

سینتیک احیاء مستقیم مولیبدنیت با هیدروژن

خطیب‌الاسلام صدرنژاد (دانشیار)

حسن شریف، حمیدرضا گل‌آقایی، ناصرالدین ناصح‌زاده

دانشکده مهندسی متالورژی

چکیده

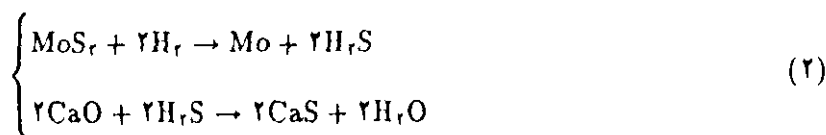
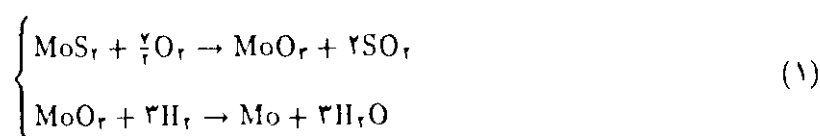
سینتیک احیاء مستقیم کنسنترات مولیبدنیت تولید شده در مجتمع مس سرچشمه کرمان توسط گاز هیدروژن یکبار در یک راکتور آزمایشی از جنس فولاد زنگ نزن و بار دیگر از طریق ترموگرویمتری در فاصله دماهای ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحقیق شد. از طریق مقایسه اطلاعات آزمایشی با الگوهای نظری مربوط به واکنشهای گاز-جامد، تأثیر شرایط عمل بر مرحله کنترل‌کننده سرعت احیاء مشخص گردید. تطابق دیاگرامهای کاهش وزن برحسب زمان با فرمولهای سینتیکی مربوط به قطعات متخلخل با استفاده از نرم‌افزار MKS نشان داد که مکانیزم احیاء با دبی هیدروژن کمتر از حدود $4 \text{ cm}^3/\text{sec}$ از نوع نفوذ خارجی در لایه گاز است؛ در حالی که با دبی بیش از حدود $4 \text{ cm}^3/\text{sec}$ از نوع نفوذ داخلی در قشر مولیبدن احیاء شده با انرژی تحریک ظاهری حدود ۴۰ کیلوژول برمول است. تغییر میزان تخلخل در فاصله مورد بررسی تأثیری بر مکانیزم احیاء نداشت ولی مخلوط کردن آهک با مولیبدنیت سبب افزایش سرعت احیاء و متوقف شدن تصاعد گاز سمی سولفید هیدروژن شد. مکانیزم احیاء در حضور آهک از نوع شیمیایی با انرژی تحریک ظاهری حدود ۱۵۰ کیلوژول برمول و سرعت تحول به مراتب بیشتر از حالت بدون آهک بود. فرمولی برای مکانیزم احیاء در این حالت تعیین و پیشنهاد شد.

مقدمه

روش سنتی تولید مولیبدن مشتمل بر مراحل متعدد و پیچیده (الف) تشویه با هوا، (ب) پرعیارسازی اکسید MoO_3 به روش شیمیایی و (ج) احیاء MoO_3 توسط هیدروژن است. بازدهی کم عملیات به سبب تنوع، پیچیدگی و کندی فرایندها [۱] سبب ایجاد انگیزه برای تحقیق در مورد شیوه‌های نو شده است [۲، ۳، ۴]. از جمله این شیوه‌ها، تجزیه حرارتی مولیبدنیت در دمای ۱۶۰۰ تا ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ، احیاء متالوترمیک سولفید مولیبدن از طریق جایگزینی فلزات دیگر مانند قلع و سرب، الکترولیز ترکیبهای مذاب مولیبدن و کلرینه کردن و اکسی‌کلرینه کردن سولفید مولیبدن است که هیچ کدام تاکنون به مقیاس تجاری نرسیده‌اند [۵-۹].

