

تأثیر میزان کربنات سدیم و فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت*

کاظم شیبانی تدرجی^(۱) محمد حسن عباسی^(۲) مرتضی شمعیان^(۳)

چکیده

در این پژوهش، سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم بررسی شده است. برای این منظور، مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی مختلف ۱:۴:۱، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ هر کدام به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه های فعال سازی شده نشان دادند که با انجام آسیاکاری بر روی نمونه ها با نسبت های مختلف کربنات سدیم تا ۴۰ ساعت، هیچ واکنشی درون محفظه ی آسیاکاری رخ نمی دهد. افزون بر این، تأثیر فعال سازی مکانیکی بر کاهش اندازه ی ذرات مولیبدنیت در سه مخلوط با نسبت های مختلف کربنات سدیم با استفاده از روش ویلیامسون- هال بررسی شد و مشخص شد که افزایش میزان کربنات سدیم درون مخلوط سبب کاهش تأثیر فعال سازی مکانیکی بر اندازه ی ذرات مولیبدنیت می شود. به منظور بررسی فرایند احیاء، آزمون آنالیز حرارتی همزمان با سه نرخ حرارت دهی خطی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه ی سانتی گراد بر دقیقه بر روی نمونه ها انجام شد و مشخص شد که افزایش کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش دمای واکنش احیاء می شود. نتایج حاصل از آزمون آنالیز حرارتی به سه روش سینتیکی فریدمن، کسینجر، و اوزاوا تحلیل شد و دیده شد که انرژی فعال سازی واکنش احیاء با افزایش میزان کربنات سدیم افزایش می یابد.

واژه های کلیدی مولیبدنیت، احیای کربوترمی، سینتیک، کربنات سدیم، فعال سازی مکانیکی.

The Effects of Mechanical Activation and Sodium Carbonate on Kinetics of Carbothermic Reduction of Molybdenite

K. Sheybani M.H. Abbasi M. shamanian

Abstract In this research, kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of different amounts of sodium carbonate has been studied. Mixed powders consisting of molybdenite, graphite and sodium carbonate with three mole-ratios of 1:4:2, 1:4:3 and 1:4:4 were mechanically activated for 40 hours. The results of X-ray diffraction on activated samples showed that no reaction occurs in different samples during milling. The effect of mechanical activation on reduction of molybdenite particle size in three mixtures having different amounts of sodium carbonate was investigated by the Williamson-Hall method. The results indicated that the grain size of molybdenite increases with increasing the amount of sodium carbonate in different samples. To study the kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of different amounts of sodium carbonate, simultaneous thermal analysis (STA) with heating rates of 10, 15 and 20 °C/min was carried out on activated samples. The results were evaluated using the Friedman, Kissinger and Ozawa approaches and it was found that the temperature and activation energy of molybdenite carbothermic reduction in the presence of sodium carbonate increase with an increase in the amount of sodium carbonate in different samples.

Key Word Molybdenite, Carbothermic reduction, Kinetics, Sodium Carbonate, Mechanical activation.

* نسخه ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۶/۱ و نسخه ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده ی مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

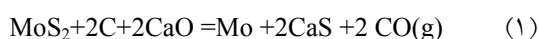
مقدمه

مولیبدن و آلیاژهای آن، از جمله مواد فلزی ارزشمندی هستند که در صنایع مختلف نظیر صنایع شیمیایی، صنایع فولاد، انرژی هسته‌ای و صنایع الکتریکی کاربردهای وسیعی دارند. مولیبدنیت، منبع اصلی و مهم‌ترین کانی برای استحصال مولیبدن به‌شمار می‌آید. با توجه به اهمیت مولیبدن و آلیاژهای آن، همواره مطالعه و بررسی به‌منظور بهبود فرایندهای استحصال و تولید این فلز مورد توجه بوده است.

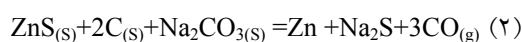
در بین روش‌های صنعتی و آزمایشگاهی متعددی که برای استحصال مولیبدن از کُنسانتره مولیبدنیت (MoS_2) وجود دارند، روش تشویه (Roasting) مرسوم‌ترین است. در این روش، پس از تشویه مولیبدنیت و خالص‌سازی اکسید به‌وجود آمده، احیای اکسید خالص توسط هیدروژن برای تولید مولیبدن انجام می‌شود [۱]. این روش، عیب‌های متعددی از جمله آلودگی زیست محیطی به‌دلیل تولید و پخش SO_2 ، هزینه‌ی بالا به‌دلیل طولانی بودن زمان تشویه در کوره‌های طبقه‌ای و هدر رفتن مولیبدن به‌دلیل فرار بودن ترکیب‌های اکسیدی، دارد [۲-۴]. به‌همین دلیل، در سال ۱۹۹۳ احیای کربوترمی مولیبدنیت مورد توجه قرار گرفت. احیای مستقیم مولیبدنیت توسط کربن، از نقطه نظر ترمودینامیکی میسر نیست، زیرا ثابت تعادل این واکنش کوچک است و انجام واکنش به دمای بسیار بالایی نیاز دارد [۵]. از این‌رو، استفاده از عواملی که بتوانند جنبه‌های ترمودینامیکی احیا را تقویت کنند، مطرح شده است. استفاده از مواد جاذب گوگرد، یکی از این عوامل است. در واقع، استفاده از مواد جاذب گوگرد می‌تواند دو پیامد مثبت به‌شرح زیر برای واکنش احیای مستقیم مولیبدنیت داشته باشد [۶ و ۷]:

- ۱- غلبه بر مشکل انتشار SO_2 و جلوگیری از آلودگی محیط با توجه به جذب گوگرد
 - ۲- افزایش ثابت تعادل واکنش و مهیا کردن شرایط ترمودینامیکی انجام واکنش احیا
- اکسید کلسیم (آهک) و کربنات کلسیم عوامل

جاذب گوگرد به‌حساب می‌آیند. در واقع، استفاده از آهک این امکان را می‌دهد تا واکنش احیای کربوترمی که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر 1300°C امکان‌پذیر نیست، با تشکیل فاز میانی CaMoO_4 انجام‌پذیر شود [۸-۱۱]. معادله‌ی کلی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک به‌شکل زیر است:



در تحقیق دیگری که توسط بیرالوند و همکاران انجام شده است، اکسید منیزیم به‌عنوان ماده‌ی جاذب گوگرد در موضوع احیای کربوترمی مولیبدنیت استفاده شده است. در این تحقیق، مشخص شده است که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم امکان‌پذیر است و فرایند احیا با تشکیل فازهای میانی MgMoO_4 و MoO_2 پیش می‌رود. اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم تولید شده، در مرحله‌ی بعدی احیا توسط گاز مُنوکسید کربن به مخلوط Mo ، Mo_2C و MgS تبدیل می‌شود [۱۲ و ۱۳]. برای احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد، عمدتاً از عوامل جاذب گوگرد مانند آهک و ترکیب‌های آن و اکسید منیزیم استفاده شده است و سایر عوامل جاذب گوگرد از جمله اکسید و کربنات‌های فلزات قلیایی، به‌منظور احیای کربوترمی مولیبدنیت استفاده نشده‌اند. با مطالعه و بررسی سولفید فلزات دیگر از جمله سولفید روی، مشخص شده است که احیای کربوترمی این سولفیدها در حضور کربنات فلزات قلیایی نظیر کربنات سدیم، به‌خوبی امکان‌پذیر است و جذب گوگرد توسط سدیم به‌خوبی صورت می‌گیرد [۱۶-۱۴]. واکنش احیای کربوترمی سولفید روی در حضور کربنات سدیم، به‌شکل زیر است:



