

فرآوری کنسانتره سولفید سرب معدن کوشک یزد به روش هیدرومتالورژی : بررسی سینتیک انحلال غیراکسایشی در محلولهای اسیدی *

دکتر حکمت رضوی زاده : دانشیار دانشگاه علم و صنعت ایران

علیرضا ذاکری : دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شریف

محمد فکورفر : کارشناس شرکت ملی سرب و روی ایران

چکیده :

انحلال^۱ انتخابی گالن از یک کنسانتره سولفید سرب حاوی ۶ درصد روی در محلولهای اسید کلریدریک - کلرید سدیم در دماهای ۱۷ تا ۹۰ درجه سانتیگراد و pH از ۰/۷ تا ۱/۵ بررسی شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که سولفید سرب در آغاز با سرعت زیاد و در پی آن به آهستگی حل می‌شود و بازدهی استخراج تا ۹۰ درصد بوده است در حالی که سولفیدروی تمایل زیادی به واکنش با اسید نشان نمی‌دهد و انحلال پس از چند دقیقه با بازدهی کمی به تعادل می‌رسد. افزایش اسیدیته محلول در محدوده پیشگفته، واکنش انحلال سولفید سرب را تسریع می‌کند و شدت تاثیر در مقادیر بالاتر اسید کمتر است، در حالی که انحلال سولفیدروی نسبت به غلظت اسید اساساً تفاوتی نشان نمی‌دهد. از طرفی افزایش دما تاثیر زیادی در انحلال سولفیدسرب دارد ولی تغییر آن در محدوده ۵۰ تا ۹۰°C در واکنش سولفید روی چندان موثر نیست. بررسی سینتیک انحلال اسیدی سولفید سرب نشان می‌دهد که احتمالاً نفوذ یونها از میان لایه محصول جامد، پس از چند دقیقه اول کنترل کننده واکنش انحلال است و انرژی فعالسازی ظاهری آن ۲/۷ کیلوکالری بر مول است.

۱ - مقدمه

خود حل کند. با حرارت دادن این محلول و حذف NH_4 یک رسوب سولفات سرب بازی به دست می‌آورند که پس از عمل کردن CaO بر آن به وسیله عملیات احیا سرب تهیه می‌شد (۱ و ۲).

در سالیان اخیر انحلال اکسایشی^۲ (به وسیله یونهای فریک یا کوپریک) و غیراکسایشی^۳ (به وسیله یون هیدرونیوم) کنسانتره سولفید سرب، توجه پژوهشگران را جلب کرده است.

پژوهشهای مربوط به انحلال غیر اکسایشی که غالباً بر استفاده از محلولهای HCl مبتنی بوده‌اند، هر چند در مقام مقایسه با روش اکسایشی بخش کمتری را به خود اختصاص می‌دهند، در مقیاس آزمایشگاهی یا نیمه صنعتی نتیجه بخش بوده‌اند و این امید وجود دارد که در آینده بتوانند به ویژه در مقیاسهای کوچک به عنوان یک فرآیند صنعتی ایفای نقش کنند (۳ - ۶).

روش پیرو متالورژی برای فرآوری کنسانتره سولفیدسرب موجب انتشار گرد و غبار سرب و تولید گاز SO_2 می‌شود که از عوامل آلوده کننده محیط زیست به شمار می‌روند. از این رو امروزه سعی بر این است که بتوان در صنعت از فرایندهای هیدرومتالورژی برای تولید سرب استفاده کرد. در گذشته کنسانتره سولفیدی را پس از عملیات تشویه توسط الکیل آمینها حل می‌کردند و با عبور گاز CO_2 از محلول به دست آمده، کربنات سرب رسوب داده می‌شد که پس از تکلیس و احیای آن سرب به دست می‌آمد. این روش به علت آلوده کردن محیط زیست و سمی بودن آن کنار گذاشته شده. پس از آن در فرآیندی دیگر، از محلول سولفات آمونیوم آمونیاکی به عنوان حلال استفاده شد. حلالیت سرب در چنین محلولی بالا است. مثلاً محلول حاوی ۲۱۰ گرم بر لیتر $(NH_4)_2 SO_4$ و ۱۴۰ گرم بر لیتر NH_3 می‌تواند تا ۱۰۰ گرم سرب را در هر لیتر

* این مقاله بر اساس یک پروژه تحقیقاتی که از سال ۱۳۶۷ در دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت ایران در جریان است، تنظیم شده است.

کنترل کننده سرعت انحلال بوده است (۹). در مقابل از پژوهشهای دیگر در زمینه سینتیک، انحلال جداگانه کانیهای نسبتاً خالص گالن و اسفالریت در محلولهای اسید کلریدریک در حضور و عدم حضور کلرید سدیم نتیجه گیری شده است که برای هر دو کانی، واکنش شیمیایی در سطح، کنترل کننده سرعت انحلال است و این سرعت به غلظت یون هیدروژن و کلرید شدیداً وابسته است (۱۰ و ۱۱).

