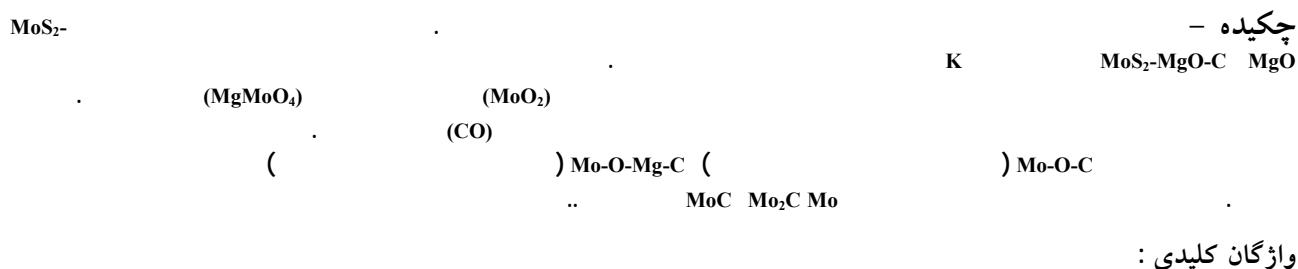


بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم

خديجه بنت الوند^{*}، محمد حسن عباسى^{**} و على سعيدى^{**}

دانشکده مهندسی، مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۰/۲۷ - دسترسی به نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۱۲/۱۳)



Thermodynamic Investigation of Molybdenite Carbothermic Reduction In the Presence of Magnesium Oxide

Kh. Biryand, M.H. Abbasi and A. Saidi

Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

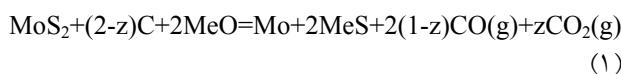
Abstract: Carbothermic reduction of Molybdenite in the presence of Magnesium oxide was thermodynamically studied. The stability diagrams for $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ and $\text{MoS}_2\text{-MgO-C}$ Systems was prepared. The reduction of MoS_2 with Carbon in the presence of Magnesium oxide proceeded through the direct oxidation of MoS_2 by MgO to form intermediate molybdenum oxidized Species, MoO_2 and MgMoO_4 . The results showed that the gaseous phase is mainly composed of CO. Stability diagrams for Mo-O-C (Reduction of MoO_2 with carbon) and Mo-Mg-C-S-O (Reduction of MgMoO_4 with carbon) were also investigated. The results showed that the Reduction of oxidized species leads to the formation of Mo, Mo_2C , MoC or MgO products.

* - دانشجوی کارشناسی ارشد ** - استاد

Keywords: thermodynamic; carbothermic reduction; molybdenite; magnesium oxide.

طرح شده است. برای چنین سیستمی واکنش زیر محتمل

خواهد بود [۹]:



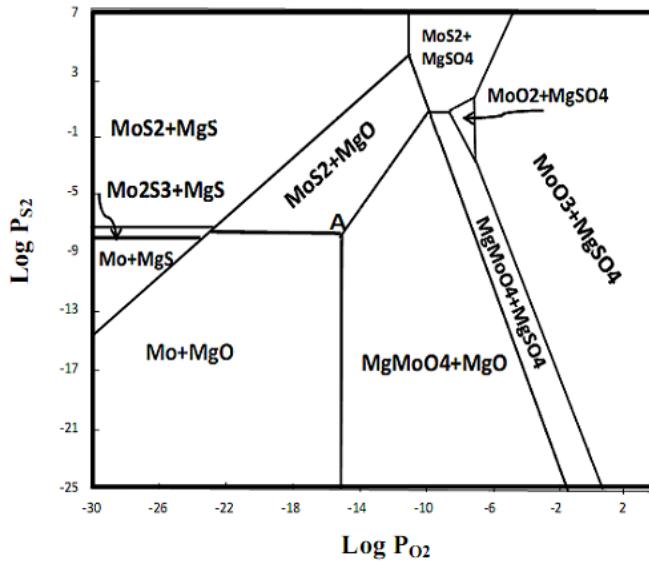
z به ترمودینامیک و سرعت واکنشهای میانی، وابسته است. واکنشهای میانی نیز با توجه به مقدار اولیه کربن و یا مقدار عامل جاذب گوگرد مصرفی (MeO)، ممکن است اتفاق بیفتد. در سالهای اخیر، آهک به عنوان یک عامل جاذب گوگرد مفید در فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت، طرح بوده و تحقیقات زیادی در زمینه ترمودینامیک و سیتیک این فرایند، نظری پژوهش‌های صورت گرفته توسط من خاند، انجام شده است [۵-۷]. در این پژوهشها، مشاهده شد احیای کربوترمی مولیبدنیت، که از لحظه ترمودینامیکی در دماهای زیر 1300°C امکانپذیر نیست، در حضور آهک به راحتی انجام می‌پذیرد و محصول نهایی مخلوطی از Mo_2C , Mo و CaS خواهد بود [۹]. بعد از آهک، اکسیدمنیزیم نیز به عنوان یک عامل جاذب گوگرد مهم طرح است. بررسی اثر این اکسید بر فرایند مذکور، با توجه به وجود معادن اکسیدمنیزیم و دولومیت (مخلوط اکسیدمنیزیم و آهک)، در ایران حائز اهمیت خواهد بود. هدف از این پژوهش، مطالعه ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسیدمنیزیم است.

