

بررسی سینتیکی فرایندهای تشویه و احیاء کنسنترات مولیبدن

خطیب‌الاسلام صدرنژاد (دانشیار)

دانشکده مهندسی متالورژی

چکیده

مهمترین روش صنعتی برای تولید فلز مولیبدن، تشویه مولیبدنیت و سپس احیاء اکسید حاصل از آن است. با آنکه مشکلات تکنولوژیکی این کار قبلاً بررسی و حل شده است، لکن هنوز اطلاعات سینتیکی ارائه شده در باره سرعت و مکانیزم انجام این تحولات بسیار ناقص و متناقض است. به علاوه از آنجا که خصوصیات و مشخصه‌های مولیبدنیت تولید شده در داخل کشور با مولیبدنیت خارجی یکسان نیست، لذا لازم است تحقیقات در مورد سینتیک واکنشهای انجام شده بر این مواد صورت پذیرد. در این مقاله نتیجه آزمایشهای انجام شده برای تعیین مکانیزم تشویه کنسنترات مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس سرچشمه کرمان مورد بررسی قرار گرفته و نزدیکترین مکانیزم به اطلاعات آزمایشی انتخاب و ارائه شده است. احیاء مستقیم کنسنترات مولیبدنیت توسط گاز هیدروژن یک بار در یک راکتور آزمایشی از جنس فولاد زنگ نزن و بار دیگر از طریق ترموگرویمتری تحقیق و نتایج آن از نظر تئوری بررسی گردیده است. در همه موارد نفوذ در لایه واکنش به‌عنوان کنترل کننده سرعت فرایند تشخیص داده شده است.

مقدمه

در حدود ۱۰۰۰ تن در سال است. از این ماده برای تولید فلز مولیبدن و ترکیبات آن برای مصارف داخلی و همچنین صدور به خارج می‌نوان استفاده کرد [۱]. وفور نسبی منابع اولیه و امکان تولید قابل ملاحظه کنسنترات مولیبدنیت در داخل کشور، مطالعه پیرامون راههای بهره‌برداری از این ماده مهم معدنی را، به‌منظور دستیابی به اطلاعات اولیه لازم برای طراحی و ساخت وسائلی که با شرایط خاص کشور مطابقت داشته باشد، ضروری ساخته است. طرح راکتور، روش احیاء، سرعت گاز، میزان دما، اندازه پودر و تأثیر کاتالیزور از جمله عوامل مهمی هستند که باید مورد بررسی قرار گیرند. از آنجا که کاربرد روشهای سنتی تشویه و احیاء به لحاظ آلودگی محیط زیست، بازدهی عملیات و سرعت واکنشها از مقبولیت کافی برخوردار نیست، لذا هدف بنیانی این تحقیق دستیابی به شیوه‌های ابتکاری و افزایش دانش فنی در مورد شیوه‌های تولید فلز مولیبدن و آلیاژهای آن در داخل کشور است.

طراحی و ساخت راکتورهای تولید اکسید مولیبدن، فرمولیبدن و مولیبدن خالص از کنسنترات بستگی به اطلاعات دقیق در مورد مکانیزم و سرعت انجام فرایندهای تشویه و احیاء دارد. در این تحقیق ضمن بررسی اصول تئوری و تجربی این فرایندها، عوامل مؤثر بر سرعت تولید اکسید و فلز و نحوه کنترل

