





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

احیای مولیبدنیت توسط متان در حضور آهک

رساله دکترای مهندسی مواد

صمد قاسمی نجف آبادی

اساتید راهنما:

دکتر محمدحسن عباسی دکتر علی سعیدی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

رساله دکترای مهندسی مواد آقای صمد قاسمی نجف آبادی
تحت عنوان:

احیای مولیبدنیت توسط متان در حضور آهک

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۱۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای رساله دکتر محمدحسن عباسی

۲- استاد راهنمای رساله دکتر علی سعیدی

۳- استاد مشاور رساله دکتر علی شفیعی

۴- استاد داور دکتر جلیل وحدتی خاکی

۵- استاد داور دکتر اسکندر کشاورز علمداری

۶- استاد داور دکتر مسعود پنجه پور

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر مسعود پنجه پور

تشکر و قدردانی

پس از سپاس از خداوند بلند مرتبه که زندگانی و تمامی مراحل آنرا مدیون لطف او هستم، بر خود لازم می‌دانم از زحمات و راهنمایی‌های بی دریغ اساتید گرانقدرم، جناب آقای **پروفسور محمدحسن عباسی** و جناب آقای **پروفسور علی سعیدی** قدردانی نمایم. اساتید گرانقدری که در کنار راهنمایی‌های علمی، متانت و وقار را نیز از آنها آموخته‌ام.

با توجه به اینکه تقریباً هیچ‌یک از تجهیزات لازم برای انجام آزمایش‌های این رساله در دانشگاه صنعتی اصفهان فراهم نبود، اینجانب تمامی آزمایش‌های رساله‌ی خود را در دانشگاه **POSTeCH** کره جنوبی تحت راهنمایی جناب آقای **پروفسور لی (Prof. Jae Sung Lee)** به انجام رساندم و بدینوسیله از وی برای راهنمایی‌های ارزنده و تجهیزات کاملی که در اختیار بنده قرار داد و نیز حسن رفتاری که در حق بنده روا داشت بی‌نهایت سپاسگزارم و سلامتی وی را از صمیم قلب آرزومندم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع

این رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به پدر و مادرم، اسوه‌های از خودگذشتگی

که تمامی وجود و زندگانی و آسایش خود را وقف پیشرفت

اینجانب و دیگر فرزندان‌شان می‌نمایند...

تقدیم به همسرم، اسوه‌ی عشق و وفاداری و همراهی

که یاریگر همیشگی من بویژه در تحمل سختی‌های

تحصیل در دوره‌ی دکتری بود...

تقدیم به خواهران و برادرانم،

بهترین و قابل اعتمادترین دوستانم...

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست جدول ها
دوازده	فهرست شکل ها
۱	چکیده
۲	فصل اول: پیش گفتار
۵	فصل دوم: مروری بر منابع
۵	۱-۲- مولیدنیت و تولید مولیدن
۶	۱-۱-۲- مروری بر فرایندهای استحصال مولیدن
۹	۲-۲- فراوری مولیدنیت از روش احیا در حضور آهک
۱۰	۱-۲-۲- مقایسه فرایند تشویه مولیدنیت با واکنش مولیدنیت در حضور آهک
۱۱	۲-۲-۲- واکنش های مولیدنیت در حضور آهک
۱۲	۲-۲-۲- الف- اکسیداسیون مولیدنیت توسط بخار آب در حضور آهک
۱۳	۲-۲-۲- ب- احیای مولیدنیت توسط هیدروژن در حضور آهک
۱۴	۲-۲-۲- ج- احیای مولیدنیت توسط کربن در حضور آهک
۱۵	۲-۲-۲- د- احیای مولیدنیت توسط مونوکسید کربن در حضور آهک
۱۸	۳-۲- مقایسه فرایند احیای مولیدنیت در حضور آهک توسط عوامل احیاکننده مختلف
۲۲	۴-۲- ترمودینامیک احیای مولیدنیت در حضور آهک
۲۲	۱-۴-۲- ترمودینامیک احیای مولیدنیت توسط هیدروژن در حضور آهک
۲۳	۲-۴-۲- ترمودینامیک احیای مولیدنیت توسط کربن در حضور آهک
۲۴	۲-۴-۲- الف- سیستم مولیدنیت- کربن
۲۵	۲-۴-۲- ب- سیستم MoS_2 - CaO و MoS_2 - CaO- C
۲۹	۳-۴-۲- ترمودینامیک احیای مولیدنیت توسط مونوکسید کربن در حضور آهک
۳۱	۵-۲- استفاده از گاز متان در فرایندهای احیای فلزات
۳۲	۱-۵-۲- واکنشهای احیا با گاز متان
۳۵	۲-۵-۲- مزایای احیا با گاز متان
۳۶	۳-۵-۲- مشکل رسوب کربن در فرایند احیا با متان
۳۷	۶-۲- جمع بندی و اهداف پژوهش

۳۹	فصل سوم: مواد، تجهیزات و روش تحقیق
۳۹	۱-۳- مواد اولیه
۳۹	۱-۱-۳- مولیبدنیت
۴۰	۲-۱-۳- آهک
۴۱	۳-۱-۳- کاربید کلسیم
۴۱	۴-۱-۳- گازهای متان، هیدروژن، آرگون، دی اکسید کربن، مونو کسید کربن و استیلن
۴۲	۵-۱-۳- گاز هلیوم
۴۲	۲-۳- تجهیزات
۴۳	۱-۲-۳- تجهیزات مورد استفاده برای آزمایشهای احیا
۴۳	۱-۲-۳- الف- سیستم مخلوط کردن گاز
۴۴	۱-۲-۳- ب- کوره و راکتور احیا
۴۵	۱-۲-۳- ج- ستون کاربید کلسیم و والو ۶ راهه
۴۵	۱-۲-۳- د- کروماتوگراف گازی
۴۷	۲-۲-۳- تجهیزات مورد استفاده برای مشخصه یابی مواد اولیه و محصولات واکنش
۴۷	۲-۲-۳- الف- پراش پرتو ایکس (XRD)
۴۷	۲-۲-۳- ب- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)
۴۷	۲-۲-۳- ج- آنالیز کربن و گوگرد (CHNS Analyzer)
۴۷	۳-۳- روش تحقیق
۴۷	۱-۳-۳- بررسی ترمودینامیکی
۴۷	۲-۳-۳- آزمایشهای سینتیکی
۴۷	۲-۳-۳- الف- کالیبره کردن کنترل کننده های دبی جرمی
۴۸	۲-۳-۳- ب- کالیبره کردن کروماتوگراف گازی
۵۱	۲-۳-۳- ج- روش انجام آزمایشهای احیا
۵۴	فصل چهارم: نتایج و بحث
۵۴	۱-۴- ترمودینامیک احیای مولیبدنیت توسط گاز متان در حضور آهک
۵۵	۱-۱-۴- ترمودینامیک احیای مولیبدنیت توسط مخلوط متان+هیدروژن در حضور آهک
۵۷	۲-۱-۴- ترمودینامیک احیای مولیبدنیت توسط مخلوط متان-عوامل اکسیده در حضور آهک
۶۲	۱-۴-۲- الف- محاسبه ترکیب گاز در تعادل با MoO_2-MoO_3
۶۳	۱-۴-۲- ب- محاسبه ترکیب گاز در تعادل با MoO_2-Mo