۲- ترمودینامیک سیستمهای $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ و $\text{MoS}_2\text{-MgO-C}$

بهترین روش برای بررسی ترمودینامیکی یک سیستم، استفاده از نمودارهای پایداری است. این نمودارها، پایداری عناصر و ترکیبات مختلف موجود در سیستم را در شرایط مختلف (نظیر دما و فشارهای جزئی) به خوبی نشان می‌دهند. نمودارهای پایداری را می‌توان با توجه به واکنشهای غالب حاکم بر سیستم و منابع ترمودینامیکی موجود، رسم کرد [۱۰ و ۱۱]. در این نمودارها اکتیویته فاز جامد برابر با یک و

۱- مقدمه

مولیبدن فلزی کمیاب و ارزشمند است که در صنایع مختلف نظیر تولید فولاد، صنایع الکترونیکی و الکترونیکی، انرژی هسته‌ای و نفت کاربرد دارد. مولیبدنیت، مهمترین کانه مولیبدن به شمار آورده می‌شود. با توجه به اهمیت مولیبدن، فرایندهای استحصال و تولید این فلز، همواره مورد توجه بوده، به طوری که تاکنون روش‌های صنعتی و آزمایشی بسیاری، برای استحصال مولیبدن از مولیبدنیت^۱، به کارگرفته شده است. رایج‌ترین روش صنعتی به کاربرده شده، تشویه مولیبدنیت و تولید تری اکسید مولیبدن (MoO_3), خالص‌سازی این ترکیب و سپس احیای آن با گاز هیدروژن بوده است. این فرایند با مشکلات زیادی از قبیل آلودگیهای زیستمحیطی به دلیل تولید و پخش گاز SO_2 , هدر رفتن مولیبدن به دلیل فرار بودن ترکیبات اکسیدی آن، طولانی بودن روند احیا و بالا بودن هزینه تولید همراه است [۱]. این محدودیتها سبب شده که فرایندهای دیگری نظیر متالوترمی^۲، تجزیه مستقیم گرمایی، کلریناسیون و ذوب قلیایی، به منظور بازیابی مولیبدن از مولیبدنیت پیشنهاد شود. اما تاکنون هیچ یک از این روشها در مقیاس صنعتی مورد پذیرش قرار نگرفته است [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 به محیط را برطرف کرد [۵]. استفاده از عوامل گازی (نظیر هیدروژن و مونوکسیدکربن)، به دلیل قیمت نسبتاً بالای تجهیزات به کاربرده شده در طول فرایند، چنان مرسم نیست. همچنین در فرایند احیا با گاز متان، پیشرفت احیا به خاطر رسوب کربنی که در اثر تجزیه متان تولید می‌شود، مختل می‌شود [۶-۸]. با توجه به مشکلات مذکور در زمینه احیای مولیبدنیت با عوامل گازی، احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور عامل جاذب گوگرد (MeO), به عنوان یک روش مناسب، برای استخراج مولیبدن از مولیبدنیت



شکل ۱ - نمودار پایداری برای سیستم Mo-Mg-S-O در دمای ۱۲۰۰K.

