

ترمودینامیک و سینتیک لیچینگ اکسی سولفیدهای مولبدن

سید خطیب الاسلام صدرنژاد (استاد)

چکیده

تعیین شرایط بهینه برای لیچینگ مواد حاوی اکسی سولفیدهای مولبدن نیازمند اطلاعات سینتیکی در باره فرایندهای فیزیکوشیمیایی غالب در طول عملیات است. این گونه مواد در غبار و کلسین حاصل از تشویه ناقص کنسانترات مولبدنیت یافت شده و به لحاظ پیچیدگی در ترکیب و تعدد واکنشها به دشواری قابل بررسی هستند. نتایج آزمایشهای تجربی برای لیچینگ این مواد در محلولهای هیدروکسید و کربنات سدیم در این مقاله بررسی شده است. اگر چه دستیابی به اطلاعات دقیق نظری مستلزم آگاهی از مکانیزم تک تک فرایندهای مؤثر است، اما معادلات کلی سرعت، از طریق انطباق و تعمیم شرایط الگوهای نظری با شیوههای اندازه گیری و ارقام بدست آمده از آزمایشهای تعیین تأثیر زمان، غلظت هیدروکسید سدیم، دبی دمش اکسیژن و دما بر کسر تبدیل مولبدنیت تعیین شده است. مکانیزمهای پیشنهادی برای پیشرفت فرایند حل سازی در شرایط واقعی کار با غبار صنعتی و تعیین گلوگاههای فرایند، به منظور دستیابی به طرح بهینه، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: سینتیک - لیچینگ - مولبدن - کربنات - هیدروکسید

مقدمه

سولفید مولبدن معمولاً به مقدار جزئی در معادن سولفیدی پرفیری، همراه مس وجود داشته و به روش فلو تاسیون تا ۹۰ درصد تغلیظ می شود. اکسید مولبدن را می توان از طریق تشویه سولفید بدست آورده و برای تولید فرومولبدن احیاء کرد. برای اکسیداسیون، معمولاً از هوای داغ استفاده می شود. اینکار باعث تولید بخار و غبار می شود؛ زیرا واکنش تشویه بشدت حرارت زا است و باعث گرم شدن موضعی مواد اکسی سولفید می گردد. غبار همراه بخار از کوره خارج شده و محیط را آلوده می کند؛ لذا باید فیلتر شود. الکتروفیلترها، تجهیزات مناسبی برای جداسازی ذرات معلق و بخارهای سرد شده هستند که بخش عمده مواد معلق و فرار را بدام انداخته و برای عملیات بعدی بازیابی می کنند.

یکی از راههای کاهش تلفات فلزی، بازگرداندن غبار به داخل کوره است؛ اما اینکار باعث افزایش مصرف انرژی و کاهش بازدهی کلی فرایند می شود؛ زیرا بخشی از ظرفیت قابل استفاده کوره را از دور خارج کرده و جلوی تولید بیشتر را می گیرد.

نسبت اکسیژن به گوگرد در غبار، تابع طرح و عملکرد کوره تشویه و فیلترهای تصفیه گاز است. این نسبت شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی فرایندهای بعدی را تحت تأثیر قرار می دهد. لیچینگ راه حل مناسب دیگری است [۱، ۲، ۳] که همزمان می تواند بر غبار و کلسین انجام شود. این کار نه تنها به بازیابی مولبدن، بلکه به استحصال عناصر ارزشمند همراه مولبدن مانند سلنیوم و رنیوم نیز می تواند

منجر شود. اگرچه احیاء فلز از طریق پیرومتالورژی هم قابل انجام است؛ اما هیدرومتالورژی آلودگی کمتری نسبت به پیرومتالورژی ایجاد می‌کند. علاوه برای بازیابی عناصر ارزشمند همراه نیز فرایندی مطلوب بنظر می‌رسد [۱]. بویژه که دستیابی به عناصر خالص را آسانتر می‌نماید.

همه ترکیبات مولیبدن قابل خیساندن هستند؛ اما سرعت حل شدنشان متفاوت است. سولفید، برای مثال، بسیار دیرتر از اکسید حل می‌شود؛ لذا باید فشار، دما و پتانسیل اکسیدکنندگی را بالا برد و پالپ را بشدت بهم زد. اکسید مولیبدن، اگرچه با عوامل لیچینگ راحتتر ترکیب می‌شود [۴]، اما از سرعت لازم برای طراحی یک سیستم بهینه هنوز هم برخوردار نیست.

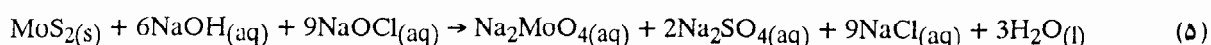
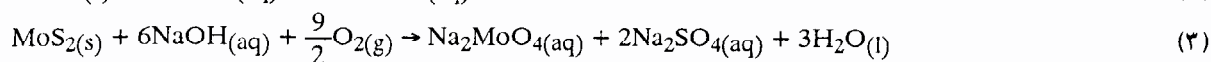
تحقیق در باره سینتیک لیچینگ اکسید مولیبدن در محیطهای مختلف و از جمله آمونیاک، اسید سولفوریک، کربنات سدیم و اسید هیدروکلریک، با هدف بهینه سازی سیستم تولید، از دیرباز مورد علاقه طراحان سیستمهای صنعتی و محققین بوده است [۴]. اما تئوری لیچینگ مولیبدنیت در اسید نیتریک، هیدروکسید پتاسیوم و هیدروکسید سدیم تحت فشار، دما، پتانسیل الکتریکی و فشار جزئی اکسیژن بالا، هنوز هم بطور کامل شناخته نشده است [۲]. اگرچه اطلاعات تجربی در باره تأثیر فشار اکسیژن، غلظت هیپوکلریت سدیم و جریان الکتریکی، بر سرعت لیچینگ تا حدی معلوم شده [۵]، اما مراحل کنترل کننده سرعت و مکانیزم فرایند هنوز هم ناشناخته باقی مانده است.