- ۶۴ ۴-۱-۲-ج- محاسبه ترکیب گاز در تعادل با $Mo-Mo_2C$
- ۶۵ ۴-۱-۲-د- محاسبه ترکیب گاز تعادلی با $MoC-Mo_2C$
- ۶۵ ۴-۱-۲-ه- محاسبه ترکیب گاز در تعادل با $CaMoO_4-Mo$
- ۷۴ ۴-۲-سینتیک احیای مولیبدنیت توسط گاز متان در حضور آهک
- ۷۴ ۴-۲-۱- تعیین دبی بهینه گاز متان
- ۷۵ ۴-۲-۲- تاثیر فشار جزئی گاز متان بر میزان تجزیه متان و رسوب کربن
- ۷۷ ۴-۲-۳- تاثیر نسبت آهک به مولیبدنیت بر سرعت احیا
- ۸۳ ۴-۲-۴- تاثیر دما بر روند احیا
- ۸۳ ۴-۲-۴-الف- تاثیر دما بر روند احیا در نسبت $Ca/Mo=2$
- ۸۹ ۴-۲-۴-ب- تاثیر دما بر روند احیا در نسبت $Ca/Mo=4$
- ۹۱ ۴-۲-۴-ج- تاثیر دما بر روند احیا در نسبت $Ca/Mo=6$
- ۹۴ ۴-۲-۵- پیشنهاد مکانیزم احیا
- ۱۰۲ ۴-۲-۶- یافتن مدل سینتیکی منطبق بر نتایج آزمایش‌های احیای همدم
- ۱۱۰ ۴-۲-۷- تولید و احیای مولیبدات کلسیم
- ۱۱۵ ۴-۲-۸- تاثیر افزودنیها بر روند احیا
- ۱۱۹ ۴-۲-۹- تاثیر ترکیب شیمیایی گاز احیا کننده بر روند احیا
- ۱۱۹ ۴-۲-۹-الف- احیا با مخلوطهای گازی متان-هلیوم
- ۱۲۳ ۴-۲-۹-ب- احیا با مخلوطهای گازی متان-هیدروژن
- ۱۲۸ ۴-۲-۱۰- مقایسه‌ی احیا توسط متان با دیگر عوامل احیا کننده در شرایط بستر سیال
- ۱۲۸ ۴-۲-۱۰-الف- مقایسه‌ی احیا توسط متان با احیا توسط هیدروژن
- ۱۳۳ ۴-۲-۱۰-ب- مقایسه‌ی احیا توسط متان با احیای کربوترمی
- ۱۳۵ ۴-۲-۱۰-ج- مقایسه‌ی احیا توسط متان با احیا توسط مونوکسید کربن
- ۱۳۷ ۴-۲-۱۱- حذف سولفید کلسیم از محصولات جامد احیا

فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادها

- ۱۴۲ ۵-۱- جمع بندی
- ۱۴۳ ۵-۲- پیشنهادها

۱۴۴ پیوست الف

۱۴۸ مراجع

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	شماره صفحه
جدول ۱-۲: مشخصات فیزیکی و شیمیایی مولیبدنیت [۲].	۶
جدول ۲-۲: متغیرهای ترمودینامیکی احیای مولیبدنیت توسط مونوکسید کربن در حضور آهک در دمای ۱۲۰۰K [۵]	۱۶
جدول ۳-۲: ثوابت تعادل و ثوابت سرعت واکنشهای احیای مولیبدنیت توسط مونوکسید کربن در حضور آهک در ۱۲۰۰K [۵]	۱۷
جدول ۴-۲: نسبت حجم مولی محصولات به مواد اولیه در واکنشهای سیستم احیای مولیبدنیت توسط مونوکسید کربن در حضور آهک [۵]	۱۸
جدول ۵-۲: ثوابت تعادل و دیگر متغیرهای ترمودینامیکی برای واکنشهای احیای مولیبدنیت در حضور و بدون حضور آهک توسط کربن، هیدروژن و مونوکسید کربن [۸]	۲۳
جدول ۶-۲: ترکیب تعادلی فاز گاز در سیستم Ca-S-O-C [۷].	۲۷
جدول ۷-۲: متغیرهای ترمودینامیکی واکنشهای احیا-کربوراسیون مولیبدنیت توسط مونوکسید کربن [۵]	۳۰
جدول ۸-۲: مقادیر مجاز گاز CO ₂ در گاز احیا کننده در سیستم MoS ₂ +CaO+CO [۵]	۳۱
جدول ۹-۲: نمونه‌ای از ترکیب شیمیایی گاز طبیعی قبل از تصفیه [۶۰]	۳۳
جدول ۱۰-۲: محدوده خواص گاز طبیعی [۶۰].	۳۳
جدول ۱-۳: رسانایی گرمایی گازهای مختلف (m.K/mW)	۴۹
جدول ۱-۴: نتایج محاسبه ترکیب گاز در تعادل با MoO ₂ -MoO ₃ در دمای ۱۰۰۰°C.	۶۳
جدول ۲-۴: ترکیب گاز نقاط مشخص شده در شکل ۴-۱۰ به همراه ترکیب تعادلی آنها در دماهای مختلف.	۷۱
جدول ۳-۴: گازهای مختلف مورد استفاده برای ارزیابی تاثیر درصد متان در مخلوط CH ₄ -Ar بر تجزیه متان در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد. (دبی کل = ۳۰ sccm)	۷۶
جدول ۴-۴: مدل‌های سینتیکی واکنشهای شیمیایی و توابع $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ مربوط به هر یک [۱۲۴].	۱۰۴
جدول ۵-۴: مقادیر انحراف معیار نمودارهای $g(\alpha)$ بر حسب زمان برای مدل‌های سینتیکی ارائه شده در جدول ۴-۴ در دماها و نسبت‌های مختلف آهک به مولیبدنیت	۱۰۴
جدول ۶-۴: واکنشهای انجام شده برای تولید مولیبدات کلسیم از مخلوط مولیبدنیت و آهک.	۱۱۱
جدول ۷-۴: مقادیر سرعت انجام واکنش احیای مولیبدنیت در حضور آهک توسط مخلوطهای گازی متان-هلیوم بر حسب فشار جزئی متان در کسر واکنش ۵۰٪ ($\alpha=۰/۵$)	۱۱۳

