

سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور اکسید منیزیم

خدیدجه بیرانوند^{۱*}، محمدحسن عباسی^۲، علی سعیدی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، استخراج فلزات، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

* عهده دار مکاتبات: kh.biralvand@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۱۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۱۵)

چکیده: در این پژوهش، سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور اکسید منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های پودری با نسبت استوکیومتری (مولیدنیت: اکسید منیزیم: گرافیت ۲:۲:۱) تهیه و تحت آزمون آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA)، با سه نرخ حرارتی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه بر دقیقه، قرار گرفتند. به منظور تعیین فازهای میانی تشکیل شده در طول فرآیند، یک سری آزمایش‌های هم‌دما تحت اتمسفر آرگون صورت گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند در محدوده دمایی ۹۰۰°C تا ۱۴۰۰°C امکان‌پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی اکسید مولیدن (MoO₂) و مولیدات منیزیم (MgMoO₄) پیش می‌رود. بررسی‌های سینتیکی با روش‌های بدون مدل فریدمن، اوزاوا، کسینجر و روش برازش مدل کوتز - ردفرن انجام شد. نتایج حاصل از تمامی روش‌ها تطابق خوبی با یکدیگر داشته و حاکی از آن بودند که مکانیزم حاکم بر واکنش کنترل شیمیایی و مقدار انرژی اکتیواسیون آن در حدود ۴۲۵ kJ/mol می‌باشد.

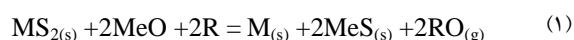
واژه‌های کلیدی:

سینتیک، احیای کربوترمی، مولیدنیت، اکسید منیزیم.

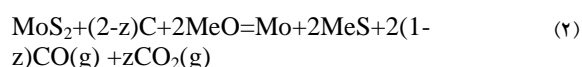
۱- مقدمه

مولیدن، فلزی ارزشمند است که در صنایع مختلف نظیر تولید فولاد، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، انرژی هسته‌ای و نفت کاربرد دارد. مولیدنیت، مهم‌ترین کانی مولیدن به شمار می‌رود. رایج‌ترین روش صنعتی تولید مولیدن از مولیدنیت تشویه است که با مشکلات زیادی از قبیل آلودگی‌های زیست‌محیطی به دلیل تولید و پخش گاز SO₂، هدر رفتن مولیدن به دلیل فرار بودن ترکیبات اکسیدی آن، طولانی بودن روند احیا و زیاد بودن هزینه تولید، همراه بوده است [۱-۲]. با ورود عاملی با قابلیت جذب گوگرد، می‌توان مشکلات مذکور را تا حدود زیادی برطرف نمود. واکنش احیای سولفیدهای

مختلف در حضور عامل جاذب گوگرد، به صورت زیر بیان شده است [۳]:



R می‌تواند هریک از عوامل احیایی نظیر هیدروژن، کربن، منوکسید کربن و... باشد. تحقیقات حاکی از آن است که استفاده از عوامل گازی با مشکلات زیادی همراه بوده [۴-۶]. لذا احیای کربوترمی، به عنوان یک روش مناسب‌تر، برای استخراج مولیدن از مولیدنیت مطرح می‌باشد. برای چنین سیستمی واکنش زیر محتمل خواهد بود:



۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از پودرهای مولیبدنیت و اکسید منیزیم محصول شرکت مرک آلمان و گرافیت محصول شرکت فلوکا استفاده شد. مشخصات کامل مواد اولیه مذکور در جدول (۱) ارائه شده است. کلیه مخلوط‌های پودری با توجه به واکنش (۴)، به نسبت استوکیومتری مخلوط شده‌اند (مولیبدنیت: گرافیت: اکسید منیزیم (۲:۲:۱)).

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه

پودر مصرفی	مولیبدنیت	گرافیت	اکسید منیزیم
میانگین اندازه ذرات (μm)	۸۰	۱۰	۱۲۰
خلوص	۹۹٪	۹۹/۹٪	۹۹٪

به منظور شناسایی فازها و نیز بررسی تغییرات فازی ایجاد شده در طول فرآیند، از دستگاه پراش پرتو ایکس از نوع Philips (مدل MPD-X'PERT با ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA) استفاده شد. محدوده روبش ۱۰ تا ۱۰۰، اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه و نرخ روبش ۱ ثانیه برای تمامی نمونه‌ها در نظر گرفته شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، از نوع Philips مدل XL30 SERIES به منظور بررسی مورفولوژی مواد اولیه، استفاده گردید. در شکل‌های ۱ تا ۳، الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پودرهای مذکور نشان داده شده است. به منظور بررسی‌های سینتیکی و تعیین دمای احیای کربوترمی مولیبدنیت، از روش TGA-DTA، استفاده شد. بدین منظور از دستگاه STA 503، مدل STA 503، ساخت شرکت Bahr-Thermoanalyse GmbH استفاده گردید. نمونه‌ها در اتمسفر آرگون و با سرعت‌های گرم شدن ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه بر دقیقه، حرارت داده شدند. وزن اولیه تمامی نمونه‌ها یکسان و برابر ۳۰ میلی‌گرم انتخاب شد. برای بررسی‌های سینتیکی و تعیین مدل حاکم بر واکنش احیا، از روش‌های فریدمن، اوزاوا، کسینجر و کوتز-ردفرن استفاده شد. به منظور تعیین فازهای میانی تشکیل شده در طول فرآیند، یک سری آزمایش‌های هم‌دما تحت اتمسفر آرگون و برای