یک راه حل متفاوت برای تولید مولیبدن، احیاء مستقیم مولیبدنیت توسط هیدروژن است. این روش اگر چه مدتی است که مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]، اما به لحاظ مشکلات عدیده‌ای همچون آهسته بودن نرخ تولید، آلوده ساختن محیط به لحاظ تولید گاز سمی H_2S و ناشناخته بودن مکانیزم فرایند هنوز به نتیجه نهایی نرسیده است. در عین حال معلوم شده است که در صورت افزایش آهک به مولیبدنیت، نه تنها بر سرعت واکنش احیاء به میزان چندین برابر افزوده می‌شود، بلکه مشکل خروج گاز سمی H_2S نیز حل می‌گردد [۱۱].

اگر چه افزایش سرعت احیاء مستقیم در اثر حضور آهک امیدهای تازه‌ای را در مورد امکان تبدیل مستقیم مولیبدنیت به مولیبدن به وجود آورده است، لکن هنوز سرعت احیاء به میزانی که برتری روش احیاء مستقیم نسبت به روش سنتی تشویه و احیاء را ثابت کند، نرسیده است. به علاوه مشکل جداسازی مولیبدن از سولفید کلسیم نیز باید مورد تحقیق و بررسی دقیقتری قرار گیرد. با این وجود، به نظر می‌رسد تحقیق در مورد سرعت و مکانیزم فرایند احیاء مستقیم مولیبدنیت همراه با آهک به دلیل موفقیت‌های نسبی قبلی در این زمینه و با توجه به کاهش مصرف هیدروژن به میزان ۵۰ درصد که از مقایسه واکنشهای ۱ و ۲ زیر مشهود است، بتواند به نتایج شریک‌بخشی منجر شود:



در این مقاله جدیدترین نتایج تحقیقات انجام شده در دانشکده مهندسی متالورژی دانشگاه صنعتی شریف در مورد احیاء مستقیم کنسنترات مولیبدنیت ساخت مجتمع مس سرچشمه کرمان توسط هیدروژن ارائه شده و نحوه تأثیر عوامل مختلف بر سرعت و مکانیزم احیاء به منظور تعیین روشهای عملی افزایش بازدهی و کاهش ضایعات گاز و فلز بررسی شده است.

آزمایشها و نتایج

احیاء مستقیم مولیبدنیت توسط هیدروژن به دو طریق مختلف انجام شد. ذیلاً به شرح هر دو طریق و نتایج به دست آمده می‌پردازیم:

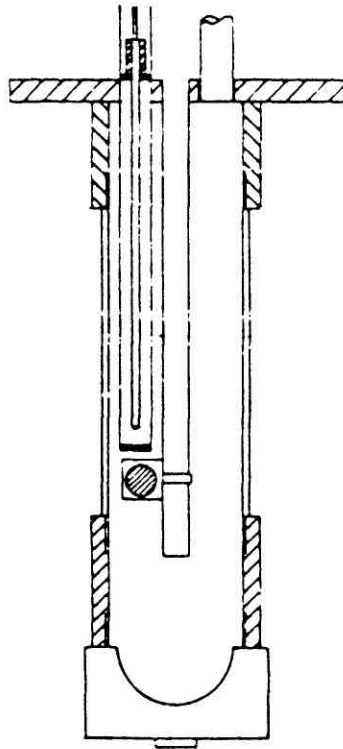
الفـ راکتور لوله‌ای عمودی. گندله‌های کروی شکل و متخلخل با استفاده از پودر مولیبدنیت با تجزیه شیمیایی و مشخصات فیزیکی داده شده در جدول ۱ با آهک و بدون آهک ساخته شدند. برای ساخت گندله‌های دارای آهک، از پودر آهک تجارتنی با ترکیب Ca(OH)_2 استفاده شد سپس با مولیبدنیت به نسبت وزنی معین مخلوط و آسیاب گردید تا نرم و بکنواخت شد. مخلوط با افزودن آب و حرکات دست به گندله تبدیل گشته و در دمای 150° درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت خشک شد. نسبت مولیبدنیت به آهک در گندله‌های نهایی ۵۷ و ۴۳ و میانگین اندازه ذرات پودر در گندله آهک‌دار 140 میکرون بود. گندله‌های کروی و پودر فشرده دارای آهک و بدون آهک در راکتور لوله‌ای عمودی نشان داده شده در شکل ۱ قرار داده شده و توسط جریان گاز هیدروژن با دبی ۳ تا ۳۰ سانتی‌متر مکعب بر ثانیه و دمای 765 تا 950° درجه سانتی‌گراد احیاء شدند. گاز خروجی توسط محلول سولفات مس آمونیاکی جذب و از طریق توزیع رسوب CuS تجزیه شد. درصد گوگرد باقیمانده در گندله‌های بدون آهک و به صورت سولفید مولیبدن در نمونه‌های آهک‌دار نیز از طریق احتراق توسط دستگاه اشترولاین تعیین گردید. نتایج آزمایشها به صورت درصد احیاء بر حسب زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. در جدول ۲ چند نمونه از مقادیر درصد احیاء که از طریق تجزیه شیمیایی نمونه‌های آهک‌دار تعیین شده‌اند، با مقادیری که از کاهش وزن به دست آمده‌اند، مقایسه شده است. نمونه‌های مورد استفاده از طریق فشردن مخلوط مولیبدنیت با آهک به نسبت مولی یک به دو در داخل ظرف فلزی استوانه‌ای شکل به قطر ۲ سانتی‌متر تهیه شده‌اند. سپس ظرف حاوی این مواد در کوره لوله‌ای عمودی به وسیله سیم نازک فلزی آویخته شده و گاز هیدروژن از روی آن عبور کرده است. نتایج آزمایشها نشان‌دهنده تفاوت قابل توجه نتایج به علت پیچیدگی مراحل انحلال، جداسازی و احتراق در عملیات نسبتاً طولانی تجزیه است.

جدول ۱ مشخصات شیمیایی و فیزیکی پودر مولیبدنیت مورد استفاده برای احیاء مستقیم با هیدروژن.

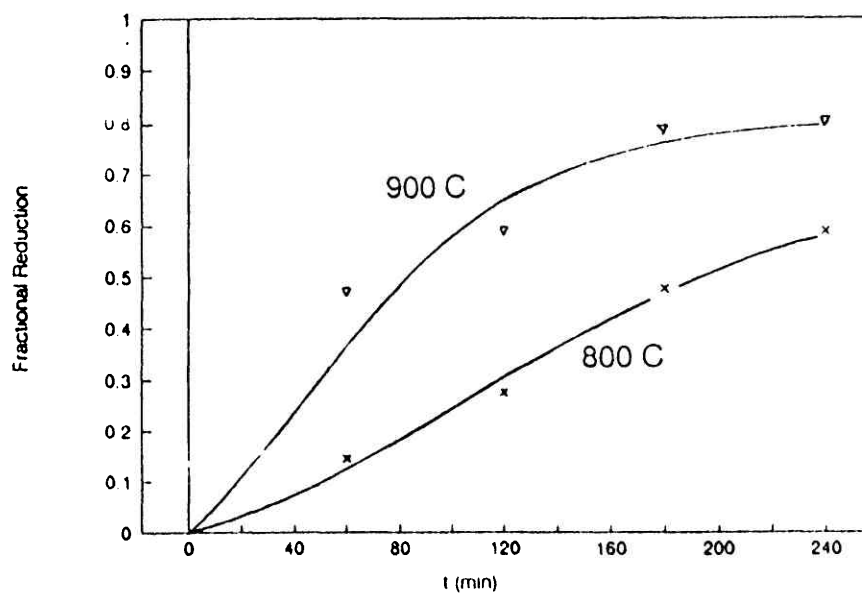
نمونه شماره ۲ (درصد وزنی)	نمونه شماره ۱ (درصد وزنی)	ماده
۵۵٫۸	۵۵٫۸	Mo
۳۸٫۳۶	۳۸٫۳۶	S
۱٫۳۸	۲٫۲۵	Fe
۱٫۳۸	۲٫۵	Cu
۰٫۰۸	۱	سایر

چگالی توری = $6/8$ گرم بر سانتی‌متر مکعب

قطر ذرات پودر = $0/14$ سانتی‌متر



شکل ۱ نمایش تصویری مقطع راکتور لوله‌ای عمودی برای احیاء مستقیم گندله‌های مولیدنیت توسط گاز هیدروژن.