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه

شماره و عنوان شکل

۶	شکل ۱-۲: تصویر نمادین محل قرار گیری اتم‌های گوگرد و مولیبدن در ساختار هگزاگونال مولیبدنیت [۲].
۱۱	شکل ۲-۲- نمودار الینگهام سولفیدها [۵۶]
۱۳	شکل ۳-۲- وضعیت پلت‌های مولیبدنیت در تماس با آهک برای تولید دی‌اکسید مولیبدن و جلوگیری از تشکیل مولیبدات کلسیم
۱۹	شکل ۴-۲- تاثیر میزان آهک بر سینتیک احیای مولیبدنیت با CO، H ₂ و یا C [۸]
۲۰	شکل ۵-۲- تاثیر میزان آهک بر میزان انتشار گازهای گوگردار در احیای مولیبدنیت با CO، H ₂ و یا C [۸]
۲۱	شکل ۶-۲- تاثیر دما بر سینتیک احیای مولیبدنیت با CO، H ₂ و یا C در حضور آهک [۸]
۲۱	شکل ۷-۲- تاثیر میزان کربن بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک [۸]
۲۱	شکل ۸-۲- تاثیر دبی گاز احیایی بر سینتیک احیای مولیبدنیت با CO و H ₂ در حضور آهک [۸]
۲۲	شکل ۹-۲- تاثیر دبی گاز بر میزان انتشار گوگرد در فرایند احیای مولیبدنیت با CO و H ₂ در حضور آهک [۸]
۲۳	شکل ۱۰-۲- نمودار تاثیر گذاری آهک در احیای مولیبدنیت توسط هیدروژن [۸]
۲۵	شکل ۱۱-۲- نسبت تعادلی (P_{CS_2} / P_{CS}) برای احیای کربوترمی مولیبدنیت بر حسب دما [۷]
۲۶	شکل ۱۲-۲- نمودار پایداری سیستم Mo- Ca- O- S در ۹۰۰ درجه سانتی گراد برای نسبت $0.0 < Mo/(Mo+Ca) < 0.5$. نقطه A یک نقطه ثابت تغییر ناپذیر است که در آن فازهای CaO، CaS، CaMoO ₄ و Mo به طور همزمان در تعادل هستند [۷].
۲۷	شکل ۱۳-۲- همانند شکل ۱۲-۲ و در دو نسبت $\frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}}$ برابر ۱ (خط ممتد) و ۳/۳ (خط چین) [۷]
۲۸	شکل ۱۴-۲- نسبت تعادلی P_{CO_2} / P_{CO} برای احیای MoO ₂ توسط کربن [۷]
۲۹	شکل ۱۵-۲- نسبت تعادلی PCO ₂ /PCO برای احیای CaMoO ₄ توسط کربن بر حسب دما [۷]
۳۱	شکل ۱۶-۲- نمودار تاثیر گذاری آهک در احیای مولیبدنیت توسط مونوکسید کربن در دماهای ۱۱۰۰ (a)، ۱۲۰۰ (b) و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد (c) [۸۵]
۳۹	شکل ۱-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مولیبدنیت در بزرگنمایی‌های مختلف.
۴۰	شکل ۲-۳- الگوی پراش پرتو ایکس مولیبدنیت
۴۱	شکل ۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آهک کلسینه در بزرگنمایی‌های مختلف
۴۲	شکل ۴-۳- الگوی پراش پرتو ایکس هیدرات کلسیم (الف) و آهک (ب).
۴۲	شکل ۵-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مولیبدنیت و آهک پس از مخلوط شدن در آسیاب گلوله ای.
۴۳	شکل ۶-۳- نمای کلی تجهیزات مورد استفاده برای آزمایشهای احیا.
۴۴	شکل ۷-۳- تغییرات درصد بخار آب تعادلی اشباع بر حسب دما.
۴۵	شکل ۸-۳- جزییات راکتور U-شکل از جنس کوارتز
۴۶	شکل ۹-۳- نمونه‌ای از کروماتوگرام بدست آمده از ستون کروماتوگرافی Carboxen 1000 توسط آشکارساز TCD [۱۰۸].
۴۸	شکل ۱۰-۳- نمودارهای کالیبراسیون کنترل کننده‌های دبی جرمی گازی برای گازهای مختلف.
۴۹	شکل ۱۱-۳- تصویر نمادین آشکارساز TCD.
۵۰	شکل ۱۲-۳- نمودارهای کالیبراسیون گازهای هیدروژن، آرگون، متان، مونوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و استیلن برای آنالیز کمی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی.
۵۳	شکل ۱۳-۳- روند نمای انجام پروژه بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک.
۵۶	شکل ۱-۴- نمودار پایداری سیستم سه تایی مولیبدن - کربن - هیدروژن
۵۸	شکل ۲-۴- نمودار پایداری سیستم Mo-C-H-Ar با در نظر گرفتن فشار کل یک اتمسفر و فشار جزیی گاز آرگون ۰/۵ اتمسفر
۵۸	شکل ۳-۴- نمودار پایداری سیستم Mo-C-H-Ar با در نظر گرفتن فشار کل ۱ اتمسفر و فشار جزیی گاز آرگون ۰/۸ اتمسفر
۶۰	شکل ۴-۴- تغییرات اکتیویته کربن تعادلی بین مولیبدن و کاربیدهای آن در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۵۰۰ °C
۶۱	شکل ۵-۴- نمودار الینگهام کاربیدها [۵۶]