مولیبدن یکی از عناصر مهم و استراتژیک است. این فلز به‌صورت سولفید در معادن کشور موجود بوده و دارای کاربرد در تهیه فولادهای استحکام بالا در صنایع اسلحه‌سازی، ساختمانی و الکتریکی است. از این فلز به‌عنوان عنصر آلیاژی در فولادها، چدن‌ها و سایر فلزات استفاده می‌کنند. در صنایع الکتریکی و لامپ‌سازی، در صنایع فضایی و در نیروگاهها مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه مولیبدن، ابتدا سولفید را تشویه کرده و سپس احیاء می‌کنند. عمل احیاء می‌تواند توسط هیدروژن، کربن، CO، AL یا SI انجام شود. مشکل اصلی کم بودن سرعت واکنش و هدر رفتن مولیبدن است. به‌خصوص سرعت فرایند تشویه و میزان باریابی اکسیدهای حاوی مولیبدن تابع شرایط عملیات و روش استفاده شده می‌باشد. لذا لازم است ضمن مطالعه شرایط واقعی موجود در محفظه واکنش، نسبت به شناسایی و ارزیابی مکانیزمهای کنترل کننده سرعت واکنشهای تشویه و احیاء، به‌منظور دستیابی به اطلاعات و دانش فنی لازم برای طراحی و ساخت و یا حداقل انتخاب صحیح وسیله مورد استفاده، اقدام نمود.

ماده اولیه تولید مولیبدن، مولیبدنیت است. مولیبدنیت محصول جنبی صنعت مس است. تولید سالیانه آن در ایران

دقیق‌تر کردن همین اطلاعات بر روی دیسکهای پرس شده پودر مولیبدنیت انجام شد که نمونه‌هایی از نتایج حاصل به اختصار در این مقاله ارائه و بحث شده‌اند.

آزمایشها و نتایج

(الف) تشویه: قبلاً آزمایشهای متعددی در مورد تشویه مولیبدن در یک کوره تونلی افقی در مجاورت هوا انجام گرفته‌اند و میزان تشویه به‌عنوان تابعی از دما، سرعت دمیدن گاز و طرح سیستم ارائه شده است [۲]. احیاء اکسید مولیبدن حاصل در کوره تونلی افقی و کوره مقاوم‌تی عمودی به‌طور استاتیک و در شرایط بستر سیال نیز آزمایش شده است. در این آزمایشها محفظه آزمایش از مواد دیرگداز موجود در داخل کشور ساخته شده و برای پختن و آماده کردن محفظه واکنش از سیکل عملیات حرارتی خاص استفاده شده است. در اینجا نمونه‌ای از نتایج بدست آمده را به‌صورت تأثیر دما و زمان بر کسر تبدیل مولیبدنیت طی آزمایش تشویه در بستر افقی ساکن توسط هوا ذکر می‌کنیم (جدول ۱).

جدول ۱- تأثیر دما و زمان بر تشویه مولیبدنیت در بستر افقی ساکن توسط هوا با دبی ۵۰۰ سانتیمتر مکعب در دقیقه.

دما (درجه کلونین)	زمان کسر تبدیل (دقیقه)	دما (درجه کلونین)	زمان کسر تبدیل (دقیقه)
۶۷۳	۰	۷۲۸	۰
۰,۲۲	۱۵	۰,۶۷	۱۰
۰,۴۲	۳۰	۰,۸۶	۲۰
۰,۴۷	۶۰	۰,۹۲	۳۰
۰,۵۱	۹۰	۰,۹۵	۶۰
۰,۵۸	۱۲۰		
۷۲۳	۰	۷۷۳	۰
۰,۵۶	۱۵	۰,۹۵	۳۰
۰,۸۲	۳۰	۰,۹۶	۶۰
۰,۹۲	۶۰	۰,۹۷	۱۲۰

(ب) احیاء مستقیم مولیبدنیت: در این مرحله احیاء مستقیم مولیبدنیت به دو طریق مختلف با استفاده از گاز

پارامترهای مهمی همچون دما، دبی گاز و شکل نمونه سولفید واقع در درون راکتور مورد بررسی قرار می‌گیرند.

