بررسی سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم

کاظم شیبانی تذرجی [۱*]، محمد حسن عباسی [۲] و مرتضی شمعانیان [۳]
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۵/۲۷– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۹/٦)

چکیده – در این پژوهش سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم بررسی شده است . بدین منظور مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نسبت مولی ۱ : ۴ : ۲ به وسیله آزمون آنالیز حرارتی هم زمان(STA)، با سه نرخ حرارت‌دهی خطی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون آنالیز حرارتی با ۴ روش سینتیکی فریدمن، کسینجر،کوتز- ردفرن و اوزاوا تحلیل و مشخص شد که انرژی فعال‌سازی واکنش در این روش‌ها نزدیک به هم و حدود Kj/mol ۲۲۰ است. هم چنین مدل سینتیکی حاکم، مدل کنترل شیمیایی است. برای بررسی مکانیزم واکنش ، مخلوط پودری تا دماهای ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، در اتمسفر آرگون و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به تدریج گرما داده شد. الگوی پراش پرتو ایکس فراورده‌های احیا و بررسی های ترمودینامیکی در این دماها نشان داد که واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با تشکیل فازهای میانی مولیبدات سدیم و اکسید مولیبدن پیش می‌رود.

واژگان کلیدی : مولیبدنیت، احیای کربوترمی، سینتیک، کربنات سدیم

A Kinetic Study on the Carbothermic Reduction of Molybdenite in the Presence of Sodium Carbonate

K. Sheybani[1]*, M.H. Abbasi[2] and M. Shamanian[3]
Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract: *in this research, the kinetics of carbothermic reduction of molybdenite in the presence of sodium carbonate was studied. For this purpose, mixed powder of molybdenite, graphite, and sodium carbonate with 1:4:2 mole ratio was investigated using simultaneous thermal analysis (STA) at the heating rates of 10, 15 and 20 0C /min. The results of thermal analysis were evaluated through Friedman, Kissinger, Ozawa and Coats-Redfern methods. The activation energy of reduction reaction was determined 220 kj/mole, and it was found that the reaction was chemically controlled. To study the reaction mechanism, the mixed powder was heated to 400, 800 and 1100 0C in argon atmosphere at the heating rate of 10 0C/min. X- Ray diffraction*

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: kazemsheybani@yahoo.com

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

of the reaction products and thermodynamic analysis at these temperatures indicated that carbothermic reduction of molybdenite in the presence of sodium carbonate would advance through the formation of intermediate phases, Na_2MoO_4 and MoO_2

Keywords: *Molybdenite, Carbothermic Reduction, Kinetics, Sodium Carbonate*

۱- مقدمه

کنسانتره مولیبدنیت[1] اصلی ترین و مهم ترین ماده اولیه برای تولید مولیبدن و آلیاژهای آن به شمار می‌رود. روش مرسوم برای تولید مولیبدن از کنسانتره سولفیدی مولیبدنیت شامل تشویه[2] مولیبدنیت، خالص سازی اکسید بوجود آمده در فرآیند تشویه و سپس احیای اکسید خالص[3] توسط هیدروژن است[۱]. روش تشویه از لحاظ فناوری، سخت و هزینه بر است.از جمله معایب آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد[۲- ۵]:

۱- آلودگی محیط توسط SO_2 تولید شده

۲- هزینه بالا به دلیل طولانی بودن زمان تشویه در کوره‌های طبقه‌ای

۳- تعداد زیاد مراحل و بالا بودن زمان تولید به دلیل چند مرحله‌ای بودن

۴- کاهش بازده تولید به دلیل فرار بودن اکسیدهای بوجود آمده پس از مرحله تشویه و تصعید آن‌ها

۵- عدم دست یابی به بازده کامل تشویه، به طوری که همواره مقداری از سولفید مولیبدن در هسته ذره اکسیدی باقی می‌ماند.

با توجه به معایب روش تشویه، احیای مستقیم مولیبدنیت درسال ۱۹۹۳ مورد توجه قرار گرفت. احیای مستقیم مولیبدنیت توسط عوامل احیایی مختلف را می‌توان مطابق واکنش(۱) بیان نمود[۶]:

$$MoS_2+(H_2,CO \text{ or } C) \rightleftarrows Mo+(H_2S,COS \text{ or } CS_2) \qquad (۱)$$

انجام این واکنش به لحاظ ترمودینامیکی میسر نیست، زیرا مقادیر ثابت تعادل برای این واکنش کوچک است. بنابراین یکی از عواملی که محققان برای بهبود شرایط ترمودینامیک واکنش به کار برده‌اند، استفاده از مواد جاذب گوگرد است. استفاده از این مواد باعث می‌شود که ثابت تعادل واکنش چندین برابر بزرگ‌تر شود، ضمن این که از مشکل انتشار گاز SO_2 به محیط نیز جلوگیری می‌شود [۷ و۸]. در بین عوامل احیایی به دلیل لزوم استفاده از سیستم بسته در سیستم‌های گازی که تجهیزات خاصی را می‌طلبد، بحث استفاده از عوامل احیا کننده جامد هم چون کربن مطرح شده است که کلیه هزینه‌های مربوط به تجهیزات مورد نیاز یک سیستم بسته را حذف می‌نماید [۹ و۱۰]. بنابراین احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عوامل جاذب گوگرد مطرح شده است. از جمله این عوامل جاذب گوگرد، آهک[4] و کربنات کلسیم[5] را می‌توان نام برد. در واقع استفاده از آهک این امکان را می‌دهد که واکنش احیای کربوترمی که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد امکان پذیر نیست در حضور عامل جاذب گوگرد آهک با تشکیل فاز میانی $CaMoO_4$ انجام پذیر باشد[۱۱-۱۴]. در تحقیق دیگری که توسط بیرالوند و همکاران [۱۵و۱۶] انجام شد، اکسید منیزیم به عنوان ماده جاذب گوگرد در احیای کربوترمی مولیبدنیت مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق نیز مشخص شد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم امکان پذیر بوده، فرایند احیا با تشکیل فازهای میانی $MgMoO_4$ و MoO_2 پیش می‌رود. اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم تولید شده، در مرحله بعدی احیا، توسط گاز مونوکسید کربن(CO) به مخلوط Mo ، Mo_2C و MgS تبدیل می‌شود[۱۵و۱۶]. در زمینه احیای کربوترمی مولیبدنیت درحضور عوامل جاذب گوگرد، عمدتاً از عوامل جاذب گوگردی مثل آهک و ترکیبات آن و اکسید منیزیم استفاده شده است و سایر عوامل جاذب گوگرد از جمله اکسید و کربنات‌های فلزات قلیایی برای احیای کربوترمی مولیبدنیت مورد استفاده قرار نگرفته است. با مطالعه و بررسی سولفید فلزات دیگر از جمله سولفید روی مشخص شده است که احیای کربوترمی این سولفیدها در حضور کربنات‌های فلزات

