

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

تأثیر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدهای قلیایی

پایان نامه کارشناسی ارشد
مهندسی مواد - استخراج فلزات

خدیجه بیرالوند

اساتید راهنما
دکتر محمد حسن عباسی
دکتر علی سعیدی

۱۳۹۰



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش استخراج فلزات خانم خدیجه بیرالوند

تحت عنوان

تأثیر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدهای قلیایی

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر محمد حسن عباسی

۱- استاد راهنما

دکتر علی سعیدی

۲- استاد راهنما

دکتر مهدی احمدیان

۳- استاد داور

دکتر حسین ادريس

۴- استاد داور

دکتر مسعود پنجه پور

۵- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تورا چگونه شکر گویم

نعمت وجود، بودن و زندگی کردن که از درک عظمت آن ناتوانم
خدایا تورا چگونه که هستی دوست دارم، پس مرا چگونه قرار ده که دوست داری.

در آغاز لازم می دانم از زحمات جبران ناپذیر پدر و مادر عزیزم قدردانی کنم.

از اساتید راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد حسن عباسی و جناب آقای دکتر علی سعیدی که با راهنمایی های بی دریغشان راهگشای اینجانب بوده اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از جناب آقای دکتر مهدی احمدیان و جناب آقای دکتر حسین ادريس که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین از سرپرست تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر مسعود پنجه پور سپاسگزاری می نمایم.

خدیجه بیرالوند

اسفند ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه، متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه اثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و کرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است،

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

رساله حاضر را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست اشکال
چهارده	فهرست جداول
۱	چکیده
	فصل اول : مقدمه
۲	
	فصل دوم : مروری بر مطالب
۵	۱-۲- معرفی و تاریخچه
۷	۲-۲- روش‌های تولید مولیبدن از مولیبدنیت
۸	۱-۲-۲- فرآیندهای هیدرومتالورژی
۸	۲-۲-۲- فرآیندهای پایرومتالورژی
۸	الف- تشویه مولیبدنیت
۹	ب- احیا در حضور عامل جاذب گوگرد
۱۳	۳-۲- ترمودینامیک احیای کربوترمی مولیبدنیت
۱۳	۱-۳-۲- سیستم دوتایی Mo-S
۱۴	۲-۳-۲- سیستم دوتایی Mo-O
۱۵	۳-۳-۲- سیستم سه تایی Mo-O-S
۱۶	۴-۳-۲- سیستم سه تایی Mo-S-C (احیای کربوترمی مولیبدنیت)
۱۷	۴-۲- احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عامل جاذب گوگرد
۱۸	۱-۴-۲- بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک
۱۸	۲-۴-۲- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک
۲۰	۳-۴-۲- عوامل مؤثر بر سینتیک فرآیند
۲۱	الف- دما
۲۲	ب- مواد اولیه و نسبت مولی مواد
۲۴	۵-۲- فعال سازی مکانیکی
۲۴	۶-۲- بررسی تحقیقات انجام شده و اهداف پروژه
	فصل سوم: آنالیز داده های سینتیکی در بررسی های غیر هم‌دما
۳۴	۱-۳- مقدمه
۳۴	۲-۳- مدل‌های ریاضی
۳۶	۱-۲-۳- تعیین مدل سینتیکی واکنش با توجه به اطلاعات TG
۳۷	۲-۲-۳- برازش مدل
۳۷	۳-۳- روش‌های بدون مدل

۳۷ روش فریدمن
۳۸ روش اوزاوا
۳۸ روش کسینجر

فصل چهارم: مواد و روش تحقیق

۴۰ ۱-۴- مواد اولیه
۴۲ ۲-۴- تجهیزات مورد استفاده
۴۲ ۱-۲-۴- آسیاب سیاره‌ای
۴۲ ۲-۲-۴- دستگاه پراش پرتو ایکس
۴۳ ۳-۲-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۳ ۴-۲-۴- دستگاه STA
۴۳ ۵-۲-۴- کوره لوله ای
۴۳ ۳-۴- روش تحقیق
۴۳ ۱-۳-۴- روش محاسبه پارامترها
۴۵ الف- محاسبه اندازه دانه و کرنش شبکه
۴۷ ب- محاسبه درصد بی‌شکل شدن ساختاری
۴۷ ج- کدگذاری نمونه‌ها

فصل پنجم: نتایج و بحث

۴۸ ۱-۵- ترمودینامیک احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور اکسیدمنیزیم
۴۸ ۱-۱-۵- ترمودینامیک سیستم‌های MoS_2-MgO و $MoS_2-MgO-C$
۵۳ ۲-۱-۵- احیای اکسیدهای مولیدن با کربن
۵۳ الف- سیستم $Mo-O-C$
۵۵ ب- سیستم $Mo-Mg-O-C$
۵۷ ۲-۵- فعال‌سازی مکانیکی
۵۷ ۱-۲-۵- تأثیر آسیاکاری بر تغییرات فازی
۵۹ ۲-۲-۵- تأثیر آسیاکاری بر تغییرات ساختاری
۵۹ الف- درصد بی‌شکل شدن ساختاری
۵۹ ب- درصد بی‌شکل شدن ساختاری ذرات در مخلوط‌های پودری MDG و MMG
۶۰ ج- بررسی تغییرات اندازه دانه
۶۱ د- بررسی تغییرات اندازه دانه مولیدنیت در مخلوط‌های پودری MDG و MMG
۶۲ ج- بررسی تغییرات میزان کرنش ساختاری
۶۲ د- تغییرات میزان کرنش ساختاری ذرات مولیدنیت در مخلوط‌های MDG و MMG
۶۳ د- پارامترهای فعال‌سازی مکانیکی
۶۳ پارامتر $\beta/Tan\theta$
۶۵ پارامتر ϵ/d
۶۶ ۳-۲-۵- تغییرات مورفولوژی ذرات
۶۷ الف- بررسی مورفولوژی مواد اولیه