مقایسه انحلال این دو معلوم داشته که انحلال اسفالریت بسیار کندتر از گالن است و این اختلاف سرعت با افزایش کلرید سدیم افزایش می یابد. تازه ترین بررسی سینتیکی روی انحلال گالن در محلولهای اسیدکلریدریک حاوی کلریدهای فلزی مختلف، ضمن تأیید نتایج قبلی (۱۰)، نشان داده است که سرعت انحلال، تابع ظرفیت کاتیون کلرید است نه نوع کاتیون و در مولاریته، ثابت کلرید هر چه ظرفیت کاتیون بالاتر باشد سرعت انحلال بیشتر خواهد بود (۱۲).

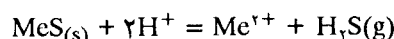
پژوهش حاضر در راستای فرآوری هیدرومتالورژیکی کنسانتره های سولفید سرب داخلی، عملیات انحلال را به عنوان مرحله حساس هر فرآیند هیدرومتالورژی، محور کار قرار داده است. در این مقاله نتایج حاصل از بررسی رفتار انحلال اسیدی سولفید سرب و روی در حضور کلرید سدیم برای شرایط مختلف ارائه می شود و درباره مکانیزم احتمالی انحلال سولفید سرب در شرایط به کار گرفته شده بحث می شود.

۲- جنبه های عملی پژوهش

۲-۱ مواد

در آزمایشها از کنسانتره سولفید سرب معدن کوشک واقع در استان یزد استفاده شده است. از این معدن با روش فلوتاسیون، دو محصول کنسانتره سولفیدروی و کنسانتره سولفید سرب به دست می آید. مشخصات کنسانتره سولفید سرب مصرفی در جدول شماره ۱ ملاحظه می شود.

انحلال غیر اکسایشی یک کانی سولفیدی (MeS) در محلولهای اسیدی را می توان چنین بیان کرد:



در اثر این واکنش، فلز جای یون هیدروژن را می گیرد و سولفید هیدروژن آزاد می شود. موضوع غلظت اسید که با عامل pH سنجیده می شود در انحلال اسیدی از اهمیت خاصی برخوردار است. اما حل شونده $^{2+}$ نمک فلزی جامد که در سطح سولفید تشکیل می شود نیز شایان توجه است. در واقع با حل شدن این نمک فلزی است که یون فلز به محلول راه پیدا می کند. به عنوان نمونه، از انحلال سولفید سرب در محیط سولفات و نیتراتی به ترتیب سولفات سرب نامحلول و نیترات سرب کاملاً محلول به دست می آید. این درحالی است که کلرید سرب حاصل از انحلال در محیط کلریدی، به خودی خود حل شونده بسیار کمی دارد، اما در حضور یون کلرید اضافی، کمپلکسهای محلول همچون PbCl_4^{2-} تشکیل می شود که حلالیت را بسیار افزایش می دهد. از این رو انحلال اسیدی سولفید سرب معمولاً در حضور مقدار زیادی یون کلرید (معمولاً با افزودن کلریدهای قلیایی و یا قلیایی خاکی) انجام می شود. همچنین، وقتی که انحلال مخلوط سولفیدها مطرح است، باید به اختلاف حل شونده های فلزی مشابه توجه کرد.

در یک بررسی که انحلال سولفیدها را در اسید سولفوریک ۱۰٪ و دمای ۱۲۰ مطالعه کرده اند نتیجه شده که سولفیدهای FeS ، NiS ، CoS ، ZnS کاملاً محلول اند و FeS کم محلول است، در حالی که CdS ، Sb_2S_3 ، As_2S_3 ، CuS ، PbS نامحلول اند و بنابراین بعضی از سولفیدها را از بعضی دیگر می توان جدا کرد (۷). همچنین گزارش شده است که در محلولهای اسید سولفوریک حاوی یون کلرید، سولفیدهای سرب و روی خیلی سریعتر از سولفیدهای مس و آهن حل می شوند (۸).

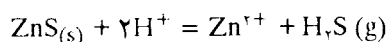
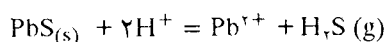
براساس مطالعات سینتیکی، اخیراً مدلی برای انحلال گالن طبیعی در محلولهای غلیظ اسید کلریدریک حاوی یون کلرید اضافی ارائه شده است که در آن نفوذ،

و بیش از ۳۰۰ دور در دقیقه در مورد اسفالریت، تاثیری روی سرعت انحلال ندارد. پژوهش قبلی ما (۱۳) در ارتباط با انحلال اکسایشی همین کنساتره نشان داده بود که در شرایط یکسان، نهایتاً اختلاف چندانی در انحلال ذرات با اندازه‌های متفاوت وجود ندارد.