بررسی سینتیک فرایندهای تشویه و احیاء کنسنترات مولیبدنیت به‌منظور آگاهی بیشتر نسبت به مکانیزم و نحوه انجام این فرایندها برای دستیابی به عوامل مؤثر بر بازدهی تولید مولیبدن و روشهای کاهش ضایعات اکسیدی ضروری است. تنوع واکنشهای انجام شده بین فازهای سولفید، اکسید و گاز در فرایندهای تشویه و احیاء باعث ایجاد پیچیدگیهای فراوانی در طراحی و ساخت سیستمهای مورد استفاده گشته است. به طوری که طرحهای متفاوتی براساس نوع مواد اولیه، شرایط عمل و دانش فنی موجود قابل اجرا می‌باشند. با توجه به فراوانی ذخیره اولیه مولیبدن و امکان تولید مقدار قابل ملاحظه‌ای کنسنترات مولیبدنیت در مجتمع مس سرچشمه کرمان، به‌نظر می‌رسد بهتر است مطالعه پیرامون سینتیک فرایندهای تشویه و احیاء کنسنترات و بررسی فرایندهای جدید و ابتکاری مانند احیاء مستقیم مولیبدنیت به‌طور همزمان صورت گیرد تا اطلاعات اولیه لازم برای طراحی و ساخت وسائلی که با شرایط خاص کشور ما مطابقت داشته باشند بدست آید.

نتایج آزمایشهای انجام شده در زمینه تأثیر دما و زمان بر میزان تشویه کنسنترات مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس سرچشمه کرمان در مقالات و گزارشهای قبل ارائه شد [۲]. اما تعیین معادله سرعت و مکانیزم فرآیند تشویه نیاز به بررسیهای بیشتری داشت که به‌دنبال تحقیقات قبل انجام گرفت. نمونه‌هایی از نتایج حاصل در این مقاله ارائه شده‌اند.

نتیجه آزمایشهای مربوط به احیاء مستقیم کنسنترات مولیبدنیت توسط گازهای H_2 و NH_3 در کوره عمودی بایستر متلاطم نیز قبلاً ارائه شده است [۲]. اما از آنجا که در آزمایشهای قبلی نتایج بدست آمده برای تعیین سرعت و مکانیزم احیاء کافی نبود و تکرار آزمایشها نیز به‌لحاظ سیال نشدن بخشی از پودر از نظر تکنیکی با اشکالات فراوان مواجه شد، لذا آزمایشهای احیاء مستقیم با استفاده از یک راکتور عمودی از جنس فولاد زنگ نزن و با استفاده از گندله‌های مولیبدنیت و گاز احیاء کننده H_2 تکرار شد و اطلاعات بدست آمده برای تعیین معادله سرعت و مرحله کنترل کننده سینتیک تحول بکار رفت. آزمایشهای مشابه دیگری نیز با استفاده از یک ترازیوی حرارتی حساس برای تعیین و

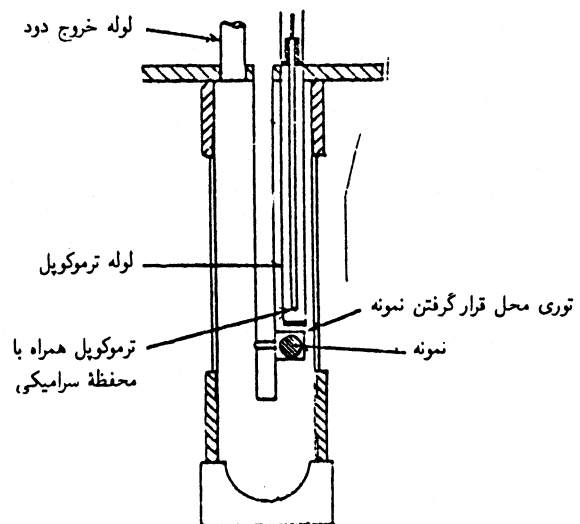
جدول ۳- نتیجه احیاء مستقیم گندله‌های کروی مولیبدنیت توسط گاز هیدروژن (دبی گاز ۱۹٫۵ سانتیمتر مکعب بر ثانیه، وزن اولیه گندله حدود یک گرم و قطر اولیه گندله حدود ۰٫۹ سانتیمتر بوده است).