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

جدول ۱- مقادیر ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت[۲۰]

واکنش	دما(^{0}C)	ثابت تعادل(K)	ΔG^0(kj/mol)
$MoS_2+C=Mo+CS_2(g)$	۹۰۰	$۳/۷۶\times۱۰^{-۸}$	۱۶۶/۷۲
	۱۰۰۰	$۸/۲\times۱۰^{-۷}$	۱۴۸/۳۲
	۱۱۰۰	$۱/۱۳\times۱۰^{-۵}$	۱۳۰/۰۳۷
$MoS_2+4C+2Na_2CO_3=Mo+2Na_2S+6CO(g)$	۹۰۰	$۳/۱۹\times۱۰^{۲}$	-۵۶/۲۲
	۱۰۰۰	$۱/۲۴\times۱۰^{۶}$	-۱۴۸/۵۲
	۱۱۰۰	$۱/۵\times۱۰^{۹}$	-۲۴۱/۲۶
$2MoS_2+9C+4Na_2CO_3=Mo_2C+4Na_2S+12CO(g)$	۹۰۰	$۴/۷۴\times۱۰^{۷}$	-۱۷۲
	۱۰۰۰	$۴/۸۱\times۱۰^{۱۴}$	-۳۵۷/۸
	۱۱۰۰	$۵/۰۵\times۱۰^{۲۰}$	-۵۴۴/۲

قلیایی نظیر کربنات سدیم[۶] به خوبی امکان پذیر بوده، جذب گوگرد توسط سدیم به خوبی صورت گرفته است[۱۷-۱۹]. در این پژوهش سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم و مکانیزم و مدل حاکم بر واکنش احیا مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

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

پودرهای MoS_2 ، C ، Na_2CO_3 با نسبت استوکیومتری ۱: ۴ : ۲ مخلوط شده، برای بررسی فرایند احیا، آزمون آنالیز حرارتی غیر هم دما با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان[۷] بر روی مخلوط پودر انجام شد. آزمایشات در اتمسفر آرگون خلوص بالا و با سرعت‌های گرم کردن ۱۰ ، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه صورت گرفت. وزن اولیه تمامی نمونه‌ها نیز تقریبا برابر ۳۰ میلی‌گرم انتخاب شد. سپس با توجه به پیک‌های موجود در آزمون آنالیز حرارتی، مخلوط پودری در شرایط کنترل شده فوق تا دماهای ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ $^oC/min$ حرارت داده شد. فراورده‌های حاصل از واکنش در دماهای فوق، با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل Philips X-pert با سرعت اسکن ۰/۰۵ S^{-1} برای بررسی مکانیزم واکنش مورد بررسی قرار گرفت. از نرم افزار HSC برای بررسی ترمودینامیک واکنش‌های احیا استفاده شد و برای بررسی سینتیک و مدل حاکم بر واکنش احیا، از روشهای فریدمن، کسینجر،کوتز- ردفرن و اوزاوا استفاده شد.

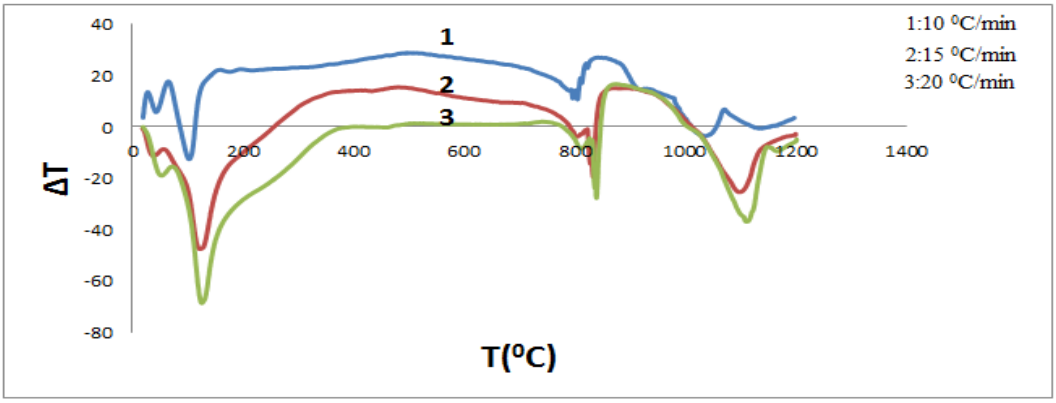
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ترمودینامیک احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم

با توجه به کوچک بودن ثابت تعادل واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت، استفاده از عوامل جاذب گوگرد نظیر کربنات سدیم می‌تواند علاوه بر جذب گوگرد و ممانعت از ورود گاز SO_2 به اتمسفر، به شرایط ترمودینامیک احیا نیز کمک کند. مقادیر تغییرات انرژی آزاد استاندارد و ثابت تعادل واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم و در غیاب کربنات سدیم در جدول (۱)آمده است [۲۰].

با توجه به جدول (۱) مشخص است که حضور کربنات سدیم

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]



شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی افتراقی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با سه نرخ حرارت‌دهی

موجب افزایش قابل ملاحظه ثابت تعادل و کاهش مقدار تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش شده است. بنابراین کربنات سدیم می‌تواند باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی واکنش احیا شود، اما با توجه به مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد مربوط به واکنش‌های احیای کربوترمی مولیبدنیت مشاهده می‌شود که احتمال تشکیل کاربید مولیبدن به دلیل بیش تر بودن ثابت تعادل و هم چنین منفی تر بودن مقدار ΔG^0، بیش‌تر از احتمال تشکیل مولیبدن است[۲۰].

۳-۲- احیا

برای بررسی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم، مخلوط استوکیومتری Na_2CO_3: C: MoS_2 با نسبت مولی ۱: ۴: ۲ از دمای محیط تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گاز آرگون با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی هم زمان با نرخ ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شد. در شکل‌های (۱و ۲) نمودارهای آنالیز حرارتی افتراقی[۸] و وزن سنجی حرارتی[۹] مربوط به مخلوط پودری نشان داده شده است. همان طور که از نمودارهای آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی حرارتی مشخص است، سه پیک در دماهای حدود ۱۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که وجود این پیک ها نشانه تغییراتی در سیستم است. با توجه به دمای این پیک ها، از پراش پرتو ایکس برای بررسی مکانیزم و تحلیل فازی فراورده‌های احیا در این دماها، استفاده شده است که نتایج آن در قسمت مکانیزم پیشرفت احیا مورد بحث قرار گرفته است.