۳-۱ اثر اسیدیته (pH)

اثر غلظت اسید کلریدریک به عنوان حلال که با pH محلول سنجیده می‌شود در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود. افزایش اسیدیته در تمام مدت آزمایش، انحلال سولفید سرب را به نحو چشمگیری سرعت می‌بخشد و تاثیر آن در محدوده مورد آزمایش با کاهش pH، کمتر می‌شود. به عبارت بهتر اثری که افزایش اسیدیته از pH=۱/۵ تا pH=۱/۰ بر مقدار انحلال سولفید سرب پس از ۹۰ دقیقه دارد بیش از ۴ برابر هنگامی است که pH از ۱/۰ به ۰/۷ برسد. به این ترتیب می‌توان پیش‌بینی کرد که احتمالاً مقادیر بالاتر اسید تاثیر چندانی در انحلال بیشتر نداشته باشد (شکل ۱). علت سرعت گرفتن انحلال سولفید سرب را در اثر افزایش اسیدیته می‌توان به علت وجود یون هیدرونیوم و نقش آن در واکنش انحلال غیراکسایشی دانست (۱۰ و ۱۱). در مورد سولفید روی (شکل ۲) ملاحظه می‌شود که اولاً تمایل آن به واکنش اسیدی خیلی کمتر از سولفید سرب است و ثانیاً انحلال آن در محدوده آزمایشها مستقل از غلظت اسید است. در شرایط به کار گرفته شده در حالی که سولفید سرب به میزان بیش از ۹۰٪ واکنش می‌کند حل شدن سولفید روی از ۳۰٪ بالاتر نمی‌رود و پس از حدود ۱۰ دقیقه واکنش به سرعت، در کسری از مقدار نهایی خود احتمالاً به تعادل می‌رسد.

واکنشهای انحلال PbS و ZnS در محلولهای اسیدی با معادله‌های زیر بیان می‌شوند:



تغییر انرژی آزاد و ثابت تعادل این دو واکنش در دمای ۵۵°C به ترتیب چنین گزارش شده‌اند (۱۱):

جدول ۱: آنالیز شیمیایی کنساتره سولفید سرب مصرفی

باقیمانده (%)	%S	%Fe	%Zn	%Pb
۱۸/۲۸	۱۸/۶۲	۹/۳۰	۶	۴۸

پراش سنجی اشعه ایکس این کنساتره حاکی از وجود PbS و مقدار کمی ZnS بوده است. پس از عبور دادن کنساتره مزبور از الکهای متفاوت، اندازه ذرات ۵۳ تا ۲۷۰ میکرون (۲۷۰ + ۷۰ - مش) برای این آزمایشها انتخاب شده و گرد NaCl بسیار خالص و اسید کلریدریک ۳۷٪ از محصولات کارخانه مرک آلمان برای آزمایشها به کار رفته است.

۲-۲ روش کار

برای هر آزمایش عملیات زیر انجام پذیرفت:

- مقدار ۲۰۰ گرم کلرید سدیم در یک بشر یک لیتری محتوی مقداری آب مقطر حل شد و پس از انحلال کامل، حجم محلول به ۸۰۰ میلی لیتر رسانده شد.
- با افزودن HCl به محلول حاصل، pH در حد مورد نظر تنظیم شد.
- پس از تنظیم دمای محلول، مقدار ۱۴ گرم کنساتره را به محلول اضافه کردیم و محلول را با یک همزن الکتریکی به هم زدیم.
- در زمانهای مورد نظر، مقداری حدود ۲۰ میلی لیتر از محلول نمونه‌گیری شد.
- پس از رقیق کردن محلولهای نمونه برداری شده، محتوی سرب و روی محلول به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

در آزمایشهای انحلال، سرعت همزن ۱۰۰۰ دور در دقیقه، دانه‌بندی ذرات کنساتره ۵۳ تا ۲۷۰ میکرون و غلظت کلرید سدیم ۲۵۰ گرم در لیتر ثابت اختیار شد و سایر عوامل موثر، بررسی شد. بنابر گزارشهای (۱۰ و ۱۱) سرعت به هم زدن بیش از ۸۰۰ دور در دقیقه در مورد گالن

۳-۲ اثر دما

دما نقش تعیین کننده‌ای در سرعت و میزان انحلال سولفید سرب دارد شکل (۳). در دماهای ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد و شرایط آزمایش، تا حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد از سولفید سرب پس از ۹۰ دقیقه واکنش می‌کند. البته بایستی توجه کرد که افزایش دما علاوه بر آنکه واکنش میان گالن و یون هیدرونیوم را سرعت می‌بخشد، حل شونده‌ی مواد جامد را نیز زیاد می‌کند. اما این تغییر دما اثر مهمی بر واکنش اسیدی سولفیدروی ندارد و تنها در اثر افزایش دما از ۱۷ به ۵۵ درجه سانتیگراد افزایشی در حدود ۱۰ درصد در مقدار نهایی استخراج روی مشاهده می‌شود و واکنش انحلال در یک مدت بسیار کوتاه به سرعت در کسری از مقدار نهایی خود احتمالاً به تعادل می‌رسد (شکل ۴). اطلاعات ترمودینامیکی مبنی بر اینکه افزایش دما بر انحلال اسیدی سولفیدها با استثنای گالن تاثیر کمی دارد (۳)، موید نتایج بالا است.