دما (درجه کلونین)	زمان کسر (دقیقه)	دما (درجه کلونین)	زمان کسر (دقیقه)
۱۰۷۳	۰	۱۱۷۳	۰
۰٫۱۵	۶۰	۰٫۴۷	۶۰
۰٫۲۷	۱۲۰	۰٫۵۹	۱۲۰
۰٫۴۸	۱۸۰	۰٫۷۸	۱۸۰
۰٫۵۹	۲۴۰	۰٫۸۰	۲۴۰

جدول ۴- تأثیر دما و زمان بر میزان احیاء مستقیم دیسک استوانه‌ای مولیبدنیت توسط گاز هیدروژن (دبی گاز ۱۳٫۳ سانتیمتر مکعب بر ثانیه، وزن اولیه دیسک حدود ۰٫۷ گرم و قطر دیسک حدود ۰٫۴ سانتیمتر بوده است).

دما (درجه کلونین)	زمان کسر (دقیقه)	دما (درجه کلونین)	زمان کسر (دقیقه)
۷۷۳	۰	۱۰۷۳	۰
۰٫۰۲۵	۱۰	۰٫۰۷۵	۱۰
۰٫۰۲۵	۲۰	۰٫۱۰۰	۲۰
۰٫۰۲۵	۳۰	۰٫۱۲۵	۳۰
۰٫۰۲۵	۴۰	۰٫۱۳۵	۴۰
۰٫۰۲۵	۵۰	۰٫۱۳۸	۵۰
۰٫۰۲۵	۷۰	۰٫۱۵۰	۶۰
۰	۰	۱۱۷۳	۰
۰٫۰۶	۱۰	۰٫۰۶۳	۱۰
۰٫۰۶۵	۲۰	۰٫۱۵۰	۴۰
۰٫۰۷۵	۳۰	۰٫۲۱۵	۷۰
۰٫۰۷۵	۴۰	۰٫۲۷۶	۱۰۰
۰٫۰۷۵	۵۰	۰٫۶۴۹	۱۵۰
۰٫۰۷۵	۷۰		

هیدروژن انجام می‌شود. مقطع محافظه احیاء و وسایل جنبی آن به‌طور تصویری در شکل ۱ نمایش داده شده است. علاوه بر این دستگاه، از یک ترازوی حرارتی حساس نیز برای تعیین تغییر وزن نمونه در اثر انجام عملیات احیاء به‌طور مداوم استفاده می‌شود. برای رعایت اختصار جزئیات دستگاه آزمایش در اینجا آورده نمی‌شود. نمونه‌های مورد استفاده کروی و استوانه‌ای شکل و متخلخل هستند. این نمونه‌ها از پودر مولیبدنیت با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۲ ساخته می‌شوند. مثالی از تأثیر دما و زمان بر میزان احیاء مستقیم مولیبدنیت موجود در نمونه‌های کروی در جدول ۳ ذکر شده است. نمونه‌هایی از نتیجه آزمایش‌های انجام شده با دیسک استوانه‌ای نیز در جدول ۴ ذکر شده‌اند.



شکل ۱- وسیله آزمایش برای احیاء مستقیم گندله‌های مولیبدنیت توسط گاز هیدروژن.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی پودر مولیبدنیت مورد استفاده برای احیاء مستقیم با هیدروژن.

ماده	درصد وزنی
Mo	۵۵٫۸
S	۳۸٫۳۶
Fe	۲٫۲۵
Cu	۲٫۵
سایر	۲

بحث

چون فرایند تشویه با دخالت فازهای مختلف سولفید، اکسید و گاز پیشرفت می‌کند، لذا برای دستیابی به مکانیزم کنترل کننده سرعت تحول تشویه، لازم است نتایج آزمایشها با مدل‌های سینتیکی مربوط به واکنشهای غیرهمگن تطبیق داده شوند. از آنجا که اطلاعات مربوط به این مدلها در مراجع ۳ تا ۵ به‌طور مفصل ارائه شده‌اند، لذا برای رعایت اختصار در اینجا فقط به ذکر نتایج حاصل از تطبیق اطلاعات آزمایشی با مدل‌های تئوری می‌پردازیم.