ب- بررسی تغییرات مورفولوژی ذرات در مخلوط MMG (مولیدنیت، اکسیدمنیزیم و گرافیت).....	۶۸
ج- بررسی تغییرات مورفولوژی ذرات در مخلوط MDG (مولیدنیت، دولومیت و گرافیت).....	۷۰
۳-۵- تأثیر فعال‌سازی مکانیکی، بر سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور اکسیدمنیزیم	۷۲
۳-۵-۱- تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر فرآیند احیا و منحنی‌های کسر انجام واکنش α و DTG	۷۳
۳-۵-۲- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش‌های بدون مدل	۷۶
الف- نمونه MMG0.....	۷۸
- سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۷۸
- سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش کسینجر.....	۸۰
ب- نمونه MMG50.....	۸۱
- سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۸۱
- سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش کسینجر.....	۸۲
۳-۳-۵- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش کوتز-ردفرن	۸۳
الف- سینتیک احیای نمونه فعال‌سازی نشده (MMG0).....	۸۳
ب- سینتیک احیای نمونه فعال‌سازی مکانیکی شده (MMG50).....	۸۴
۳-۳-۴- پیشنهاد مکانیزم واکنش احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور اکسیدمنیزیم	۸۷
الف- نمونه MMG0.....	۸۷
ب- نمونه MMG50.....	۸۹
۴-۵- تأثیر فعال‌سازی مکانیکی، بر سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور دولومیت تکلیس شده	۹۱
۴-۵-۱- احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور دولومیت تکلیس شده	۹۱
۴-۵-۲- بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر فرآیند احیا و منحنی‌های کسر انجام واکنش α و DTG	۹۱
۴-۵-۳- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش‌های بدون مدل	۹۴
الف- نمونه MDG0.....	۹۵
- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۹۵
- سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش کسینجر.....	۹۷
ب- نمونه MDG50.....	۹۸
- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۹۸
- سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش کسینجر.....	۹۹
۴-۴-۵- بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیدنیت با استفاده از روش کوتز-ردفرن	۱۰۰
الف- نمونه MDG0.....	۱۰۰
ب- نمونه MDG50.....	۱۰۲
۴-۴-۵- پیشنهاد مکانیزم واکنش احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور دولومیت تکلیس شده	۱۰۳
الف- نمونه فعال‌سازی نشده (MDG0).....	۱۰۳
ب- نمونه فعال‌سازی مکانیکی شده (MDG50).....	۱۰۵
فصل ششم : نتیجه‌گیری و پیشنهادات	
۱-۶- نتیجه‌گیری	۱۰۶
۲-۶- پیشنهادات	۱۰۸
مراجع	۱۰۹

فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶	شکل ۱-۲: مولیدنیت
۶	شکل ۲-۲: نمایش شماتیک، قرارگیری اتم های گوگرد و مولیدن در ساختار کریستالی مولیدنیت
۸	شکل ۳-۲: روندنمای تولید مولیدن از مولیدنیت در فرآیند تشویه
۱۰	شکل ۴-۲: نمودار فازی سیستم MoS ₂ -CaO-CO در دمای ۱۲۰۰ K
۱۱	شکل ۵-۲: تأثیر مقدار آهک بر احیای مولیدنیت با CO در حضور آهک
۱۲	شکل ۶-۲: تأثیر نرخ دمش گاز بر احیای مولیدنیت با H ₂ و CO در حضور آهک
۱۳	شکل ۷-۲: نمودار فازی سیستم دو تایی Mo-S
۱۴	شکل ۸-۲: نمودار فازی سیستم دو تایی Mo-O
۱۶	شکل ۹-۲: نواحی پایداری MoS ₂ ، MoO ₃ ، Mo و MoO ₂ در دمای ۶۳۰ °C به صورت تابعی از P _{O2} و P _{SO2}
۱۷	شکل ۱۰-۲: نمودار نسبت تعادلی $\frac{P_{CS2}}{P_{CS}}$ به عنوان تابعی از دما، برای احیای مستقیم با کربن
۱۹	شکل ۱۱-۲: دیاگرام پایداری برای سیستم Mo-Ca-S-O-C در دمای ۹۰۰ °C
۲۰	شکل ۱۲-۲: الگوی پراش XRD، برای مخلوط MoS ₂ -CaO
۲۱	شکل ۱۳-۲: تأثیر دما بر روی نرخ احیای مولیدنیت با کربن در حضور آهک
۲۲	شکل ۱۴-۲: اثر مقدار کربن بر احیای مولیدنیت در حضور آهک
۲۳	شکل ۱۵-۲: تأثیر مقدار آهک بر روی نرخ احیای مولیدنیت با کربن
۲۳	شکل ۱۶-۲: تأثیر مقدار آهک بر روی نرخ احیای مولیدنیت با مونوکسید کربن
۲۵	شکل ۱۷-۲: اثر آهک بر سولفور زدایی سولفید مس، توسط هیدروژن، تحت دماهای مختلف
۲۶	شکل ۱۸-۲: اثر دما بر احیای سولفید نیکل با کربن در حضور آهک
۲۷	شکل ۱۹-۲: تأثیر مقدار کربن و آهک بر احیای کربوترمی کالکوپریت، در دمای ۸۵۰ °C
۲۸	شکل ۲۰-۲: تأثیر مقدار آهک بر میزان گوگرد منتشر شده، در احیای مولیدنیت با هیدروژن و مونوکسید کربن
۳۰	شکل ۲۱-۲: تغییرات سطوح ویژه مولیدنیت بر حسب زمان آسیاب کاری
۳۰	شکل ۲۲-۲: نمودار XRD، محصول فرایند احیا تحت دمای ۱۲۰۰ (نمونه آسیاب کاری نشده)
۳۱	شکل ۲۳-۲: نمودار XRD، محصول فرایند احیا تحت دمای ۱۲۰۰ (نمونه ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده)
۳۱	شکل ۲۴-۲: منحنی های DTA برای اکسیداسیون مولیدنیت آسیاب شده و آسیاب نشده
۳۲	شکل ۲۵-۲: نمودار کسر انجام واکنش بر حسب دما برای نمونه ها با توجه به زمان فعال سازی
۴۰	شکل ۱-۴: الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به مولیدنیت خالص
۴۱	شکل ۲-۴: الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به گرافیت خالص
۴۱	شکل ۳-۴: الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به اکسید منیزیم خالص
۴۲	شکل ۴-۴: الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به دولومیت تکلیس شده
۴۴	شکل ۵-۴: روند نمای انجام پروژه
۴۶	شکل ۶-۴: پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکسیمم

- شکل ۵-۱: دیاگرام پایداری برای سیستم Mo-Mg-S-O، در دمای ۱۲۰۰K..... ۵۰
- شکل ۵-۲: دیاگرام پایداری برای سیستم Mo-Mg-S-O-C، در دمای ۱۲۰۰K..... ۵۱
- شکل ۵-۳: نسبت P_{CO_2}/P_{CO} تعادلی برای احیای MoO_2 با کربن..... ۵۴
- شکل ۵-۴: P_{CO_2}/P_{CO} تعادلی نسبت به دما در احیای $MgMoO_4$ با کربن..... ۵۶
- شکل ۵-۵: الگوهای پراش پرتو ایکس، مربوط به نمونه‌های MMG..... ۵۸
- شکل ۵-۶: الگوهای پراش پرتو ایکس، مربوط به نمونه‌های MDG..... ۵۸
- شکل ۵-۷: تغییرات درصد بی‌شکل‌شدگی ساختاری ذرات مولیدن..... ۶۰
- شکل ۵-۸: نمودار تغییرات مقادیر $(B/Tan\theta)^2$ ، نسبت به $(B/Tan\theta \cdot Sin\theta)$ ۶۱
- شکل ۵-۹: تغییرات اندازه دانه ذرات مولیدنیت، با زمان فعال‌سازی در نمونه‌های MMG و MDG..... ۶۲
- شکل ۵-۱۰: تغییرات کرنش ساختاری ذرات مولیدنیت، نسبت به زمان آسیاب‌کاری..... ۶۳
- شکل ۵-۱۱: تغییرات B نسبت به $Tan\theta$ ، برای مولیدنیت (نمونه MMG20)..... ۶۴
- شکل ۵-۱۲: تغییرات پارامتر فعال‌سازی (ϵ/d) برای ذرات مولیدنیت..... ۶۶
- شکل ۵-۱۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات مولیدنیت خالص..... ۶۷
- شکل ۵-۱۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات گرافیت خالص..... ۶۷
- شکل ۵-۱۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات اکسیدمنیزیم خالص..... ۶۸
- شکل ۵-۱۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات دولومیت تکلیس‌شده..... ۶۸
- شکل ۵-۱۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ذرات مخلوط پودری MMG..... ۶۹ و ۷۰
- شکل ۵-۱۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ذرات مخلوط پودری MDG..... ۷۱ و ۷۲
- شکل ۵-۱۹: نمودار DTG مربوط به نمونه MMG0 (نرخ حرارت‌دهی $10^\circ C/min$)..... ۷۴
- شکل ۵-۲۰: نمودار DTG مربوط به نمونه MMG50 (نرخ حرارت‌دهی $10^\circ C/min$)..... ۷۴
- شکل ۵-۲۱: تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما برای مخلوط MMG0 (نرخ حرارت‌دهی $10^\circ C/min$)..... ۷۵
- شکل ۵-۲۲: تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما برای مخلوط MMG50 (نرخ حرارت‌دهی $10^\circ C/min$)..... ۷۶
- شکل ۵-۲۳: تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما مربوط به نمونه MMG0..... ۷۷
- شکل ۵-۲۴: تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما مربوط به نمونه MMG50..... ۷۷
- شکل ۵-۲۵: تغییرات $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ ، نسبت به $1/T$ با توجه به رابطه فریدمن (نمونه MMG0)..... ۷۹
- شکل ۵-۲۶: تغییرات $\log(\beta)$ ، نسبت به $1/T$ ، با توجه به رابطه اوزاوا (نمونه MMG0)..... ۷۹
- شکل ۵-۲۷: تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب کسر پیشرفت واکنش..... ۸۰
- شکل ۵-۲۸: نمودار $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ بر حسب $1/T_m$ با توجه به رابطه کسینجر (نمونه MMG0)..... ۸۱
- شکل ۵-۲۹: نمودار تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب کسر پیشرفت واکنش (نمونه MMG50)..... ۸۲
- شکل ۵-۳۰: نمودار $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ بر حسب $1/T_m$ با توجه به رابطه کسینجر (نمونه MMG50)..... ۸۲
- شکل ۵-۳۱: تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ ، برای مدل‌های مختلف مربوط به نمونه MMG0..... ۸۴
- شکل ۵-۳۲: تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ بر حسب $1/T$ ، برای مدل‌های مختلف مربوط به نمونه MMG50..... ۸۶
- شکل ۵-۳۳: الگوی XRD، محصول حاصل از احیا تحت شرایط ایزوترم در دمای $820^\circ C$ (نمونه فعال‌سازی نشده)..... ۸۷
- شکل ۵-۳۴: الگوی XRD، محصول حاصل از احیا تحت شرایط ایزوترم در دمای $960^\circ C$ (نمونه فعال‌سازی نشده)..... ۸۷