۳-۳ تعیین مدل سینتیکی

برای بررسی مدل سینتیکی انحلال اسیدی مستقیم سولفید سرب، و به عبارت دیگر برای تعیین مرحله کنترل کننده سرعت انحلال، می‌توان نمودار معادله‌های مربوط به مکانیزمهای مختلف را مطالعه کرد. این معادله‌ها بر مبنای مدل تویو شیمیایی^۵ عبارت انداز:

الف - مدل نفوذ در لایه محصول جامد

$$1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{2/3} = K_d \cdot t \quad [1]$$

ب - مدل واکنش شیمیایی در فصل مشترک

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_s \cdot t \quad [2]$$

ج - مدل نفوذ در لایه مرزی سیال

$$X = K_d \cdot t \quad [3]$$

با توجه به سه مکانیزم بالا، نتایج آزمایش اثر دما بر انحلال سولفید سرب (شکل ۳) را برای سه حالت بررسی کردیم و مشاهده شد که نمودار تغییرات $1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{2/3} = K_d \cdot t$ بر حسب زمان، برای زمانهای بالاتر از پنج دقیقه، نمایانگر

$$\Delta G^{328^\circ K} = 42/44 \text{ KJ/mol}, \quad k = 1/78 \times 10^{-7}$$

$$\Delta G^{328^\circ K} = 29/5 \text{ KJ/mol}, \quad K = 2/04 \times 10^{-5}$$

با توجه به داده‌های ترمو دینامیکی، قاعدتاً بایستی ZnS بهتر از PbS حل شود در حالی که نتایج آزمایشهای سینتیکی در این پژوهش عکس آن را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر سرعت انحلال ZnS در محلول اسید کلریدریک بسیار کندتر از PbS است. علت این امر هنوز به درستی معلوم نیست و آزمایشهای سیستماتیک در این زمینه انجام نشده است.

قبلاً ماچیمیا و همکاران (۱۱) براساس آزمایشهای جداگانه بر روی سولفید سرب و سولفید روی طبیعی گزارش کرده‌اند که سرعت انحلال اسفالریت در محلولهای اسید کلریدریک خیلی کندتر از آن گالن است. نتایج ایشان که در جدول شماره ۲ گرد آمده است همچنین حاکی است که اضافه کردن NaCl اختلاف سرعت انحلال این دو را باز هم بیشتر می‌کند. بر این مبنای، ایشان فقط یک آزمایش را بر روی یک نمونه کنسانتره سولفیدی مخلوط حاوی ۲۸ درصد روی و ۱۸ درصد سرب انجام داده‌اند که نتیجه آن به طور کلی با نتایج پژوهش حاضر که با به کارگیری یک کنسانتره سولفید سرب حاوی ۶ درصد روی، انحلال هم زمان دو سولفید فلزی را در شرایط گوناگون و در آزمایشهای متعدد بررسی کرده است، هماهنگی دارد.

جدول ۲: سرعت واکنشهای انحلال اسفالریت و گالن در محلولهای اسید کلریدریک در دمای ۵۵°C (۱۱)

مشخصات محلول	اسفالریت		گالن
	نمونه ۱	نمونه ۳	
۰/۵ M HCl	۰/۱۳	۰/۳۸	۴/۰
۳ M HCl	۱/۰۶	۲/۳۵	۲۸/۴
۰/۵ M HCl + ۳ M NaCl	۰/۶۲	-	-
۱ M HCl + ۳ M NaCl	-	-	۱۴۵
۲ M HCl + ۳ M NaCl	۳/۴۰	-	-

خاصی است، زیرا این امکان را به وجود می آورد که با انحلال انتخابی گالن، آن را تا حد ممکن از اسفالریت جدا کنیم.