برای پیدا کردن نزدیکترین مکانیزم از دو معیار سینتیکی و

از محل واکنش شیمیایی خارج ساخت، افزایش سرعت فرآیند احیاء ممکن خواهد شد. این موضوع با نتایج آزمایشهای انجام شده توسط سایر محققین در مورد تأثیر افزایش آهک بر سرعت احیاء مولیبدنیت وفق دارد [۸].

نزدیکترین معادله‌های زمان احیاء که براساس اطلاعات جدولهای ۳ و ۴ بدست می‌آیند به‌قرار زیرند:

(الف) گندله کروی:

$$t = \tau \left[1 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - F) \right] \quad (2)$$

$$\tau = \frac{\rho r^2 RT}{3D_e P_{H_2}}$$

که در آن τ شعاع گندله است.

(ب) دیسک تخت:

$$t = \tau F^2 \quad (3)$$

$$\tau = \frac{\rho d^2 RT}{D_e P_{H_2}}$$

مقادیر عددی τ برای دماهای ۱۰۷۳ و ۱۱۷۳ جدول ۴ به‌ترتیب برابر با ۲۱۹۷ و ۱۶۶۹ دقیقه محاسبه می‌شود. این ارقام نشانگر کند بودن نسبی فرآیند احیاء مستقیم مولیبدنیت است و لزوم چاره‌جویی برای افزایش سرعت فرآیند احیاء را یادآور می‌شود.

نتیجه‌گیری

مکانیزم تشویه پودر مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه کرمان با استفاده از نتایج آزمایشهای قبل تعیین و مورد بحث قرار گرفته است. سینتیک احیاء مستقیم گندله‌های کروی و دیسکهای استوانه‌ای مولیبدنیت توسط گاز هیدروژن در یک راکتور دست‌ساز عمودی و یک ترازوی حساس حرارتی بررسی شده است. گندله‌ها از طریق آگلومراسیون پودر مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس سرچشمه کرمان تهیه شده و به‌طور معلق در راکتور استوانه‌ای احیاء در معرض گاز هیدروژن قرار داده شده‌اند. دیسکهای استوانه‌ای از طریق پرس کردن پودر مولیبدنیت ساخته شده و سپس توسط گاز هیدروژن احیاء شده‌اند. درصد احیاء گندله‌ها براساس تغییرات وزن و تجزیه شیمیایی گوگرد موجود در

ریاضی کمک گرفته می‌شود. معیار اول طولانی‌ترین زمان تبدیل کامل است که با استفاده از اطلاعات تجربی و انتخاب بزرگترین جواب بدست می‌آید. معیار دوم حداقل انحراف استاندارد نتایج تجربی نسبت به ارقام محاسبه شده توسط مدل است. نتایج دو روش در مورد مثالهای ذکر شده در جدول ۱ همگی دلالت بر کنترل‌کننده بودن مرحله سینتیکی نفوذ در لایه اکسید دارند.

این نتیجه، مؤید یافته‌های پاره‌ای از محققین در مورد تشویه پودر سولفید غنی است [۶ و ۷]، اما با یافته‌های مربوط به سولفید مولیبدن نیمه اکسید شده تفاوت دارد [۷]. علت اختلاف را باید در نحوه انجام آزمایش و تحلیل یکجای اطلاعات تجربی جستجو کرد. بدیهی است در صورت تحلیل جداگانه اطلاعات مربوط به مرحله نهایی تشویه و یا استفاده از پودرهای نیمه اکسید شده مولیبدنیت برای عملیات تشویه، مکانیزم بکار رفته می‌تواند متفاوت باشد.