جدول ۱ - واکنشهای شیمیایی مستقل موجود در سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ همراه با مقادیر ΔG° (دما: ۱۲۰۰K)

واکنش شیمیایی	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
$2\text{MgS}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{MgO}(\text{s}) + \text{S}_2(\text{g})$	-۳۵۲/۱۹۵
$4\text{Mo}(\text{s}) + 3\text{S}_2(\text{g}) = 2\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{s})$	-۵۴۵/۳۸۶
$\text{Mo}_2\text{S}_3(\text{s}) + 0.5\text{S}_2(\text{g}) = 2\text{MoS}_2(\text{s})$	-۸۷/۵۴۷
$\text{MoO}_2 + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{MoO}_3$	-۸۰/۱۰۲
$\text{Mo}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{MoO}_2$	-۳۷۱/۵۶۳
$2\text{Mo} + 2\text{MgO}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{MgMoO}_4$	-۱۰۳۷/۲۹۹
$2\text{MgO}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g}) = 2\text{MgSO}_4$	-۶۵۴/۰۵۳

مستقل موجود در سیستم را می‌توان با توجه به رابطه زیر به دست آورد:

$$R = N-C$$

که در آن C، تعداد اجزای موجود در سیستم است ($C=4$). بنابراین تعداد واکنشهای شیمیایی مستقل در این سیستم برابر با ۷ است:

$$R = N-C = 11-4 = 7$$

در جدول (۱)، واکنشهای شیمیایی مستقل موجود در این سیستم، همراه با مقادیر تغییر انرژی آزاد استاندارد گیبس (مربوط به دمای K ۱۲۰۰) نشان داده شده است. با استفاده از واکنشهای ارائه شده در جدول (۱) و مقادیر ΔG° آنها می‌توان

اکتیویته فازهای گازی برابر با فشار جزیی آنها در نظر گرفته شده است. شکل (۱)، نمودار پایداری رسم شده برای سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ در دمای ۱۲۰۰K را نشان می‌دهد. فازهای جامدی که در این سیستم می‌توانند حضور داشته باشند عبارت اند از: MoO_3 , MoO_2 , Mo_2S_3 , MoS_2 , Mo , MgO و MgS . فاز گازی در این سیستم مخلوط $\text{O}_2\text{-S}_2$ است. ساده‌ترین متغیرها در این سیستم P_{O_2} , P_{S_2} و T است. به دلایل عملی بهتر است P_{O_2} و P_{S_2} را به عنوان متغیر در نظر گرفته و نمودار را در یک دمای ثابت مثلاً ۱۲۰۰K، رسم کرد. اگر سیستم شامل N ماده شیمیایی باشد، تعداد واکنشهای شیمیایی

جدول ۲ - واکنشهای شیمیایی مستقل موجود در سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO-C}$ ، همراه مقادیر ΔG° (دما: 1200 K). [۱۰]

واکنش شیمیایی	$\Delta G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$2\text{MoS}_2(\text{s}) + 2\text{CO(g)} + 4\text{CS(g)} = \text{Mo}_2\text{C(s)} + 4\text{CS}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	-161/098
$2\text{MgMoO}_4 + 8\text{CO(g)} = \text{Mo}_2\text{C(s)} + 2\text{MgO(s)} + 7\text{CO}_2(\text{g})$	-51/270
$\text{MoS}_2 + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{CS(g)} = \text{MoO}_2 + 2\text{CO(g)} + 2\text{CS}_2(\text{g})$	-85/932
$\text{MoO}_3 + \text{CO(g)} = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2(\text{g})$	-98/003
$\text{MoO}_2 + \text{MgO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{MgMoO}_4 + \text{CO(g)}$	31/018
$\text{MgS(s)} + \text{CS(g)} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{MgO(s)} + \text{CS}_2(\text{g}) + \text{CO(g)}$	-123/342
$\text{MgS(s)} + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CS(g)} = \text{MgCO}_3 + \text{CS}_2(\text{g}) + \text{CO(g)}$	-22/382
$\text{MgSO}_4 + 3\text{CO(g)} + \text{CS(g)} = \text{MgCO}_3 + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CS}_2(\text{g})$	-231/676
$\text{CO(g)} + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-178/104
$\text{CS(g)} + 0.5\text{S}_2(\text{g}) = \text{CS}_2(\text{g})$	-125/349

(۱۲۰۰K)، را می‌توان با توجه به واکنشهای مستقل صورت گرفته در این سیستم رسم کرد. با توجه به رابطه $R=N\text{-C}$ می‌توان تعداد واکنشهای مستقل موجود در این سیستم را تعیین نمود. فازهای کندانس موجود در این سیستم شامل MgCO_3 , MgS , MgO , MgMoO_4 , MoO_2 , Mo_2C , MoS_2 , S_2 , O_2 , O_2 , CO_2 , CO , CS_2 و CS در این سیستم مخلوط MoO_3 , MgSO_4 و فاز گازی در این سیستم پایداری، 10 واکنش شیمیایی مستقل مورد نیاز است. این واکنشها همراه با مقادیر ΔG° (مربوط به دما 1200 K) در جدول (۲) ارائه شده است.