با توجه به واکنش (۲)، مشخص است که احیای کربوترمی سولفیدها از جمله سولفید روی، در حضور

قطر ۲۰ میلی‌متر استفاده شد. عملیات فعال‌سازی در مدت زمان ۴۰ ساعت انجام گرفت. برای بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت در هر یک از مخلوط‌ها و بررسی کرنش شبکه، از روش ویلیامسون-هال و از نرم‌افزارهای X-pert و سیگماپلات استفاده شد. از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی نیز برای بررسی مرفولوژی و اندازه‌ی ذرات قبل و بعد از فعال‌سازی استفاده شد. به‌منظور انجام آنالیز حرارتی غیر هم‌دما بر روی مخلوط پودری، از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده شد. آزمون‌ها در محیط گاز آرگون با خلوص بالا و با سرعت‌های گرمایش ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. وزن اولیه‌ی تمام نمونه‌ها تقریباً برابر با ۳۰ میلی‌گرم انتخاب شد. آزمون‌های فازشناسی، به‌کمک دستگاه پراش پرتوی ایکس مدل Philips X-pert با سرعت روبش 0.05 S^{-1} انجام شد. برای بررسی سینتیک فرایند احیاء، از روش‌های فریدمن، کسینجر و اوزاوا استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری نمونه‌های فعال‌سازی شده - در شکل (۱)، الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت‌های مولی ۱:۴:۲، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ که به‌مدت ۴۰ ساعت آسیاکاری شده‌اند، نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس در نمونه‌ی فعال‌سازی نشده و نمونه‌های فعال‌سازی شده با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم، نشان داد که با افزایش میزان کربنات سدیم و انجام فعال‌سازی مکانیکی تا ۴۰ ساعت، هیچ فاز جدیدی در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود، به‌بیان دیگر، هیچ واکنش شیمیایی یا تغییر فازی در فرایند آسیاکاری درون محفظه‌ی آسیا انجام نشده است. نکته‌ی مشهودی که در الگوهای پراش دیده می‌شود این است که با انجام فعال‌سازی مکانیکی در تمامی نمونه‌ها، شدت پیک‌های مولیبدنیت کاهش و

کربنات سدیم امکان‌پذیر است و سدیم به‌عنوان عامل مناسبی برای جذب گوگرد، باعث جذب گوگرد و تشکیل سولفید سدیم می‌شود. به‌طور مشابه، می‌توان واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم را به‌صورت زیر نوشت:



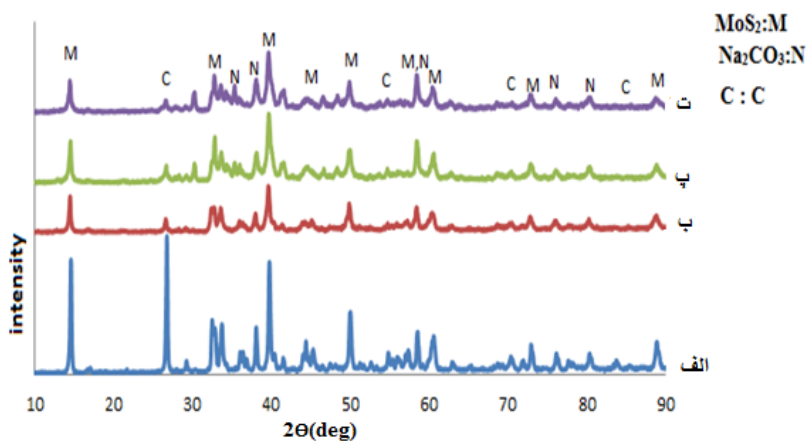
مهم‌ترین مشکلی که در واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد وجود دارد، سرعت کم این واکنش در دماهای زیر 1300°C است. از جمله عواملی که می‌توانند بر سینتیک واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد مؤثر باشند، فرایند فعال‌سازی مکانیکی (به‌منظور ایجاد ذرات ریز با سطح فعال و انرژی درونی بالا برای بالا بردن سرعت انجام واکنش) و میزان و نوع عامل جاذب گوگرد مصرفی می‌باشند [۱۷]. در این پژوهش، از کربنات سدیم به‌عنوان ماده‌ی جاذب گوگرد استفاده شده است و تأثیر هم‌زمان فعال‌سازی مکانیکی و مقادیر کربنات سدیم مصرفی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این عامل جاذب گوگرد بررسی شده است.

روش تحقیق

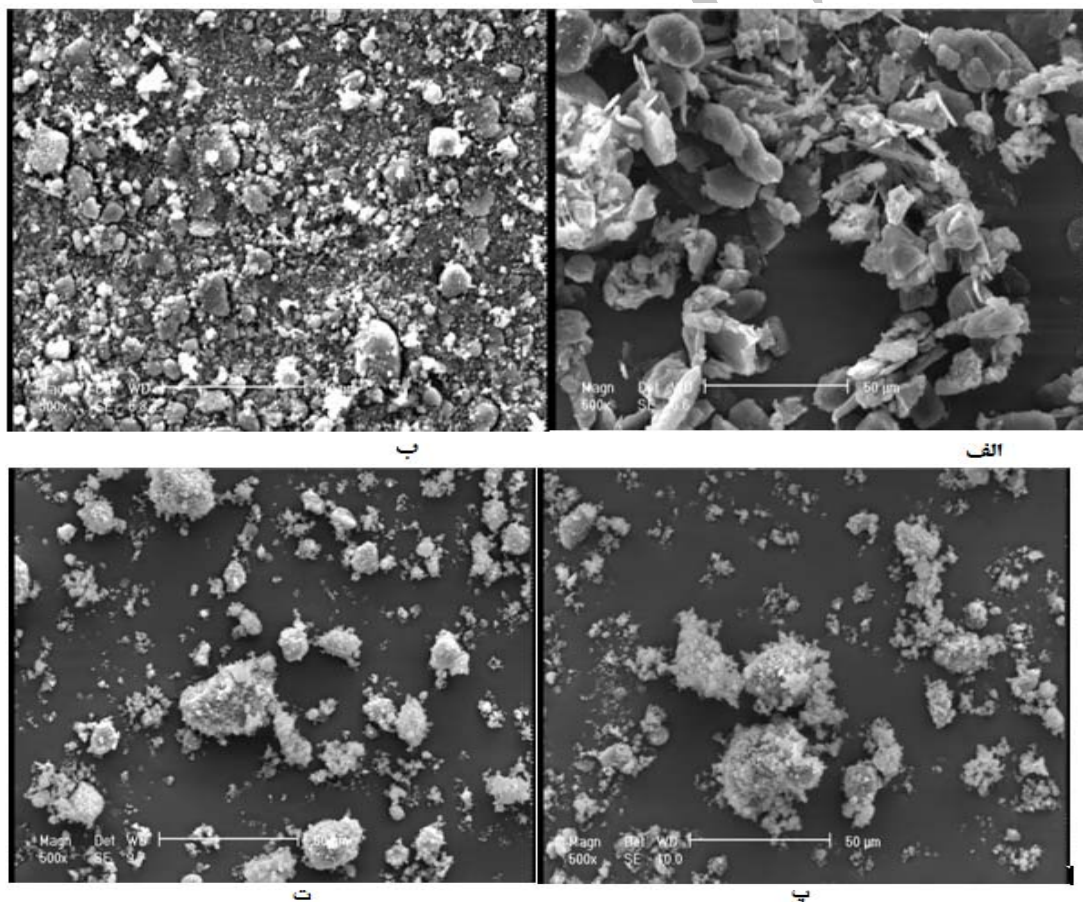
در این تحقیق، از پودر مولیبدنیت با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مرک آلمان، گرافیت با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت یونی‌کم و کربنات سدیم با خلوص ۹۹/۹ درصد محصول شرکت مرک آلمان استفاده شده است.