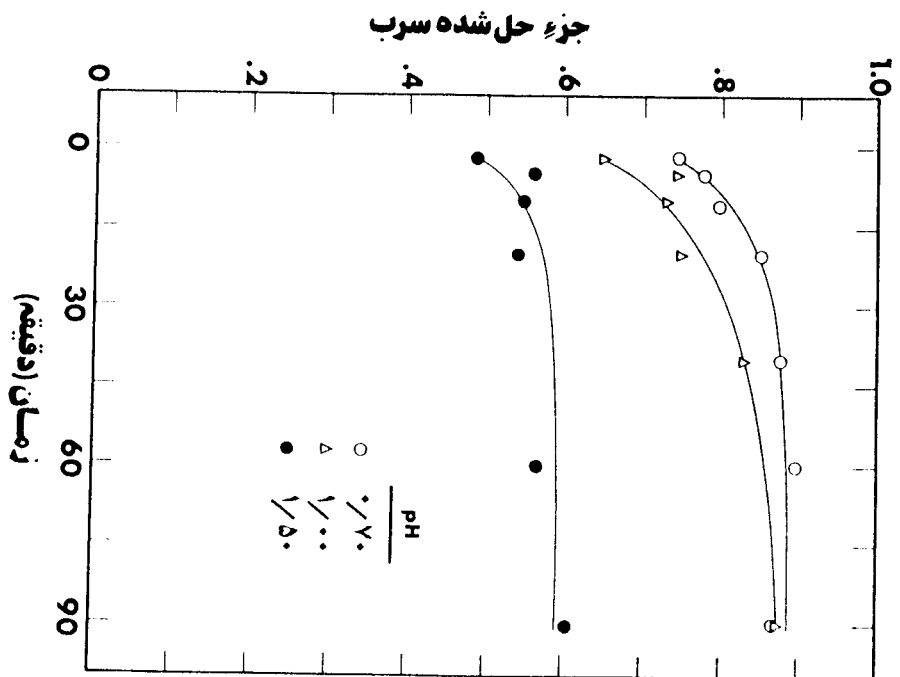
از این رهگذر دو هدف را ممکن است تعقیب کرد: استخراج هیدرومتالورژیکی سرب از مواد سولفورده مخلوط که فرآوری آنها به روشهای معمول میسر نیست، و یا سرب زدایی از کنسانتره های سولفورده روی یا مواد دیگری که در آنها سولفید سرب به عنوان ناخالصی حضور دارد.

رابطه ای خطی است (شکل ۵)، در حالی که در نمودارهای دو مکانیزم دیگر چنین ارتباطی وجود ندارد. جهت ارزیابی درستی مدل، ثابتهای سرعت معادله [۱] را از شیب خطهای شکل ۵ محاسبه و تغییرات لگاریتم این ثابتها را برحسب عکس دمای مطلق رسم کردیم تا نمودار آرنیوس به دست آمد (شکل ۶). از این نمودار، انرژی فعالسازی ظاهری، $2/7$ کیلوکالری بر مول به دست می آید که در محدوده کمتر از 5 کیلوکالری بر مول که در منابع (۱۴) برای مقادیر مربوط به مکانیزم کنترل نفوذی ذکر شده قرار دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که پس از سپری شدن حدود 5 دقیقه از آغاز واکنش، انتقال جرم از میان لایه محصول جامد کندترین مرحله و بنابراین کنترل کننده سرعت انحلال است. با توجه به نتایج بالا پیش بینی می شود که پیش از آنکه کمپلکسهای محلول کلرید سرب تشکیل شوند، احتمالاً ابتدا کلرید سرب جامد در سطح سولفید سرب به وجود می آید و یونها برای واکنش مجبورند از میان این لایه عبور کنند. چنین مکانیزمی برای روش انحلال اکسایشی سولفید سرب نیز مشاهده شده است (۱۵).

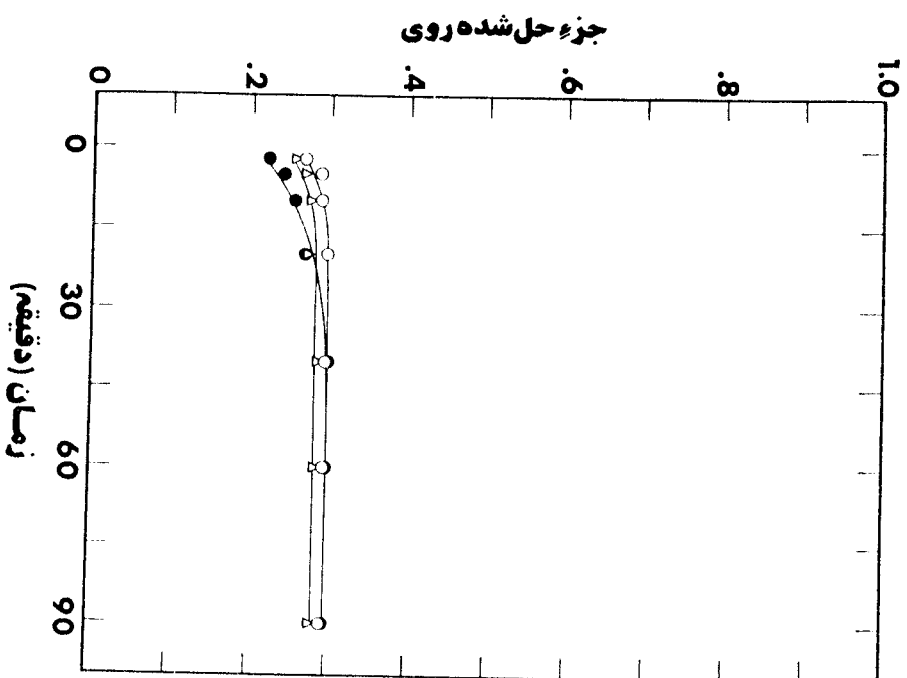
۴ - نتیجه گیری

این پژوهش با انتخاب یک کنسانتره سولفورده مخلوط، انحلال همزمان سولفید سرب و سولفید روی را در محلولهای اسیدکلریدریک حاوی کلرید سدیم از دیدگاه سینتیکی بررسی و مقایسه کرده است.