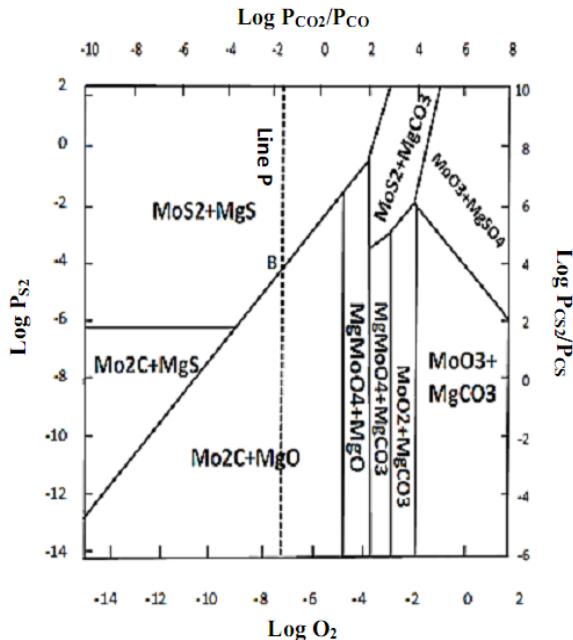
$$R=N\text{-C}=15-5=10$$

با توجه به واکنشهای مستقل ارائه شده در جدول (۲) و با فرض آنکه $P_{\text{CO}}^{\circ}/P_{\text{CO}_2} = 1$ ، می‌توان نمودار پایداری سیستم مورد نظر را رسم کرد. شکل (۲)، نمودار پایداری سیستم Mo-Mg-S-O-C را در دما 1200 K نشان می‌دهد. مطابق با این نمودار مشاهده می‌شود که مخلوط $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ ، ناپایدار بوده و در حضور کربن با توجه به ترکیب فاز گازی، می‌تواند به صورت $\text{Mo}_2\text{C-MgS}$ یا $\text{MgMoO}_4\text{-MgO}$ واکنش دهد. همچنین نسبت تعادلی برای واکنش بود وارد در شکل (۲)، نشان داده شده است (خط چین P). این مقدار با توجه به آنکه

نمودار پایداری سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ را با توجه به تغییرات $\log P_{\text{S}_2}$ ، نسبت به تغییرات $\log P_{\text{O}_2}$ با استفاده از نرم افزارهای مربوطه رسم کرد. در این تحقیق به منظور رسم نمودارهای پایداری از نرم افزار HSC استفاده شد [۱۱]. با توجه به نمودار به دست آمده، شکل (۱)، مشاهده می‌شود که ناحیه مربوط به احیای مولیبدنیت، در قسمت پایین سمت چپ نمودار، واقع شده است. مطابق با نمودار رسم شده، مشاهده می‌شود که مخلوطی از $\text{Mo-MgO-MgMoO}_4\text{-MoS}_2$ در نقطه ثابت A، با هم در تعادل اند. همچنین فازهای $\text{Mo-MgO-MgMoO}_4\text{-MoS}_2$ و $\text{Mo-MgMoO}_4\text{-MgO}$ در تعادل با یک فاز گازی اند. با توجه به ترکیب مخلوط گازی و همچنین نسبت MoS_2 به MgO ، مخلوط $\text{MoS}_2\text{-MgO}$ می‌تواند به Mo-MgS یا $\text{MgMoO}_4\text{-MgO}$ تبدیل شود. باید توجه داشت که دی اکسید مولیبدن (MoO_2) در حضور اکسید منیزیم ناپایدار بوده و به صورت مولیبدات منیزیم^۳ (MgMoO_4) واکنش می‌دهد:



واکنش مذکور (واکنش ۲) نشان می‌دهد که مخلوط MoO_2 و MgO در اتمسفر اکسیدی و در دما 1200 K ناپایدار بوده و می‌توانند فاز میانی مولیبدات منیزیم (MgMoO_4) را ایجاد کنند. نمودار پایداری مربوط به سیستم $\text{MoS}_2\text{-MgO-C}$ در دما 1200 K ثابت



شکل ۲ - نمودار پایداری برای سیستم Mo-Mg-S-O-C در دمای ۱۲۰۰K.