مخلوط‌های MoS_2 ، C و Na_2CO_3 با سه نسبت مولی ۱:۴:۲، ۱:۴:۳ و ۱:۴:۴ تهیه شد. برای فعال‌سازی نمونه‌ها، از آسیای گلوله‌ای نوع سیاره‌ای ساخت شرکت رستک آلمان، با سرعت حرکت ۳۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر برابر با ۱۵ به ۱ و گلوله‌های فولادی کروم سخت شده‌ی ضد سایش به

پهنای آن‌ها افزایش یافته است. کاهش ارتفاع و پهن شدگی پیک‌ها، به دلیل ریزش دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه رخ داده است [۱۸].



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ الف) نمونه‌ی فعال‌سازی نشده، ب) مخلوط ۱ : ۴ : ۲ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی، پ) مخلوط ۱ : ۴ : ۳ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی و ت) مخلوط ۱ : ۴ : ۴ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی



شکل ۲ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی؛ الف) فعال‌سازی نشده، ب) مخلوط ۱ : ۴ : ۲ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی، پ) مخلوط ۱ : ۴ : ۳ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی و ت) مخلوط ۱ : ۴ : ۴ با ۴۰ ساعت فعال‌سازی

دانه و کرنش داخلی، داشتن پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع آن لازم است. به‌منظور بالا بردن دقت و حذف خطا در اندازه‌گیری پهنای پیک‌ها، از نرم‌افزار سیگماپلات که نرم‌افزاری پیشرفته برای رسم نمودار و برازش آن است، استفاده شد.

ابتدا برای بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت در یک نسبت ثابت از کرنات سدیم، مخلوط پودرهای مولیبدنیت، گرافیت و کرنات سدیم با نسبت ۱:۴:۲ به‌مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شد. نمودار تغییرات $B\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای نمونه‌های با زمان‌های مختلف فعال‌سازی رسم شد و اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت، کرنش شبکه و عامل فعال‌سازی (ε/d) در زمان‌های مختلف محاسبه شدند. نتایج این محاسبات، در جدول (۱) قابل مشاهده‌اند.

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، انجام فعال‌سازی بر روی مخلوط پودری در یک نسبت ثابت از مواد اولیه سبب کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت و افزایش کرنش شبکه در آن شده است. برای بررسی تأثیر میزان کرنات سدیم، سه مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کرنات سدیم با نسبت‌های مولی مختلف از کرنات سدیم، به‌مدت ۴۰ ساعت فعال‌سازی شدند و تأثیر میزان کرنات سدیم بر فعال‌شدن و کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت مشاهده شد. نتایج محاسبات مربوط به این سه نسبت مولی، در جدول (۲) آمده است. با مقایسه‌ی نسبت کرنات سدیم در نمونه‌های فعال‌سازی شده در جدول (۲) که هر سه به یک میزان آسیاکاری شده‌اند، در می‌یابیم که با افزایش میزان کرنات سدیم، اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت افزایش و عامل فعال‌سازی کاهش یافته است. در شکل (۳)، تأثیر میزان کرنات سدیم بر اندازه‌ی دانه‌ی مولیبدنیت پس از ۴۰ ساعت فعال‌سازی نشان داده شده است. برای توجیه این‌که چرا با افزایش میزان کرنات سدیم از تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شده است،

شکل (۲)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی مربوط به مخلوط آسیاکاری نشده (الف) و نمونه‌های آسیاکاری شده به‌مدت ۴۰ ساعت با درصدهای مختلفی از کرنات سدیم در بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با انجام آسیاکاری نمونه‌های با درصدهای مختلف کرنات سدیم تا ۴۰ ساعت، خردشدگی ذرات پودر و افزایش سطح ویژه‌ی آن‌ها رخ داده است. با افزایش میزان کرنات سدیم، اگر چه خرد شدن ذرات هم اتفاق افتاده است، ولی پدیده‌ی غالب تجمع ذرات خرد شده و تشکیل کلوخه‌ها می‌باشد. همان‌گونه که در تصویرهای (۲-پ) و (۲-ت) مشاهده می‌شود، با افزایش میزان کرنات سدیم، ذرات تا اندازه‌ای در یک‌دیگر فرو رفته‌اند. در واقع، ذرات کرنات سدیم و گرافیت با در بر گرفتن ذرات مولیبدنیت، به ایجاد ساختار مرکب کمک کرده‌اند. در ادامه، با افزایش نسبت مولی کرنات سدیم، مشاهده می‌شود که ذرات به‌شدت در هم درگیر شده‌اند و اندازه‌ی کلوخه‌های تشکیل شده در این حالت بزرگ‌تر شده است.

محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌های بلوری مولیبدنیت در مخلوط‌های با نسبت‌های مختلف کرنات سدیم. با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون- هال و الگوی پراش پرتوی ایکس، می‌توان اندازه‌ی دانه و کرنش ذرات پودر آسیا شده را به‌دست آورد. رابطه‌ی ویلیامسون- هال به‌شکل زیر می‌باشد:

$$B \cos\theta = 0.9\lambda/d + 2\varepsilon \sin \theta \quad (4)$$

در این رابطه، λ طول موج پرتوی ایکس، d اندازه‌ی دانه و B پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاع آن (بر حسب رادیان) و θ زاویه‌ی براگ می‌باشد. همان‌طور که از نوع معادله مشخص است، اگر داده‌های مربوط به $B\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای چند پیک در الگوی پراش پرتوی ایکس در زاویه‌های مختلف رسم شود، تغییرات به‌صورت خطی خواهد بود و شیب آن کرنش و عرض از مبداء آن اندازه‌ی دانه خواهد بود. برای تعیین اندازه‌ی

بالا، به عنوان یک عامل سایند در فرایند آسیاکاری عمل می کند، در حالی که کربنات سدیم و گرافیت به دلیل استحکام بسیار پایین تر، به عنوان یک عامل روان کار عمل می کند، به طوری که مانع از تأثیر سایش بر فعال سازی مکانیکی می شود. بنابراین، افزایش میزان کربنات سدیم به دلیل استحکام کم تر شبکه بلوری، می تواند باعث کم شدن تأثیر فعال سازی مکانیکی بر اندازه های دانه های مولیبدنیت شود. به عبارت دیگر، آهک اثر افزایشی بر میزان فعال شونده مولیبدنیت دارد، در حالی که کربنات سدیم از شدت فعال شونده مولیبدنیت می کاهد.