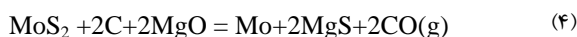
به ترمودینامیک و سرعت واکنش‌های میانی، وابسته است. تحقیقات متعددی، در زمینه احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عامل جاذب گوگرد نظیر آهک، صورت گرفته است. در این تحقیقات مشاهده شد که مخلوط CaO و MoS_2 ، در حضور کربن ناپایدار بوده و به صورت $\text{CaMoO}_4 + \text{CaS}$ یا $\text{Mo}_2\text{C} + \text{CaS}$ واکنش خواهد داد [۷-۸]. بررسی‌های سینتیکی نیز حاکی از آن بود که فرایند موردنظر کنترل شیمیایی بوده و در معادله زیر صدق می‌کند:

$$\ln(1-X) = -KT \quad (۳)$$

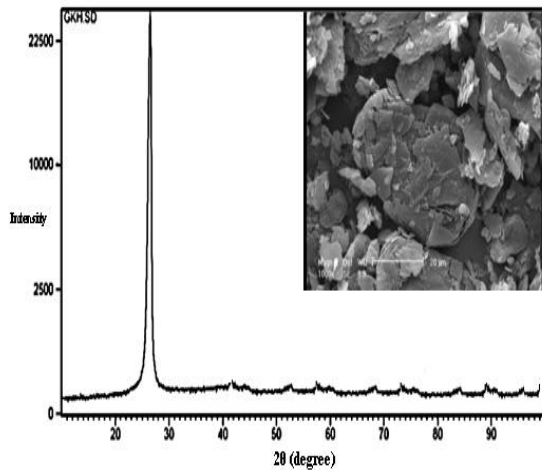
X: کسر مولیبدنیت واکنش کرده در زمان t

K: ثابت سرعت واکنش

معادله (۳)، به صورت گسترده در بررسی سینتیکی احیای اکسید فلزات مختلف مورداستفاده قرار گرفته، این در حالی است که واکنش گازی شدن کربن با CO_2 مرحله کنترل‌کننده فرآیند بوده است [۹-۱۰]. در سال‌های اخیر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم نیز مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با تشکیل فازهای میانی مولیبدات سدیم و اکسید مولیبدن پیش می‌رود. همچنین مدل حاکم بر واکنش، مدل کنترل شیمیایی بوده است [۱۱]. اکسید منیزیم نیز به عنوان یک عامل جاذب گوگرد مهم در صنعت مطرح می‌باشد. بررسی‌های ترمودینامیکی، پیرامون احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم، نشان دادند که فرآیند مذکور از لحاظ ترمودینامیکی، در محدوده دمایی 900°C تا 1400°C ، امکان‌پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی نظیر MoO_2 و MgMoO_4 پیش خواهد رفت. در این تحقیق واکنش کلی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم، به صورت زیر در نظر گرفته شده است [۱۲]:



در این پژوهش، سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم، مکانیزم و مدل حاکم بر واکنش احیا مورد بررسی قرار گرفته است.

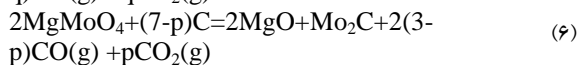
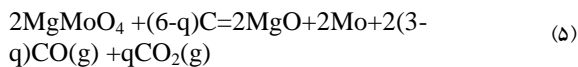


شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی
گرافیت خالص

۳- نتایج و بحث

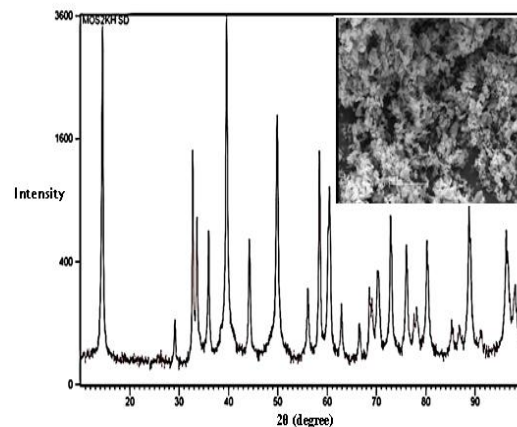
۳-۱- فرآیند احیا

منحنی سرعت کاهش وزن (DTG)، مربوط به مخلوط مورد نظر (مولیبدنیت: گرافیت: اکسید منیزیم: ۲:۲:۱) در شکل ۴ ارائه شده است. دو پیک شاخص در این منحنی قابل تشخیص می باشد. پیک اول با پیشرفت واکنش و بالا رفتن دما با پیک اصلی هم پوشانی دارد. بررسی های ترمودینامیکی حاکی از آن بود که فرایند احیا، با تشکیل فازهای میانی نظیر $MgMoO_4$ پیشرفت می کند [۱۲]. لذا به نظر می رسد که در ابتدا (مرحله ۱)، فاز میانی مذکور توسط کربن (احیا در حالت جامد) مطابق با واکنش های زیر پیش رفته است:

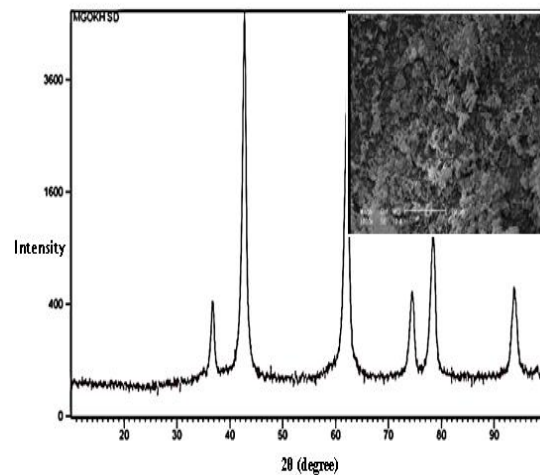


p و q به ترمودینامیک واکنش های مذکور وابسته اند. با پیشرفت واکنش در دماهای بالا واکنش بودوارد فعال شده و احیا در حالت جامد-گاز، انجام می شود (مرحله ۲) و به این ترتیب فرآیند احیا تسریع می گردد.