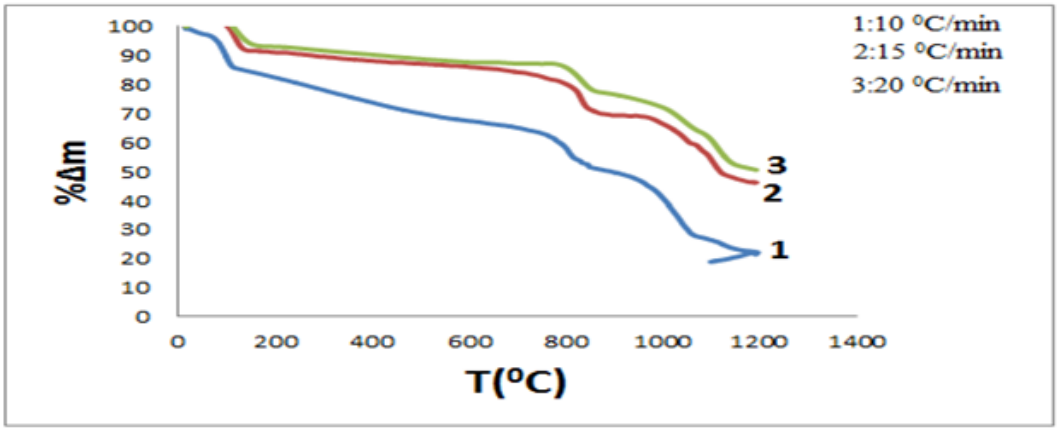
۳-۳- مکانیزم پیشرفت احیا

با توجه به نتایج آزمون آنالیز حرارتی، برای بررسی مکانیزم احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم، مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت و کربنات سدیم با نرخ گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در اتمسفر گاز آرگون تا سه دمای ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد. سپس از فراورده‌ها واکنش در این سه دما پراش پرتو ایکس[۱۰] گرفته شد.

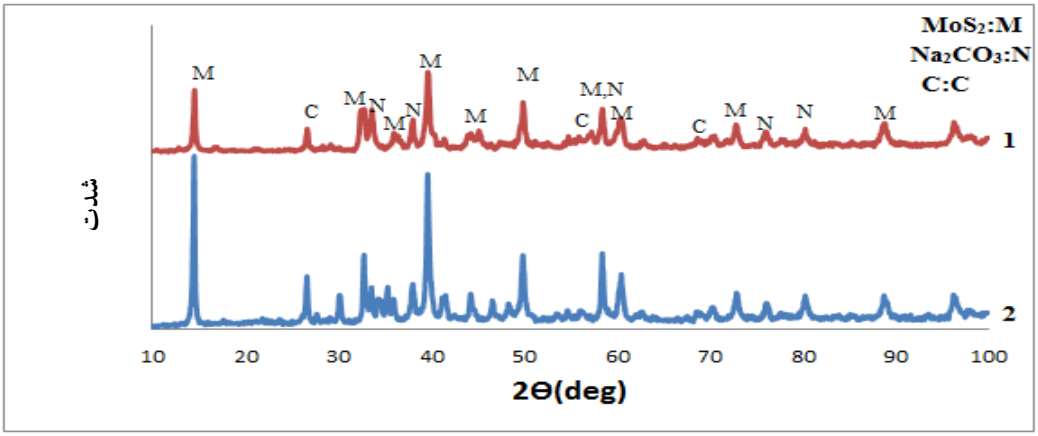
۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس در دمای ۴۰۰ درجه

برای بررسی اولین پیک مربوط به آنالیز حرارتی نمونه که در شکل (۱) نشان داده شده است، نمونه تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد و سپس فراورده‌های واکنش با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بدون گرمادهی و حرارت‌دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش نمونه گرما داده شده، نمونه بدون گرمادهی، مشاهده می‌شود که با گرما دادن به نمونه هیچ تغییری در الگوی پراش نمونه مشاهده نمی‌شود، به بیان دیگر

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]



شکل ۲- نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با سه نرخ حرارت‌دهی



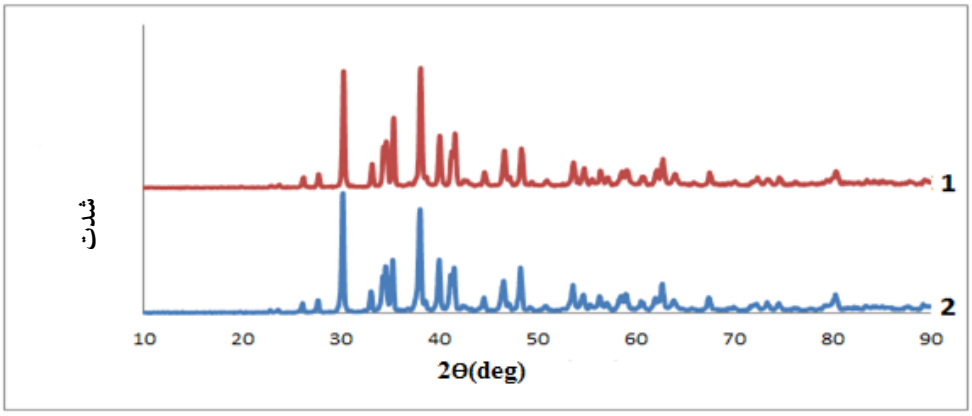
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری مولیبدنیت، گرافیت، کربنات سدیم (۱: بدون حرارت‌دهی و ۲: حرارت‌دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد)

هیچ واکنش شیمیایی یا تغییر فازی در این دما مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل می‌توان گفت که پیک اول موجود در آزمون آنالیز حرارتی مربوط به رطوبت درون نمونه است، به عبارت دیگر کربنات سدیم به شدت جاذب رطوبت است و در اثر جذب رطوبت به $Na_2CO_3.XH2O$ تبدیل می‌شود، اما بر اثر گرمادهی تا دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، رطوبت خود را از دست داده، به Na_2CO_3 تبدیل می‌شود [۲۱و۲۲]. در شکل (۴)، الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کربنات سدیم بدون گرمادهی و کربنات سدیم که تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده، نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش شکل (۴) مشاهده می‌شود که کربنات سدیم تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد دچار هیچ تغییر فازی نشده است.