یافته های ما حاکی است که تمایل سولفید سرب به واکنش اسیدی شدید است، در حالی که انحلال سولفیدروی پس از چند دقیقه با بازدهی کمی عملاً متوقف شده است. افزایش اسیدیت و دما به طور کلی اختلاف سرعت انحلال این دو کانی را باز هم بیشتر می کند. چنین به نظر می رسد که در شرایط به کار گرفته شده، سرعت انحلال سولفید سرب پس از سپری شدن دقایق نخست، با انتقال جرم از میان لایه محصول جامد، کنترل شده است. از دیدگاه کاربردی، اختلاف قابل توجه سرعت انحلال سولفیدسرب و سولفیدروی حائز اهمیت

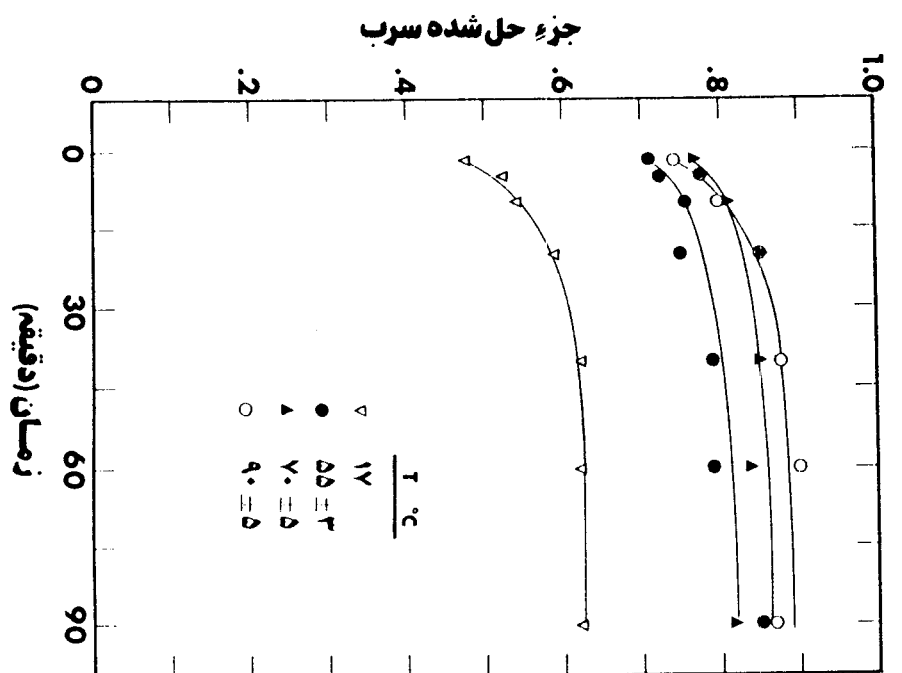


شکل ۱- اثر اسیدیته بر انحلال گالن

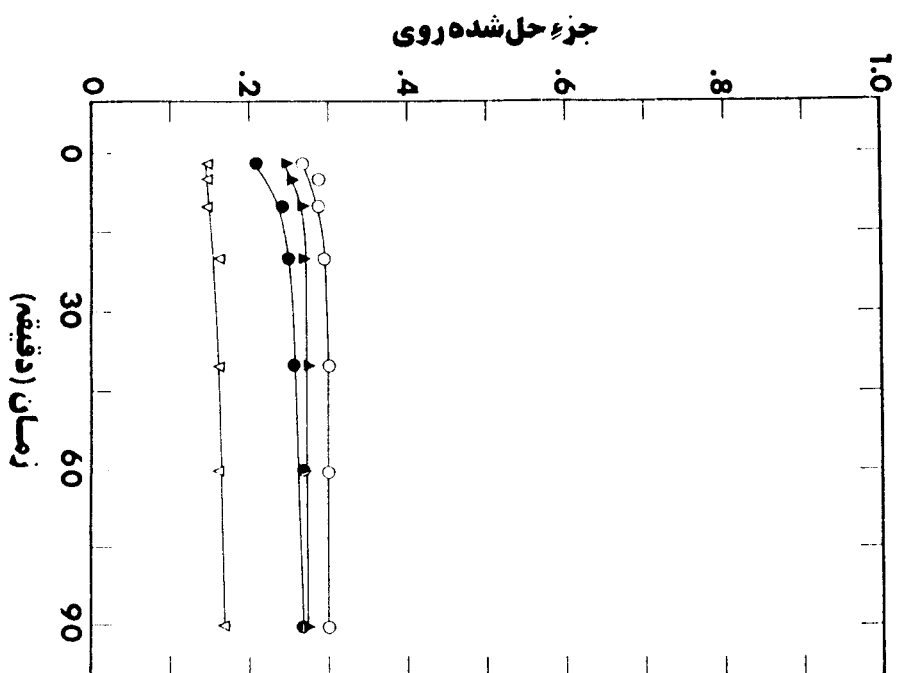


شکل ۲: اثر اسیدیته بر انحلال اسفالریت

شرایط: درجه حرارت $50^{\circ}\text{C} \pm 9.0$ ، اندازه ذرات $70 + 250 \mu\text{m}$ ، $\text{NaCl} = 250$ ، سرعت بهم زدن 1000 دور در دقیقه