لیچینگ اکسی سولفیدهای مولیبدن و عناصر جنبی همراه، به لحاظ پیچیدگیهای نظری و دشواریهای تجربی تقریباً دست نخورده باقی مانده است. تعیین ترمودینامیک و سینتیک لیچینگ این مواد در محلولهای آبی قلیایی همچون کربنات و هیدروکسید سدیم، با هدف دستیابی به اطلاعات لازم برای بهینه سازی فرایندهای کاربردی صنعتی، در شرایط کشور ما، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بازیابی حداکثر یونهای حاوی فلزات با ارزش مانند Re، Mo، Se، از محلول حاصل، می‌تواند راه را برای توسعه فرایندهای تولیدی واسط فراهم ساخته و محیط را برای شکوفایی فعالیتهای طراحی واحد و اجرای پروژه‌های کاربردی مهیا سازد.

سینتیک لیچینگ غبار و کلسین تشویه آزمایشگاهی کنسانترات مولیبدنیت، در این تحقیق، مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آزمایشگاهی با الگوهای نظری مقایسه و مکانیزم غالب معین شده است. اهمیت این بررسیها بخصوص با توجه به کند بودن فرایند لیچینگ به علت کم بودن دمای محیط کار (حداکثر ۱۰۰ درجه سانتیگراد) دارای ارزش علمی و کاربردی بسیار است.

روش تحقیق

از دو نوع سیستم ساکن و پیوسته برای انجام آزمایشهای لیچینگ استفاده شد. هدف، تعیین کمیتهای ترمودینامیکی و سپس سینتیکی واکنش لیچینگ طبق فرمولهای ۱ تا ۵ زیر بود:



از ۴ نوع ماده جامد و ۴ نوع حلال مایع برای انجام آزمایشها استفاده شد. این مواد عبارت بودند از: «الف» غبار اکسیدی جمع شده در غبارگیرهای کوره تشویه صنعتی، «ب» غبار اکسی سولفیدی جمع شده در غبارگیر کوره تشویه آزمایشگاهی، «ج» کلسین اکسی سولفیدی نمونه گیری شده از کوره تشویه آزمایشگاهی، «د» سولفید تغلیظ شده مجتمع مس سرچشمه، «ه» آب مقطر، «و» سود سوزآور، «ز» کربنات سدیم و «ح» هیپوکلریت سدیم.

آزمایشهای لیچینگ در (الف) یک راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده بوسیله جریان اکسیژن دمیده شده توسط یک لانس تک شاخه

یا یک همزن الکتریکی با دور ۱۰۰۰ دور در دقیقه و (ب) یک تانک پاچوکای [۶] آزمایشگاهی کف-دم انجام شد. حجم اولیه محلول، در آزمایشهای انجام شده در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده توسط اکسیژن، ۱۰۰ cc و در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده توسط همزن الکتریکی، ۱۵۰ cc بود. در تمام طول آزمایش، پالپ توسط اکسیژن دارای دبی مشخص یا همزن الکتریکی دارای دور ثابت به هم زده می‌شد. در آزمایشهای انجام شده تأثیر دبی اکسیژن، غلظت محلول، زمان لیچینگ، دمای محلول و چگالی پالپ، بر کسر تبدیل مولبدیت تعیین شد. تعیین غلظت از طریق نمونه‌گیری از محلول لیچینگ و آنالیز تریه روش وزن سنجی رسوبی ترکیب $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ حاصل از واکنش با اکسین انجام شد. نتایج آزمایشهای انجام شده با غبار اکسی سولفیدی جمع شده در غبارگیر کوره تشویه آزمایشگاهی، کلسین اکسی سولفیدی نمونه‌گیری شده از کوره تشویه آزمایشگاهی با سود سوزآور و کربنات سدیم در این مقاله و نتایج بقیه آزمایشها، در مقالات بعدی گزارش می‌شود.

نتایج و بحث

آنالیز XRF غبار جمع شده در غبارگیر کوره تشویه آزمایشگاهی، نشاندهنده ۸۵ درصد سولفید، ۱۴ درصد اکسید و ۱ درصد ترکیبات متفرقه دیگر با اندازه دانه کوچکتر از ۲/۰ میلی‌متر را نشان داد. ارقام بدست آمده در باره لیچینگ این غبار در راکتور ساکن در جدولهای ۱، ۲ و ۳ ارائه شده است. مقادیر کسر تبدیل بر اساس نسبت مولبدین حل شده به مولبدین موجود در غبار اضافه شده به محلول محاسبه و در جدول ثبت شده است. همانطور که از اطلاعات ارائه شده بر می‌آید افزایش غلظت سود، دبی گاز و دما هر سه تأثیری افزاینده بر سرعت انحلال ماده اکسی سولفیدی در محلول سود دارند. بنابراین انتظار می‌رود که هر دو مکانیزم شیمیایی و انتقال در تعیین سرعت فرایند نقش داشته باشد.

جدول ۱ - تأثیر غلظت سود بر لیچینگ غبار در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده.

کلیه آزمایشها در دبی ثابت اکسیژن $\frac{3\text{cc}}{\text{g}}$ و ۷۸/۳°C دمای ۲۰°C انجام شده است.