- شکل ۳۵-۵: الگوی XRD، محصول حاصل از احیا تحت شرایط ایزوترم در دمای 600°C (نمونه فعال سازی شده)..... ۸۹
- شکل ۳۶-۵: الگوی XRD، محصول حاصل از احیا تحت شرایط ایزوترم در دمای 330°C (نمونه فعال سازی شده)..... ۹۰
- شکل ۳۷-۵: نمودار DTG، مربوط به نمونه MDG0 (نرخ حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)..... ۹۲
- شکل ۳۸-۵: نمودار DTG، مربوط به نمونه MDG50 (نرخ حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)..... ۹۲
- شکل ۳۹-۵: تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر حسب دما، مربوط به نمونه MDG0 (نرخ حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)..... ۹۳
- شکل ۴۰-۵: تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر حسب دما، مربوط به نمونه MDG50 (نرخ حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)..... ۹۴
- شکل ۴۱-۵: تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما مربوط به نمونه MDG0..... ۹۵
- شکل ۴۲-۵: تغییرات کسر انجام واکنش بر حسب دما، مربوط به نمونه MDG50..... ۹۵
- شکل ۴۳-۵: تغییرات $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ ، نسبت به $1/T$ برای مقادیر مختلف کسر انجام واکنش (نمونه MDG0)..... ۹۶
- شکل ۴۴-۵: تغییرات $\log(\beta)$ ، نسبت به $1/T$ برای مقادیر مختلف کسر انجام واکنش (نمونه MDG0)..... ۹۷
- شکل ۴۵-۵: تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب کسر پیشرفت واکنش، با استفاده از روش های فریدمن و اوزاوا..... ۹۷
- شکل ۴۶-۵: نمودار $\ln \frac{\beta}{T_m}$ بر حسب $1/T_m$ با توجه به رابطه کسینجر (نمونه MDG0)..... ۹۸
- شکل ۴۷-۵: تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب کسر پیشرفت واکنش (نمونه MDG50)..... ۹۹
- شکل ۴۸-۵: نمودار $\ln \frac{\beta}{T_m}$ بر حسب $1/T_m$ با توجه به رابطه کسینجر (نمونه MDG50)..... ۱۰۰
- شکل ۴۹-۵: تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ ، بر حسب $1/T$ ، برای مدل های مختلف (نمونه MDG0)..... ۱۰۱
- شکل ۵۰-۵: تغییرات $\ln(g(\alpha)/T^2)$ ، بر حسب $1/T$ ، برای مدل های مختلف (نمونه MDG50)..... ۱۰۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی مولیدنیت.....	۷
جدول ۲-۲: مقادیر ثابت تعادل، ΔG° و ΔH° برای واکنش‌های احیای مستقیم.....	۱۰
جدول ۳-۲: آنالیز XRD، از محصولات حاصل از مخلوط‌های $(\text{MoS}_2\text{-C})$ ، $(\text{MoS}_2\text{-CaO})$ و $(\text{MoS}_2\text{-CaO-C})$	۲۱
جدول ۴-۲: ارتباط میان D و ϵ ، برای مینرال‌های سولفیدی مختلف، تحت زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری.....	۲۹
جدول ۱-۳: مدل‌های سینتیکی واکنش‌های حالت جامد بر حسب $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$	۳۵
جدول ۱-۴: مشخصات مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش.....	۴۱
جدول ۲-۴: شرح کدهای مربوط به نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش.....	۴۷
جدول ۱-۵: واکنش‌های شیمیایی مستقل موجود در سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ همراه با مقادیر ΔG° (دما: ۱۲۰۰K).....	۴۹
جدول ۲-۵: واکنش‌های شیمیایی مستقل موجود در سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO-C}$ ، همراه با مقادیر ΔG° (دما: ۱۲۰۰K).....	۵۰
جدول ۳-۵: ترکیب تعادلی فاز گازی در سیستم Mg-S-O-C	۵۲
جدول ۴-۵: تغییرات درصد بی‌شکل‌شدگی ساختاری ذرات در مخلوط MMG.....	۵۹
جدول ۵-۵: تغییرات درصد بی‌شکل‌شدگی ساختاری ذرات در مخلوط MDG.....	۶۰
جدول ۶-۵: شیب خطوط حاصل از تغییرات B نسبت به $\text{Tan}\theta$ ، برای مولیدنیت در مخلوط MMG.....	۶۵
جدول ۷-۵: شیب خطوط حاصل از تغییرات B نسبت به $\text{Tan}\theta$ ، برای مولیدنیت در مخلوط MDG.....	۶۵
جدول ۸-۵: مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده در روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۸۰
جدول ۹-۵: دمای پیک ظاهر شده در منحنی‌های DTA با سرعت گرمادهی مختلف.....	۸۰
جدول ۱۰-۵: مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده در روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۸۱
جدول ۱۱-۵: دمای پیک ظاهر شده در منحنی‌های DTA با سرعت گرمادهی مختلف.....	۸۳
جدول ۱۲-۵: پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از تقریب کوتز-ردفرن (نمونه MMG0).....	۸۵
جدول ۱۳-۵: پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از تقریب کوتز-ردفرن (نمونه MMG50).....	۸۶
جدول ۱۴-۵: مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده با توجه به روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۹۶
جدول ۱۵-۵: دمای پیک ظاهر شده در منحنی‌های DTA با سرعت گرمادهی مختلف (نمونه MDG0).....	۹۸
جدول ۱۶-۵: مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب همبستگی محاسبه شده با توجه به روش‌های فریدمن و اوزاوا.....	۹۹
جدول ۱۷-۵: دمای پیک ظاهر شده در منحنی‌های DTA با سرعت گرمادهی مختلف (نمونه MDG50).....	۹۹
جدول ۱۸-۵: پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از تقریب کوتز-ردفرن (نمونه MDG0).....	۱۰۱
جدول ۱۹-۵: پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از تقریب کوتز-ردفرن.....	۱۰۳