- شکل ۴-۶- خطوط تعادل $\text{MoC-Mo}_2\text{C}$ و $\text{Mo}_2\text{C-Mo}$ ، Mo-MoO_2 ، $\text{MoO}_2\text{-MoO}_3$ در دمای 1000°C .
- شکل ۴-۷- نمودار پایداری سیستم Mo-C-H-O در دماهای مختلف.
- شکل ۴-۸- نمودار پایداری Mo-Ca-C-H-O در حالت تشکیل مولیدات کلسیم در دمای 1200°C .
- شکل ۴-۹- نمودار پایداری سیستم Mo-C-H-O در دماهای مختلف.
- شکل ۴-۱۰- محدوده R_C و R_H قابل دستیابی با مخلوط نمودن گازهای متان، بخار آب و دی اکسید کربن
- شکل ۴-۱۱- فشار بخار تعادلی تری اکسید مولیبدن در واکنش تشکیل مولیدات کلسیم
- شکل ۴-۱۲- بررسی صحت محاسبات در تعیین مرز رسوب کربن نمودارهای شکل ۴-۷ توسط نرم افزار HSC.
- شکل ۴-۱۳: تاثیر دبی گاز متان بر روند احیای مخلوط مولیبدنیت و آهک با نسبت $\text{Ca/Mo}=2$ در دمای 800°C درجه سانتی گراد.
- شکل ۴-۱۴: الف- تغییرات درصد هیدروژن در گاز خروجی از راکتور بر حسب درصد متان در مخلوط گازی متان-آرگون ب- الگوی پراش پرتو ایکس محصولات جامد واکنش.
- شکل ۴-۱۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی مورد استفاده در بررسی تاثیر فشار جزئی گاز متان بر رسوب کربن
- شکل ۴-۱۶: تاثیر نسبت آهک به مولیبدنیت بر روند احیا در دمای 750°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۱۷: تاثیر نسبت آهک به مولیبدنیت بر روند احیا در دمای 800°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۱۸: تاثیر نسبت آهک به مولیبدنیت بر روند احیا در دمای 833°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۱۹: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز حاصل از احیا بر حسب زمان در دمای 750°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۲۰: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز حاصل از احیا بر حسب زمان در دمای 800°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۲۱: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز حاصل از احیا بر حسب زمان در دمای 833°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۲۲: تاثیر دما بر روند احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۲ توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۲۳: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز حاصل از احیا بر حسب زمان احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۲ در دماهای مختلف توسط گاز متان با دبی 200 sccm . الف- 750°C ، ب- 775°C ، ج- 800°C ، د- 833°C ، ه- 866°C و - 900°C
- شکل ۴-۲۴: تغییرات درصد کربن در محصولات احیای مولیبدنیت و آهک با نسبت $\text{Ca/Mo}=2$ توسط متان در دماهای مختلف.
- شکل ۴-۲۵: تغییرات درصد اتیلن تولیدی در واکنش احیای مخلوط مولیبدنیت و آهک توسط متان در دماهای مختلف.
- شکل ۴-۲۶: تغییرات درصد هیدروژن و اتیلن ناشی از عبور گاز متان از روی گرافیت.
- شکل ۴-۲۷: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های مولیبدنیت و آهک احیا شده توسط متان در دماهای مختلف.
- شکل ۴-۲۸: تاثیر دما بر روند احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۴ توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۲۹: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز خروجی بر حسب زمان احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۴ در دماهای مختلف توسط گاز متان با دبی 200 sccm . الف- 750°C ، ب- 800°C و ج- 833°C (گاز بالانس: متان)
- شکل ۴-۳۰: تاثیر دما بر الگوی پراش پرتو ایکس محصولات احیای مخلوط مولیبدنیت و آهک با نسبت $\text{Ca/Mo}=4$.
- شکل ۴-۳۱: تاثیر دما بر روند احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۶ توسط گاز متان با دبی 200 sccm .
- شکل ۴-۳۲: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز حاصل از احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۶ در دماهای مختلف توسط گاز متان با دبی 200 sccm . الف- 750°C ، ب- 775°C ، ج- 800°C و د- 833°C (گاز بالانس: متان)
- شکل ۴-۳۳: تاثیر دما و نسبت آهک به مولیبدنیت بر درصد احیا توسط گاز متان، هیدروژن [۴]، مونو کسید کربن [۶] و کربن [۷] در زمان احیای ۶۰ دقیقه.
- شکل ۴-۳۴: تاثیر دما بر الگوی پراش پرتو ایکس محصولات احیای مخلوط مولیبدنیت و آهک با نسبت $\text{Ca/Mo}=6$.
- شکل ۴-۳۵: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز خروجی از راکتور بر حسب زمان احیای مخلوط آهک-مولیبدنیت به نسبت ۲ در دمای 800°C توسط گاز متان با دبی 200 sccm . علامت ستاره نشان‌دهنده‌ی زمانهای کوئنچ نمونه جهت بررسی مکانیزم احیا است.
- شکل ۴-۳۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کوئنچ شده در زمانهای مختلف (مطابق شکل ۴-۳۵).
- شکل ۴-۳۷: الف- ریزساختار نمونه Q30. (ب) و (ج) و (د) به ترتیب الگوی پراکندگی عناصر مولیبدن، کلسیم و گوگرد تهیه شده توسط آنالیزگر EDS از منطقه‌ی مشخص شده در قسمت (الف).
- شکل ۴-۳۸: آنالیز عنصری نقاط A و B (مطابق شکل ۴-۳۷-الف) در ریزساختار برای نمونه‌های Q30، Q60 و Q100.
- شکل ۴-۳۹: تغییرات درصد کربن نمونه‌های Q30 تا Q300 بدست آمده به روش CHN.