ردیف	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	غلظت سود	غلظت مولبدین (گرم/لیتر)	کسر تبدیل مولبدین
۱	۰	۵	۱M	۰	۰
۲	۱۸۰۰	۵	۱M	۲/۱۸	۰/۰۸۵
۳	۳۶۰۰	۵	۱M	۳/۶۳	۰/۱۴۲
۴	۷۲۰۰	۵	۱M	۴/۸۹	۰/۱۹۲
۵	۱۰۸۰۰	۵	۱M	۵/۲۳	۰/۲۰۵
۶	۰	۵	۲M	۰	۰
۷	۱۸۰۰	۵	۲M	۴/۲۲	۰/۱۶۵
۸	۳۶۰۰	۵	۲M	۵/۱۷	۰/۲۰۳
۹	۷۲۰۰	۵	۲M	۵/۵۸	۰/۲۱۹
۱۰	۱۰۸۰۰	۵	۲M	۵/۶۳	۰/۲۲۰
۱۱	۰	۵	۳M	۰	۰
۱۲	۱۸۰۰	۵	۳M	۵/۲۱	۰/۲۰۴
۱۳	۳۶۰۰	۵	۳M	۵/۴۲	۰/۲۱۲
۱۴	۷۲۰۰	۵	۳M	۶/۱۸	۰/۲۴۲
۱۵	۱۰۸۰۰	۵	۳M	۶/۴۳	۰/۲۵۲

جدول ۲ - تأثیر دبی اکسیژن بر لیچینگ غبار در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده با سود ۱M.

نمونه	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	دبی اکسیژن ($\frac{cc}{s}$)	غلظت مولیبدن ($\frac{g}{L}$)	کسر تبدیل مولیبدن
۱	۷۲۰۰	۱۰	۷۸/۲	۲۰/۸۳	۰/۳۴۵
۲	۷۲۰۰	۱۰	۸۱/۵	۲۱/۷۸	۰/۳۶۱
۳	۷۲۰۰	۱۰	۹۷/۳	۳۳/۸۵	۰/۵۶۱
۴	۷۲۰۰	۵	۷۸/۲	۱۱/۸۹	۰/۳۹۴
۵	۷۲۰۰	۵	۸۱/۵	۱۵/۹۷	۰/۵۲۹
۶	۷۲۰۰	۵	۱۲۴/۵	۱۶/۵	۰/۵۴۷

جدول ۳ - تأثیر دما بر لیچینگ غبار در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده با سود ۲M در دبی ثابت اکسیژن $\frac{78}{3} \frac{cc}{s}$.

ردیف	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	دما ($^{\circ}C$)	غلظت مولیبدن ($\frac{g}{L}$)	کسر تبدیل مولیبدن
۱	۰	۵	۳۵	۰	۰
۲	۹۰۰	۵	۳۵	۳/۵۳	۰/۱۴
۳	۱۲۰۰	۵	۳۵	۴/۲۴	۰/۱۶۶
۴	۱۵۰۰	۵	۳۵	۴/۴۳	۰/۱۷۴
۵	۱۸۰۰	۵	۳۵	۴/۶۶	۰/۱۸۳
۶	۰	۵	۴۰	۰	۰
۷	۹۰۰	۵	۴۰	۴/۴۳	۰/۱۷۴
۸	۱۲۰۰	۵	۴۰	۷/۱۷	۰/۲۸۱
۹	۱۵۰۰	۵	۴۰	۷/۵۶	۰/۲۹۶
۱۰	۱۸۰۰	۵	۴۰	۸/۴۴	۰/۳۳۱
۱۱	۰	۵	۵۰	۰	۰
۱۲	۹۰۰	۵	۵۰	۴/۶۸	۰/۱۸۵
۱۳	۱۲۰۰	۵	۵۰	۷/۵۶	۰/۲۹۶
۱۴	۱۵۰۰	۵	۵۰	۸/۴۶	۰/۳۳۱
۱۵	۱۸۰۰	۵	۵۰	۹/۵	۰/۳۷۲
۱۶	۰	۵	۶۰	۰	۰
۱۷	۹۰۰	۵	۶۰	۷/۰۳	۰/۲۷۵
۱۸	۱۲۰۰	۵	۶۰	۱۲/۰۱	۰/۴۷۱

نتایج آزمایشهای انجام شده در تانک پاچوکا در جدول ۴ خلاصه شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش چگالی پالپ از ۰/۰۵ به ۰/۱ گرم بر سانتیمتر مکعب، کسر تبدیل حدود ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. علت این موضوع کاهش تعلیق در اثر افزایش چگالی است. مقایسه داده‌های جدول ۱ با داده‌های جدول ۴ مؤید این موضوع به اضافه بهبود نسبی سیستم تعلیق در تانک پاچوکا است.

جدول ۴ - تأثیر دبی اکسیژن بر لیجینگ غبار در تانک پاچوکای آزمایشگاهی با سود ۲M.