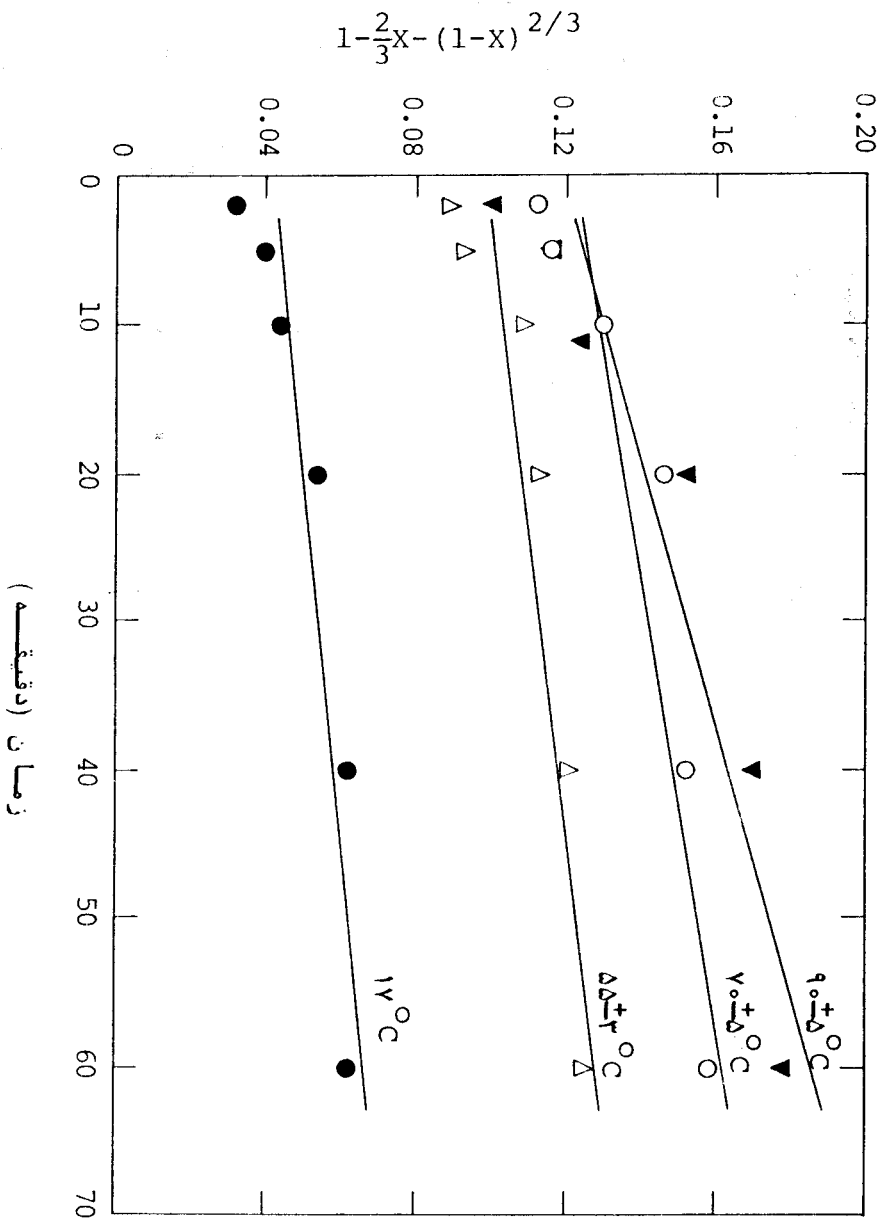


شکل ۳: اثر دما بر انحلال گالن

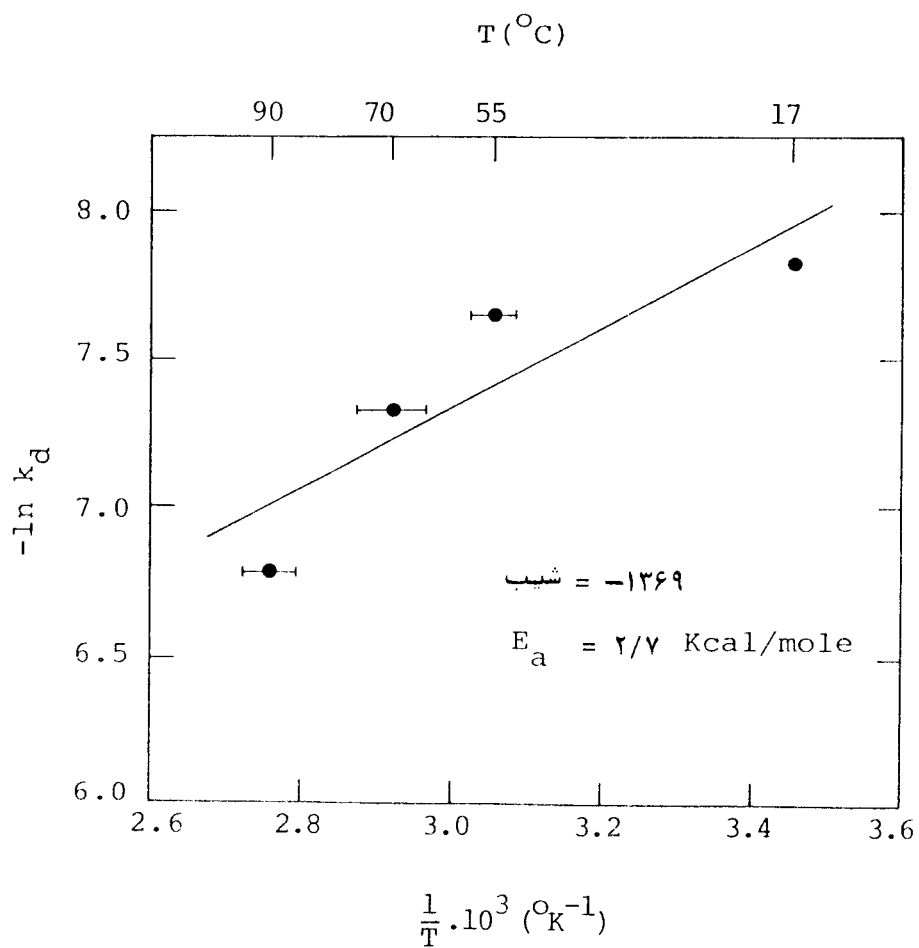


شکل ۴: اثر دما بر انحلال اسفالریت

شرایط: ۰/۷، pH = ۲۵۰ g/lit، NaCl = ۲۵۰ و سرعت بهم زدن ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه



شکل ۵: نمودار معادله سرعت مدل نفوذی لایه محصول جامد برای داده‌های شکل ۳



شکل ۶: نمودار آرنیوس از داده‌های شکل ۵، برای تعیین انرژی فعالسازی انحلال غیر اکسایشی گالن

فهرست منابع :

1. F.Pawlek : Metall hüttenkunde, Walter de Gruyter,Berlin, 1983, p. 522.
2. D.S. Flett : Trans. Instn. Min. Metall, Sec.C. 1985, 94, pp. C 232 - C 234.
3. H. Majima and Y. Awakura :Proc. XIII th Int. Miner .Process.Congr. ,Warszaw , 1979, Vol, 1,pp. 665 - 689.
4. J.J.C. Jansz :Ph.D. Dissertation, Delft university of Technology, The Netherland, 1984.
- 5 . P.K.Everett :Hydrometallurgy Research, Developement and Plant Practice, TMS - AIME, 1982, pp. 165 - 173.