مدت زمان مشخص صورت گرفت (زمان تمامی آزمایش های هم دما: یک ساعت). جهت انجام آزمایش های هم دما، از یک کوره لوله ای ساخت شرکت کربولایت انگلستان استفاده شد. احیا در این کوره در اتمسفر خنثی آرگون با دبی 0.2 lit/min انجام شده است. به منظور جلوگیری از اکسید شدن نمونه ها، بر روی آن ها پودر آلومینا ریخته شد. محصولات حاصل از آزمایش هم دما با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD)، مورد فازبندی قرار گرفتند.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی
مولیبدنیت خالص

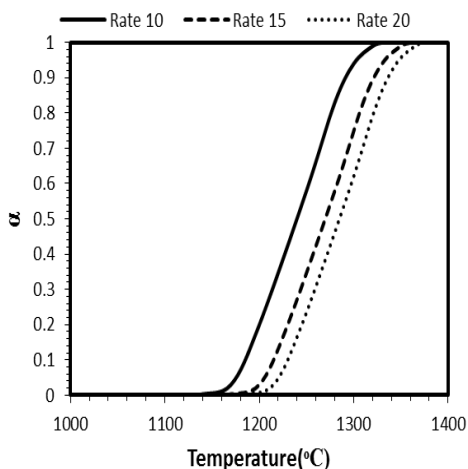


شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی
اکسید منیزیم خالص

۳-۲- سینتیک احیا با روش‌های بدون مدل

روش‌های بدون مدل، بر این اساس استوار هستند که سرعت واکنش در یک کسر پیشرفت مشخص، فقط تابع دما خواهد بود. با توجه به نمودارهای DTG و کسر انجام واکنش، (شکل‌های ۴ و ۵) مشاهده شد که فرآیند مذکور طی دو مرحله انجام شده و بخش عمده واکنش در مرحله دوم بوده لذا محاسبات سینتیکی، برای این مرحله صورت گرفته است؛ بنابراین این مرحله، به‌عنوان مرحله‌ای جداگانه در نظر گرفته شده و مقادیر کسر انجام واکنش، در محدوده صفر تا یک تعیین شده است.

با توجه به نمودارهای رسم شده در شکل ۶، مشاهده می‌شود که روند تغییرات کسر انجام واکنش با توجه به سرعت‌های گرم شدن ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه کاملاً مشابه است؛ بنابراین سرعت واکنش در یک کسر پیشرفت مشخص از واکنش، فقط تابع دما بوده و استفاده از روش‌های بدون مدل برای این نمونه‌ها صحیح می‌باشد.



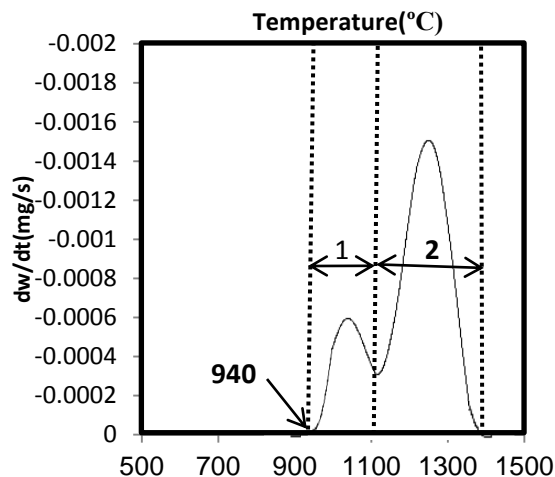
شکل (۶): تغییرات کسر انجام واکنش برحسب دما در سه نرخ حرارتی متفاوت

- روش‌های فریدمن و اوزاوا

رابطه فریدمن به‌صورت زیر ارائه شده است [۱۳]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

در این رابطه نمادهای α ، β ، A و E به ترتیب کسر انجام واکنش، سرعت گرم کردن، ضریب پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی واکنش می‌باشند. $f(\alpha)$ در رابطه مذکور تابعی از α است که به مکانیزم واکنش وابسته می‌باشد و شکل

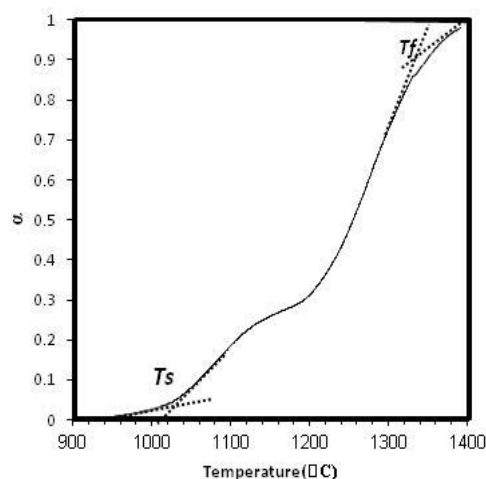


شکل (۴): منحنی DTG (نرخ حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

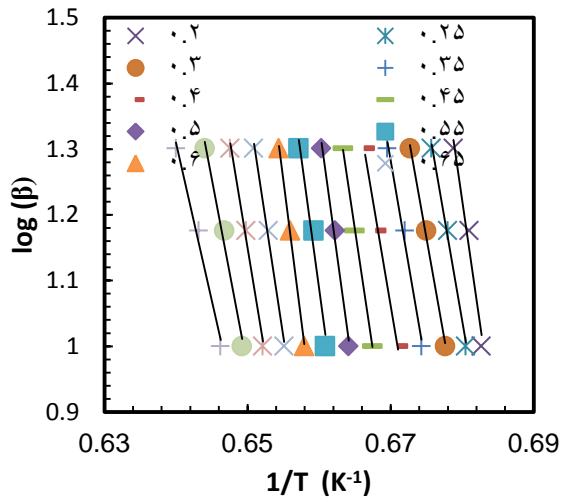
در شکل ۵، تغییرات کسر انجام واکنش، برحسب دما برای نمونه مذکور نشان داده شده است. این متغیر مطابق با رابطه زیر محاسبه شده است:

$$\alpha = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \quad (7)$$

W_0 ، W_t و W_f به ترتیب وزن اولیه نمونه، وزن نمونه در زمان t و وزن نهایی نمونه می‌باشند. چگونگی تعیین دماهای شروع و پایان واکنش در شکل ۵ نشان داده شده است. دمای شروع واکنش در حدود 1030°C و دمای پایان واکنش تقریباً 1330°C می‌باشد.