$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \times P_{\text{O}_2}} \right) = 29500.992 \frac{1}{T} - 9.065 \quad (7)$$

$$2\text{CS(g)} + \text{S}_2\text{(g)} = 2\text{CS}_2\text{(g)} \quad (7)$$

$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{CS}_2}^2}{P_{\text{CS}}^2 \times P_{\text{S}_2}} \right) = 2354.87 \frac{1}{T} - 8.694 \quad (8)$$

$$2\text{CO(g)} + \text{S}_2\text{(g)} = 2\text{COS(g)} \quad (8)$$

$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{COS}}^2}{P_{\text{CO}}^2 \times P_{\text{S}_2}} \right) = 9407.461 \frac{1}{T} - 8.093 \quad (9)$$

در صورتی که فشار کل حاکم بر سیستم یک اتمسفر فرض شود:

$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CS}} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{S}_2} + P_{\text{COS}} = 1 \text{ atm}$

با توجه به روابط ارائه شده می‌توان ترکیب فاز گازی را در دماهای مختلف به دست آورد، جدول (۳). با توجه به جدول (۳)، مشاهده می‌شود که در دماهای مختلف، فاز گازی عمدتاً مونوکسید کربن (CO) بوده و فشارهای جزیی S_2 , CS_2 , CS و COS در مقایسه با فشار CO بسیار کوچک‌اند. این امر نشان دهنده جذب بالای گوگرد توسط اکسید منیزیم است.

فشار $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ و اکتیویته کربن برابر با یک در نظر گرفته شده، به دست آمده است. ترکیبات گازی در سمت چپ این خط ناپایدار بوده و رسوب کربن را در این منطقه شاهد هستیم. در این ناحیه فاز پایدار به جای Mo_2C فلزی Mo خواهد بود. خط P نمودار را در نقطه B، قطع می‌کند. ترکیب گازی این نقطه در دمای ۱۲۰۰ کلوین در جدول (۳) ارائه شده است. با در نظر گرفتن تعادل میان MgO, MgS و C با فاز گازی، می‌توان ترکیب فاز گازی را در دماهای مختلف به دست آورد (فشار کل برابر با یک اتمسفر) [۱۰]:

$$\text{C} + \text{CS}_2\text{(g)} = 2\text{CS(g)} \quad (3)$$

$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{CS}}^2}{P_{\text{CS}_2}} \right) = -22992.47 \frac{1}{T} + 9.0396 \quad (4)$$

$$\text{C} + \text{CO}_2\text{(g)} = 2\text{CO(g)} \quad (4)$$

$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \right) = -8876.058 \frac{1}{T} + 9.107 \quad (5)$$

$$\text{MgO} + \text{CS(g)} = \text{MgS} + \text{CO(g)} \quad (5)$$

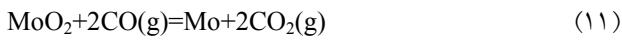
$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) = 7107.848 \frac{1}{T} - 0.538 \quad (6)$$

$$2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2\text{CO}_2\text{(g)} \quad (6)$$

جدول ۳ - ترکیب تعادلی فاز گازی در سیستم . Mg-S-O-C

COS	O ₂	S ₂	CS	CS ₂	CO	CO ₂	T, K
10 ⁻¹ × 1/۳۴۱	10 ^{-۲} × ۴/۸۹۰	10 ^{-۳} × ۲/۲۷۹	10 ^{-۴} × ۱/۴۳۰	0/۰۱۸	0/۶۲۷	0/۲۲۵	1000
10 ^{-۲} × ۴/۲۰۴	10 ^{-۳} × ۱/۱۳۰	10 ^{-۴} × ۸/۰۶۰	10 ^{-۴} × ۸/۹۶۰	10 ^{-۳} × ۵/۶۵۴	0/۸۹۰	0/۰۷۰	1100
10 ^{-۳} × ۱/۰۶۱	10 ^{-۴} × ۱/۰۳۰	10 ^{-۴} × ۲/۲۵۰	10 ^{-۵} × ۳/۳۷۰	10 ^{-۳} × ۱/۴۳۵	0/۹۷۱	10 ^{-۳} × ۱/۷۵۴	1200
10 ^{-۴} × ۲/۹۸۰	10 ^{-۴} × ۶/۰۳۰	10 ^{-۵} × ۶/۹۰۰	10 ^{-۷} × ۹/۸۰۰	10 ^{-۴} × ۴/۰۵۰	0/۹۹۲	10 ^{-۳} × ۴/۸۹۵	1300
10 ^{-۴} × ۹/۸۱۰	10 ^{-۴} × ۲/۶۷۰	10 ^{-۵} × ۲/۴۴۰	10 ^{-۶} × ۲/۴۲۰	10 ^{-۴} × ۱/۳۴۰	0/۹۹۸	10 ^{-۳} × ۱/۰۹۹	1400
10 ^{-۴} × ۳/۷۱۰	10 ^{-۴} × ۹/۶۳۰	10 ^{-۶} × ۹/۸۳۰	10 ^{-۶} × ۵/۲۷۰	10 ^{-۵} × ۵/۰۷۰	0/۹۹۹	10 ^{-۴} × ۶/۰۲۰	1500