شکل ۲ نتایج احیاء مستقیم گندله‌های مولیدنیت بدون آهک در راکتور لوله‌ای عمودی. درصد احیاء از طریق تجزیه شیمیایی گوگرد باقیمانده در نمونه‌ها تعیین شده است.

جدول ۲ مقایسه نمونه‌هایی از نتایج تجزیه شیمیایی و نتایج آزمایش‌های کاهش وزن پس از ۶۰ دقیقه احیاء توسط هیدروژن در حضور آهک.

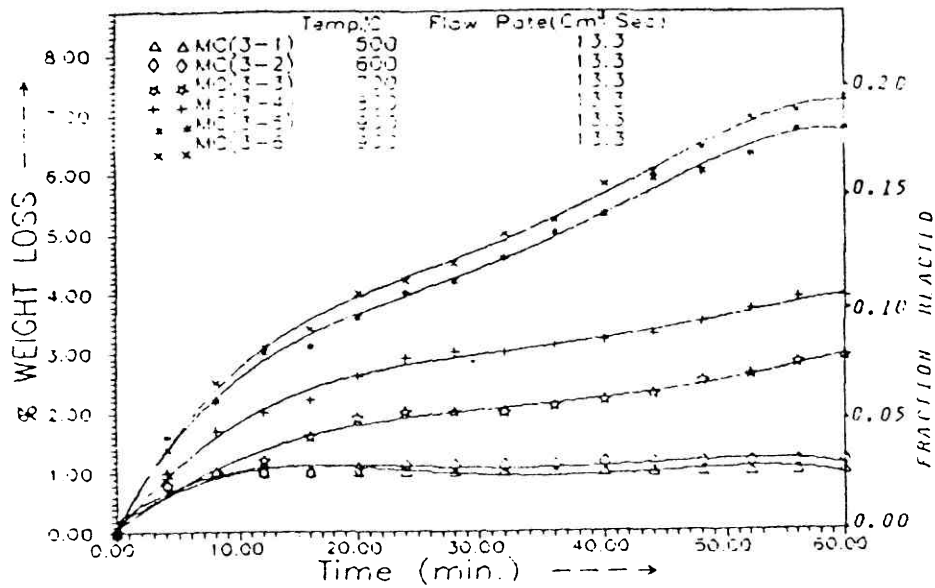
وزن نمونه (گرم)	دما (سانتی‌گراد)	دبی هیدروژن (سانتی‌متر مکعب بر ثانیه)	کسر احیاء تجزیه شیمیایی	وزن سنجی
۱٫۲۸	۸۰۰	۵٫۱	۰٫۷۷	۰٫۸۶
۱٫۳۰	۸۵۰	۳٫۱	۰٫۷۰	۰٫۸۲
۱٫۰۷	۹۰۰	۳٫۱	۰٫۷۷	۰٫۸۲
-۰٫۸۹	۹۵۰	۳٫۲	۰٫۹۲	۰٫۹۱