نمونه	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	دبی اکسیژن (cc/s)	غلظت مولیدین (گرم/لیتر)	کسر تبدیل مولیدین
۱	۱۲۰۰	۲	۰	۰/۰۸	۰/۰۰۷۸
۲	۱۲۰۰	۲	۷۸/۳	۳/۸۳	۰/۳۷۵
۳	۱۲۰۰	۲	۸۱/۶	۵/۹۸	۰/۵۸۶
۴	۱۲۰۰	۲	۹۷/۳	۸/۳۳	۰/۸۱۷

نتایج آزمایشهای انجام شده برای لیجینگ مقدار استوکیومتری باضافه ۱۰ گرم کلسین تشویه شده در کوره آزمایشگاهی در ۱۵۰CC محلول کربنات سدیم تحت شرایط همزدن الکتریکی با دور ۱۰۰۰ RPM در جدولهای ۵ و ۶ خلاصه شده است. مقادیر کسر تبدیل بر اساس نسبت مولیدین حل شده به مقدار حالت تعادل محاسبه و در جدولهای ۵ و ۶ ثبت شده است. از آنجا که اطلاعات ترمودینامیکی حالت تعادل واکنش ۴ تاکنون در مراجع علمی ارائه نشده، لذا مقدار حالت تعادل بر اساس غلظت در زمانهای طولانی تخمین زده شده است. برای نشان دادن روند فرایند انحلال، تغییرات غلظت مولیدین محلول بر حسب زمان و غلظت کربنات سدیم برای آزمایشهای جدولهای ۵ و ۶، در شکل ۱ با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۵ - لیجینگ غبار در ۱۵۰CC محلول کربنات سدیم رقیقتر از ۱M مخلوط شونده توسط همزن الکتریکی

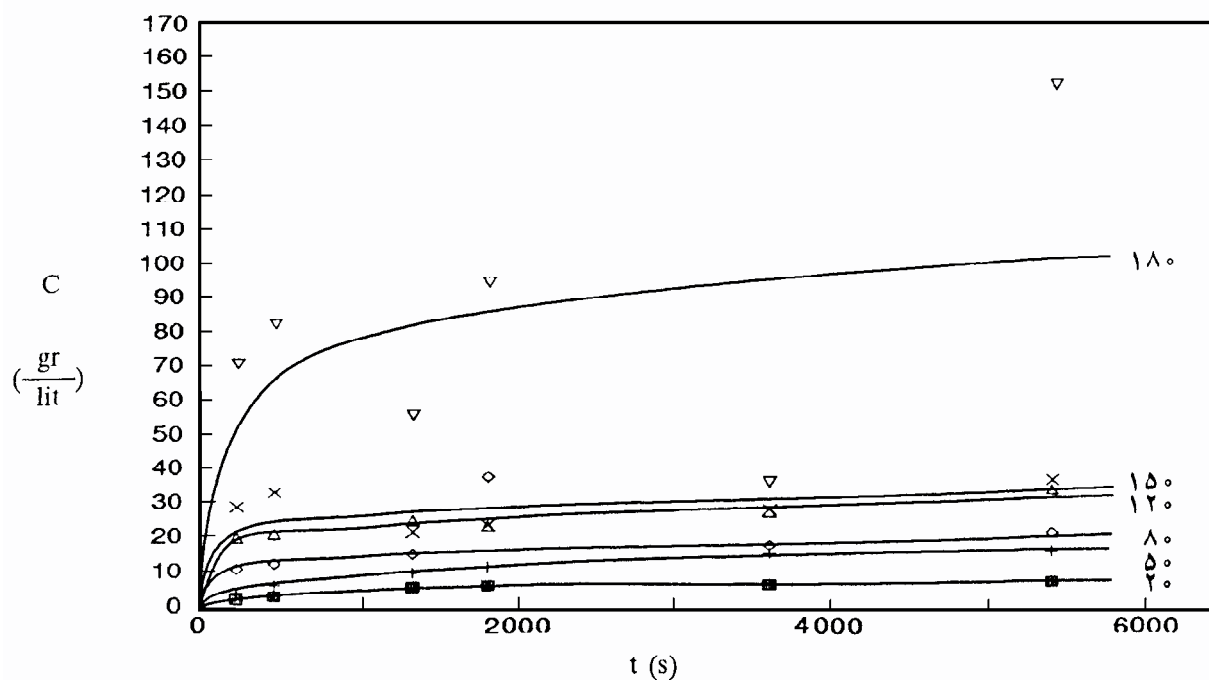
دارای فرکانس ۱۰۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط. در تمام آزمایشها، مقدار مولیدینیت

۱۰ گرم بیشتر از مقدار استوکیومتری لازم برای انجام واکنش ۴ در نظر گرفته شده است.

نمونه	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	غلظت کربنات (گرم/لیتر)	غلظت مولیدین (گرم/لیتر)	کسر تبدیل مولیدین
۱	۱۸۰	۱۴/۰۷	۲۰	۲/۱۴	۰/۲۶۸
۲	۴۲۰	۲۰/۱۸	۲۰	۳/۰۲	۰/۳۷۸
۳	۱۳۲۰	۲۶/۰۳	۲۰	۵/۸۶	۰/۷۳۳
۴	۱۸۰۰	۳۴/۴۵	۲۰	۶/۴۴	۰/۸۰۵
۵	۳۶۰۰	۴۰/۵۶	۲۰	۷/۱۶	۰/۸۹۵
۶	۵۴۰۰	۴۶/۶۷	۲۰	۷/۹۲	۰/۹۹
۱	۱۸۰	۱۴/۰۷	۵۰	۴/۰۱	۰/۲۵۱
۲	۴۲۰	۲۰/۱۸	۵۰	۶/۱۲	۰/۳۸۳
۳	۱۳۲۰	۲۶/۰۳	۵۰	۹/۸۶	۰/۶۱۶
۴	۱۸۰۰	۳۴/۴۵	۵۰	۱۲/۰۲	۰/۷۵۱
۵	۳۶۰۰	۴۰/۵۶	۵۰	۱۶/۳۵	۱/۰۲۲
۶	۵۴۰۰	۴۶/۶۷	۵۰	۱۶/۲۵	۱/۰۱۶
۱	۱۸۰	۱۴/۰۷	۸۰	۱۰/۹۶	۰/۵۴۸
۲	۴۲۰	۲۰/۱۸	۸۰	۱۲/۳۵	۰/۶۱۸
۳	۱۳۲۰	۲۶/۰۳	۸۰	۱۵/۶۲	۰/۷۸۱
۴	۱۸۰۰	۳۴/۴۵	۸۰	۲۸/۱۲	۱/۹۰۶
۵	۳۶۰۰	۴۰/۵۶	۸۰	۱۸/۴۷	۰/۹۲۴
۶	۵۴۰۰	۴۶/۶۷	۸۰	۲۲/۰۶	۱/۱۰۳