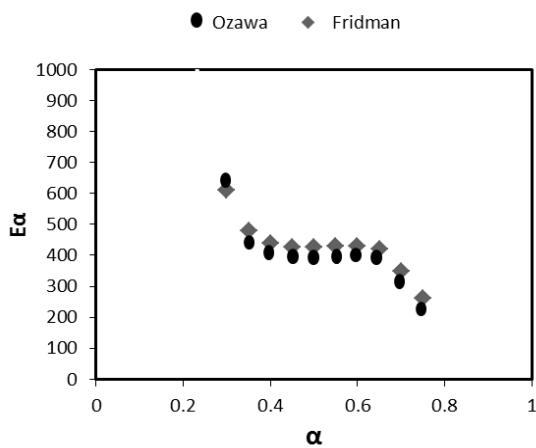


شکل (۵): تغییرات کسر انجام واکنش برحسب دما (نرخ حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$)



شکل (۸): تغییرات $\log(\beta)$ نسبت به $1/T$ با توجه به رابطه اوزاوا

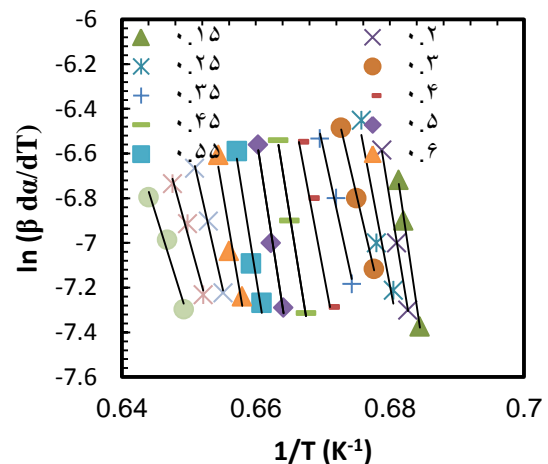
تغییرات انرژی اکتیواسیون برحسب کسر پیشرفت واکنش، با استفاده از دو روش مذکور در شکل (۹) نشان داده شده است. این تغییرات، حاکی از آن می‌باشد که روند تغییرات انرژی اکتیواسیون با کسر انجام واکنش برای هر دو روش دقیقاً مشابه است.



شکل (۹): تغییرات انرژی اکتیواسیون برحسب کسر پیشرفت واکنش، با استفاده از روش‌های فریدمن و اوزاوا

نکته‌ای که باید به آن توجه شود این است که در واکنش‌های حالت جامد، واکنش دارای یک مدل سینتیکی ساده نمی‌باشد و معمولاً از یک مکانیزم چندمرحله‌ای تبعیت می‌کند. در این حالت انرژی اکتیواسیون اندازه‌گیری شده، انرژی اکتیواسیون ظاهری است که با تغییر کسر انجام

انتگرالی آن به صورت $g(\alpha)$ در نظر گرفته می‌شود. با رسم نمودارهای $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ نسبت به $1/T$ در یک مقدار ثابت از α می‌توان مقادیر E_α را به دست آورد. شیب هر خط رسم شده برابر با $-\frac{E_\alpha}{R}$ می‌باشد. تغییرات $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ نسبت به $1/T$ ، با توجه به رابطه فریدمن در شکل ۷، نشان شده است. مقادیر انرژی اکتیواسیون به دست آمده به کمک این روش در جدول (۲) ارائه شده است.



شکل (۷): تغییرات $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ نسبت به $1/T$ با توجه به رابطه فریدمن

یکی دیگر از روش‌های بدون مدل، روش اوزاوا می‌باشد. به کمک این رابطه می‌توان مقادیر E_α را با توجه به نمودارهای $\log\beta$ برحسب $1/T$ ، در یک مقدار مشخص از α تعیین نمود (شکل ۸). رابطه کلی این روش به صورت زیر خواهد بود:

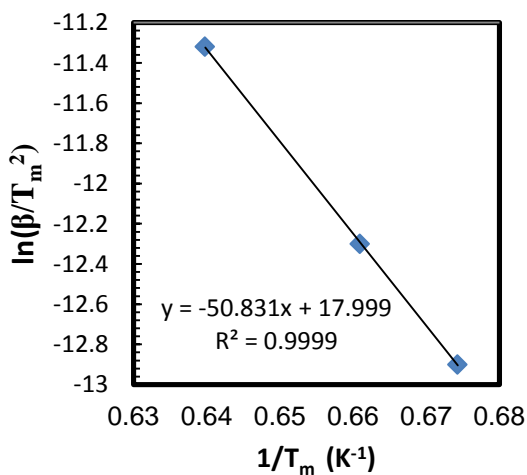
$$\log\beta = \log \frac{AE_\alpha}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.4567E_\alpha}{RT} \quad (9)$$

شیب هر خط رسم شده با مقدار $-\frac{0.4567E}{RT}$ برابر می‌باشد.