براساس بررسی‌های فوق، معادله زمان تبدیل برای حالت تشویه بستر ساکن پودر مولیبدنیت با غلظت زیاد به‌قرار زیر است:

$$t = \tau F^2 \quad (1)$$

$$\tau = \frac{\rho d^2 RT}{D_e P_{H_2}} \quad (2)$$

که در آن t : زمان تشویه، τ : زمان تشویه کامل، F : کسر تبدیل، ρ : چگالی بستر پودر و d : ضخامت بستر پودر می‌باشد. به‌علاوه R : ثابت گازها، T : دمای مطلق، D_e ضریب نفوذ مؤثر و P_{H_2} فشار گاز هیدروژن است. مقادیر عددی τ برای دماهای مختلف ذکر شده در جدول ۱ از روی اطلاعات تجربی محاسبه می‌شود و به‌عنوان ملاک انتخاب مکانیزم کنترل‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

استفاده از معیارهای فوق برای تعیین مکانیزم غالب در احیاء مستقیم مولیبدنیت، نشانگر کنترل سرعت توسط نفوذ در لایه احیاء شده روی سطح خارجی گندله کروی و نفوذ در لایه فوآنی در دیسک مستوی است. این نتیجه نشانگر اهمیت ریز کردن اندازه ذرات و افزایش میزان تماس آنها با گاز احیاء‌کننده است. به‌علاوه در صورتی که به طریقی بتوان محصول واکنش احیاء یعنی H_2S را مثلاً با افزایش آهک CaO به پودر مولیبدنیت

متخلخل MoS_2 توسط گاز هیدروژن نیز توسط نفوذ در لایه واکنش کرده محدود می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد که بتوان برای افزایش سرعت هر دو فرایند از مکانیزمهایی که به تسریع انتقال عوامل واکنش به فصل مشترک کمک می‌کنند بهره گرفت.

آنها تعیین شده است. نتایج تجربی با مدل‌های سینتیکی موجود محک زده شده و بهترین مدلی که کمترین انحراف را نسبت به نتایج تجربی دارد، معین شده است. براساس این مطالعات تشویه پودر غنی MoS_2 توسط نفوذ در لایه اکسید تشکیل شده بر سطح آن کنترل می‌شود. سرعت احیاء مستقیم قطعات

مراجع

۱. صدرنژاد، «بررسی نحوه بازیابی مولیبدن از کنسنترات»: مجموعه مقالات پژوهشی سمینار هفته معدن تحت عنوان معدن و تحقیق و توسعه، تبریز، خرداد ۱۳۶۸، صفحه ۳۲۵ تا ۳۳۳.
۲. صدرنژاد، کبیری، دماوندی و صمدیان: «تشویه و احیاء کنسنترات مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه کرمان»: امیرکبیر، سال چهارم، شماره ۱۵، ۱۳۶۹، صفحه ۱۱۹ تا ۱۲۶.
۳. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd Edition, Wiley, 1927, 372.
۴. Szekeley, Evans and Sohn, "Gas-Solid Reactions", Academic Press, NY, 1976.
۵. Mazet and Spinner, "Modeling of Gas-Solid Reactions": *Inter. Chem. Eng.* vol. 32, No. 3, 1992, 395-408.
۶. آریانپور و عباسی، «تحلیل کینتیکی از تشویه مولیبدنیت»: اولین سمپوزیوم متالورژی ایران، اهواز ۹-۱۲ اردیبهشت ۱۳۷۰، مقاله ۲۱.
۷. Coudurier, Wilkomirsky and Morizot, "Molybdenite Roasting and Rhenium Volatilization in a Multiple-Hearth Furnace", *Inst of Min. & Met. Journal*, 1970, C34-C40.
۸. Mankhand and Prasad, "Lime-Enhanced Hydrogen Reduction of Molybdenite", *Metall. Trans. B*, 1982, 275-282.