- شکل ۴-۴۰: نمودارهای $g(\alpha)$ بر حسب زمان در نسبت‌های مختلف Ca/Mo برای مدل P3 در مرحله‌ی اول واکنش ۱۰۵
- شکل ۴-۴۱: نمودارهای $g(\alpha)$ بر حسب زمان در نسبت‌های مختلف Ca/Mo برای مدل D3 در مرحله‌ی دوم واکنش. ۱۰۶
- شکل ۴-۴۲: تغییرات $\ln(k)$ بر حسب $1/T$ برای محاسبه‌ی انرژی فعالسازي مرحله‌ی ابتدایی واکنش بر اساس مدل P3. ۱۰۷
- شکل ۴-۴۳: تغییرات $\ln(k)$ بر حسب $1/T$ (بر اساس رابطه‌ی ۴-۷۵) برای مرحله‌ی دوم واکنش. ۱۰۸
- شکل ۴-۴۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های $CaMoO_4 - O_2$ ، $CaMoO_4 - CO_2$ ، و $CaMoO_4 - H_2O$. ۱۱۲
- شکل ۴-۴۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محصول واکنش اکسیداسیون مولیدنیت و آهک توسط بخار آب. ۱۱۳
- شکل ۴-۴۶: (الف) روند احیای نمونه‌ی $CaMoO_4 - H_2O$ (جدول ۴-۶) و مخلوط مولیدنیت و آهک در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط متان خالص. (ب) و (ج) به ترتیب تغییرات ترکیب شیمیایی گاز خروجی از راکتور در زمان احیای نمونه‌های مخلوط مولیدنیت-آهک و $CaMoO_4 - H_2O$. ۱۱۴
- شکل ۴-۴۷: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز خروجی از راکتور در زمان احیای نمونه‌ی $CaMoO_4 - CO_2$. ۱۱۵
- شکل ۴-۴۸: تاثیر افزودنیها بر روند احیای مخلوط مولیدنیت و آهک با نسبت Ca/Mo=2 در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط متان. ۱۱۷
- شکل ۴-۴۹: درصد مشارکت واکنشهای احیا بصورت CO، H₂O، و CO₂ در احیای مولیدنیت و آهک (Ca/Mo=2) در دمای ۷۵۰°C توسط متان. (الف) نمونه‌ی بدون افزودنی کاربرد مولیدن و (ب) نمونه‌ی حاوی افزودنی کاربرد مولیدن. ۱۱۷
- شکل ۴-۵۰: تاثیر افزودنیهای مختلف بر محصولات احیای مخلوط مولیدنیت و آهک توسط متان در دمای ۷۵۰°C. ۱۱۸
- شکل ۴-۵۱: تاثیر فشار جزئی متان در مخلوط گازی متان-هلیوم بر روند احیای مخلوط آهک-مولیدنیت به نسبت ۲ در دمای ۸۰۰°C (دبی کل ۲۰۰ sccm). ۱۲۰
- شکل ۴-۵۲: درصد کربن محصولات احیای مولیدنیت و آهک توسط مخلوطهای گازی متان-هلیوم در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد. ۱۲۱
- شکل ۴-۵۳: الگوهای پراش پرتوی ایکس مخلوط مولیدنیت و آهک (Ca/Mo=2) احیا شده توسط مخلوطهای گازی متان-هلیوم در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با دبی کل ۲۰۰ sccm. ۱۲۱
- شکل ۴-۵۴: ریزساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی محصول احیای ناقص مخلوط مولیدنیت و آهک (Ca/Mo=2) توسط گاز CH₄-80%He در دمای ۸۰۰°C. ۱۲۲
- شکل ۴-۵۵: تغییرات $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ بر حسب $\ln(P_{CH_4})$ برای تعیین درجه‌ی واکنش احیای مولیدنیت توسط متان در حضور آهک نسبت به فشار جزئی متان. ۱۲۳
- شکل ۴-۵۶: تاثیر فشار جزئی متان در مخلوط گازی متان-هیدروژن بر روند احیای مخلوط آهک-مولیدنیت به نسبت ۲ در دمای ۷۵۰°C (دبی کل ۲۰۰ sccm). الف- تغییرات درصد احیا بر حسب زمان ب- تغییرات سرعت احیا بر حسب زمان. ۱۲۴
- شکل ۴-۵۷: تغییرات ترکیب شیمیایی گاز خروجی از راکتور بر حسب زمان احیای مخلوط آهک-مولیدنیت به نسبت ۲ در دمای ۷۵۰°C توسط مخلوطهای گازی متان-هیدروژن با دبی کل ۲۰۰ sccm. ۱۲۵
- شکل ۴-۵۸: تغییرات درصد کربن در محصولات احیای مولیدنیت و آهک با نسبت Ca/Mo=2 توسط مخلوطهای گازی متان-هیدروژن در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد. ۱۲۶
- شکل ۴-۵۹: ریزساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط مولیدنیت و آهک با نسبت Ca/Mo=2 احیا شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط: (الف) متان خالص و (ب) و (ج) مخلوط گازی CH₄-80%H₂. ۱۲۷
- شکل ۴-۶۰: الگوهای پراش پرتوی ایکس مخلوط مولیدنیت و آهک (Ca/Mo=2) احیا شده توسط مخلوطهای گازی متان-هیدروژن در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد با دبی کل ۲۰۰ sccm. ۱۲۸
- شکل ۴-۶۱: روند احیای مخلوط مولیدنیت و آهک توسط متان و هیدروژن در دماهای مختلف (نتایج این پژوهش) (ب) روند احیای مولیدنیت و آهک توسط هیدروژن در شرایط بستر ساکن [۴]. ۱۳۰
- شکل ۴-۶۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه محصول احیای کامل (نمونه‌ی H₂-Complete) و احیای ناقص (نمونه‌ی H₂-Quench) مخلوط مولیدنیت و آهک در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط هیدروژن. ۱۳۱
- شکل ۴-۶۳: (الف) و (ب): ریزساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط مولیدنیت و آهک با نسبت Ca/Mo=2 احیا شده در ۱۳۲