جدول (۳): دمای پیک ظاهر شده در منحنی های DTA با سرعت

گرمادهی مختلف			سرعت گرمادهی °C/min
۲۰	۱۵	۱۰	
۱۲۹۰	۱۲۴۰	۱۲۱۰	دمای قله (°C)

با توجه به دماهای ارائه شده در جدول بایستی نمودار $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ بر حسب $1/T_m$ رسم شود (شکل ۱۰). با توجه به شیب نمودار رسم شده می توان مقدار انرژی اکتیواسیون را به دست آورد. انرژی اکتیواسیون به دست آمده در حدود 416 kJ/mol می باشد که تطابق خوبی با مقدار انرژی اکتیواسیون به دست آمده توسط روش های فریدمن و اوزاوا دارد.



شکل (۱۰): نمودار $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ بر حسب $1/T_m$ با توجه به رابطه کسینجر

۳-۳- روش برازش مدل (کوتز-ردفرن)

روش کوتز-ردفرن، یکی از روش هایی است که در بررسی های سینتیکی واکنش های حالت جامد (در حالت غیر هم دما)، همواره مورد توجه بوده و کاربرد زیادی داشته است. معادله نهایی حاصل از تقریب کوتز-ردفرن به صورت زیر ارائه شده است [۱۸]:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

بر اساس این روش اگر مکانیزم صحیحی برای واکنش پیش بینی شود، تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ خطی خواهد شد. انرژی اکتیواسیون از روی شیب خط و ضریب پیش نمایی با توجه به عرض از مبدأ خط رسم شده، قابل محاسبه خواهد بود [۱۸-۱۹]. نتایج به دست آمده از

واکنش تغییر خواهد کرد. از آنجایی واکنش به صورت احیای حالت جامد آغاز می شود، مقادیر انرژی اکتیواسیون در ابتدا بالاست. با افزایش دما و فعال شدن واکنش بودارد و در نتیجه احیا در حالت جامد-گاز، انرژی اکتیواسیون نسبت به ابتدای واکنش با کاهش روبه رو می شود. همان طور که مشاهده می شود در شروع و پایان واکنش با افزایش کسر پیشرفت واکنش، انرژی اکتیواسیون کاهش یافته است. کاهش انرژی اکتیواسیون با پیشرفت واکنش در موارد مختلفی گزارش شده است [۱۵-۱۶]، تغییرات انرژی اکتیواسیون حاکی از آن می باشد که در محدوده مشخصی از کسر انجام واکنش (α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵) تقریباً مقدار ثابتی بوده است که احتمالاً در این محدوده مکانیزم واکنش ثابت بوده است. کاهش انرژی اکتیواسیون در انتهای واکنش می تواند به دلیل تغییر مکانیزم واکنش در این محدوده باشد. مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده در روش های اوزاوا و فریدمن در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲): مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی (α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵) محاسبه شده در روش های فریدمن و اوزاوا.

مدل	$E_a(\text{kJ.mol}^{-1})$	R^2
فریدمن	۴۲۵	۰/۹۹۹
اوزاوا	۴۱۹	۰/۹۹۹

- روش کسینجر

برای تعیین انرژی اکتیواسیون مطابق با رابطه کسینجر (رابطه ۱۰)، بایستی دمای پیک ظاهر شده در منحنی DTA با سرعت های گرمادهی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه تعیین شود (جدول ۳) همان طور که از جدول مشاهده می شود با افزایش سرعت گرمادهی، دمای پیک مذکور افزایش پیدا کرده است که حاکی از وابستگی تحولات درونی مخلوط پودری مورد نظر با دماست [۱۷].

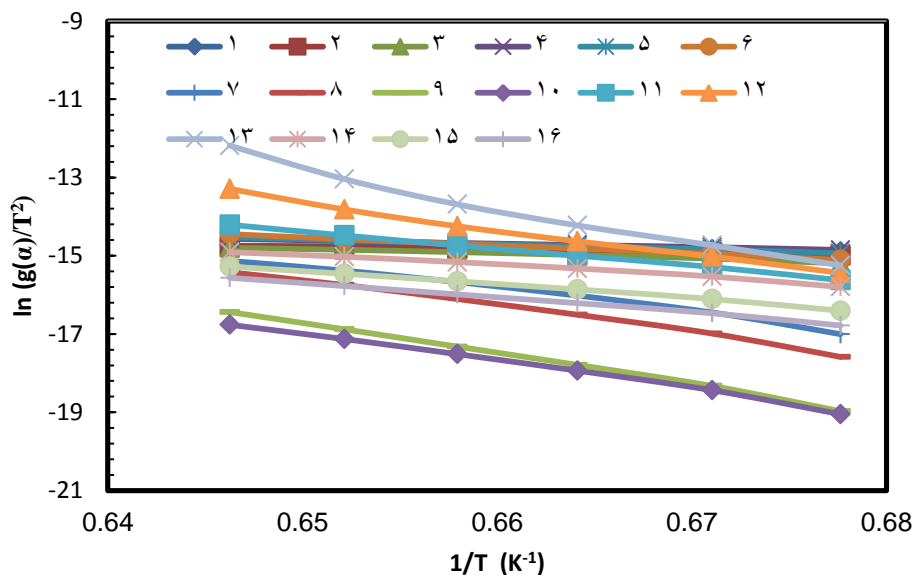
$$\frac{d \left(\ln \frac{\beta}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} = - \frac{E}{R} \quad (10)$$

نتایج به دست آمده از آنالیز وزن سنجی با نرخ حرارتی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، صورت گرفته است. در جدول (۵)، پارامترهای سینتیکی به دست آمده مربوط به مدل‌های مختلف، ارائه شده است.