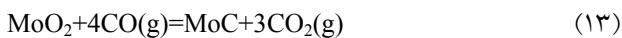
فاز گازی در این سیستم مخلوط CO-CO₂ است. بنابراین برای رسم نمودار پایداری، چهار واکنش شیمیایی مستقل مورد نیاز است. این واکنشهای شیمیایی مستقل را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۰]:



$$\log\left(\frac{\text{P}_{\text{CO}_2}^2}{\text{P}_{\text{CO}}^2}\right) = -8.651 \frac{1}{T} + 6.165$$



$$\log\left(\frac{\text{P}_{\text{CO}_2}^5}{\text{P}_{\text{CO}}^6}\right) = 9887.135 \frac{1}{T} - 8.694$$



$$\log\left(\frac{\text{P}_{\text{CO}_2}^3}{\text{P}_{\text{CO}}^4}\right) = 9654.091 \frac{1}{T} - 9.154$$



$$\log\left(\frac{\text{P}_{\text{CO}_2}}{\text{P}_{\text{CO}}^2}\right) = 8988.922 \frac{1}{T} - 9.227$$

مطابق با واکنشهای (۱۱) تا (۱۳) و واکنش (۴)، می‌توان احیای دی اکسید مولیبدن (MoO₂) با کربن، را با رسم نمودارهای log(P_{CO2}/P_{CO}) نسبت به 1/T، مورد بررسی قرار داد. شکل (۳)، نمودار پایداری مربوط به احیای این اکسید را نشان می‌دهد. فشار کل حاکم بر سیستم ۱ اتمسفر در نظر گرفته شده است. این شکل نشان می‌دهد که تعادل همزمان میان MoC و MoO₂ در دمای ۵۲۷°C، اتفاق می‌افتد. این امر، به معنای آن است که دی اکسید مولیبدن، می‌تواند به وسیله کربن در

۱-۲- احیای اکسیدهای مولیبدن با کربن

در بخش قبل نشان داده شد که احیای مولیبدنیت با کربن، در حضور MgO، با تشکیل اکسیدهای میانی مولیبدن پیش می‌رود. زمانی که پودر مولیبدنیت و اکسیدمنزیم، به خوبی با هم مخلوط شوند، تحت شرایط اتمسفر اکسیدی، مولیبدات منزیم به صورت زیر تشکیل می‌شود [۱۰]:



$$\Delta G^\circ = 0.0169T - 6.9216 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

همچنین واکنش مولیبدنیت و اکسید منزیم در اتمسفر اکسیدی می‌تواند به صورت زیر پیش برود [۱۰]:

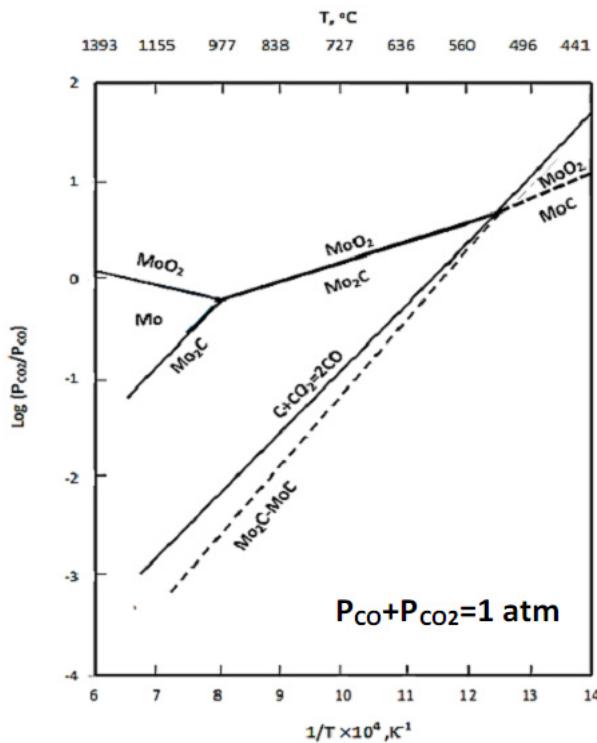


$$\Delta G^\circ = -0.0319T + 198.96 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

بنابراین باید سیستمهای Mo-O-C (احیای دی اکسید مولیبدن با کربن) و Mo-Mg-O-C (احیای مولیبدات منزیم با کربن) نیز مورد بررسی قرار بگیرد.