جدول ۶ - لیچینگ غبار در 150°C محلول کربنات سدیم غلیظتر از ۱M مخلوط شونده توسط همزن الکتریکی دارای فرکانس ۱۰۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط. در تمام آزمایشها، مقدار مولیدنیت 10° گرم بیشتر از مقدار استوکیومتری لازم برای انجام واکنش ۴ در نظر گرفته شده است.

نمونه	زمان (ثانیه)	وزن غبار (گرم)	غلظت کربنات ($\frac{\text{g}}{\text{lit}}$)	غلظت مولیدن ($\frac{\text{g}}{\text{lit}}$)	کسر تبدیل مولیدن
۱	۱۸۰	۱۴/۰۷	۱۲۰	۱۹/۸۴	۰/۶۲۰
۲	۴۲۰	۲۰/۱۸	۱۲۰	۲۱/۰۱	۰/۶۵۷
۳	۱۳۲۰	۲۶/۰۳	۱۲۰	۲۵/۱۶	۰/۷۸۶
۴	۱۸۰۰	۳۴/۴۵	۱۲۰	۲۳/۷۴	۰/۷۴۲
۵	۳۶۰۰	۴۰/۵۶	۱۲۰	۲۸/۱۲	۰/۸۷۹
۶	۵۴۰۰	۴۶/۶۷	۱۲۰	۳۴/۴۸	۱/۰۷۸
۱	۱۸۰	۱۴/۰۷	۱۵۰	۲۸/۷۰	۰/۸۴۴
۲	۴۲۰	۲۰/۱۸	۱۵۰	۳۲/۹۵	۰/۹۶۹
۳	۱۳۲۰	۲۶/۰۳	۱۵۰	۲۱/۸۹	۰/۶۴۴
۴	۱۸۰۰	۳۴/۴۵	۱۵۰	۲۳/۸۴	۰/۷۰۱
۵	۳۶۰۰	۴۰/۵۶	۱۵۰	۲۸/۸۹	۰/۸۵۰
۶	۵۴۰۰	۴۶/۶۷	۱۵۰	۳۷/۳۰	۱/۰۹۷
۱	۱۸۰	۱۴/۰۷	۱۸۰	۷۰/۹۶	۰/۶۹۶
۲	۴۲۰	۲۰/۱۸	۱۸۰	۸۲/۵۰	۰/۸۰۹
۳	۱۳۲۰	۲۶/۰۳	۱۸۰	۵۶/۱۸	۰/۵۵۱
۴	۱۸۰۰	۳۴/۴۵	۱۸۰	۹۵/۰۷	۰/۹۳۲
۵	۳۶۰۰	۴۰/۵۶	۱۸۰	۳۶/۸۸	۰/۳۶۲
۶	۵۴۰۰	۴۶/۶۷	۱۸۰	۱۵۲/۷۷	۱/۵۰۰