چکیده

در این پژوهش ترمودینامیک و سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل اکسیدی قلیایی شامل اکسیدمنیزیم و دولومیت تکلیس شده، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر فعال‌سازی مکانیکی بر تغییرات ساختاری و رفتار احیایی دو مخلوط پودری (مولیبدنیت، کربن و اکسیدمنیزیم) و (مولیبدنیت، کربن و دولومیت تکلیس شده)، بررسی شد. بررسی‌های ترمودینامیکی، نشان داد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور این عوامل به راحتی امکان‌پذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی نظیر $MgMoO_4$ و $CaMoO_4$ پیش می‌رود. فعال‌سازی مکانیکی کلیه مخلوط‌های پودری (مخلوط مولیبدنیت، کربن و اکسیدمنیزیم به ترتیب با نسبت مولی ۲:۲:۱ و مخلوط مولیبدنیت، کربن و دولومیت تکلیس شده به ترتیب با نسبت مولی ۲:۲:۱)، در یک آسیاب گلوله‌ای، در محیط گاز خنثی آرگون و برای مدت زمان‌های ۱۰ تا ۵۰ ساعت، صورت گرفت. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) کلیه نمونه‌ها، نشان داد که در حین فعال‌سازی مکانیکی، هیچ واکنشی در محفظه آسیاب انجام نشده است. همچنین تغییرات اندازه‌دانه، کرنش ساختاری و درصد بی‌شکل‌شدگی ذرات مولیبدنیت با فعال‌سازی مکانیکی در دو مخلوط پودری ذکر شده، مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که آسیاب‌کاری، اثر شدیدی بر کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش ساختاری و درصد بی‌شکل‌شدگی ذرات مولیبدنیت دارد. البته شدت این تغییرات، در مخلوط پودری مولیبدنیت، کربن و دولومیت تکلیس شده به مراتب بالاتر از مخلوط پودری مولیبدنیت، کربن و اکسیدمنیزیم بوده است. از پارامترهای $\beta/\tan(\theta)$ ، d/ϵ جهت مقایسه شدت فعال‌شدگی مخلوط‌های پودری، استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نشان داد که افزایش زمان فعال‌سازی مخلوط‌های پودری، سبب کاهش اندازه ذرات و همچنین ایجاد ساختاری مرکب و متراکم از ذرات می‌گردد. اثر فعال‌سازی مکانیکی بر رفتار احیایی نمونه‌های مختلف با استفاده از آزمون آنالیز حرارتی (STA)، بررسی گردید. نمونه‌ها در اتمسفر آرگون و با سرعت‌های گرم‌شدن ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه بر دقیقه، حرارت داده شدند. منحنی‌های کسر انجام واکنش بر حسب دما نشان داد که دمای شروع واکنش احیا به شدت تحت تأثیر میزان فعال‌سازی مکانیکی است. به طوری که با انجام ۵۰ ساعت آسیاب‌کاری، دمای شروع واکنش احیا در مخلوط مولیبدنیت، کربن و اکسیدمنیزیم، حدود $190^\circ C$ و در مخلوط مولیبدنیت، گرافیت و دولومیت تکلیس شده حدود $240^\circ C$ کاهش یافته است. سینتیک احیای مخلوط‌های پودری با استفاده از روش برازش مدل کوتز-ردفرن و روش‌های بدون مدل اوزاوا، فریدمن و کسینجر مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که در احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدمنیزیم انجام واکنش بودارد کندترین مرحله و کنترل‌کننده واکنش احیاست. بر اساس محاسبات سینتیک در مخلوط مولیبدنیت، کربن و اکسیدمنیزیم مقدار انرژی اکتیواسیون و ضریب پیش‌نمایی (نمونه فعال‌سازی نشده) به ترتیب حدود 425 kJ.mol^{-1} و $1 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ می‌باشد که با انجام ۵۰ ساعت آسیاب‌کاری به 251 kJ.mol^{-1} و $1 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ کاهش می‌یابد. در نمونه فعال‌سازی شده مدل حاکم بر واکنش، مدل کنترل‌شیمیایی در فصل مشترک تعیین شد. همچنین بررسی‌ها نشان داد که در احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور دولومیت تکلیس شده، انجام واکنش بودارد کندترین و کنترل‌کننده واکنش احیا بوده است. در این مخلوط مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضریب پیش‌نمایی (نمونه فعال‌سازی نشده) به ترتیب حدود 367 kJ.mol^{-1} و $1 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ می‌باشد که با انجام ۵۰ ساعت آسیاب‌کاری به 226 kJ.mol^{-1} و $4 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ کاهش یافته است. در این حالت نفوذ اتم‌های واکنشگر به منظور تشکیل فاز میانی، کنترل‌کننده بخش عمده واکنش بوده است.