۱-۱-۲- سیستم Mo-O-C

دی اکسید مولیبدن در حضور کربن در دمای ۱۲۰۰K، یک ترکیب ناپایدار بوده و به مولیبدن فلزی یا کاربید مولیبدن (Mo₂C) احیا می‌شود. مطابق با قانون فاز گیبس، ماکریم تعداد فازهایی که می‌توانند در این سیستم Mo-O-C (Mo-O-C)، در یک فشار ثابت در تعادل با هم باشند، ۴ است (۳ فاز به صورت کندانس و یکی به صورت فاز گازی). با توجه به آنکه فازهای کندانس موجود در این سیستم شامل MoO₂, C, Mo₂C, Mo و MoC و

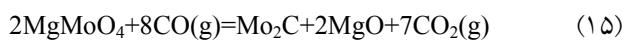


شکل ۳ - نسبت P_{CO_2}/P_{CO} تعادلی برای احیای MoO_2 با کربن [۱۹].

دارند. بنابراین تعداد واکنشهای شیمیایی مستقل در این سیستم چهار واکنش است. این واکنشهای شیمیایی مستقل عبارت اند از:

$$MgMoO_4 + 3CO(g) = Mo + MgO + 3CO_2(g) \quad (14)$$

$$\text{Log}\left(\frac{P_{CO_2}^3}{P_{CO}^3}\right) = 3038.405 \frac{1}{T} - 1.823$$



$$\text{Log}\left(\frac{P_{CO_2}^7}{P_{CO}^8}\right) = 17746.368 \frac{1}{T} - 12.524$$



$$\text{Log}\left(\frac{P_{CO_2}^4}{P_{CO}^5}\right) = 13583.446 \frac{1}{T} - 11.066$$



$$\text{Log}\left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}}\right) = 8988.922 \frac{1}{T} + 9.227$$

مطابق با روابط (۱۴) تا (۱۶) و رابطه (۳)، می‌توان احیای مولیبدات منیزیم ($MgMoO_4$)، با کربن را با رسم نمودارهای

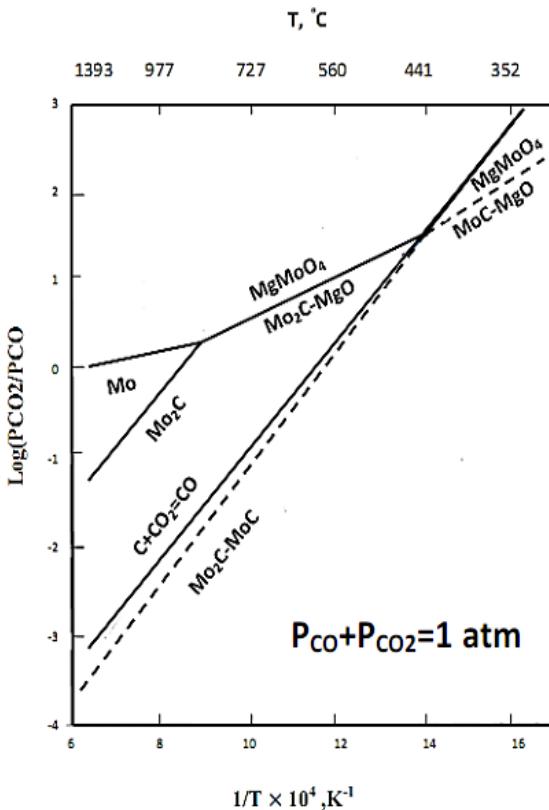
دهماهی بالاتر از این مقدار احیا شود. همچنین مولیبدن فلزی (Mo)، تنها در دهماهی بالای $977^\circ C$ ، در یک ناحیه محدود با توجه به نسبت CO_2/CO مشخص، می‌تواند پایدار باشد.