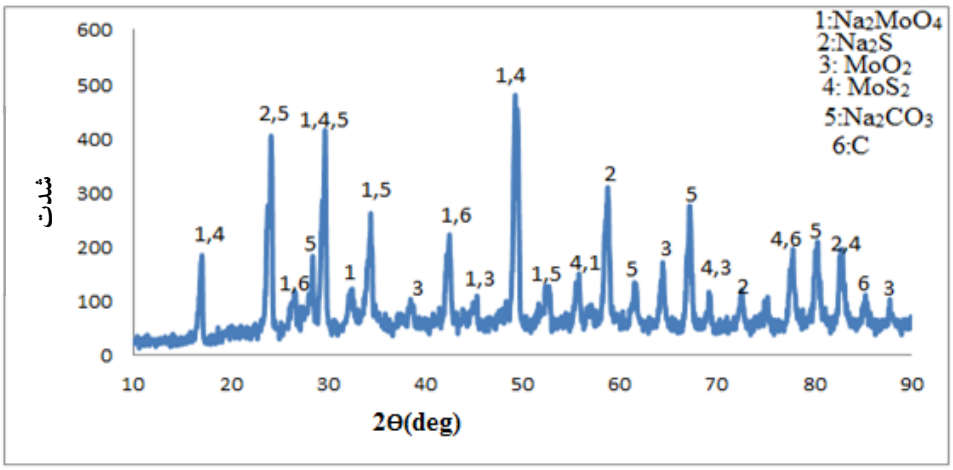
۳-۳-۲- پراش پرتو ایکس در دمای ۸۰۰ درجه

برای بررسی دومین پیک مربوط به آنالیز حرارتی نمونه که در شکل (۱) نشان داده شده است، نمونه تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد و سپس فراورده‌های واکنش با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس فراورده‌های واکنش احیا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس شکل (۵) که فراورده‌ها واکنش احیا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد، مشخص است که

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس کربنات سدیم (۱: بدون حرارت‌دهی و ۲ :حرارت‌دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد)



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس فراورده‌های واکنش احیا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

واکنش احیا با تشکیل فازهای میانی همراه است. به عبارت دیگر، تشکیل فازهای میانی مولیبدات سدیم[11] و دی اکسید مولیبدن [12] منجر به پیشرفت واکنش احیا می‌شود. در جدول (۲) واکنش‌های میانی محتمل و هم‌چنین مقادیر تغییر انرژی آزاد استاندارد برای این واکنش‌ها در چندین دما آمده است. با توجه به جدول (۲) و مقادیر تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش‌های میانی، وقوع این واکنش‌ها در دماهای بالای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد منطقی به نظر می‌رسد.

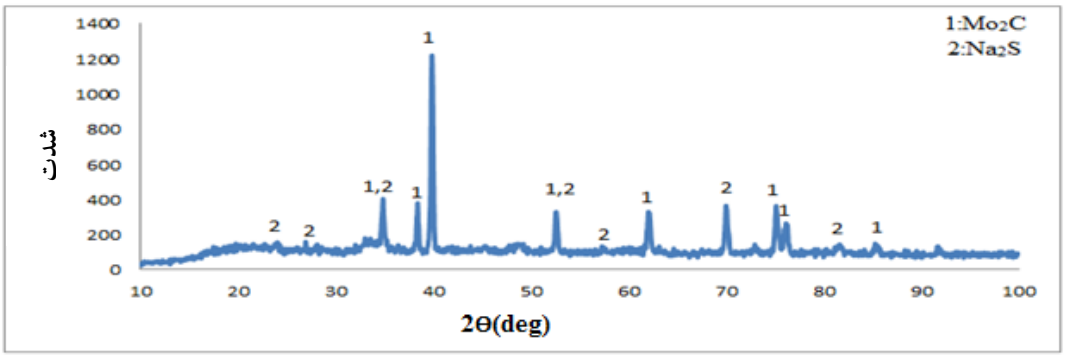
۳-۳-۳- پراش پرتو ایکس در دمای ۱۱۰۰ درجه

با توجه به نمودارهای آنالیز حرارتی در شکل (۱)، پس از انجام واکنش احیا و اتمام آن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، فراورده‌های واکنش با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۶)، الگوی پراش پرتو ایکس فراورده‌های واکنش احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. همان طور که از الگوی پراش پرتو ایکس فراورده‌های احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود فراورده‌های احیای کربوترمی مولیبدنیت شامل کاربید مولیبدن[13] و سولفید سدیم[14] است. بنابراین می‌توان گفت احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم امکان پذیر است و جذب گوگرد توسط عامل جاذب گوگرد سدیم به خوبی صورت گرفته، سولفید سدیم به وجود آمده است. در جدول (۳) واکنش‌های پایانی محتمل و هم‌چنین مقادیر تغییر انرژی آزاد استاندارد برای این واکنش‌ها در چندین

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

جدول ۲- مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش‌های میانی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم[۲۰]

واکنش	دما(^oC)	ثابت تعادل(K)	ΔG^o(kj/mol)
$MoS_2+2C+3Na_2CO_3=Na_2MoO_4+2Na_2S+5CO$	۸۰۰	۰/۳۹	۲
	۹۰۰	$۱/۶۳\times۱۰^{۳}$	-۱۷/۲۵
	۱۰۰۰	$۱/۲۵\times۱۰^{٦}$	-۳۵/۵۳
$MoS_2+2C+2Na_2CO_3=MoO_2+2Na_2S+4CO(g)$	۸۰۰	$۱/٦۲\times۱۰^{-۳}$	۵۷/۳
	۹۰۰	۱/۳۹	-۴
	۱۰۰۰	۳۲۸	-٦۱



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس فراورده‌های واکنش احیا در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

دما آمده است. با توجه به جدول (۳) مشخص است که پس از انجام واکنش‌های میانی و تولید فراورده‌های میانی مولیبدات سدیم و اکسید مولیبدن، در نهایت این فراورده‌های میانی منجر به انجام واکنش احیا و تولید کاربید مولیبدن در دماهای بالای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شوند.