کلمات کلیدی: مولیبدنیت، احیا، اکسیدمنیزیم، دولومیت، سینتیک.

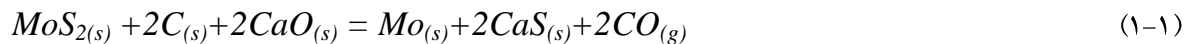
فصل اول

مقدمه

مولیدن فلزی کمیاب و ارزشمند است که در صنایع مختلف نظیر تولید فولاد، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، انرژی هسته‌ای و نفت کاربرد دارد. مولیدنیت، مهمترین کانه مولیدن به شمار آورده می‌شود. در ایران، مولیدنیت در معادن سرچشمه و خاتون آباد، همراه با کانه مس وجود دارد. این کانه به روش فلوتاسیون، مورد تغلیظ قرار می‌گیرد. با توجه به اهمیت مولیدن، فرآیندهای استحصال و تولید این فلز، همواره مورد توجه بوده، به طوریکه تاکنون روش‌های صنعتی و آزمایشی بسیاری، برای استحصال مولیدن از مولیدنیت، به کار گرفته شده‌است. رایج‌ترین روش صنعتی به کار برده شده، تشویه مولیدنیت و تولید اکسید آن (MoO_3)، خالص‌سازی این ترکیب و سپس احیای آن با گاز هیدروژن بوده‌است. این فرآیند با مشکلات زیادی از قبیل آلودگی‌های زیست محیطی، به دلیل تولید و پخش گاز SO_2 ، هدر رفتن مولیدن به دلیل فرار بودن ترکیبات اکسیدی آن، طولانی بودن روند احیا و بالا بودن هزینه تولید، همراه است [۱]. این محدودیت‌ها، سبب شده که فرآیندهای دیگری نظیر متالوترمی، تجزیه مستقیم حرارتی، کلریناسیون و ذوب قلیایی، به منظور بازیابی مولیدن از مولیدنیت پیشنهاد شود، اما تاکنون هیچ یک از این روش‌ها در مقیاس صنعتی مورد پذیرش قرار نگرفته‌است [۲-۴].

در سال ۱۹۹۳، عنوان شد که با ورود عاملی با قابلیت جذب گوگرد بالا، می‌توان احیای مستقیم را تا حدود زیادی تسهیل کرده و مشکلات ناشی از ورود گاز SO_2 ، را برطرف نمود. آهک و هیدروکسید آهک، ترکیباتی هستند که تاکنون در صنایع مختلف به عنوان عامل جاذب گوگرد، به منظور برطرف کردن مشکلات احیا، از آنها استفاده شده است [۵]. احیای مولیدنیت در حضور آهک، توسط احیا کننده‌های گازی مختلف (نظیر H_2 ، CO و CH_4)، صورت گرفته است. استفاده از عوامل گازی نظیر هیدروژن، به دلیل قیمت نسبتاً بالای تجهیزات به کار برده شده در طول فرآیند، چندان مرسوم نیست. همچنین در فرآیند احیا با مونوکسید کربن، محصول به دست آمده کاربرد مولیدن بوده است. از طرف دیگر در فرآیند احیا با گاز متان، پیشرفت احیا به خاطر رسوب کربنی که در اثر تجزیه متان تولید

می‌شود، مختل می‌گردد [۶-۸]. به منظور بر طرف کردن مشکلات مذکور، احیای کربوترمی، به عنوان یک روش مناسب، برای استخراج مولیدن از مولیدنیت مطرح شده‌است. ترمودینامیک احیای کربوترمی مولیدنیت، در حضور عامل جاذب گوگرد نظیر آهک، در سال ۱۹۹۷، توسط پادیل^۱ و همکارانش [۹] مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش، مشاهده شد احیای کربوترمی مولیدنیت، که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر 1300°C امکان‌پذیر نبوده، با تشکیل فاز میانی CaMoO_4 ، انجام‌پذیر می‌شود. واکنش کلی احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور آهک، به صورت زیر پیشنهاد شده است:



انجام این واکنش، به دماهای بالا نیاز داشته و از نظر سینتیکی، کند می‌باشد. به منظور افزایش سینتیک این واکنش و واکنش‌های نظیر آن، فرآیند فعال‌سازی مکانیکی، مطرح شده است. از فعال‌سازی مکانیکی، به عنوان یک عملیات آماده سازی، برای ایجاد ذرات ریز با سطوح فعال و انرژی درونی بالا، به منظور بالا بردن سینتیک واکنش‌ها، استفاده می‌شود. فعال‌سازی مکانیکی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده و تحقیقات زیادی در زمینه اثر فعال‌سازی مکانیکی، بر بهبود فرآیندهای مختلف، صورت گرفته است [۱۰]. انجام عملیات فعال‌سازی روی کانه‌های سولفیدی این امکان را می‌دهد که فرآیندهای تولید فلزات از حالت چند مرحله‌ای به حالت تک مرحله‌ای تبدیل شود. بالاز^۲ و همکارانش [۱۱ و ۱۲] در سال‌های ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۵، اثر عملیات فعال‌سازی مکانیکی، بر روی ساختار کانه‌های سولفیدی را مورد بررسی قرار دادند. در تحقیقاتی که در سال‌های ۲۰۰۴ و ۲۰۰۷ انجام شد، مکانیزم‌های مختلف فعال‌سازی مکانیکی بر روی کانه‌های سولفیدی نظیر مولیدنیت مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهش‌ها نشان داد که فعال‌سازی مکانیکی منجر به تغییر موقعیت‌های اتمی و ایجاد اعوجاج در ساختار شبکه‌ای مولیدنیت می‌شود [۱۳ و ۱۴]. اثر فعال‌سازی مکانیکی، بر سینتیک فرآیندها نیز در پژوهش‌های سال‌های اخیر دیده می‌شود. به عنوان مثال، در سال ۲۰۰۷، اثر فعال‌سازی مکانیکی، بر تشویه مولیدنیت، مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش مشاهده شد که با اعمال فعال‌سازی مکانیکی، دمای شروع واکنش، به میزان چشم‌گیری کاهش می‌یابد. این کاهش دما به دلیل ایجاد تغییرات فیزیکی در ساختار مولیدنیت، همراه با تغییر مکانیزم کنترل‌کنندگی واکنش، از کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی، می‌باشد. در این پژوهش‌ها پارامترهای سینتیکی مربوط به فرآیندهای مذکور، مورد محاسبه قرار گرفته است [۱۵، ۱۶ و ۱۷]. همچنین اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیدنیت در حضور آهک، در شرایط غیر هم‌دما، نیز مورد بررسی قرار گرفته‌است. این پژوهش نشان داد که در اثر کارمکانیکی، انرژی اکتیواسیون و دمای واکنش به میزان چشم‌گیری، کاهش می‌یابد [۱۸].

به طور کلی تحقیقات انجام شده در زمینه احیای مستقیم، به این نکته اشاره دارند که فرآیند فعال‌سازی مکانیکی مواد جامد، منجر به کاهش دمای شروع واکنش و افزایش سرعت آن می‌شود. اما در خصوص تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر روی احیای کربوترمی سولفیدهایی نظیر مولیدنیت، در حضور سایر عوامل جاذب گوگرد و بررسی اثر آنها بر روند واکنش، تحقیقاتی صورت نگرفته که نشان دهنده لزوم پژوهش‌های بیشتر در این زمینه به منظور تعیین دقیق مکانیزم و سینتیک مراحل مختلف احیا، در حضور این عوامل جاذب گوگرد می‌باشد. به همین دلیل در این پژوهش با

1- Padilla.R

2- Balaz.P

استفاده از بررسی‌های ساختاری، مورفولوژیکی، ترمودینامیکی و سینتیکی به مطالعه اثرات فعال‌سازی مکانیکی بر واکنش احیای مولیبدنیت با کربن، در حضور سایر عوامل جاذب گوگرد شامل اکسیدمنیزیم و دولومیت، پرداخته خواهد شد.

مطالب ارائه شده در این گزارش در فصل‌های مختلف به صورت زیر می‌باشد:

فصل دوم: مروری بر مطالب

فصل سوم: آنالیز داده‌های سینتیکی در بررسی‌های غیر هم‌دما

فصل چهارم: مواد و روش تحقیق

فصل پنجم: نتایج و بحث

فصل ششم: نتیجه‌گیری

فصل دوم مروری بر مطالب

۲-۱- معرفی و تاریخچه

نام مولیبدن^۱، از واژه یونانی Molybdos (به معنای شبه سرب)، گرفته شده است. درصد مولیبدن در پوسته زمین، در حدود $10^{-3} \times 1/5$ می باشد که این مقدار، به صورت ترکیب بوده و به طور آزاد وجود ندارد. استحکام خوب در دمای بالا، مقاومت خزشی مناسب، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین، سبب شده که مولیبدن، به عنوان یک ماده اولیه قابل مصرف، در صنایع مختلف به کار برده شود [۱۹ و ۲۰]. برخی از این کاربردها عبارتند از:

- تولید فولاد و چدن
- رنگ و کود
- وسایل حمل و نقل و نیروگاهها
- صنایع غذایی و شیمیایی
- صنایع نفت
- عامل روانساز