۲-۱-۲- سیستم Mo-Mg-O-C

مولیبدات منیزیم نیز در حضور کربن، یک ترکیب ناپایدار بوده و باید به مولیبدن فلزی (Mo) یا کاربید مولیبدن (Mo_2C)، احیا شود. احیای مولیبدات منیزیم را می‌توان به کمک سیستم $Mo-Mg-O-C$ ، مورد بررسی قرار داد. در یک فشار ثابت، با توجه به قانون فاز گیبس امکان تعادل حداقل ۵ فاز وجود دارد.

$$F=C-P+1=4-P+1=5-P$$

بنابراین، ۴ فاز کندانس، می‌توانند در تعادل با یک فاز گازی، در یک نقطه ثابت از نمودار ظاهر شوند. هنچنین ۴ فاز تعادلی (۳ فاز جامد و یک فاز گازی)، در این سیستم ۴ جزیی ($Mo-Mg-C-O$)، در یک فشار ثابت یک درجه آزادی خواهد داشت. خطوط تعادلی در نمودارهای پایداری یک درجه آزادی



شکل ۴ - نسبت P_{CO_2}/P_{CO} تعادلی برای احیای $MgMoO_4$ با کربن.

مولیبدات منیزیم ($MgMoO_4$) پیش می‌رود. دی اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم تولید شده در مرحله بعدی احیا، توسط گاز مونوکسید کربن (CO) به مخلوط Mo_2C , Mo و MgO تبدیل می‌شود.

- ترکیب فاز گازی نشان داد که مونوکسید کربن بخش عمدۀ فاز گازی را به خود اختصاص می‌دهد. این امر حاکی از گوگردزادایی بالای اکسید منیزیم است.

- نمودارهای پایداری حاصل از احیای فازهای میانی اکسید مولیبدن (دی اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم) نشان داد که می‌توان با انتخاب شرایط ترمودینامیکی مناسب از ایجاد برخی از فازهای مولیبدن جلوگیری کرد.

$\log P_{CO_2}/P_{CO}$ نسبت به $1/T$ ، مورد بررسی قرار داد. در شکل (۴)، نمودار مربوط به احیای مولیبدات منیزیم، نشان داده شده است. با توجه به نمودار پایداری رسم شده، مشاهده می‌شود که در یک اتمسفر ثابت، احیای مولیبدات منیزیم، در دمای بالای $441^\circ C$ ، به راحتی امکانپذیر است. همچنین باید خاطر نشان کرد که در حضور کربن، Mo_2C فاز پایدار می‌باشد در حالی که MoC ، پایدار نیست.

۳- نتیجه‌گیری

- مطالعه ترمودینامیکی سیستم‌های MoS_2-MgO و $MoS_2-MgO-C$ نشان داد که احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم، به راحتی امکانپذیر بوده و با تشکیل فازهای میانی نظیر دی اکسید مولیبدن (MoO_2) و

واژه‌نامه

1. molybdenite
2. metallothermic reduction
3. molybdate magnesium

مراجع

1. Gupta, C. K., *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, CRC Press, USA, 1992.
2. Huska, P. A., and Clump, C. W., "Decomposition of Molybdenum Disulfide in an Induction Coupled arc Plasma", *EC Process Design and Development*, Vol. 6(2), pp. 239-244, 1967.
3. Gupta, C. K., Mehra, O. K., and Bose, D. K., "Molybdenum Metal by the Aluminothermy Reduction of Calcium Molybdate", *Metall. Trans.*, Vol. 4, pp. 691-694, 1973.
4. Schmidt, F. A., Bergman, R. M., Carlson, O. N., and Wilhelm, H. A., "Molybdenum Extraction from Moly Sulfide", *J.Met*, Vol. 23(8), pp. 38-44, 1971.
5. Mankhand, T. R., and Prasad, P. M., "Lime-Enhanced Carbothermic Reduction of Cuprous Sulfide", *Metall. Trans. B*, Vol. 13B, pp. 275-282, 1982.
6. Mankhand, T. R., and Prasad, P. M., "Lime-Scavenged Reduction of Molybdenite", *Minerals Engineering*, Vol. 6, pp. 857-871, 1993.
7. Mankhand, T. R., and Prasad, P. M., "Lime-Enhanced Hydrogen Reduction of Molybdenite", *Metal. Trans. B*, Vol.13, pp. 275-282, 1981.
8. Ghasemi-Najafabadi, S., Abbasi, M. H., and Saidi, A., "Thermodynamic Investigation of Lime-Enhanced Molybdenite Reduction Using Methane-Containing Gases", *Thermochimica Acta*, pp. 46-54, 2010.
9. Padilla, R., Ruiz, M. C., Sohn, H. Y., "Reduction of Molybdenite with Carbon in the Presence of Lime", *Metallurgical and Materials Transaction B*, Vol. 28B, pp. 265-274, 1997.
10. Kubaschewski, O., and ALcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
11. Roine, A., :*Outokumpu HSC Chemistry Software*, ver. 4.0., 1994.