۳-۴- سینتیک احیا

روش‌های بدون مدل در محاسبه پارامترهای سینتیکی، بر این اساس استوارند که مکانیزم واکنش با تغییر سرعت گرم کردن تغییری نمی‌کند. با این فرض، سرعت واکنش در یک کسر پیشرفت مشخص از واکنش، فقط تابع دما خواهد بود. برای استفاده از روش‌های بدون مدل برای بررسی سینتیک واکنش، حداقل سه سرعت گرم کردن برای هر نمونه لازم است. در واقع برای هر نمونه در یک α مشخص و در سه سرعت گرم کردن مختلف، پارامترهای لازم در روش‌های بدون مدل محاسبه و مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های فوق مطابق با تحقیقات وازوکین[۱۵] است که در شکل(۷)، مراحل نظری استفاده از روش‌های بدون مدل نشان داده شده است [۲۳و۲۴]. در اغلب موارد در محاسبات سینتیکی واکنش‌های در حالت جامد، از متغیر کسر انجام واکنش α استفاده می‌شود که این متغیر مطابق رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

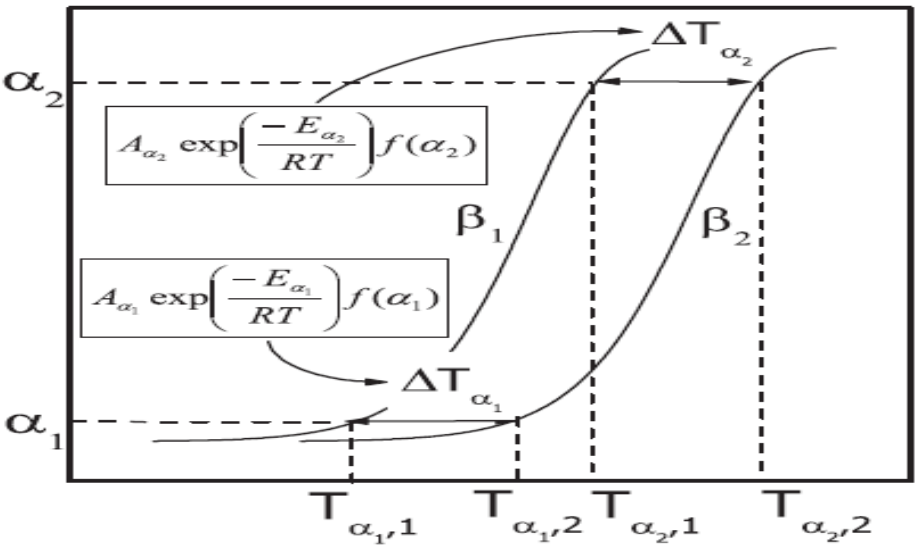
$$\alpha =(W_0 -W_t) \ /(W_0 -W_f) \qquad (۲)$$

که در این رابطه W_0 ، W_t و W_f به ترتیب وزن اولیه نمونه، وزن نمونه در زمان t و وزن نهایی نمونه است. نمودار کسر

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

جدول ۳- مقادیر ثابت تعادل و تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش‌های پایانی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم[۲۰]

واکنش	دما(^oC)	ثابت تعادل(K)	ΔG^o(kj/mol)
$2Na_2MoO_4+MoS_2+ 9.5C= 2Na_2S+1.5Mo_2C+8CO$	۸۰۰	۰/۲۸	۱۱/۱۹
	۹۰۰	$۱/۲۲\times۱۰^{۵}$	-۱۱۴
	۱۰۰۰	$۶/۶۷\times۱۰^{۹}$	-۲۳۹
$2MoO_2+5C =Mo_2C+4CO$	۸۰۰	$۴/۷\times۱۰^{۴}$	-۹۵
	۹۰۰	$۲/۴\times۱۰^{۷}$	-۱۶۵
	۱۰۰۰	$۴/۴\times۱۰^{۹}$	-۲۳۵



شکل ۷- مراحل نظری روش‌های بدون مدل[۲۱]

انجام واکنش احیا بر حسب دما برای نمونه با سه نرخ حرارت‌دهی در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای رسم شده در شکل (۸) مشاهده می‌شود که روند تغییرات کسر انجام واکنش با توجه به سرعت‌های گرم شدن ۱۰ ، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه مشابه یک‌دیگر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش در یک کسر پیشرفت مشخص از واکنش، فقط تابع دما بوده است. با توجه به این موضوع از روش‌های بدون مدل برای بررسی سینتیکی استفاده شده است.

۳-۴-۱- روش بدون مدل فریدمن

مدل کسر تبدیل برابر، پیشنهاد شده توسط فریدمن، با خطی کردن رابطه آرنیوسی سرعت واکنش مطابق رابطه(۳) بصورت زیر است:

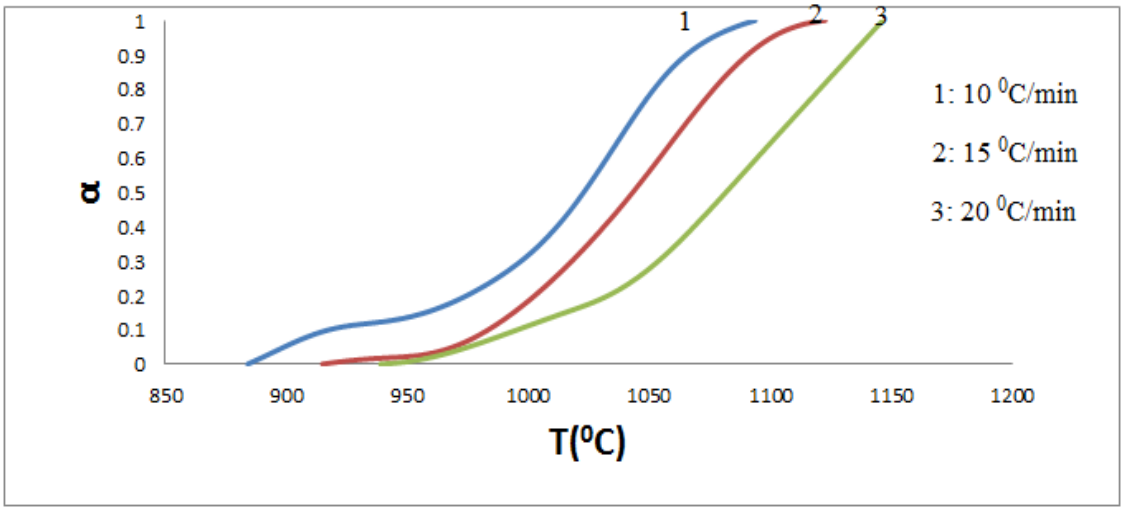
$$(d\alpha/dt) =A \exp(-E/RT)f(\alpha) \qquad (۳)$$

با جایگزینی $(d\alpha/dt) =(d\alpha/dT)(dT/dt)$ و فرض $(dT/dt) = \beta$، رابطه فریدمن را می‌توان به صورت رابطه (۴) نوشت:

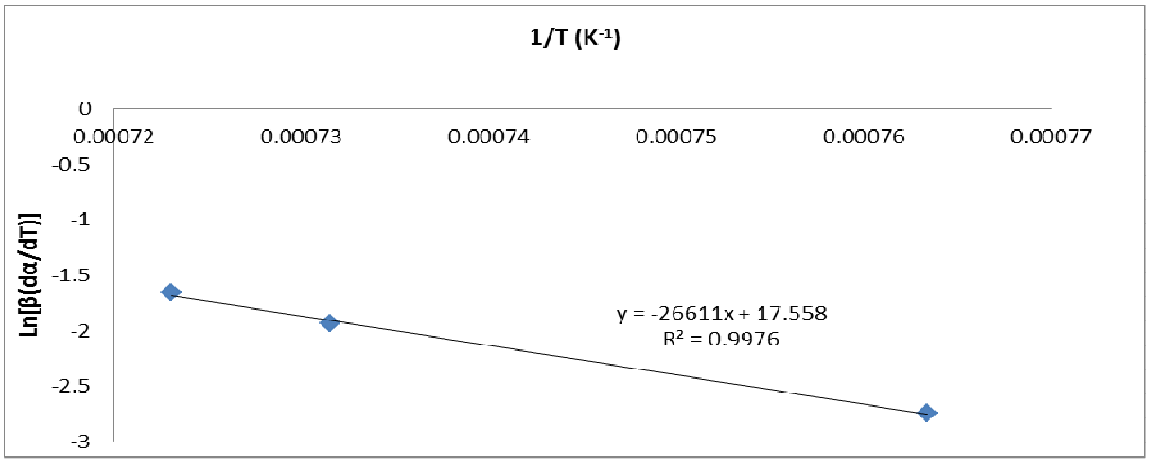
$$Ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha] =Ln[A.f(\alpha)] - (E /RT)_\alpha \qquad (۴)$$

در این رابطه اندیس‌های α،β، A و E به ترتیب نشان دهنده سرعت گرم کردن، کسر انجام واکنش، ضریب پیش نمایی و

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]



شکل ۸- نمودار کسرانجام واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با سه نرخ حرارت دهی



شکل ۹- نمودار Ln[β(dα/dT)α] برحسب 1/T واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم در کسر انجام واکنش α =۰/۵

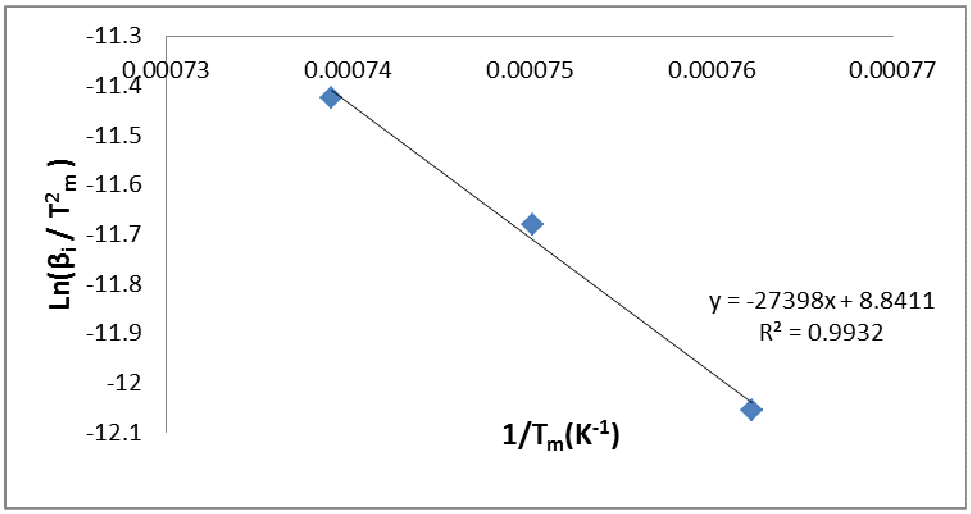
انرژی فعال‌سازی واکنش احیا هستند. بنابراین در این روش، آزمایش در سرعت‌های گرم شدن متفاوت انجام شده، مقدار $d\alpha/dT$ در α های مختلف به کمک رابطه (۴) محاسبه می‌شود. با رسم نمودارهای $Ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ بر حسب 1/T ، در یک مقدار ثابت α ، می‌توان به سادگی مقادیر E_α را به دست آورد که شیب هر خط رسم شده برابر $-E_\alpha/R$ است.

در شکل (۹) نمودار $Ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$ برحسب 1/T با سه سرعت گرم کردن ۱۰ ، ۱۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم در کسر انجام واکنش α = ۰/۵ رسم شده است. با رسم نمودار شکل (۹) برای α های مختلف، می‌توان انرژی فعال‌سازی واکنش را در α های مختلف محاسبه نمود. مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش احیای مولیبدنیت برای α های مختلف با استفاده از دو روش بدون مدل در جدول (۴) آمده است. مقادیر انرژی فعال‌سازی بالا در کسر انجام واکنش پایین در جدول(۴)، قابل توجیه است. از آنجایی که واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم در ابتدا به صورت احیای حالت جامد شروع می‌شود، مقادیر انرژی فعال‌سازی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

جدول ۴- مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیا در α های مختلف با استفاده از روش فریدمن و روش اوزاوا

α	۰/۱	۰/۲	۰/۲۵	۰/۳	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۰/۹
$E_{Frideman}$(kj/mol)	۳۰۰	۲۵۴	۲۳۰	۲۳۳	۲۲۶	۲۲۴	۲۳۷	۳۰۰
E_{Ozawa}(kj/mol)	۳۱۵	۲۶۴	۲۴۰	۲۳۶	۲۲۸	۲۳۱	۲۲۹	۲۸۷



شکل ۱۰- نمودار $Ln(\beta_i / T^2_m)$ برحسب $1/T_m$

در ابتدای فرایند بالاست. با افزایش دما و فعال شدن واکنش بودوارد، احیا در حالت جامد-گاز پیش می‌رود و در نتیجه انرژی فعال‌سازی واکنش با کاهش مواجه می‌شود. کاهش انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش و سپس تثبیت مقدار انرژی فعال‌سازی در محدوده وسیعی از کسر انجام واکنش در تحقیقات وازوکین و همکاران و نیز تحقیقات مشابه دیگر نیز گزارش شده است[۲۵و۲۶]. افزایش انرژی فعال‌سازی در انتهای واکنش نیز در موارد مختلفی گزارش شده است. در اکثر موارد دلیل افزایش انرژی فعال‌سازی در انتهای واکنش، کاهش مواد اولیه و افزایش فاصله بین مواد جهت پیشرفت واکنش عنوان شده است.