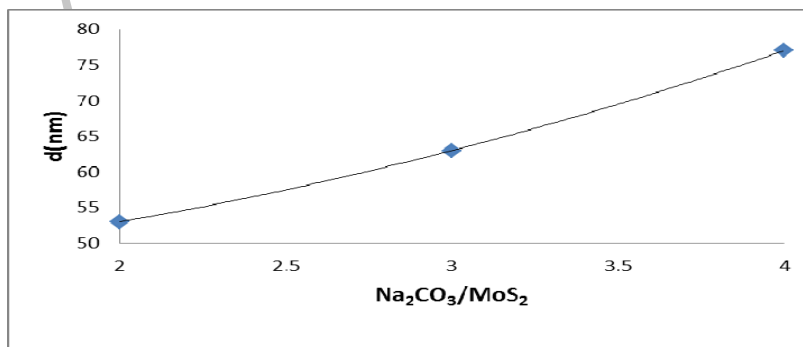
می توان به مقایسه ی آهک و کربنات سدیم پرداخت. در مقایسه ی بین آهک و کربنات سدیم به عنوان دو عامل جاذب گوگرد، آهک به دلیل استحکام بسیار بالای شبکه بلوری، حتی پس از ۱۰۰ ساعت فعال سازی هم هیچ گونه تغییری در پیک های مربوط به الگوی پراش پرتوی ایکس خود بروز نمی دهد [۹]. بنابراین، حضور آهک در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و آهک در مقایسه با کربنات سدیم در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم، می تواند به شدت موجب افزایش عامل فعال سازی مولیبدنیت شود. در واقع، آهک با یک شبکه ی سخت و متراکم و با سختی بسیار

جدول ۱ مقایسه ی کرنش و اندازه ی دانه ی مولیبدنیت با افزایش زمان فعال سازی

عامل فعال سازی (ϵ/d)	کرنش شبکه (ϵ ، درصد)	اندازه ی دانه ی بلوری مولیبدنیت (d، نانومتر)	زمان فعال سازی (ساعت)
۰/۰۰۳۵	۰/۳۵	۹۹	صفر
۰/۰۰۴۱	۰/۳۸	۹۲	۱۰
۰/۰۰۵۷	۰/۴	۷۰	۲۰
۰/۰۰۷۸	۰/۴۳	۵۵	۴۰

جدول ۲ مقایسه ی اندازه ی دانه ی مولیبدنیت و میزان کرنش در نمونه های با نسبت های مختلف کربنات سدیم

عامل فعال سازی (ϵ/d)	کرنش شبکه (ϵ ، درصد)	اندازه ی دانه ی بلوری مولیبدنیت (d، نانومتر)	نسبت مولیبدنیت: گرافیت: کربنات سدیم
۰/۰۱۶	۰/۸۷	۵۳	۱ : ۴ : ۲ و ۴۰ ساعت فعال سازی
۰/۰۱۲	۰/۸	۶۳	۱ : ۴ : ۳ و ۴۰ ساعت فعال سازی
۰/۰۱	۰/۸	۷۷	۱ : ۴ : ۴ و ۴۰ ساعت فعال سازی



[شکل ۳ تأثیر نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت بر اندازه ی دانه ی مولیبدنیت پس از ۴۰ ساعت فعال سازی]

کاهش تماس بین ذرات احیاء کننده‌ی کربن و ذرات مولیبدنیت می‌شود و این می‌تواند دمای انجام واکنش را افزایش و سرعت آن را کاهش دهد [۷].

بررسی سینتیک احیاء در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم - روش‌های بدون مدل در محاسبه‌ی عوامل سینتیکی بر این اساس استوار هستند که سازوکار واکنش با تغییر سرعت گرمایش تغییری نمی‌کند. با این فرض، سرعت واکنش در کسر معینی از پیشرفت واکنش تنها تابع دما خواهد بود. در اغلب موارد، از عامل کسر تبدیل α در محاسبات سینتیکی واکنش‌های در حالت جامد استفاده می‌شود. این عامل مطابق با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

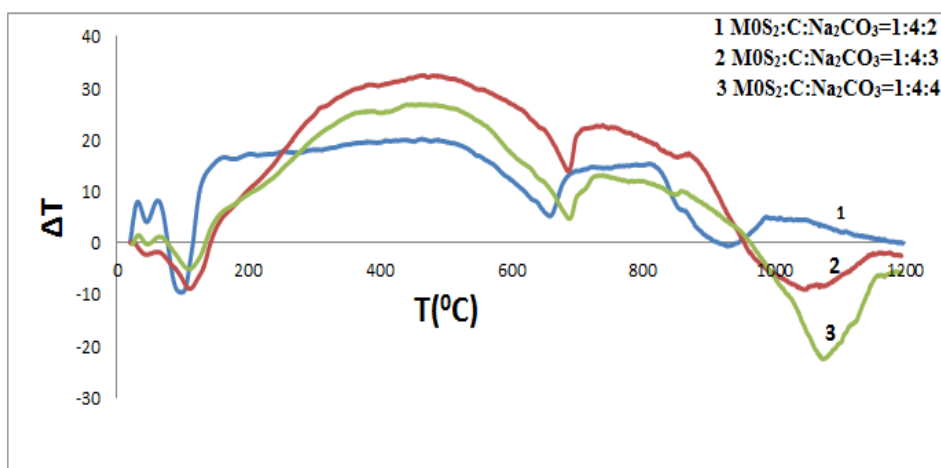
$$\alpha = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \quad (5)$$

که در آن، W_0 ، W_t و W_f به ترتیب وزن اولیه‌ی نمونه، وزن نمونه در زمان t و وزن نهایی نمونه می‌باشد. نمودار تغییرات کسر انجام واکنش احیاء بر حسب دما برای نمونه‌ای با سه نسبت مولی مختلف از کربنات سدیم با نرخ حرارت‌دهی $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ، در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، مشخص است که افزودن کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری به مخلوط پودری سبب افزایش دمای شروع و پایان واکنش احیاء شده است. افزون بر این، با رسم نمودار کسر انجام واکنش بر حسب دما در سه نرخ حرارت‌دهی برای هر نمونه، مشخص می‌شود که روند تغییرات کسر انجام واکنش با توجه به سرعت‌های گرمایش 10 ، 15 و $20^\circ\text{C}/\text{min}$ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه، مشابه یکدیگر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش در کسر معینی از پیشرفت واکنش تنها تابع دما بوده است. با توجه به این موضوع، استفاده از روش‌های بدون مدل برای این نمونه‌ها صحیح است.

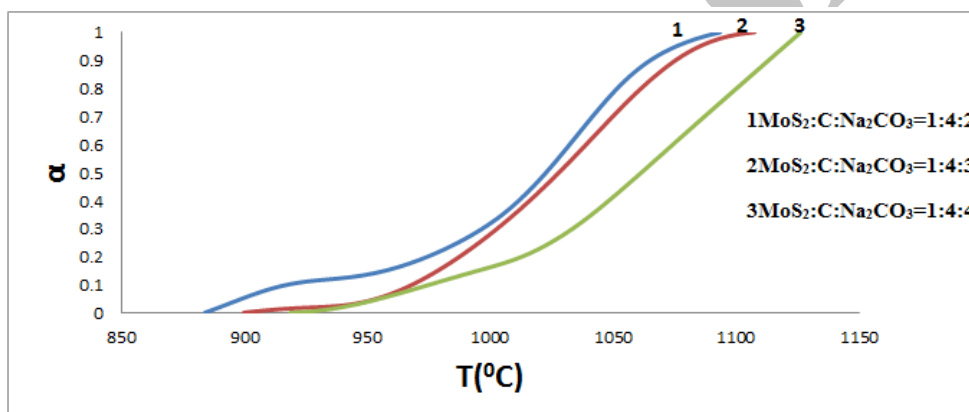
احیاء

با توجه به تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر فعال شدن دانه‌های مولیبدنیت (جدول (۱))، سه مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با درصدهای مختلف کربنات سدیم به مدت 40 ساعت آسیاکاری شدند و پس از آن، به منظور بررسی احیاء کربوترمی مولیبدنیت با نسبت‌های مولی مختلف از کربنات سدیم، مخلوط C ، MoS_2 و Na_2CO_3 با سه نسبت مولی $1:2:4$ ، $1:3:4$ و $1:4:4$ که هر سه به مدت 40 ساعت فعال‌سازی شده بودند، از دمای محیط تا دمای 1200°C در محیط گاز آرگون با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان با نرخ حرارت‌دهی 10 ، 15 و 20 درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه گرم شدند. در شکل (۴)، نمودارهای آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) مربوط به سه مخلوط پودری با نرخ حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ نشان داده شده‌اند. با توجه نتایج نشانه داده شده در شکل ۴، مشخص است که حضور کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش دمای شروع و پایان واکنش احیاء شده است. این رفتار می‌تواند ناشی از دو عامل مهم به شرح زیر باشد:

- ۱- با توجه به محاسبات مربوط به فعال‌سازی مکانیکی، مشاهده شد که افزایش کربنات سدیم درون مخلوط تأثیر منفی بر فعال‌سازی مولیبدنیت داشته است و از کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت حین فرایند آسیاکاری جلوگیری کرده است. بنابراین، با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، دمای واکنش احیاء افزایش می‌یابد.
- ۲- تحقیق انجام شده در مورد آهک و کربنات کلسیم نیز نشان می‌دهد که با افزایش میزان آهک و کربنات کلسیم بیش از میزان استوکیومتری، سرعت انجام واکنش کاهش و دمای آن افزایش می‌یابد. دلیلی که محققان در این مورد ذکر کرده‌اند این است که افزایش عامل جاذب گوگرد بیش از مقدار استوکیومتری سبب



شکل ۴ نمودار آنالیز حرارتی افتراقی مربوط به نمونه‌های با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم و ۴۰ ساعت فعال‌سازی شده با نرخ حرارت‌دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



شکل ۵ نمودار تغییرات کسر انجام واکنش مخلوط پودری با نسبت‌های مختلف کربنات سدیم

نمودارهای $\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب $1/T$ برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور سه مقدار مختلف کربنات سدیم در مقادیر مختلف α رسم شد و مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء در این شرایط محاسبه شد. نتایج این محاسبات برای سه نسبت مولی مختلف مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم، در جدول (۳) آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء برای مقادیر α بین 0.2 تا 0.8 در هر مخلوط، تقریباً ثابت می‌باشند. بنابراین، با توجه به مقادیر انرژی فعال

روش بدون مدل فریدمن. مدل کسر تبدیل برابر که توسط فریدمن پیشنهاد شده است، مطابق با رابطه‌ی زیر است:

$$\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - (E/RT)_\alpha \quad (6)$$

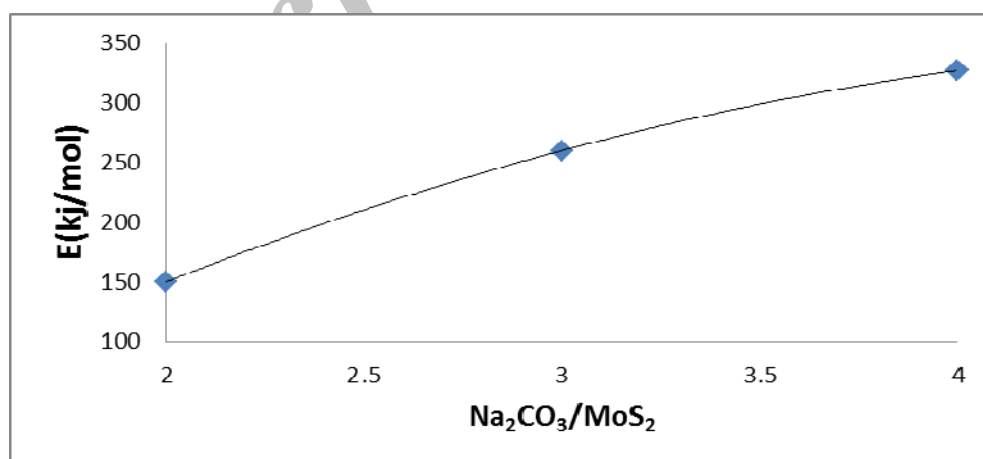
در این روش، آزمایش در سرعت‌های گرمایش متفاوت انجام می‌شود و مقدار da/dT در مقادیر مختلف α محاسبه می‌شود. با رسم نمودارهای $\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب $1/T$ به‌ازای مقدار ثابت α ، می‌توان به‌سادگی مقادیر E_α را به‌دست آورد.

فعال‌سازی واکنش احیاء از حدود 150 kJ/mol به 327 kJ/mol افزایش پیدا کرده است. با توجه به این‌که زمان فعال‌سازی در هر سه نمونه برابر با ۴۰ ساعت بوده است، علت افزایش انرژی فعال‌سازی با افزایش مقدار کربنات سدیم را می‌توان به عامل تأثیر میزان کربنات سدیم بر فعال شدن دانه‌های مولیبدنیت نسبت داد. به عبارت دیگر، چون با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط پودری از تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌های مولیبدنیت کاسته شده و دمای واکنش افزایش یافته است، انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء نیز با افزایش مقدار کربنات سدیم افزایش یافته است.

سازی که در یک محدوده‌ی α تقریباً ثابت مانده است و نیز، با توجه به نمودارهای آنالیز حرارتی در شکل (۵)، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط‌های پودری، سازوکار واکنش ثابت می‌ماند و تنها مقادیر انرژی فعال‌سازی و دمای واکنش‌ها تغییر می‌کنند. در شکل (۶)، نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت برای مخلوط‌های با ۴۰ ساعت فعال‌سازی نشان داده شده است. با توجه نتایج این شکل، مشخص است که انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با افزایش میزان کربنات سدیم افزایش یافته است. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم از نسبت ۲ به ۴، انرژی

جدول ۳ مقادیر انرژی فعال‌سازی در نسبت‌های مختلف کربنات سدیم به دست آمده با استفاده از روش فریدمن

α	۰/۱	۰/۲	۰/۲۵	۰/۳	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۰/۹
E1:4:2 (kJ/mol)	۲۳۱	۱۹۸	۱۵۳	۱۴۹	۱۳۸	۱۳۶	۱۶۰	۱۹۸
E1:4:3 (kJ/mol)	۳۳۴	۲۸۶	۲۶۳	۲۶۶	۲۵۸	۲۶۰	۲۶۵	۳۱۱
E1:4:4 (kJ/mol)	۳۵۱	۳۳۶	۳۳۴	۳۳۹	۳۲۶	۳۴۰	۳۴۶	۳۶۰



شکل ۶ نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب نسبت مولی کربنات سدیم به مولیبدنیت برای مخلوط‌های با ۴۰ ساعت فعال‌سازی

قابل توجه، نزدیک بودن مقادیر انرژی فعال سازی در این روش با دو روش قبلی (فریدمن و کسینجر) می باشد. در روش اوزاوا نیز مقادیر انرژی فعال سازی به ازای نسبت های مختلف کربنات سدیم در محدوده α بین ۰/۲ تا ۰/۸، تقریباً ثابت بود. این نتایج، ثابت بودن سازوکار واکنش با افزایش مقدار کربنات سدیم را تأیید می کند. در جدول (۴)، مقادیر انرژی فعال سازی احیاء برای مخلوط هایی با نسبت مولی مختلف که با استفاده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا به دست آمده اند، با یکدیگر مقایسه شده اند. با توجه به نتایج نشاد داده شده در جدول (۴)، مشخص است که مقادیر انرژی فعال سازی به دست آمده با استفاده از سه روش برای هر ترکیب، بسیار به هم نزدیکند و در هر سه روش، این انرژی با افزایش مقدار کربنات سدیم افزایش یافته است. دلیل های به دست آمدن این نتایج را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- همان طور که در تصویرهای میکروسکپ الکترونی شکل (۲) مشاهده می شود، افزایش میزان کربنات سدیم با توجه به تشکیل کلوخه ها و کاهش انرژی آسیاکاری به منظور فعال سازی ذرات، می تواند از تأثیر فعال سازی مکانیکی بر ذرات مولیبدنیت کاسته و سبب بالارفتن دمای واکنش احیاء و انرژی فعال سازی شود.

