهای لیچینگ اکسی سولفیدهای مولیبدن در کربنات سدیم حرارت گیر بوده و تغییر انتروپی آنها مثبت است.



تشکر و قدردانی

از تأمین بخش غیر تجهیزاتی - غیر مواد مصرفی هزینه طرح توسط حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه تشکر می‌شود. از همکاری آقایان علیرضا محمودیان، عباس رضوی منش، سعید جبار زارع و سید ذبیح‌اله طباطبایی در انجام آزمایشهای لیچینگ نیز قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Pritzker, M. D., "The Role of Migration in Shrinking-Core Leaching Reactions Controlled by Pore Transport", *Metall. Trans. B*, Vol. 26, 1995, pp 901-910.
2. Gupta, C. K., "Extractive Metallurgy of Molybdenum", CRC Press, 1992.
3. Ruiz, M. C. and Padilla, R., "Copper Removal from Molybdenite Concentrate by Sodium Dichromate Leaching", *Hydrometallurgy*, Vol. 48, 1998, pp 313-325.
4. Presher, W. H., Wadsworth, M. E. and Fassell, W. M., "A Kinetic Study of the Leaching of Molybdenite", *JOM*, 1980, pp 794-800.
5. Ciminelli, V. S. T. and Osseo-Asare, K., "Kinetics of Pyrite Oxidation in Sodium Hydroxide Solutions", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 26B, 1995, pp 677-685.
6. Juneja, J. M., Sohan, S. and Bose, D. K., "Investigations on the Extraction of Molybdenum and Rhenium Values from Low Grade Molybdenite Concentrate", *Hydrometallurgy*, Vol. 41, 1996, pp 201-209.
7. Saily, A., Khurana, U., Yadav, S. K. and Tandon, S. N., "Technical Note Thiophosphonic Acids as Selective Extractants for Molybdenum Recovery from Low Grade Ore and Spent Catalysts", *Hydrometallurgy*, Vol. 41, 1996, pp 99-105.
8. Sadrnezhaad, S. K. and Keshavarz Alamdari, E., "Thermodynamics of Extraction of ReO_4^- from Aqueous Sulfuric Acid Media with TBP Dissolved in Kerosene", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 31B, 2001, pp 5-10.