- دماى ۷۵۰ درجه سانتى گراد توسط هيدروژن. (ج) تصوير نمادين مدل CVT در احياى تری اکسيد موليبدن توسط هيدروژن (در اين شکل: $MoO_3=S1$, $Mo=S_2$, $TP1=انتقال Mo_4O_{11}$ در فاز گازى) [۱۲۰].
- ۱۳۳ شکل ۴-۶۴: احياى موليبدنيت در حضور آهک توسط کربن در دماى ۹۰۰ درجه سانتى گراد. (الف) روند احيا توسط کربن و مقايسه با احيا توسط متان.
- ۱۳۴ شکل ۴-۶۵: احياى کربوترمى موليبدنيت در حضور آهک در دماهاى مختلف [۷].
- ۱۳۴ شکل ۴-۶۶: الگوى پراش پرتو ایکس محصول احياى ناقص موليبدنيت در حضور آهک توسط کربن در دماى ۹۰۰ درجه سانتى گراد.
- ۱۳۵ شکل ۴-۶۷: تغييرات ترکيب شيميايى گاز حاصل از احياى موليبدنيت و آهک ($Ca/Mo=2$) توسط مونوکسيد کربن در $800^{\circ}C$.
- ۱۳۶ شکل ۴-۶۸: (الف) روند احياى مخلوط موليبدنيت و آهک با نسبت $Ca/Mo=4$ توسط مونوکسيد کربن [۶]، (ب) مقايسه ي احياى مخلوط موليبدنيت و آهک با نسبت $Ca/Mo=4$ توسط متان (نتايج اين پژوهش) و احيا با مونوکسيد کربن [۶].
- ۱۳۷ شکل ۴-۶۹: الگوى پراش پرتو ایکس نمونه حاصل از احياى مخلوط موليبدنيت و آهک ($Ca/Mo=2$) توسط مونوکسيد کربن در دماى ۸۰۰ درجه سانتى گراد.
- ۱۳۸ شکل ۴-۷۰: الگوى پراش پرتو ایکس موليبدنيت+آهک احيا شده در دماى ۸۰۰ درجه سانتى گراد توسط گاز متان به مدت ۵ ساعت (الگوى پراش پايينى) و همين نمونه پس از انحلال در اسيد کلريدريک (الگوى پراش بالايى).
- ۱۳۹ شکل ۴-۷۱: تصاوير میکروسکوپ الکترونى روبشى از (الف) محصولات احياى MoS_2+2CaO توسط متان (ب) کاربيد موليبدن حاصل از انحلال محصولات احيا در اسيد کلريدريک ۵٪.
- ۱۴۰ شکل ۴-۷۲: الگوى پراش پرتو ایکس موليبدنيت+آهک احيا شده در دماى ۷۵۰ درجه سانتى گراد توسط گاز $CH_4-70\%H_2$ به مدت ۵ ساعت (الگوى پراش پايينى) و همين نمونه پس از انحلال در اسيد کلريدريک (الگوى پراش بالايى).

چکیده:

مولیدینیت مهم ترین کانه مولیدین بوده و استخراج مولیدین از آن در فرایند متداول صنعتی شامل مراحل تشویه، خالص سازی و احیا است. تشویه مولیدینیت علاوه بر مشکلات زیست محیطی، از نظر تکنولوژی نیز دارای مشکلات فراوانی می باشد. لذا احیای مستقیم مولیدینیت در حضور آهک توسط متان، به عنوان روشی جایگزین برای تشویه و احیا، در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی ترمودینامیک این واکنش نشان داد که با کاهش پتانسیل کربوراسیون گاز متان توسط استفاده از مخلوطهای گازی $\text{CH}_4\text{-H}_2$ و یا $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ می توان ضمن کنترل محصول احیا و تولید مولیدین فلزی و یا هر یک از کاربردهای آن، از رسوب کربن نیز که اساسی ترین مشکل در احیا توسط متان است، جلوگیری نمود. برای بررسی سینتیکی واکنش، آزمایش های احیای همدم انجام شده و از آنالیز همزمان گاز حاصل از احیا به روش کروماتوگرافی گازی برای تعیین روند احیا استفاده گردید. مشخصه یابی محصولات احیا توسط XRD، FE-SEM مجهز به EDS و آنالیز کربن به روش CHN صورت گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش نسبت آهک به مولیدینیت و افزایش دما، سرعت احیا به طور چشمگیری افزایش می یابد. برای تعیین مکانیزم احیا، مخلوطهای آهک و مولیدینیت در زمان های مختلف توسط متان احیا شده و سپس در آرگون تا دمای محیط کوئنچ شدند. آنالیز XRD این نمونه ها، تشکیل مولیدینات کلسیم و احیای آنرا به عنوان فاز میانی در حین فرایند احیا نشان می داد. در مکانیزم پیشنهادی برای احیای مولیدینیت توسط متان در حضور آهک، ابتدا مقداری از مولیدینیت توسط متان احیا شده و در حضور آهک، گازهای CO_2 ، CO و H_2O تشکیل می شوند. این گازها باعث اکسیداسیون مولیدینیت و تولید بخار تری اکسید مولیدین شده و در برخورد بخار تری اکسید مولیدین با آهک، مولیدینات کلسیم تشکیل می شود. در ادامه ی احیا، مولیدینات کلسیم و مولیدینیت باقیمانده توسط متان احیا می گردد. بررسی سینتیک نتایج آزمایش های همدم نیز دو مرحله ای بودن فرایند احیا را تایید می کرد. مرحله ی اول واکنش احیا که مربوط به تشکیل مولیدینات کلسیم است با پیروی از مدل توانی (P3) و با انرژی فعالسازی 95 kJ/mol انجام می شود. مرحله دوم واکنش نیز مربوط به احیای مولیدینات کلسیم تشکیل شده در مرحله ی قبل و مولیدینیت باقیمانده بوده و در هماهنگی با مدل نفوذ سه بعدی (D3) با انرژی فعالسازی 10 kJ/mol می باشد. با توجه به اینکه درصد کربن نمونه های احیا شده با گاز متان بیش از کربن استوکیومتری بود، احیا توسط مخلوطهای گازی $\text{CH}_4\text{-H}_2$ و $\text{CH}_4\text{-He}$ به جای متان خالص بررسی شد و در این شرایط، رسوب کربن ناشی از شکستن متان کاهش یافت. مقایسه ی احیا توسط متان با احیا توسط کربن، مونوکسید کربن و هیدروژن، بیانگر برتری متان بر این عوامل احیا کننده بود.