۲- با مقایسه ی کربنات سدیم و آهنک، می توان گفت که کربنات سدیم به دلیل نداشتن استحکام کافی نمی تواند در فرایند آسیاکاری به عنوان یک عامل ساینده عمل کند. بنابراین، شبیه به گرافیت به عنوان یک عامل روان کار عمل می کند و افزایش آن، موجب کاهش تأثیر فعال سازی مکانیکی بر مولیبدنیت می شود.

۳- در تحقیقات انجام گرفته پیرامون تأثیر افزایش آهنک و کربنات کلسیم نیز دیده شده است که افزایش عامل جاذب گوگرد بیش از مقدار استوکیومتری سبب افزایش انرژی فعال سازی و دمای واکنش می شود.

روش بدون مدل کسینجر. روش دیگری که در تحلیل غیر هم دما استفاده می شود، روش کسینجر می باشد. در این روش، برای محاسبه ی انرژی فعال سازی از معادله ی (۷) استفاده می شود:

$$\ln(\beta_i / T_m^2) = C - (E/RT_m) \quad (7)$$

با تعیین نمودارهای DTA با سرعت های گرمایش مختلف و به کمک معادله ی (۷)، می توان انرژی فعال سازی را برای واکنش احیاء محاسبه کرد [۱۹]. نمودارهای تغییرات $\ln(\beta_i/T_m^2)$ بر حسب $1/T_m$ برای واکنش احیاء کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم رسم شد. با توجه به شیب این نمودارها، مقادیر انرژی فعال سازی واکنش احیاء نیز مطابق با روش فریدمن، روند منظمی را طی کرده است و با افزایش میزان کربنات سدیم، این مقادیر افزایش یافته اند. مقادیر انرژی فعال سازی برای نسبت های ۱: ۴: ۲، ۱: ۳: ۱ و ۱: ۴: ۴، به ترتیب برابر با ۲۵۲، ۱۵۱ و ۳۳۳ کیلوژول بر مول به دست آمد که بسیار نزدیک به مقادیر به دست آمده از روش فریدمن می باشند.

روش بدون مدل اوزاوا. در این روش، از تقریب معادله ی (۸) برای محاسبه ی انرژی فعال سازی در یک کسر تبدیل مشخص استفاده می شود:

$$\ln(\beta_i) = C - (E_a/RT) \quad (8)$$

به کمک این رابطه، به آسانی می توان مقادیر E_a را با توجه به نمودارهای تغییرات $\ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ به ازای مقدار مشخصی از α تعیین کرد. شیب هر خط برابر با $-E/R$ می باشد [۲۰]. نمودار تغییرات $\ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ برای سه مقدار مختلف کربنات سدیم و به ازای کسر معینی از انجام واکنش های مختلف رسم و مقادیر انرژی فعال سازی واکنش احیاء در مقادیر مختلف α محاسبه شد. نتایج حاصل از روش اوزاوا نیز افزایش انرژی فعال سازی واکنش احیاء را با افزایش میزان کربنات سدیم به خوبی تأیید می کند. نکته ی دیگر

است که در بین عوامل مختلف جاذب گوگرد، کربنات سدیم کم‌ترین انرژی فعال‌سازی را دارد. در واقع، سدیم به دلیل فعالیت شیمیایی بیشتر، تمایل بیشتری به جذب گوگرد دارد. تمایل بیشتر سدیم به واکنش با گوگرد و جذب آن، می‌تواند سبب کاهش دمای واکنش احیاء و انرژی فعال‌سازی واکنش احیاء شود. ترمودینامیک عامل دیگری است که می‌تواند بر احیای مولیبدنیت در حضور این عوامل جاذب گوگرد مؤثر باشد. در جدول (۶)، مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این سه عامل جاذب گوگرد در دمای 1200°C با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۲۱]. همان‌طور که در این جدول (۶) مشاهده می‌شود، احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم کم‌ترین مقدار ΔG^0 و بیش‌ترین مقدار ثابت تعادل را دارد. بنابراین، برای احیای مولیبدنیت در حضور این عامل جاذب گوگرد، نیروی محرکه‌ی بالاتری از نقطه نظر ترمودینامیکی وجود دارد.

جدول ۴ مقادیر انرژی فعال‌سازی احیاء در مخلوط‌های با نسبت‌های مولی مختلف با استفاده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا

	$E_{1:4:2}$ (kJ/mol)	$E_{1:4:3}$ (kJ/mol)	$E_{1:4:4}$ (kJ/mol)
روش فریدمن	۱۵۳	۲۶۰	۳۲۷
روش کسینجر	۱۵۱	۲۵۲	۳۳۳
روش اوزاوا	۱۴۶	۲۶۰	۳۳۵

مقایسه‌ی عوامل مختلف جاذب گوگرد. در تحقیقاتی که در زمینه‌ی احیای کربوترمی مولیبدنیت انجام شده است، عمدتاً از آهک و اکسید منیزیم به‌عنوان عوامل جاذب گوگرد استفاده شده است. در این پژوهش‌ها، فرایند احیاء با سه نرخ حرارت‌دهی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه و در نسبت استوکیومتری از مواد انجام شده است. به‌همین دلیل، نتایج این تحقیقات در جدول (۵) با نتایج پژوهش حاضر در نسبت استوکیومتری از مواد اولیه (۱:۴:۲) مقایسه شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول (۵)، مشخص

جدول ۵ مقایسه‌ی انرژی فعال‌سازی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل مختلف جاذب گوگرد

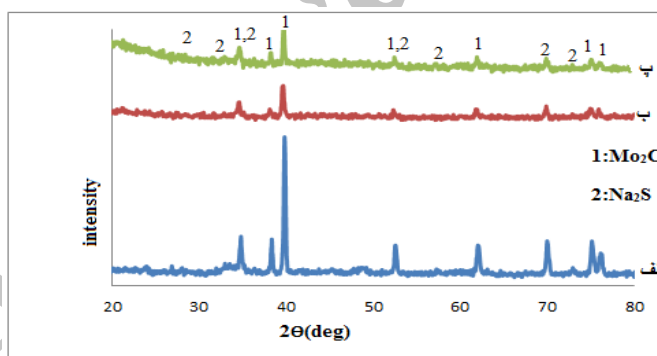
انرژی فعال‌سازی احیاء، نوع عامل جاذب گوگرد	زمان فعال‌سازی (ساعت)	
	صفر	۴۰
E_{CaO} (kJ/mol)	۴۹۸	۲۵۰
E_{MgO} (kJ/mol)	۴۲۵	۲۹۰
$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (kJ/mol)	۲۲۰	۱۴۹