روش‌های بدون مدل نشان داد که انرژی اکتیواسیون در محدوده α از 0.35 تا 0.65 تقریباً مقداری ثابتی بوده لذا تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ ، با توجه به مدل‌های ارائه شده در جدول (۴)، برای مقادیر α از 0.35 تا 0.65 رسم گردیده است (شکل ۱۱). محاسبات این بخش با توجه به

جدول (۴): مدل‌های سینتیکی واکنش‌های حالت جامد بر حسب $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ [۱۸]

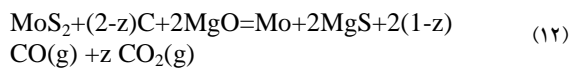
مدل	مدل واکنش	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
مدل‌های جوانه‌زنی			
1	Power low	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Power low	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Power low	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
5	Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
6	Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
مدل‌های نفوذی			
7	One dimensional diffusion	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
8	Two dimensional diffusion	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
9	Three dimensional diffusion	$2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
10	Three dimensional diffusion	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
مدل‌های شیمیایی			
11	Mampel	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
12	Second-order	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
13	Third-order	$(1-\alpha)^3$	$0/5 [(1-\alpha)^{-2}-1]$
14	Zero-order	1	α
مدل‌های فصل مشترکی			
15	Phase-boundary Controlled reaction(Contracting area)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
16	Phase-boundary Controlled reaction(Contracting Volume)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$



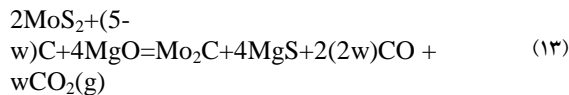
شکل (۱۱): تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ ، برای مدل‌های مختلف.

۳-۴- مکانیزم احیا

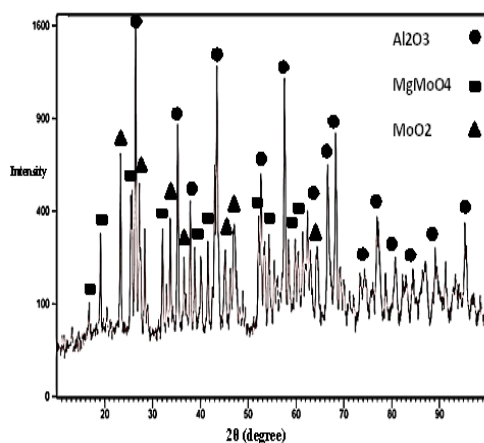
احیای مولیبدنیت با کربن در حضور اکسید منیزیم در گستره‌ی دمایی 900°C تا 1400°C را می‌توان با واکنش کلی زیر بیان نمود که منجر به تولید مولیبدن فلزی می‌شود:



و در مواردی که کاربرد تشکیل می‌شود واکنش کلی احیا را می‌توان توسط واکنش زیر بیان نمود:



کاربیدهای دیگر مثل MoC، در این گستره دمایی ناپایدارند. در این واکنش‌ها z و w، به ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌های میانی، وابسته هستند. به منظور تعیین فازهای میانی تشکیل شده در طول فرآیند، آزمایش‌های هم-دما تحت دو دمای 820°C و 960°C ، صورت گرفت (دمای آزمایش‌ها با توجه به منحنی‌های به دست آمده از آنالیز حرارتی ((STA، انتخاب شدند). الگوهای XRD، به دست آمده از این آزمایش‌ها در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. فازبندی صورت گرفته بر روی نمونه‌ای که تحت دمای 820°C قرار گرفته، حاکی از حضور MoO_2 و MgMoO_4 می‌باشد.



شکل (۱۲): الگوی XRD، محصول حاصل از احیا تحت شرایط هم‌دما در دمای 820°C

به منظور انتخاب مدل مناسب دو فرضیه مهم را باید در نظر گرفت:

۱- در واکنش‌های حالت جامد ضریب پیش‌نمایی بایستی در محدوده $10^{16} - 10^{20} \text{ sec}^{-1}$ باشد [۲۰].

۲- مدل مناسب، مدلی است که بالاترین ضریب تطابق را داشته باشد.

با توجه به فرضیات ارائه شده مدل‌های ۱۱ (مدل کنترل شیمیایی) و ۱۶ (مدل کنترل شیمیایی در فصل مشترک) بالاترین تطابق را دارند. انتظار می‌رود که مدل حاکم بر واکنش، یکی از دو مدل مذکور باشد. با مقایسه مقادیر انرژی اکتیواسیون مدل‌های قابل قبول، با مقادیر به دست آمده توسط روش‌های بدون مدل (فریدمن و اوزاوا) و روش کسینجر مشاهده می‌شود که مقادیر انرژی اکتیواسیون به دست آمده توسط روش‌های مذکور تطابق بسیار خوبی با انرژی اکتیواسیون مدل ۱۱ دارند. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که مکانیزم حاکم بر واکنش کنترل شیمیایی و مقدار انرژی اکتیواسیون آن در حدود 425 kJ/mol (با توجه به مدل ۱۱) می‌باشد.

جدول (۵): پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از

تقریب کوتز-ردفرن

شماره مدل	R^2	E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	A (sec^{-1})
۱	۰/۹۶۴	۴۷/۳۷	۰/۰۰۰۴
۲	۰/۹۵	۶۳/۶۱۸	۰/۰۰۴
۳	۰/۹۶۲	۱۰۸/۱۲۳	۰/۲۱۱
۴	۰/۹۹۹	۸۷/۴۴۶	۰/۰۴۳
۵	۰/۹۹۹	۱۲۵/۰۵۹	۱/۱۹۸
۶	۰/۹۹۹	۲۰۰/۲۶۷	۷۱۱/۱۶۱
۷	۰/۹۷۲	۵۰۸/۶۲۵	$2/178 \times 10^{13}$
۸	۰/۹۸۶	۶۰۴/۳۴۴	$3/246 \times 10^{16}$
۹	۰/۹۹۶	۷۳۴/۱۲۶	$3/385 \times 10^{20}$
۱۰	۰/۹۹	۶۴۶/۷۸۷	$2/093 \times 10^{23}$
۱۱	۰/۹۹۹	۴۲۵/۹۱۷	$7/660 \times 10^{10}$
۱۲	۰/۹۸۶	۷۰۲/۸۳۲	$7/057 \times 10^{20}$
۱۳	۰/۹۸۵	۱۰۵۵/۷۱۱	$2/641 \times 10^{33}$
۱۴	۰/۹۸۹	۲۴۱/۶۲۱	$1/947 \times 10^6$
۱۵	۰/۹۹۲	۳۲۲/۵۲۵	$6/498 \times 10^6$
۱۶	۰/۹۹۶	۳۵۴/۳۷۵	$6/340 \times 10^7$