بعد ترازوی حرارتی. نمونه‌های متخلخل استوانه‌ای شکل با قطر ۵٫۱۳ و ضخامت حداکثر ۱٫۸ میلی‌متر از طریق پرس کردن پودر مولیبدنیت توسط یک سیستم سمبه و ماتریس با فشار ثابت تهیه شده و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک شدند. نمونه‌های دارای آهک از طریق پرس کردن مخلوط مولیبدنیت و آهک با نسبت‌های مولی ۱ به ۱، ۱ به ۲ و ۱ به ۳ (نسبت‌های وزنی ۰٫۲۸۶، ۰٫۴۳ و ۰٫۹۵) ساخته شدند. برای احیاء نمونه‌ها از ترازوی حرارتی حساس مدل TGS ساخت شرکت پرکین-المر Perkin-Elmer و گاز هیدروژن تصفیه شده استفاده شد. خطای اندازه‌گیری برای دما حداکثر ۲ درجه سانتی‌گراد و برای توزین حداکثر یک درصد بود. برخی از آزمایش‌ها چندین بار تکرار شد و از قابلیت تولید مجدد اطلاعات اطمینان حاصل شد. نمونه‌ها در کفه‌ای از جنس پلاتین به قطر داخلی ۵٫۸ و عمق ۱٫۸ میلی‌متر قرار داده شدند. کفه توسط سیمی به طول ۱۴۰ میلی‌متر از جنس پلاتین به قسمت توزین آویخته شد. کفه پس از بار شدن، در داخل یک کوره مقاوم با قطر داخلی ۲۵ و ارتفاع ۲۲ میلی‌متر قرار گرفت و حرارت داده شد. دمای نمونه توسط یک ترموکوپل پلاتین-پلاتین رودیوم اندازه‌گیری شد. نوک ترموکوپل در کف کوره زیر نمونه قرار داشت. نمونه، کفه، کوره و سایر تجهیزات کلاً داخل یک لوله شفاف کوارتز قرار گرفته و از محیط کاملاً جدا شده بود. شرح کامل روش آزمایش و تجهیزات مربوط در [۱۱] آمده است.

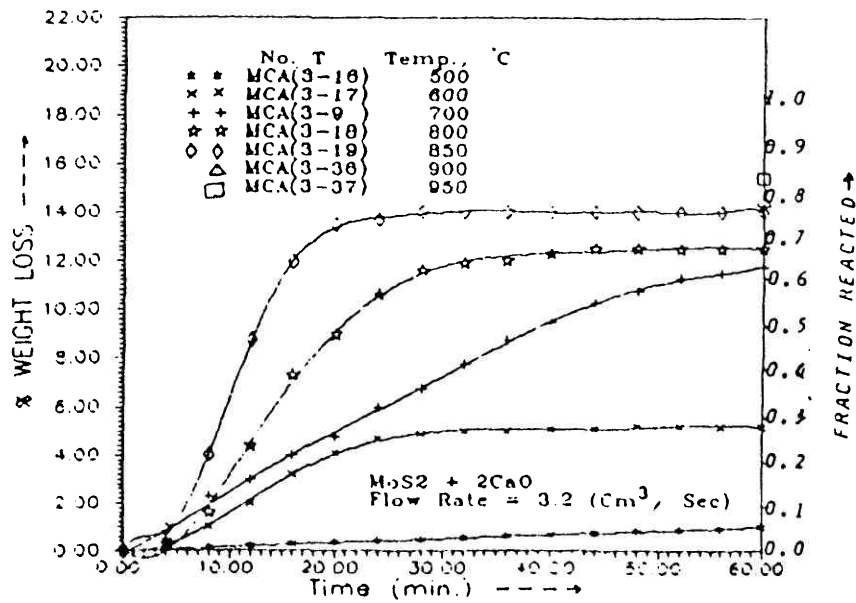
نمونه‌هایی از نتایج به دست آمده در این آزمایش‌ها به صورت کسر احیاء بر حسب زمان، دما و دبی گاز در شکل‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده است. این نتایج از روی اطلاعات حاصل از توزین پیوسته نمونه‌ها به دست آمده‌اند. از طریق تجزیه شیمیایی قرص‌های احیاء شده درصد گوگرد باقیمانده در قرص و از آنجا درصد احیاء مولیبدنیت تعیین شد. اما به دلیل کوچک بودن قرص‌ها، نتیجه تجزیه شیمیایی از دقت کافی برخوردار نبود و لذا صرفاً برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت.