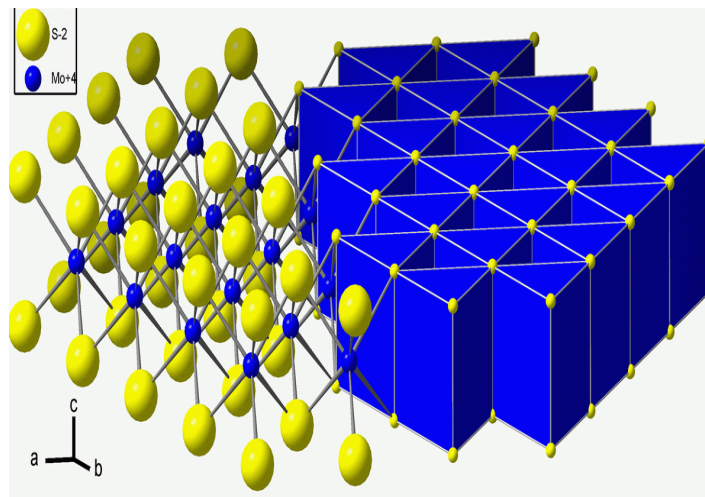
تاکنون حدود ۳۰ کانی، که در آنها مولیبدن یافت می شود، پیدا شده است. در این میان می توان به مهمترین این کانیها نظیر مولیبدنیت^۲، ولفنیت^۳، پوولیت^۴، فری مولیبدنیت و مولیبدات اشاره کرد [۲۰]. در این میان مولیبدنیت و ولفنیت در حد کافی مولیبدن داشته و به عنوان کانیهای اصلی مولیبدن به شمار آورده می شوند.

1- Molybdenum
2- Molybdenite
3- Wolfnite
4- Powellite



شکل ۲-۱: مولیبدنیت [۲۳].

مولیبدنیت، به عنوان اصلی‌ترین ماده اولیه، برای تولید فلز مولیبدن، به شمار آورده می‌شود. مولیبدنیت در سنگ‌های آتشفشانی، به میزان ۰/۲ تا ۰/۵ درصد به صورت پراکنده یافت می‌شود. همچنین به میزان ۰/۰۲ تا ۰/۰۸ درصد در ذخایر فقیر مس، موجود بوده و به صورت محصول جانبی و در عملیات کانه‌آرایی، می‌تواند بازیابی شود. هشتاد درصد تولید جهانی مولیبدن، از این طریق انجام می‌شود [۱۹]. مولیبدنیت، عموماً دارای شبکه هگزاگونال ($a=3/16\text{\AA}$ ، $c=12/21\text{\AA}$) و گاهی رومبهدرال ($a=3/17\text{\AA}$ ، $c=17/38\text{\AA}$) می‌باشد. مولیبدن در مرکز یک شش‌وجهی و اتم‌های گوگرد در اطراف آن قرار می‌گیرند. نحوه قرارگیری اتم‌ها در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. در ساختار مولیبدنیت، لایه‌ها از صفحات متراکم اتم‌های فلزی مولیبدن، تشکیل شده‌اند که به صورت ساندویچی در بین دو صفحه مشابه از اتم‌های گوگرد قرار گرفته‌اند و کلیواژ خیلی عالی دارند. در هر لایه S-Mo-S پیوندهای قوی کووالانت وجود دارد، در حالیکه لایه‌ها به واسطه نیروهای ضعیف واندروالس در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. این امر سبب شده که لایه‌ها به راحتی بتوانند روی یکدیگر بلغزند. این ویژگی سبب می‌شود که ضریب اصطکاک مولیبدنیت، کم شده و در صنعت از آن به عنوان روانکار استفاده شود [۲۱، ۱۹، ۲۲]. خواص فیزیکی و شیمیایی مولیبدنیت در جدول ۲-۱ به صورت اجمالی آورده شده است.



شکل ۲-۲: نمایش شماتیک، قرارگیری اتم‌های گوگرد و مولیبدن در ساختار کریستالی مولیبدنیت [۲۳].

جدول ۱-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی مولیبدنیت [۲۰].

مولیبدنیت (Molybdenite)	
سیستم تبلور	هگزاگونال
رده بندی	مولیبدنیت
جلا	فلزی
شفافیت	کدر (پاک)
اشکال ظاهری	بلورهای کوچک - فلسی - تجمع پولکها
خواص شیمیایی	محلول در HF و قلیاهای الکالن
ترکیب شیمیایی	Mo=۵۹/۹۴٪، S=۴۰/۰۶٪
رنگ کانی	خاکستری - آبی متمایل به بنفش
رنگ اثر خط	خاکستری - آبی، بعد از انبساط سبز رنگ
تشابه کانی شناسی	گرافیت - اسپیکولاریت
پاراژنز	ولفرامیت، شیلیت، کوارتز، بیسموتینیت، آرسنوپیریت
شکل بلورها	بلورهای مسطح و کوتاه
کاربرد	صنایع فولاد - الکترونیک - صنایع شیمیایی و غیره
محل پیدایش	آلمان
سایر مشخصات	به صورت ورقه های کوچک 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. با آب شسته می شود و کانی های مشابه آن گرافیت، اسپیکولاریت است که از آنها توسط اثر خط و جلای متفاوت شناخته می شود.
وجه تسمیه	از کلمه یونانی molybdos، به معنای شبه سرب، گرفته شده است.

۲-۲- روش های تولید مولیبدن از مولیبدنیت

با توجه به اهمیت مولیبدن، به عنوان یکی از مواد اولیه قابل مصرف در صنایع مختلف، بررسی روش های تولید، به منظور بهبود فرآیندهای استخراج این فلز ضروری به نظر می رسد. استخراج مولیبدن از مولیبدنیت به روش های هیدرومتالورژی^۱ و پایرومتالورژی^۲ صورت می گیرد.

1- Hydrometallurgy

2- Pyrometallurgy