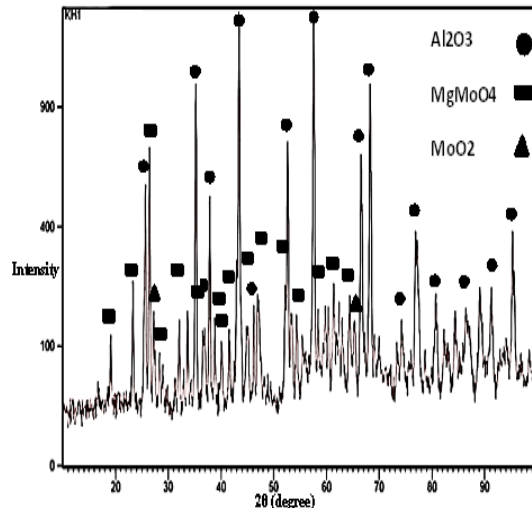
احیا ادامه می‌یابد. در این مرحله فرآیندهای انجام واکنش بودوارد، نفوذ گازهای CO و CO₂ از درون لایه محصول و نفوذ یون‌های منیزیم، اکسیژن و مولیبدن جهت رسیدن به یکدیگر برای تشکیل فاز به صورت هم‌زمان انجام می‌شوند؛ اما از میان موارد مذکور، نفوذ یون‌های منیزیم و اکسیژن و مولیبدن نمی‌تواند گزینه مناسبی برای مرحله دارای کمترین سرعت احیا باشد. چراکه در قسمت ترمودینامیک واکنش دیده شد که مخلوط MoS₂-MgO ناپایدار بوده و با توجه به ترکیب گاز غالب و اکتیویته مواد اولیه می‌تواند به شکل Mo-MgS یا MgMoO₄-MgS واکنش دهد [۱۲]. بنابراین نفوذ جزء گازی نمی‌تواند کنترل‌کننده واکنش باشد. واکنش بودوارد یک واکنش گرماگیر با انرژی اکتیواسیون بالاست. همچنین در پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه احیای فلزات، عنوان شده است که واکنش گازی شدن کربن نسبت به واکنش احیای اکسید آن کندتر است [۲۰-۲۳]. بنابراین در این مرحله انجام واکنش بودوارد می‌تواند کندترین مرحله و کنترل‌کننده سرعت واکنش احیا باشد. در انتهای واکنش نیز که دما بالاست و واکنش بودوارد به راحتی انجام می‌شود. بنابراین دیگر نمی‌تواند کنترل‌کننده سرعت واکنش باشد و مکانیزم تغییر می‌کند.

۴- نتیجه گیری

- احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم در محدوده دمایی ۹۰۰°C تا ۱۴۰۰°C امکان‌پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی MoO₂ و MgMoO₄ پیش می‌رود.
- فرآیند دارای یک مکانیزم چندمرحله‌ای بوده و در محدوده‌ی مشخص از کسر انجام واکنش (α از ۰/۳۵ تا ۰/۶۵) مکانیزم واکنش ثابت می‌باشد. مکانیزم حاکم بر واکنش کنترل شیمیایی و مقدار انرژی اکتیواسیون آن در حدود ۴۲۵ kJ/mol می‌باشد.

۵- مراجع

[1] R. Ebrahimi-Kahrizangi, M. H. Abbasi & A. Saidi, "Machanochemical effects on the Molybdenite Roasting Kinetics", Chemical Engineering Journal, Vol. 121, pp. 65-71, 2006.

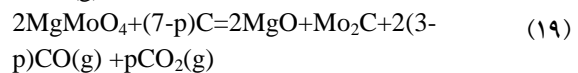
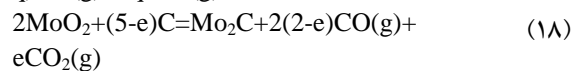
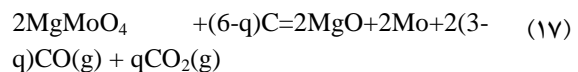
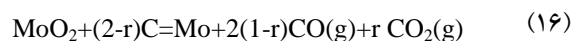


شکل (۱۳): الگوی XRD، محصول حاصل از احیا تحت شرایط هم‌دما در دمای ۹۶۰ °C

با توجه به نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد که واکنش از طریق شکل‌گیری فازهای میانی (اکسیدهای مولیبدن) و بر اساس واکنش‌های زیر پیش می‌رود:



اکسیدهای مولیبدن MoO₂ و MgMoO₄، در حضور کربن می‌توانند به Mo یا Mo₂C احیا شوند:



e, q, p و r به ترمودینامیک واکنش‌های مذکور وابسته‌اند. واکنش‌های ارائه شده، در ابتدا پیشرفت خوبی از خود نشان می‌دهند، اما با گذشت زمان و تشکیل Mo یا Mo₂C، تحت کنترل نفوذ حالت جامد مشکل می‌شود. این امر به خاطر ایجاد لایه محصول تشکیل شده روی واکنش‌دهنده‌هاست. بنابراین احیا اکسیدهای مذکور تحت دمای بالاتر و فعال شدن واکنش بودوارد، عمدتاً با CO صورت می‌گیرد. گاز CO₂ تولید شده از مرحله احیا مجدداً با انجام واکنش بودوارد، به گاز احیاکننده CO تبدیل می‌شود و واکنش