۳-۴-۲- روش بدون مدل کسینجر

روش دیگری که در آنالیز غیر هم دما استفاده می‌شود، روش کسینجر است. در این روش از معادله (۵) برای محاسبه انرژی فعال‌سازی استفاده می‌شود.

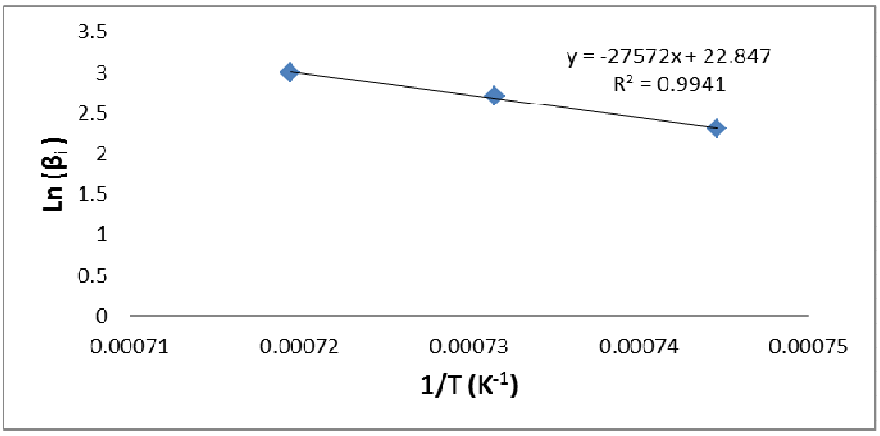
$$Ln(\beta_i / T^2_m) = C - (E/RT_m) \quad (۵)$$

که در این معادله C مقداری ثابت و T_m و β_i به ترتیب دمای قله در منحنی DTA و سرعت گرمادهی اند. بنابراین طبق معادله (۵) ، با تعیین منحنی های DTA با سرعت گرمادهی مختلف، می‌توان انرژی فعال‌سازی را برای واکنش احیا محاسبه نمود [۲۷].در شکل (۱۰)، نمودار $Ln(\beta_i / T^2_m)$ بر حسب $1/T_m$ برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم نشان داده شده است. با توجه به شیب منحنی، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش احیا ۲۲۷ Kj/mol بدست می‌آید. مقدار انرژی فعال‌سازی بدست آمده، تطابق بسیار خوبی با مقادیر انرژی فعال‌سازی بدست آمده توسط روش‌های فریدمن و اوزاوا (جدول ۴) دارد.

۳-۴-۳- روش بدون مدل اوزاوا

در روش اوزاوا از تقریب رابطه (۶) برای محاسبه انرژی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]



شکل ۱۱- نمودار $Ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ در $\alpha = ۰/۵$

فعال‌سازی در یک کسر تبدیل مشخص استفاده می‌شود:

$$Ln(\beta_i) = C - (E_\alpha / RT) \qquad (۶)$$

در این رابطه نیز C مقداری ثابت و β سرعت گرمادهی است. به کمک این رابطه به آسانی مقادیر E_α را با توجه به نمودارهای $Ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ در یک مقدار مشخص از α تعیین نمود. شیب هر خط برابر $-E_\alpha / R$ است [۲۸]. در شکل (۱۱) نمودار $Ln(\beta_i)$ بر حسب $1/T$ در $\alpha = ۰/۵$ نشان داده شده است. با رسم شکل (۱۱) برای α های مختلف، انرژی فعال‌سازی واکنش در α های مختلف محاسبه شد. مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیا با استفاده از دو روش فریدمن و اوزاوا در جدول (۴) قابل مشاهده است. همان طور که از جدول (۴) مشخص است، مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش احیای مولیبدنیت با استفاده از روش اوزاوا و فریدمن در محدوده α های بین ۰/۲۵ تا ۰/۸ تقریبا ثابت است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم واکنش در این محدوده α تغییر نکرده است.

۳-۴-۴- برازش مدل[۱۶]

یکی از روش‌هایی که در تعیین پارامترهای سینتیکی در آزمایش‌های غیر هم دما کاربرد وسیعی دارد، روش برازش مدل کوتز-ردفرن است. در این روش ابتدا اطلاعات خام به دست آمده از آزمایش وزن سنجی گرمایی (TG) تبدیل به کسر انجام واکنش می‌شوند. سپس مقادیر $g(\alpha)$ برای مدل‌های مختلف داده شده در جدول (۵) محاسبه و با رسم نمودارهای $Ln[g(\alpha)/T^2]$ برحسب $1/T$ و میزان خطی بودن هر مدل، مکانیزم صحیح انتخاب می‌شود . سپس با توجه به رابطه (۷) مقادیر E_α و A محاسبه می‌شود [۲۹]:

$$Ln[g(\alpha)/T^2] = Ln(AR/\beta E_\alpha) - (E_\alpha / RT) \qquad (۷)$$

نمودارهای $Ln[g(\alpha)/T^2]$ بر حسب $1/T$ برای واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم در محدوده α بین ۰/۲ تا ۰/۸ که مکانیزم واکنش ثابت است، برای مدل‌های ۱ تا ۱۳ از جدول (۵) رسم شد. با توجه به مقادیر شیب خط و عرض از مبدا خطوط رسم شده، مقدار انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش نمایی مدل‌ها محاسبه شد. در جدول (۶) مقادیر انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم برای مدل‌های مختلف جدول (۵)، آورده شده است. با توجه به جدول(۶)، مدل‌های ۱ تا ۶ و ۱۲و ۱۳ به دلیل داشتن ضریب پیش‌نمایی بسیار پایین، نمی‌توانند نشان دهنده مدل واکنش باشند، زیرا در واکنش‌های حالت جامد، ضریب پیش‌نمایی معمولاً در محدوده 10^{6} - 10^{18} است [۳۰و۳۱]. در بین مدل‌های باقی مانده با توجه به مقدار R^2 و نزدیک بودن مقدار انرژی فعال‌سازی با مقدار محاسبه شده از سه روش فریدمن، کسینجر و اوزاوا، می‌توان مدل ۱۰ یعنی مدل کنترل شیمیایی را به عنوان مدل واکنش احیا در نظر گرفت.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

جدول ۵- رابطه های f(α) و g(α) برای مدل‌های واکنش مختلف[۳۱]

Reaction model	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Nucleation models		
1. Power law	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2. Power law	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3. Power law	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4. Avrami–Erofeev	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
5. Avrami–Erofeev	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
6. Avrami–Erofeev	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Diffusion models		
7. One-dimensional diffusion	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2
8. Diffusion control (janders)	$2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]-1$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
9. Diffusion control (crank)	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
Reaction order and geometrical contraction models		
10. Mampel (first order)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
11. Second order	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
12. Contracting cylinder	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
13. Contracting sphere	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