جدول ۶ ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل مختلف جاذب گوگرد در دمای 1200°C

واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت	ثابت تعادل (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
$\text{MoS}_2 + 2\text{C} + 2\text{CaO} = \text{Mo} + 2\text{CaS} + 2\text{CO}(\text{g})$	$2/57 \times 10^6$	-۱۸۰/۸
$\text{MoS}_2 + 2\text{C} + 2\text{MgO} = \text{Mo} + 2\text{MgS} + 2\text{CO}(\text{g})$	$2/82$	-۱۲/۷
$\text{MoS}_2 + 4\text{C} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mo} + 2\text{Na}_2\text{S} + 6\text{CO}(\text{g})$	$7/32 \times 10^{11}$	-۳۳۴/۶

نهایی ایجاد نشده است. به بیان دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، هیچ واکنش جدید یا تغییر فاز جدیدی در الگوی پراش پرتوی ایکس محصولات مشاهده نشده است و محصولات احیاء همان کاربید مولیبدن و سولفید سدیم هستند. بنابراین، جذب گوگرد توسط سدیم به خوبی صورت گرفته است و با افزایش میزان کربنات سدیم، محصول احیاء همان کاربید مولیبدن باقی مانده و تغییری در محصولات مشاهده نمی شود. بررسی ترمودینامیک واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم نیز این موضوع را تأیید می کند که با توجه به مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد مربوط به واکنش های احیای کربوترمی مولیبدنیت، احتمال تشکیل کاربید مولیبدن به دلیل بزرگ تر بودن ثابت تعادل و منفی تر بودن مقدار ΔG^0 ، بیش از احتمال تشکیل مولیبدن می باشد. تغییرات انرژی آزاد استاندارد و ثابت تعادل واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در جدول (۷) آمده اند.

فازیابی محصولات احیاء در سه مخلوط با نسبت های مختلف کربنات سدیم. برای تحلیل و بررسی محصولات فرایند احیاء با توجه به نمودار آنالیز حرارتی شکل (۴)، مخلوط های پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت های مولی ۱:۴:۲، ۱:۳:۴ و ۱:۴:۴ که به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شده بودند، به ترتیب تا دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد (دماهایی که در آنها واکنش به طور کامل انجام شده است) با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در محیط گاز آرگون به تدریج گرم شدند. پس از اتمام واکنش احیاء، از محصولات واکنش در نسبت های مولی فوق الذکر پراش پرتوی ایکس گرفته شد. شکل (۷)، الگوی پراش محصولات احیاء به ازای نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم منجر به تشکیل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم شده است. نکته ای قابل توجه دیگر این است که با افزایش میزان کربنات سدیم، تغییری در نوع محصول



شکل ۷ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء در نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم؛

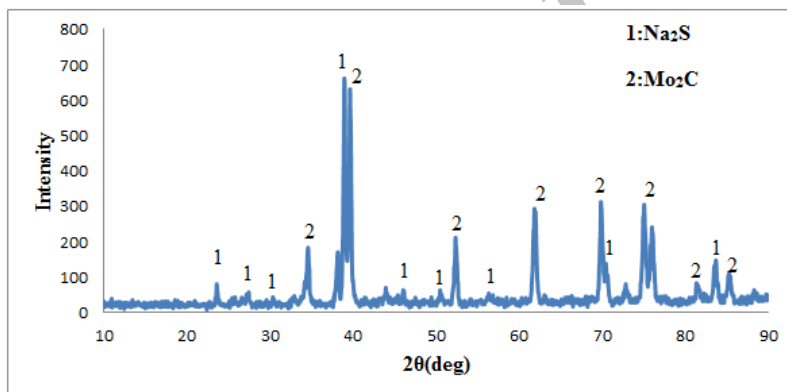
(الف) ۱:۴:۲، (ب) ۱:۴:۳ و (پ) ۱:۴:۴

جدول ۷ مقادیر ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم

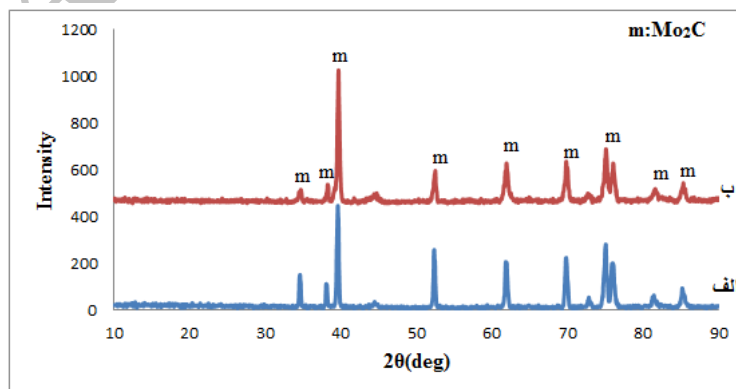
واکنش	دما ($^{\circ}\text{C}$)	ثابت تعادل (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
$2\text{MoS}_2 + 9\text{C} + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mo}_2\text{C} + 4\text{Na}_2\text{S} + 12\text{CO}(\text{g})$	۹۰۰	$4/74 \times 10^7$	-۱۷۲
	۱۰۰۰	$4/81 \times 10^{14}$	-۳۵۷/۸
	۱۱۰۰	$5/05 \times 10^{20}$	-۵۴۴/۲
$\text{MoS}_2 + 4\text{C} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mo} + 2\text{Na}_2\text{S} + 6\text{CO}(\text{g})$	۹۰۰	$3/19 \times 10^2$	-۵۶/۲۲
	۱۰۰۰	$1/24 \times 10^6$	-۱۴۸/۵۲
	۱۱۰۰	$1/5 \times 10^9$	-۲۴۱/۲۶

سولفید سدیم در زاویه $2\theta = 38/9^\circ$ به وضوح قابل تشخیص است. شکل (۹)، الگوی پراش پرتوی ایکس محصولات احیاء پس از انحلال درون آب داغ و اسیدکلریدریک را نشان می‌دهد. با مقایسه شکل‌های (۸) و شکل (۹)، دیده می‌شود که پس از انحلال درون آب داغ و اسیدکلریدریک، پیک‌های مربوط به سولفید سدیم حذف شده‌اند و پیک اصلی سولفید سدیم در زاویه $2\theta = 38/9^\circ$ (شکل (۸)) در شکل (۹) وجود ندارد. افزون بر این، با مقایسه الگوهای پراش مربوط به رسوب باقی‌مانده از آب داغ و اسیدکلریدریک، دیده می‌شود که در هر دو حالت سولفید سدیم به خوبی از بین رفته است و محصول باقی‌مانده کاربرد مولیبدن است. پیک‌های موجود در شکل (۹)، به طور کامل پیک‌های کاربرد مولیبدن مطابقت دارد.

تولید کاربرد مولیبدن و جداسازی آن از سولفید سدیم - برای دستیابی به کاربرد مولیبدن به صورت تک جزئی، می‌توان از حلال‌هایی که سولفید سدیم در آن‌ها قابل حل است، استفاده کرد. در این پژوهش، از دو حلال آب داغ و اسیدکلریدریک استفاده شد و محصولات با یکدیگر مقایسه شدند. پس از انحلال محصولات احیاء (سولفید سدیم و کاربرد مولیبدن) درون این حلال‌ها، سولفید سدیم حل شد و به صورت محلول در آمد، در حالی که کاربرد مولیبدن به صورت رسوب و غیر قابل حل باقی ماند. در شکل (۸)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء قبل از انحلال نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، محصولات احیاء شامل کاربرد مولیبدن و سولفید سدیم بوده است. افزون بر این، پیک اصلی



شکل ۸ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء قبل از انحلال



شکل ۹ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به محصولات احیاء پس از انحلال؛ الف) درون HCl، ب) درون آب داغ

نتیجه گیری

است و با افزایش میزان کربنات سدیم، دمای شروع و پایان واکنش احیاء افزایش می یابد.