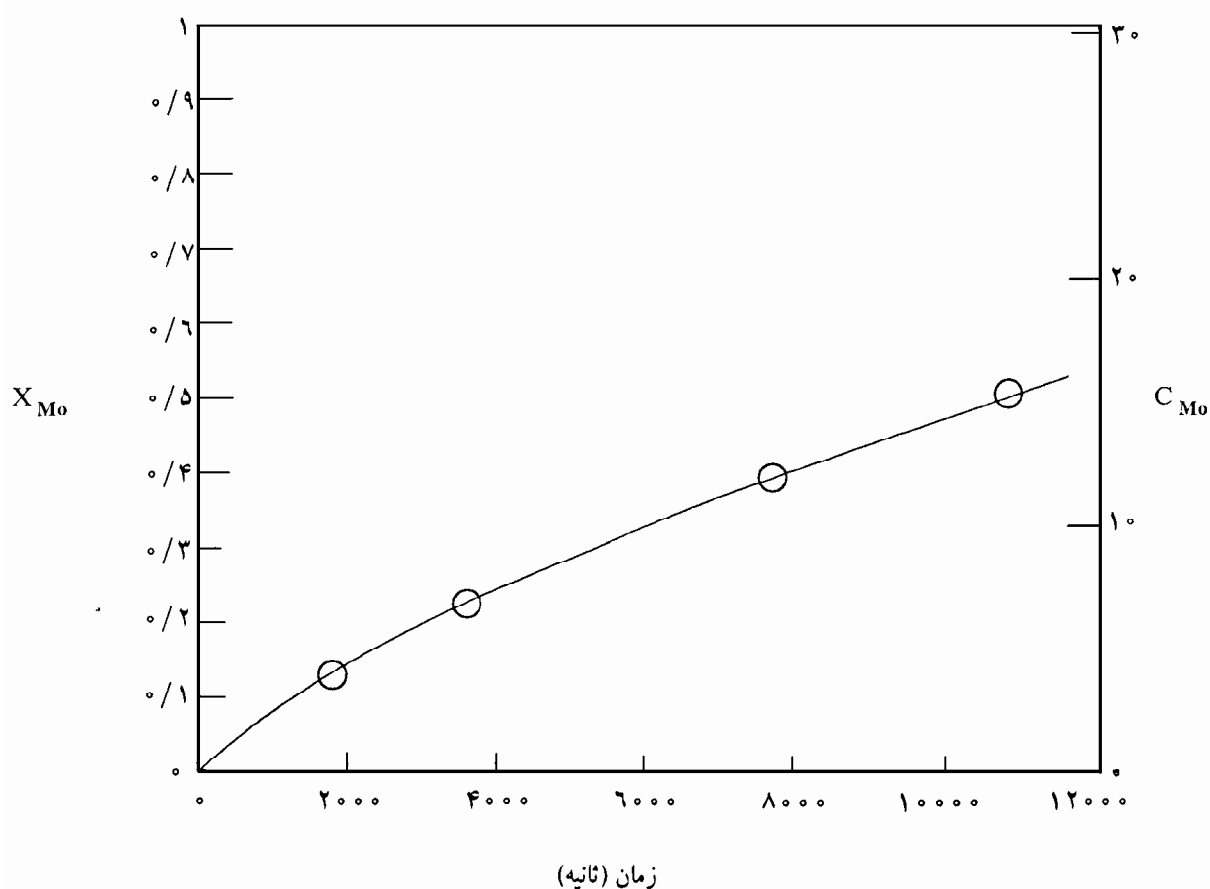


شکل ۱ - تأثیر زمان و غلظت کربنات سدیم بر غلظت مولیدن حل شده در محلول.

نتایج بررسیهای انجام شده در باره تأثیر دبی اکسیژن بر غلظت محلول و کسر تبدیل مولیدنیت برای آزمایشهای انجام شده در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده حاوی ۱۰۰ سانتیمتر مکعب مخلوط پالپ (جدول ۲) و برای آزمایشهای انجام شده در تانک پاچوکا حاوی ۱۰۰ سانتیمتر مکعب مخلوط پالپ (جدول ۴) نشان می‌دهد که در سرعتهای بهم‌زدن کم، انتقال خارجی نقش مهمی در پیشرفت لیچینگ دارد [۷]؛ بطوریکه با افزایش دبی دمش، انتقال جرم تسریع شده و مقدار عددی کسر تبدیل بزرگ می‌شود. سرعت لیچینگ به شار انتقال جرم و شار انتقال جرم به تعلیق ذرات وابسته است [۵].

چگالی پالپ نیز بر میزان لیچینگ تأثیر دارد. اطلاعات جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش چگالی پالپ از ۰/۵ به ۰/۱ گرم بر سانتیمتر مکعب، کسر تبدیل حدود ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. علت این موضوع کاهش تعلیق در اثر افزایش چگالی است. مقایسه داده‌های جدول ۲ با داده‌های جدول ۴ مؤید این موضوع به اضافه بهبود نسبی سیستم تعلیق در تانک پاچوکا است.

برای تعیین مکانیزم سینتیکی حاکم بر فرایند لیچینگ لازم است اطلاعات تجربی در باره کسر تبدیل با مدلهای ریاضی مقایسه شود. تغییرات غلظت و کسر تبدیل مولیدن بر حسب زمان برای لیچینگ ۵ گرم غبار در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب سود یک نرمال موجود در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده، در شکل ۲ نشان داده شده است. دبی اکسیژن ۷۸/۲ سانتیمتر مکعب بر ثانیه و اندازه ذرات غبار ۰/۲ میلیمتر بوده است. با توجه به غلیان شدید مایع در هنگام حل‌سازی، براساس مدل هسته واکنش نکرده با اندازه دانه متغیر، دو نوع کنترل (الف) انتقال در لایه مرزی و (ب) واکنش شیمیایی با معادلات جدول ۷ را می‌توان مورد استفاده قرارداد [۸]. اگرچه این معادلات بدواً برای محاسبه سرعت واکنشهای گاز-جامد طراحی شده‌اند، اما بکارگیری آنها برای توجیه فرایند لیچینگ، با در نظر گرفتن تشابه موجود



شکل ۲ - تغییرات کسر تبدیل و غلظت مولیدن بر حسب زمان برای لیچینگ در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده.

جدول ۷ - الگوی سیال - جامد برای ذره کوچک شونده [۹].

ردیف	شرح	معادله
۱	زمان بدون بعد	$Z = \frac{\rho_s d M_0}{\rho_0 b M_0} \quad t' = g_{r_1}(X) + \phi_1^2 \cdot P_{r_1}(X) + \phi_1^2 \cdot \frac{2}{Sh_1} \cdot q_{r_1}(X)$
۲	شیمیایی	$g_F(X) \quad 1 - (1-X)^{1/3}$
۳	نفوذ در لایه	$q_F(X) \quad 1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3}$
۵	ضرایب ثابت	$\phi_g^2 \quad \frac{k V_g}{2 D_g A_g}$ $Sh^* \quad \frac{h_0 r_0}{D_s \sqrt{D_s}}$

و اعمال اندک تغییر لازم، الگوسازی را ساده و تشخیص مکانیزم را میسر می‌سازد.