جدول ۶- مقادیر انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم برای مدل‌های مختلف

شماره مدل	E(KJ/mol)	$A(S^{-1})$	R^2
۱	۱۹/۹۶	$۱/۳۷\times۱۰^{-۳}$	۰/۹۸
۲	۳۳/۵۶	$۷/۳۷\times۱۰^{-۳}$	۰/۹۹
۳	۶۰/۷۷	۰/۱۶	۰/۹۷
۴	۳۴/۷۹	۰/۰۱	۰/۹۵
۵	۵۳/۳	۰/۰۹	۰/۹۶۴
۶	۹۰/۳۷	۴/۸۶	۰/۹۷
۷	۳۰۵/۶	$۱/۹\times۱۰^{۱۰}$	۰/۹۳
۸	۳۸۰/۹۳	$۸/۲۶\times۱۰^{۱۱}$	۰/۹۸
۹	۳۸۴/۸۵	$۹/۸۹\times۱۰^{۱۱}$	۰/۹۹
۱۰	۲۱۸	$۱/۶۹\times۱۰^{۶}$	۰/۹۸۲۵
۱۱	۲۷۷	$۸۸/۶\times۱۰^{۷}$	۰/۹۴
۱۲	۱۶۹/۹۷	۵۸۴/۷	۰/۹۸
۱۳	۱۸۰	$۱/۱۴\times۱۰^{۴}$	۰/۹۸

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر جمع بندی نمود:

۱ - بررسی ترمودینامیکی و آنالیز حرارتی نشان داد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم امکان پذیر است.

۲ – انرژی فعال‌سازی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با استفاده از روش‌های بدون مدل در حدود ۲۲۰ Kj/mol تعیین شد.

۳ - با استفاده از روش برازش مدل کوتز-ردفرن ، مشخص شد که مدل سینتیکی حاکم بر احیای کربوترمی مولیبدنیت، کنترل شیمیایی است. ضریب پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی با استفاده از بررسی فوق به ترتیب $۱/۶۹\times۱۰^{۶}\ S^{-1}$ و ۲۱۸ Kj/mol به دست آمد.

۴ - بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نشان داد که واکنش احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور کربنات سدیم با تشکیل فازهای میانی Na_2MoO_4 و MoO_2 پیش می‌رود.

۵ –فراورده‌های نهایی احیای کربوترمی، کاربید مولیبدن و سولفید سدیم تعیین شد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

واژه نامه

1. MoS_2
2. supply chain management (SCM)
3. MoO_3
4. CaO
5. $CaCO_3$
6. Na_2CO_3
7. simultaneous thermal analysis(STA)
8. differential thermal analysis(DTA)
9. thermal gravimetric analysis(TGA)
10. X-ray diffraction(XRD)
11. Na_2MoO_4
12. MoO_2
13. Mo_2C
14. Na_2S
15. Vyazovkin
16. model-fitting method

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 MoO_3 to MoO_2", *Catalysis Today*, Vol.169, pp.85-92, 2011
4. Gupta, C.K, *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, CRC Press, USA, 1992
5. Kennedy M.j., Bevans C., "A Kinetic Study of the Reduction of Molybdenum Trioxide by Hydrogen", *Journal of the Less-Common Metals*, Vol.36, pp.23-30, 1974.
6. Prasad P.M., Mankhand T.R., "Lime-Scavenged Reduction of Molybdenite", *Minerals Engineering*, Vol.6, pp.857-871, 1993.

۷. 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.

8. 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
9. Afsahi M.M., Sohrabi M., Ebrahim H.A., "A Study on the Kinetics of Hydrogen Reduction of Molybdenum Disulphide Powders", *Thermochimica Acta*, Vol.473, pp.61-67, 2008.
10. Ghasemi Najafabadi S., Abbasi M.H., Saidi A., "Thermodynamic Investigation of Lime-Enhanced Molybdenite Reduction Using Methane-Containing Gases", *Thermochimica Acta*, Vol.503-504, pp.46-54, 2010.

۱۱. آذر دودران، ه، عباسی م. ح، پنجه پور، م، "بررسی اثر فعال‌سازی مکانیکی بر سینتیک احیای کربوترمی مولیبدنیت درحضور آهک در شرایط همدما" مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۷.

۱۲. آذردودران، ه، "بررسی اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۸.

۱۳. لقمانی دوین، ن، "بررسی تاثیر آهن و کار مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور آهک"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۹۰.

۱۴. 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.

۱۵. 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.

۱۶. بیرالوند، خ، "تاثیر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدهای قلیایی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۹۰.

17. 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.
18. 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.
19. Lin C., Peng Y., "The Effects of Catalysts on the Carbothermic Reduction of Zinc Sulfide in the

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]

Presence of Calcium oxide", *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol.38, pp.91-93, 2007.
20. Roine A., Outokumpu HSC Chemistry Software, ver. 5.1, 2002
21. Zumao C., "Continuous Drying and Dehydration of Sodium Carbonate Monohydrate in a Fluidized Bed", *Powder Technology*, Vol.103, pp.274-285,1999
22. Seyrankaya A., "Dehydration of Sodium Carbonate Monohydrate with Indirect Microwave Heating", *Thermochimica Acta*, Vol.448, pp.31-36, 2006
23. yazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., and Sbirrazzuoli, N., "ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data", *Thermochimica Acta*, Vol. 520, pp. 1-19, 2011.
24. Vyazovkin, S., and Sbirrazzuoli, N., "Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 27, , pp. 1515-1532, 2006.
25. Vyazovkin ,S., "Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy", *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 22, pp. 178-183, 2001.
26. Otero, M., Gómez, X., García, A., and Morán, A., "Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis of the Combustion of Two Different Carbonaceous Materials", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93, pp. 619-626, 2008.
27. Kissinger H., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analythical.Chemistry*, Vol.29, pp.1702-1706, 1957
28. Ozawa T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Chemical. Society of Japan*, Vol.38, pp.1881-1887, 1965
29. Vyazovkin S., "Isothermal and Non-Isothermal Kinetics of Thermally Stimulated Reactions of Solids", *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol.17, pp.407-433,1998
30. Jose A., "Mathematical Considerations for Non-Isothermal Kinetics in Thermal Decomposition" *Journal of Analytical and Applied. Pyrolysis*, Vol.73, pp.85-100,2005
31. Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M.H., and Saidi, A., "Mechanochemical Effects on the Molybdenite Roasting Kinetics", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 121, pp. 65-71, 2006.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.10.8]