6. V.V. Ermilov ,D.A. Taraskin, N.S. Chemezov , G.D. Burov, and A.L. Tseft : Vestn . Akad. Nauk. Kaz SSR, 1968, 24 (11), pp. 43 - 49.
7. F. Habashi : Principles of Extractive Metallurgy, Vol, 2 (Hydrometallurgy) , Gordon and Breach , 1970, p. 98.
8. S.I. Tarabaev and N.A. Milyyutina : Ivest Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser .Gorn .Dela, Stroimater. Metall, 1956 , no.6 ,pp. 76 - 88.
9. P.D. Scott and M.J. Nicol : Trans. Instn. Min. Metall. Sec. C, 1976, 85 ,pp. C 40 - C44.
10. Y.Awakura, S.Kamei, and H.Majima :Metall. Trans., 1980, 11 B, pp. 377 - 381.
11. H. Majima, Y.Awakura, and N.Misaki : Metall. Trans., 1981, 12B, pp. 645 - 649.
12. C.Nunez ,F. Espiell , and J.Garcia - Zayas : Metall. Trans. , 1990, 21 B,pp.11 - 17.
- ۱۳ - حکمت رضوی زاده ، علیرضا ذاکری و محمد فکورفر : مقاله در دست تهیه .
14. M.E. Wadsworth : Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum, New York, 1979, p. 135.
15. G.W. Warren, S.H. Kim, and r.H. Hencin, Metall. Trans., 1987, 18 B, p. 59 - 69.