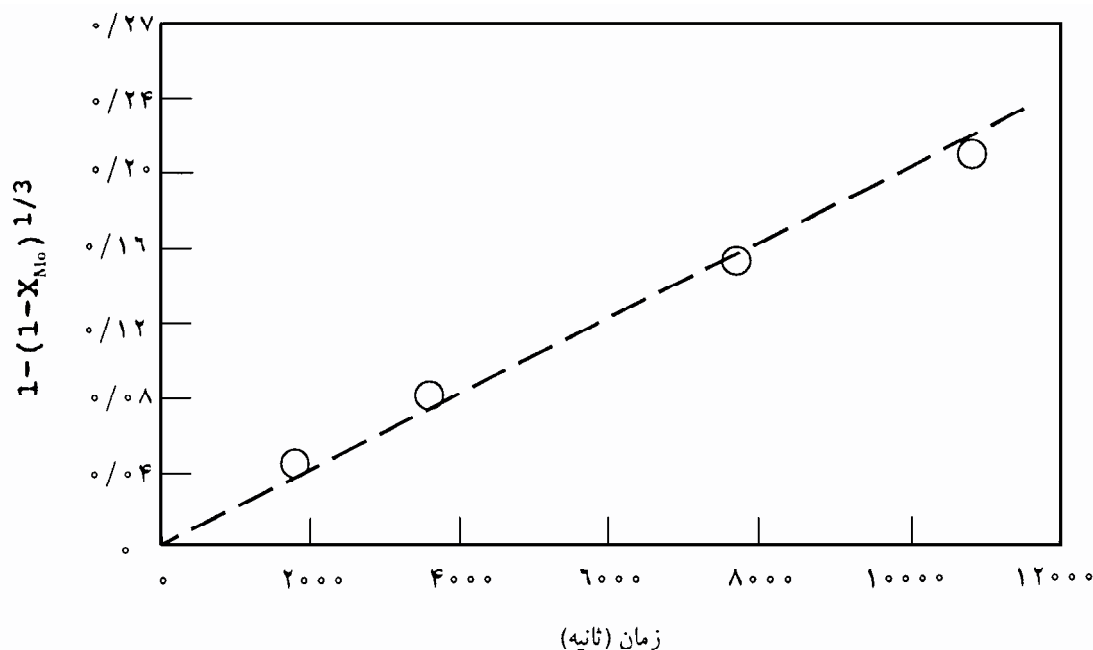
در رابطه‌های داده شده در جدول ۷، t زمان، D ضریب نفوذ، M جرم مولکولی، X کسر تبدیل، I شعاع، b ضریب استوکیومتری فاز جامد، k ثابت سرعت، ρ چگالی و h ضریب انتقال جرم است.

تأثیر افزایش دبی بر کسر تبدیل مولیدن (جدولهای ۲ و ۴) نشان دهنده وجود مکانیزم انتقال در هر دو سیستم راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده و تانک پاچوکا در شرایط و فاصله زمانی مورد آزمایش است؛ اما اگر زمان آزمایش آنقدر ادامه یابد که ضخامت لایه مرزی انتقال جرم به صفر برسد، کنترل لایه مرزی دیگر نمی‌تواند بر سرعت لیچینگ تأثیر بگذارد. تحت این شرایط، واکنش شیمیایی تنها مکانیزم تأثیر گذار بر سرعت فرایند خواهد بود.

نمودار تغییرات $1 - (1-X)^{1/3}$ بر حسب زمان در شکل ۳ رسم شده است. انحراف اندک این نمودار نسبت به خط راست، می‌تواند به علت دخیل بودن مکانیزم انتقال در لایه و انجام دو نوع واکنش لیچینگ بطور همزمان در محفظه واکنش باشد. واضح است که در صورت افزایش دبی اکسیژن، تنها تأثیر مکانیزم انتقال بکلی حذف خواهد شد، بلکه به علت تشدید واکنش تشویه مطابق واکنش ۳، سرعت فرایند نیز افزایش خواهد یافت.

با استفاده از رابطه ردیف دوم جدول ۷ و به کمک نمودار شکل ۳، زمان تکمیل شدن لیچینگ برابر با ۴۶۴۵۲ ثانیه (۱۲/۹ ساعت) محاسبه می‌شود. از روی این زمان، ثابت سرعت واکنش لیچینگ، با فرض درجه یک بودن، برابر با $4/08 \times 10^{-7}$ متر بر ثانیه قابل محاسبه است. استفاده از نرم افزار MKS نیز می‌تواند در این راستا مفید واقع شده و بر دقت و سرعت محاسبات بیفزاید [۹-۱۱]. تعیین مکانیزم فرایند، از طریق محک زدن اطلاعات تجربی با معادلات الگو قابل انجام است. برای مثال، با رسم نمودار تغییرات توابع نشان داده شده در جدول ۷ بر حسب زمان، مرحله کنترل کننده سرعت را برای آزمایشهای مختلف گزارش شده در این تحقیق می‌توان بدست آورد.

با توجه به کندی فرایند لیچینگ، زمانهای مورد استفاده در این تحقیق در مقایسه با زمان لازم برای تکمیل واکنش بسیار کوچک بنظر می‌رسد. بنابراین عدم حذف لایه مرزی انتقال جرم در طول مدت آزمایش نیز دور از ذهن بنظر نمی‌رسد.



شکل ۳ - تغییرات $g_F(X)$ بر حسب زمان برای لیچینگ در راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده.

نتیجه‌گیری

آزمایشهای تجربی متعدد برای تعیین سینتیک لیچینگ غبار و کلسین حاصل از تشویه سولفید مولیبدن انجام شده و نتایج بدست آمده برای تعیین کمیات سینتیکی و ترمودینامیکی سیستمهای دوتایی، سه تایی و شبه سه تایی مورد استفاده قابل استفاده است. داده‌های ترمودینامیکی همچون ثابت تعادل و ضریب اکتیویته مواد شرکت کننده در واکنشها بسیار کمیاب بلکه نایاب است. تعیین این نوع اطلاعات، از طریق تلفیق مدل‌های سینتیکی موجود با روابط ترمودینامیکی، قابل تعیین بنظر می‌رسد. دستیابی به مقادیر دقیق ثابت تعادل و ضریب اکتیویته، کمک شایانی به تفسیر نتایج سینتیکی خواهد کرد.