فصل اول

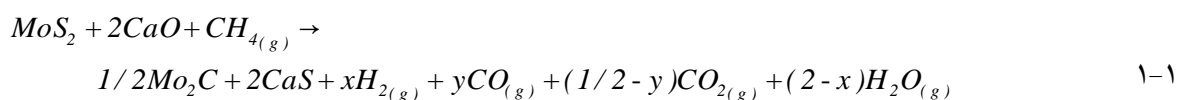
مقدمه

مولیبدن یکی از عناصر فلزی بسیار مهم است که بصورت خالص، عنصر آلیاژی و یا ترکیبات مولیبدن دار (مانند MoSi_2) در صنایعی مانند تولید فولاد، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، انرژی هسته‌ای و نفت کاربرد فراوانی دارد. مهم‌ترین ماده معدنی مولیبدن دار، مولیبدنیت یا دی سولفید مولیبدن^۱ است. با توجه به این که مولیبدن از جمله فلزات استراتژیک می‌باشد، تحقیق و پژوهش در زمینه استخراج مولیبدن از مولیبدنیت از زمینه‌های جذاب و کاربردی در متالورژی استخراجی است. در میان فرایندهای مختلف استخراج مولیبدن از مولیبدنیت (پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و الکترومتالورژی)، فرایندهای پیرومتالورژیکی از مقبولیت بیشتری برخوردارند. متداول‌ترین روش استحصال مولیبدن از مولیبدنیت، روش تشویه و احیا است. به این ترتیب که پس از عملیات تغلیظ کانه مولیبدنیت، آن را تشویه می‌نمایند. محصول تشویه، اکسیدهای مولیبدن است که پس از خالص‌سازی توسط روش‌های انحلالی، با گاز هیدروژن احیا می‌شوند [۱]. با وجود کارآمدی این روش، تولید مولیبدن با این فرایند دارای مشکلاتی مانند

بازیابی کم مولیدن به دلیل فرار بودن اکسیدهای تولید شده در مرحله تشویه و آلودگی محیط زیست با گاز دی اکسید گوگرد را در پی دارد. به همین دلیل تحقیقات گسترده‌ای در زمینه یافتن روش‌های جایگزین برای استخراج مولیدن از مولیدنیت انجام شده است. یکی از کارآمدترین روش‌های پیشنهادی، احیای مستقیم مولیدنیت در حضور آهک توسط عوامل احیا کننده‌ی مختلف (کربن، مونوکسید کربن و هیدروژن) است. این فرایند علاوه بر احیای مولیدنیت، در احیای سولفید فلزات دیگر مانند سرب، مس، نیکل و ... نیز قابل استفاده است. آهک به عنوان یک عامل قوی برای جذب گوگرد، ضمن امکانپذیر نمودن واکنش از دید ترمودینامیکی، با تشکیل سولفید کلسیم از تولید هرگونه گاز گوگرد دار جلوگیری می‌کند.

در صنایع متالورژی استخراجی علاوه بر کربن، مونوکسید کربن و هیدروژن، از گاز متان نیز بصورت مستقیم و یا پس از واکنش‌های رفرمینگ برای احیای فلزات استفاده می‌شود. متان در مقایسه با کربن و مونوکسید کربن آلاینده‌ی بسیار کمتری داشته و دسترسی به آن در برخی نقاط جهان نسبت به دیگر سوخت‌ها و عوامل احیا کننده آسان‌تر است (قسمت عمده‌ی گاز طبیعی را گاز متان تشکیل می‌دهد). با وجود برتری‌های بالقوه‌ی استفاده از گاز متان در فرایند مورد بحث، اطلاعات مدوئی در مورد استفاده از این گاز برای احیای مولیدنیت در حضور آهک در مراجع مشاهده نشد. بنابراین با توجه به مزایای همزمان استفاده از آهک برای تثبیت گوگرد و مزایای احیا با متان در مقایسه با دیگر عوامل احیا کننده، در این پژوهش امکان استفاده از گاز متان در واکنش مذکور مورد بررسی قرار گرفته است.

واکنش کلی احیای مولیدنیت توسط متان در حضور آهک را می‌توان بصورت زیر نوشت:



با بررسی ترمودینامیک و سینتیک احیای مولیدنیت توسط متان در حضور آهک می‌توان مکانیزم انجام واکنش و تاثیر پارامترهای مختلف مانند دما، نسبت آهک به مولیدنیت و ... بر سرعت و مشخصات محصولات احیا را شناسایی کرد. همچنین با مقایسه‌ی این فرایند با فرایندهای احیا توسط کربن، مونوکسید کربن و هیدروژن می‌توان مشکلات و برتری‌های استفاده از متان در مقایسه با این عوامل احیا کننده را تعیین نمود.

در این راستا در فصل دوم این رساله ضمن مرور منابع و بررسی و مقایسه تحقیقات انجام شده برای احیای مولیدنیت در حضور آهک، اشاره‌ی کوتاهی به واکنش‌های احیا با گاز متان و مقایسه آن با احیای کربوترمی و احیا با هیدروژن خواهد شد. در فصل سوم نیز به شرح مواد مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها، معرفی تجهیزات استفاده شده برای احیا و مشخصه‌یابی محصولات احیا و نیز بیان روش تحقیق پرداخته می‌شود.