۶- سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور مقادیر مختلفی از کربنات سدیم به سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا بررسی شد و مشاهده شد که با انجام ۴۰ ساعت فعال سازی بر روی سه نمونه ی مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت های مولی ۱: ۴: ۲، ۱: ۴: ۳ و ۱: ۴: ۴، انرژی فعال سازی واکنش احیاء در حدود ۱۵۰، ۲۶۰ و ۳۳۰ کیلوژول بر مول می باشد. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم در مخلوط های پودری، انرژی فعال سازی واکنش احیاء افزایش یافت.

۷- بررسی فازی محصولات احیاء در نمونه های مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱: ۴: ۲، ۱: ۴: ۳ و ۱: ۴: ۴ که به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شده بودند، نشان داد که محصولات احیاء شامل کاربید مولیبدن و سولفید سدیم می باشند و با افزایش میزان کربنات سدیم بیش از مقدار استوکیومتری، تغییری در نوع محصولات احیاء مشاهده نمی شود.

فهرست علائم

MoS ₂	مولیبدنیت
MoO ₃	اکسید مولیبدن
CaO	آهک
CaCO ₃	کربنات کلسیم
MgO	اکسید منیزیم
Na ₂ CO ₃	کربنات سدیم
Na ₂ S	سولفید سدیم
d	اندازه ی دانه (نانومتر)
SEM	میکروسکپ الکترونی روبشی
DTA	آنالیز حرارتی افتراقی
XRD	پراش پرتوی ایکس
TGA	آنالیز حرارتی وزن سنجی

نتایج حاصل از این تحقیق را می توان به صورت زیر جمع بندی کرد:

۱- بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه های مولیبدنیت (گرافیت و کربنات سدیم با سه نسبت مولی ۱: ۴: ۲، ۱: ۴: ۳ و ۱: ۴: ۴ که به مدت ۴۰ ساعت فعال سازی شده بودند) نشان داد که با افزایش میزان کربنات سدیم و انجام فعال سازی تا ۴۰ ساعت، هیچ فاز جدید یا واکنش شیمیایی حین وقوع فرایند آسیاکاری درون محفظه ی آسیاکاری انجام نمی شود.

۲- تأثیر فعال سازی مکانیکی بر اندازه ی دانه های مولیبدنیت در نسبت های مختلف از کربنات سدیم با استفاده از روش ویلیامسون- هال و نرم افزار سیگماپلات بررسی شد. با انجام ۴۰ ساعت فعال سازی بر روی سه نمونه ی مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت مولی ۱: ۴: ۲، ۱: ۴: ۳ و ۱: ۴: ۴، اندازه ی دانه ی مولیبدنیت در این مخلوط ها به ترتیب ۵۳، ۶۳ و ۷۷ نانومتر به دست آمد. به عبارت دیگر، با افزایش میزان کربنات سدیم از تأثیر فعال سازی مکانیکی بر کاهش اندازه ی دانه های مولیبدنیت کاسته شد.

۳- عامل فعال سازی (ϵ/d) برای نمونه های با نسبت های مولی متفاوت از کربنات سدیم محاسبه شد. با افزایش نسبت مولی کربنات سدیم درون مخلوط ها، عامل فعال سازی کاهش یافت.

۴- تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از نمونه ی فعال نشده و نمونه های فعال سازی شده با نسبت های مختلف کربنات سدیم نشان دادند که افزایش مقدار کربنات سدیم سبب تشکیل کلوخه و ایجاد ساختار مرکب می شود.

۵- انجام آنالیز حرارتی هم زمان بر روی نمونه های فعال سازی شده با نسبت های مولی مختلف از کربنات سدیم نشان داد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور نسبت های مختلف از کربنات سدیم امکان پذیر

hr	زمان (ساعت)	STA	آنالیز حرارتی هم‌زمان
ε	کرنش شبکه	Mo ₂ C	کاربرد مولیبدن

مراجع

1. Werner V., Hugo M., "Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenumoxides", *International Journal of Refractory Metals*, Vol. 20, pp. 261-269, (2002).
2. Cao Zh., Zhong H., "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", *Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 2-6, (2009).
3. lalik E., "Kinetic analysis of reduction of MoO₃ to MoO₂", *Catalysis Today*, Vol. 169, pp. 85-92, (2011).
4. Gupta, C.K, Extractive metallurgy of molybdenum, CRC press, USA, (1992).
5. Prasad P.M., Mankhand T.R., "Lime-scavenged reduction of molybdenite", *Minerals Engineering*, Vol. 6, No.8-10, pp.857-871, (1993).
6. ابول پور، ب، افصحی، م، "بررسی اثر ریز ساختار آهک بر مدل سازی واکنش احیای هیدروژنی مولیبدن دی سولفید" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ص ص ۲۵-۴۱، (۱۳۹۰).
7. Padilla R., Ruiz M.c., Sohin H.Y., "Reduction of Molybdenite with carbon in the presence of lime", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 28B, pp.265-274, (1997).
8. آذر دودران، ه، عباسی م. ح، پنجه پور، م، "بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک در شرایط هم‌دما" مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۸۷).
9. آذر دودران، ه، بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸).
10. لقمانی دوین، ن، بررسی تأثیر آهن و کار مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۰).
11. لقمانی ن، عباسی م. ح، احمدیان م، "بررسی تاثیر حضور آهن بر سینتیک احیای مکانوشیمیایی مولیبدنیت" مجموعه مقالات اولین همایش ملی مس، ص ص ۵۱۶-۵۲۴، کرمان (۱۳۹۰).
12. بیرالوند، خ، عباسی، م. ح، سعیدی، ع، "بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم" مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۱، شماره ۱، (۱۳۹۱).
13. بیرالوند، خ، تاثیر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدهای قلیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۰).
14. Lin C., Chen H., "Carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of sodium carbonate", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39, pp. 457-465, (2008).
15. Huang C., Lin C., "Kinetics of the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of the calcium oxide", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 38, pp. 143-149, (2007).
16. Lin C., Peng Y., "The effects of catalysts on the carbothermic reduction of zinc sulfide in the presence of calcium oxide", *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol.38, pp.91-

- 93, (2007).
17. Huping H., Qiyuan Ch., Zhoulan Y., “Structural change of mechanically activated molybdenite and the effect of mechanical activation on molybdenite”, *Materials Transactions*, Vol. 35B, pp. 1203-1207, (2004).
 18. Balaz P., Tokacs L., Luxova m., “Mechanochemical processing of sulphidic minerals”, *International Journal Process*, Vol. 74, pp. 365-371, (2004).
 19. Kissinger H., “Reaction kinetics in differential thermal analysis”, *Anal.chemical*, Vol.29, pp.1702-1706, (1957).
 20. Ozawa T., “A new method of analyzing thermogravimetric data”, *chemical.society*, Vol.38, pp.1881-1887, (1965).
 21. Roine A., : outokumpu HSC chemistry software, ver. 5.1, (2002).

Archive of SID