- Application to a phenolic plastic", Journal of polymer Science, Vol. 6, pp. 183-195, 1964.
- [14] J. T. Sun, Y. D. Huang & G. F. Gong, "Thermal degradation kinetic of poly (methyl phenyls iloxane) containing methacryloyl groups", Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 339-346, 2006.
- [15] S. L. Niu, J. L. Han & J. L. Zhao, "Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere", Journal of Thermal Analysis and Calorimetric, Vol. 98, pp. 267-274, Oct. 2009.
- [16] H. M. Xiao, & K. Liu, "Co-combustion kinetics of sewage sludge with coal and coal gangue under different atmospheres", Energy Conversion and Management, Vol. 51, pp. 1976-1980, Oct. 2010.
- [17] H. E. Kissinger, "Variation of peak Temperature with Heating reduction Differential Thermal Analysis", Journal of Research of the National Bureau of standards, Vol. 57, pp. 217-221, Oct 1956.
- [18] A. W. Coats & J. P. Redfern, "Kinetic parameters from the thermogravimetric data", Nature (London), Vol. 201, pp. 68-69, 1964.
- [19] P. Ptacek & D. Kubatova, "Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study", Thermochimica Acta, Vol. 501, pp. 24-29, 2010.
- [۲۰] ر. ابراهیمی کهریزسنگی، "بررسی سینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت در شرایط غیر هم‌دما و اثرات فعال‌سازی مکانیکی بر آن"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، رساله دکتری، ۱۳۸۵.
- [21] P. M. Prasad & P. S. Rao, "Molycarbide by Reduction-Carborization of Molybdenite in presence of lime", Metallurgical and Materials Transaction B, Vol. 33, pp. 345-354, 2002.
- [22] C. H. Zhang & J. Dong, "Thermal degradation kinetics of chitosan-cobalt complex studied by thermogravimetric analysis", Carbohydrate Polymers, Vol. 82, pp. 1284-1289, 2010.
- [23] V. Vlaev, N. Nedelchev & M. Zagorcheve, "A Comparison study of non-isothermal kinetics of decomposition on of Calcium oxalate monohydrate", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 81, pp. 253-262, 2008.
- [۲] س. جبارزاد و س. عموشاهی فروشاهی، "بررسی لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال سوم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۸۸.
- [3] S. Ghasemi-Najafabadi, M. H. Abbasi & A. Saidi, "Thermodynamic investigation of lime-enhanced molybdenite reduction using methane-containing gases", Thermochimica Acta, Vol. 3, pp. 46-54, 2010.
- [4] S. Majumdar & I. G. Sharma, "Kinetic studies on hydrogen reduction of MoO₃ and morphological analysis of reduced Mo powder", Metallurgical and Materials Transaction B, Vol. 39, pp. 431-438, 2008.
- [۵] ع. زلفی گسومنی، ع. سعیدی و ا.ح. امامی، "بررسی تأثیر هم‌زمان کربن و روی بر فرآیند احیای مکانوشیمیایی اکسید مس"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۴.
- [6] M. Afsahi & M. Sohrabi, "A study on the kinetics of Hydrogen reduction of molybdenum disulphide powders", Thermochim. Acta., Vol. 473, pp. 61-67, 2008.
- [7] R. Padilla, M. C. Ruiz & H. Y. Sohn, "Reduction of Molybdenite with Carbon in the presence of Lime", Metallurgical and Materials Transaction B, Vol. 28B, pp. 265-274, 1997.
- [8] J. Khaki, S. Soleimani & M. Moosavi-Nejad, "Direct Reduction of Sarcheshme Copper Sulfide Concentrate with Carbon in the Presence of Lime", Iranian Journal of Materials Science, Vol. 4, No.1 and 2, 2007.
- [9] P. Balaz & T. Havlik, "Hydrometallurgy: introduction", International journal of mineral processing, Vol. 77, pp. 9-17, 2005.
- [10] H. Huiping & C.H. Qiyang, "Mechanism Of Mechanical Activation for Sulfide ores", Transaction Nonferrous Metal Soc china, pp. 205-213, 2007.
- [۱۱] ک. شیبانی، م. ح. تدرجی، م. عباسی و م. شمعیان، "بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم"، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۳، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۳.
- [۱۲] خ. بیرالوند، م. ح. عباسی و ع. سعیدی، "بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم"، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۱، شماره ۱، ۱۳۹۱.
- [13] H. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastic from thermogravimetry

Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite in the Presence of Magnesium Oxide

Khadijeh Biranvand^{1*}, Mohammad Hasan Abbasi², Ali Saidi³

1-M.Sc., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Iran

2-Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Iran

3-Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Iran

*Corresponding author: kh.biralvand@gmail.com

Abstract

In this research, the kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of magnesium oxide was studied. Powder samples with a stoichiometric ratio (molybdenite: magnesium oxide: Graphite 1: 2: 2) prepared under simultaneous thermal analysis (STA), with three heating rates of 10, 15 and 20 degrees per minute, respectively. A series of experiments were performed under isothermal argon atmosphere, to determine the intermediate phases formed during the process. The results showed that the process temperature range was 900 °C to 1400 °C and with the formation of intermediate phases of molybdenum oxide (MoO₂) and magnesium molybdate (MgMoO₄) goes. Kinetic investigations were done with the free model methods such as Friedman, Ozawa and Kissinger as well as model fitting method Coats - Redfern. The results of all methods were in good agreement with each other and suggested that the mechanism of the reaction was chemical control and activation energy was about 425 KJ/mol.

Keywords: Kinetics, Carbothermic Reduction, Molybdenite, Magnesium Oxide.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Khadijeh Biranvand, Mohammad Hasan Abbasi, Ali Saidi, Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite in the Presence of Magnesium Oxide, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(2), 27-37.