کاهش وزن اولیه

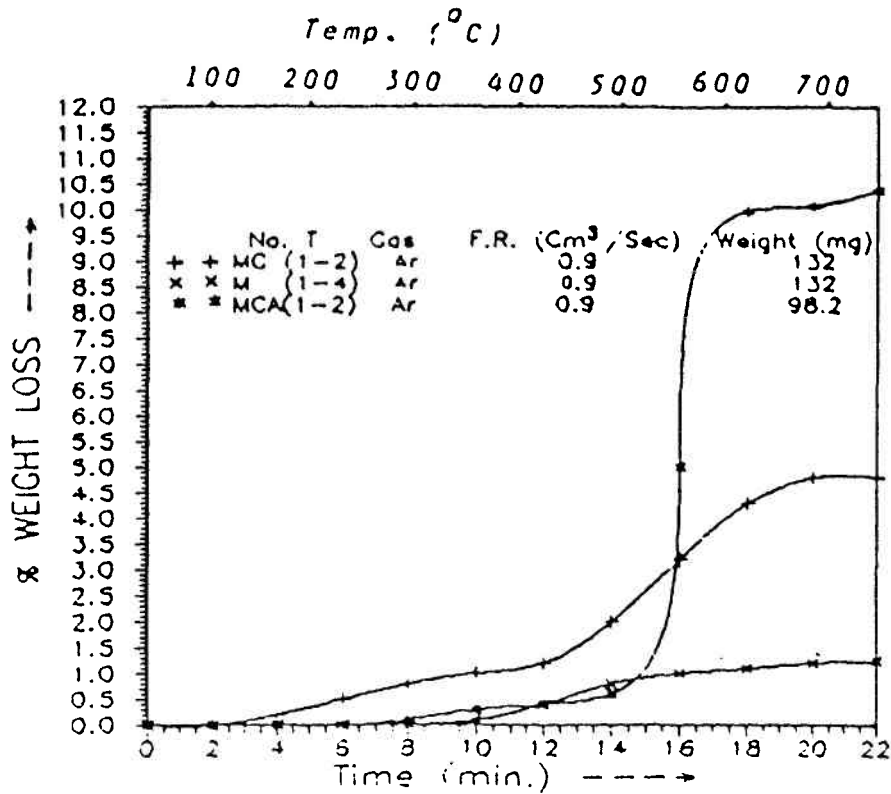
در هنگام حرارت دادن نمونه‌های سولفید مولیبدن خالص، کنسترات مولیبدنیت مس سرچشمه و مخلوط کنسترات مولیبدنیت با آهک تحت گازهای نیتروژن، آرگون و هیدروژن تا ۱۲ درصد کاهش وزن در دماهای بین ۳۷۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتاد و این در همه نمونه‌ها نیز تکرار می‌شد (شکل ۵). محققینی که روی احیاء سولفیدهای فلزی کار کرده‌اند، هیچ اشاره‌ای به این کاهش نداشته‌اند. اما وجود کاهش در نمونه‌های ما کاملاً مشهود بود. در مورد علت کاهش اولیه وزن مولیبدنیت تحقیقات



شکل ۳ کاهش وزن قرصهای مولیدنیت خالص بر حسب زمان، دما و دبی گاز.



شکل ۴ کاهش وزن قرصهای مولیدنیت دارای آهک بر حسب زمان، دما و دبی گاز. نقاط آزمایشی مربوط به دماهای ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد با استفاده از کوره لوله‌ای عمودی به دست آمده‌اند.



شکل ۵ کاهش وزن اولیه نمونه‌های (الف) سولفید مولیبدن خالص، (ب) کنسترات مولیبدنیت مس سرچشمه و (ج) مخلوط کنسترات مولیبدنیت با آهک با نسبت مولی ۲ به ۱ در هنگام گرم کردن تحت گاز خنثی.