نتایج آزمایشهای انجام شده نشان می‌دهد که اگر چه مکانیزم فرایند انحلال غبار تشویه مولیبدنیت در سود سوزآور عمدتاً از نوع شیمیایی است، ولی نفوذ در لایه مرزی انتقال جرم نیز در زمانهای کوتاه و دبی‌های متوسط بر سرعت فرایند تأثیر دارند. این تحقیقات که هم بطور تجربی از طریق تجزیه شیمیایی محلول لیچینگ و هم به روش الگوسازی ریاضی انجام شد، ثابت سرعت واکنش لیچینگ را برابر با $7 - 10 \times 10^{-4}$ متر بر ثانیه و زمان تکمیل فرایند را $9/12$ ساعت بدست داد. پارامترهای مهم دیگری که بر سرعت فرایند تأثیر می‌گذارند عبارتند از غلظت محلول سود، غلظت ماده اکسید کننده، چگالی پالپ، دما و ولتاژ الکتریکی اعمالی به سیستم.

به علت کمبود اطلاعات ترمودینامیکی، تفسیر همه یافته‌ها در حال حاضر مشکل است؛ اما با تلفیق مدل‌های سینتیکی موجود با روابط قابل اعمال ترمودینامیکی، بنظر می‌رسد دستیابی به ناشناخته‌های فراوانی در باره سیستمهای دارای کاربرد هیدرومتالورژی میسر شود. برای مثال با مشخص شدن مدل‌های سینتیکی غالب، نه تنها دستیابی به اطلاعات کمیاب سینتیکی تسهیل خواهد شد، بلکه خواص ترمودینامیکی مواد و فازهای شرکت کننده در واکنشهای لیچینگ نیز تا حد زیادی قابل دسترسی خواهند شد.

تعیین مکانیزم فرایند، از طریق محک زدن اطلاعات تجربی با معادلات الگو قابل انجام است. برای مثال، با رسم نمودار تغییرات X_{Mo} حسب زمان، مرحله کنترل کننده سرعت را می‌توان بدست آورد. تأثیر افزایش دبی بر کسر تبدیل مولیبدن نشان دهنده وجود مکانیزم انتقال در هر دو سیستم راکتور شیشه‌ای مخلوط شونده و تانک پاچوکا در شرایط و فاصله زمانی مورد آزمایش است؛ اما اگر زمان آزمایش آنقدر ادامه یابد که ضخامت لایه مرزی انتقال جرم به صفر برسد، کنترل لایه مرزی دیگر نمی‌تواند بر سرعت

لیچینگ تأثیر بگذارد. تحت این شرایط، واکنش شیمیایی تنها مکانیزم تأثیر گذار بر سرعت فرایند خواهد بود. استفاده از روش اختلاط دمشی برای مطالعه سینتیک لیچینگ غبار تشویه سولفید و اکسید مولیبدن روش مناسبی برای تعیین مکانیزم فرایند است. این تحقیقات که هم بطور تجربی از طریق تجزیه شیمیایی محلول لیچینگ و هم به روش الگوسازی ریاضی در حال انجام است، می‌بایست سرانجام به اطلاعات قطعی و دقیقی در باره ثابت سرعت، انرژی تحریک و زمان تکمیل فرایند منجر شود. این اطلاعات برای طراحی و ساخت راکتورهای تولید مولیبدن به روش هیدرومتالورژی شدت مورد نیاز است.

تشکر و قدردانی

از تأمین هزینه طرح توسط حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه تشکر می‌شود. از همکاری آقایان یوسف میلادی، غلامرضا اسدپوری، یمان ابراهیمی‌نژاد و سعید جبارزاد در انجام آزمایشهای لیچینگ نیز قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Drescher, W. H. Wadsworth, M. E. and Fassell, W. M., A Kinetic Study of the Leaching of Molybdenite, Journal of Metals, June 1956, pp 794-800.
2. Ruiz, M. C. and Padilla, R., Copper Removal from Molybdenite Concentrate by Sodium Dichromate Leaching, Hydrometallurgy, Vol. 48, 1998, pp 313-325.
3. 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.
4. Gupta, C. K., Extractive Metallurgy of Molybdenum, CRC Press, 1992.
5. Drescher, W. H., Wadsworth, M. E. and Fassell, W. M., A Kinetic Study of the Leaching of Molybdenite, JOM, 1980, pp 794-800.
6. Shekhar R. and Evans, J. W., Fluid Flow Patterns in Pachuca Tanks, Extraction Metallurgy'85, 1985, pp 387-396.
7. Hallette, J., Monheminsa, J. and Robertson, P. C. J., Oxygen Mass Transfer in Pachuca Tanks, Extractive Metallurgy'81, Inst. Mining and Metallurgy Sym., London, 1981, pp 308-319.
8. Mazet, N. and Spinner, B., Modeling of Gas-Solid Reactions, I. Non-Porous Solids, International Chemical Engineering, Vol. 32, No. 2, April 1992, pp 271-284.
9. سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد و محمود فرازپی، الگوهای سینتیکی گاز - جامد، کارنامه پژوهشی شریف، متالورژی، ۱۳۷۳، صص ۱۴۶-۱۷۲.
10. A. E. Morris and J. B. Stephenson, "Computer Software for Chemical and Extractive Metallurgy Calculations": Journal of Metals, Vol. 45, 1993, pp 29-31.
11. Sadrnezhaad, K., Gharavi, A. and Morvarid, O., "Simulation of Kinetics of Chemical Reactions", Abstract Bulletin of Papers Presented in Fourth Biennial Conference on Chemical Metallurgy Calculations, Missouri. Rolla Univ., Missouri, 1992, p 26.