در فصل چهارم ابتدا ترمودینامیک احیای مولیدنیت توسط متان در حضور آهک بررسی شده و نمودارهای پایداری سیستم در دماهای مختلف رسم شده است. با استفاده از این نمودارها می‌توان محدوده پایداری ترمودینامیکی فازهای

مختلف (مولیدن فلزی، Mo_2C و MoC) و همچنین محدوده رسوب کربن را با در نظر گرفتن دما و ترکیب شیمیایی گاز احیا کننده تعیین نمود. در ادامه‌ی این فصل نیز به بررسی سینتیک احیای مولیدنیت توسط متان در حضور آهک پرداخته شده است. در این بخش تاثیر پارامترهایی مانند دبی گاز متان، نسبت مولیدنیت به آهک در مخلوط اولیه، دما، فشار جزیی متان و افزودنی‌های جامد بر سرعت احیا بررسی شده است. همچنین مکانیزم پیشنهادی انجام واکنش به همراه شواهد آزمایشگاهی تایید کننده‌ی آن ارائه شده است. بررسی سینتیک واکنش احیا و یافتن مدل سینتیکی هماهنگ با نتایج آزمایش‌های احیای هم‌دما نیز در این بخش مورد بحث قرار گرفته است. در پایان این رساله نیز جمع بندی نتایج و پیشنهادهایی برای ادامه‌ی مسیر این پژوهش به همراه لیست مراجع مورد استفاده، ارائه شده است.

فصل دوم

مروری بر منابع

۲-۱- مولیدنیت و تولید مولیدن

کانه اصلی و اقتصادی مولیدن، مولیدنیت با فرمول MoS_2 می‌باشد. از دیگر کانی‌های مولیدن دار می‌توان به ولفنیت^۱ (PbMoO_4) و پوولیت^۲ (CaMoO_4) که در منطقه اکسیداسیون کانسارهای سولفیدی مولیدن در بسیاری از مناطق دنیا یافت شده است اشاره نمود. در کانی پوولیت، تنگستن تا ۱۰ درصد می‌تواند جایگزین مولیدن گردد. مولیدن همچنین به عنوان یک عنصر همراه در معادن مس و تنگستن نیز وجود داشته و به عنوان یک محصول جانبی بازیابی می‌شود [۱]. در ایران نیز مولیدنیت همراه با سنگ معدن مس در مس سرچشمه و خاتون‌آباد وجود دارد و در مرحله تغلیظ سنگ معدن به روش فلوتاسیون به عنوان محصول جانبی فرایند بازیابی می‌شود.

مولیدنیت به دلیل محتوای بالای مولیدن خود (در حدود ۵۹/۹٪) اصلی‌ترین منبع تولید مولیدن است. به دلیل اهمیت فراوان مولیدن در صنایع مختلف، استحصال این فلز (خصوصاً از مولیدنیت) بسیار مورد توجه است و مولیدنیت به کمک روش‌های مختلف استحصال به مولیدن فلزی، فرو مولیدن و دیگر ترکیبات مولیدن دار تبدیل می‌شود.

خواص فیزیکی و شیمیایی اصلی مولیدنیت در جدول ۲-۱ دیده می‌شود [۲]. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود ساختار این کانه به گرافیت شبیه است و دارای شبکه هگزاگونال ($a=3.16\text{\AA}$ ، $c=12.21\text{\AA}$) و گاهی رومبوهدرال

1 - Wolfnrite
2 - Powellite

اشتباه گرفته می شود [۲]. در ساختار مولیبدنیت، مولیبدن در مرکز یک شش وجهی و اتم های گوگرد در اطراف آن قرار می گیرند.

جدول ۱-۲: مشخصات فیزیکی و شیمیایی مولیبدنیت [۲].

سیستم تبلور	هگزاگونال
رخ	کامل - مطابق با سطح (۰۰۱)
سختی سطحی (مور)	۱-۱/۵
اشکال ظاهری	بلورهای کوچک - فلسی - تجمع پولک ها
خواص شیمیایی	محلول در HF و قلیاها
ترکیب شیمیایی	Au,Ag,Re به همراه S=40.06%,Mo=59.94%
رنگ کانی	خاکستری - آبی متمایل به بنفش
تشابه کانی شناسی	گرافیت - اسپیکولاریت
کاربرد	صنایع فولاد - الکترونیک - صنایع شیمیایی و غیره
سایر مشخصات	به صورت ورقه های نازک قابل انعطاف و غیر قابل ارتجاع بوده و در لمس کردن آن حالت چرب دارد. قابلیت ذوب آن کم بوده و در اسیدها کمتر محلول است. باب شسته می شود و کانی های مشابه آن گرافیت، اسپیکولاریت است که از آن ها توسط اثر خط و جلای متفاوت شناخته می شود
وجه تسمیه	از کلمه یونانی Molubdos به معنای سرب گرفته شده است.

۲-۱-۱-۱- مروری بر فرایندهای استحصال مولیبدن

از بین روش های پایرومتالورژی، هایدرومتالورژی و الکترومتالورژی، فراوری حرارتی مولیبدن که اولین مرحله آن تشویه است، نقش مهمی در استخراج این فلز داشته و از نظر صنعتی متداول تر است. فرایند تشویه مولیبدنیت شامل تعدادی واکنش های شیمیایی است که می توان آن ها را به چهار دسته کلی تقسیم نمود [۱]:

۱- اکسیداسیون مولیبدنیت.

در این مرحله اکسیژن هوا در دمای بیش از 400°C در تماس با مولیبدنیت و در اثر یک واکنش شدیداً گرمازا و غیر برگشت پذیر (واکنش با ثابت تعادل بزرگ) آنرا به تری اکسید مولیبدن تبدیل می نماید. در این مرحله لایه نازکی از اکسید بر سطح سولفید تشکیل شده و از این پس پیشرفت واکنش به ساختار لایه اکسید و سرعت نفوذ اکسیژن به فصل مشترک و خروج دی اکسید گوگرد از فصل مشترک از درون لایه اکسید وابسته است. در دماهای کم (حدود 400°C) لایه اکسید متراکم و در دماهای بالا ($550-600^{\circ}\text{C}$) لایه اکسید متخلخل تشکیل می شود. با توجه به نمودار پایداری Mo-S-O (شکل ۲-۱) فاز پایدار در شرایط صنعتی تشویه مولیبدنیت، فاز تری اکسید مولیبدن است.