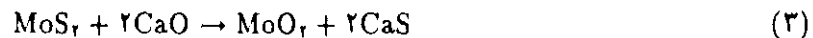
مفصلی انجام شد و نتایج زیر به دست آمد

(الف) کاهش وزن سولفید مولیبدن خالص در محیط خنثی در فاصله ۳۷° تا ۵۵° درجه سانتی‌گراد مربوط به انحراف استوکیومتری و خروج گوگرد از نمونه در اثر گرم شدن است.

(ب) کاهش وزن مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه در محیط خنثی در فاصله ۴۳° تا ۷۰° درجه سانتی‌گراد نه تنها به علت خروج گوگرد بر طبق مکانیزم (الف) است، بلکه به دلیل خروج گوگرد از سولفید مشترک مس و آهن (کالکوپیریت) همراه مولیبدنیت نیز می‌باشد.

(ج) کاهش وزن مخلوط مولیبدنیت و آهک در محیط خنثی در فاصله ۴۰° تا ۷۰° درجه سانتی‌گراد نه تنها به علت خروج گوگرد بر طبق مکانیزم (ب) است، بلکه به علت خروج رطوبت جذب شده توسط آهک در هنگام ساختن نمونه نیز می‌باشد. باید توجه داشت که آهک به شدت جاذب رطوبت بوده و حتی در حالت به ظاهر خشک نیز می‌تواند دارای درصدی از رطوبت باشد.

از آنجا که اطلاعات دقیقی در مورد مراحل واکنش احیاء مستقیم مولیبدنیت در حضور آهک تا تاریخ انجام این تحقیق ارائه نشده بود، مطالعات نسبتاً مفصلی در این خصوص انجام شد که نتیجه نهایی آن مکانیزم احیاء مستقیم را به صورت زیر ارائه کرد:



از آنجا که انرژی تحریک واکنش ۳ حدود دو برابر انرژی تحریک واکنش ۴ برآورد شده بود، مرحله کنترل‌کننده تحول در واکنش ۳ پیش‌بینی شد. در نتیجه ضمن آشکار شدن نحوه تأثیر آهک، ضرورت فراهم ساختن انرژی تحریک حرارتی به منظور توسعه باز هم بیشتر فرایند در حضور آهک آشکار شد.

مراجع

- [۱] صدرنژاد، «بررسی نحوه بازیابی مولیبدن از کنسترات»: سمینار هفته معدن، تبریز، اردیبهشت ۱۳۶۸، ۳۲۵-۳۳۳.
- [2] Scheiner, Lindstrom and Pool, "Extraction and Recovery of Molybdenum and Rhenium from Molybdenite Concentrates by Electrooxidation: Process Demonstration": Bureau of Mines Report of Investigations, (1976), 1-12.
- [3] Dorfler and Laferty, "Review of Molybdenum Recovery Processes": Journal of Metals, (May 1981), 48-54.
- [4] Sutulov, "Molybdenum and Rhenium Recovery from Porphyry Coppers"; University of Conception, Chile, (1970), 1-242.
- [5] Scholz, Doane and Timmons: Trans. TMS-AIME, 221, (1961), 356-364.
- [6] Venkataramani, Bose and Jena: Trans. Indian Inst. Metals, 20, 1(1970), 13-16.
- [7] Suri and Gupta: Metall. Trans. B, 6B,(1975), 453-456.
- [8] Nair, Sathiyamoorthy, Bose, Sundaresan and Gupta: Metall. Trans. B, 18B, (1987), 445-449.
- [9] Nair, Sathiyamoorthy, Bose and Gupta, "Studies on Oxychlorination of MoS in a Fluid Bed Reactor": Metall. Trans. B, 1988, 669-674.

[۱۰] صدرنژاد، کبیری، دماوندی و صمدیان: امیرکبیر، ۴، ۱۵ (۱۳۶۹)، ۱۱۹-۱۲۶.

[۱۱] شریف، «رساله کارشناسی ارشد»، دانشکده مهندسی متالورژی - دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۷۲)، ۸۶-۸۹.

[12] Sadrnezhaad, Gharavi and Namazi, "Rate and Mechanism of Metallurgical Processes: Computer Simulation": Submitted for Publication.