

## تحلیلی کینتیکی از تشویه مولیبدنیت

فلامرضا آریانپور\* - محمدحسن عباسی\*\*

### چکیده

در این مقاله ضمن مروری بر اهم تحقیقات انجام شده در مورد کینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت در راکتورهای بایستریال و چندطبقه‌ای، نتایج به دست آمده مورد بررسی، مقایسه و درموردی نقد قرار گرفته است. سپس یک مدل کینتیکی ارائه شده و براساس آن تشکیل اکسید  $MoO_2$  در راکتورهای چندطبقه‌ای، علی‌رغم ناپایداری ترمودینامیکی و همچنین مکانیزم پیشرفت تشویه و مراحل کنترل کننده سرعت، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

### مقدمه

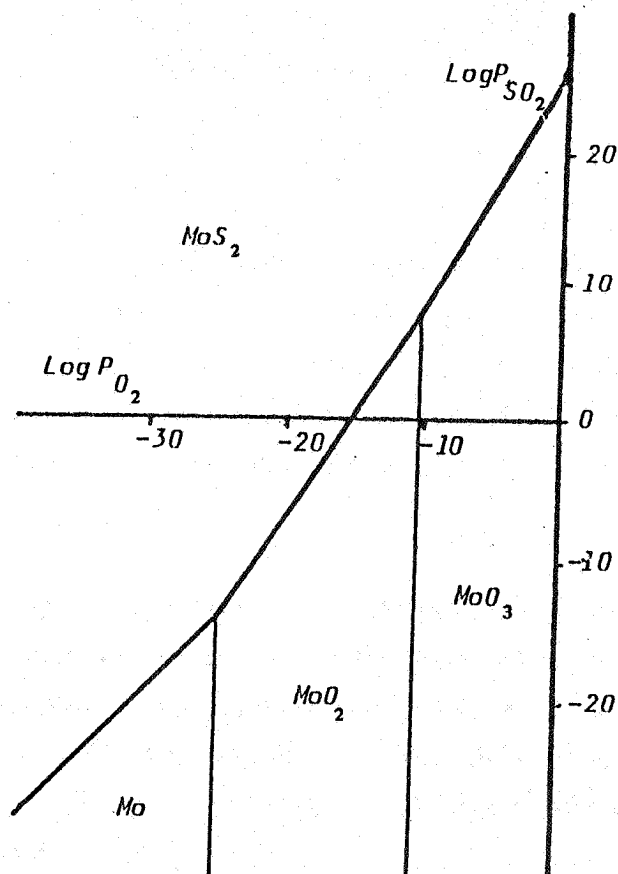
سولفورمولیبدن یا مولیبدنیت ( $MoS_2$ ) مهمترین ماده اولیه معدنی مولیبدن داراست که برای تهیه فلز مولیبدن و ترکیبات مولیبدن دار مورد استفاده در صنایع متالورژی و شیمی، به کار می‌رود. اولین مرحله تبدیل مولیبدنیت به فراورده‌های مفید مولیبدن دار، تشویه یعنی تبدیل آن به اکسید است. کنسانتره مولیبدنیت در راکتورهای بایستریال<sup>۱</sup> یا چندطبقه‌ای<sup>۲</sup> در تماس با اکسیژن تشویه و به اکسید تبدیل می‌گردد. سپس اکسید مولیبدن برای تولید فلز مولیبدن، فرمولیبدن و سایر ترکیبات مولیبدن دار مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از نظر ترمودینامیکی، بارسم دیاگرام پایداری سیستم Mo-S-O در دماهای مختلف می‌توان فازهای پایدار را مشخص کرد. شکل ۱، دیاگرام پایداری سیستم فوق را نشان می‌دهد که در دمای  $900\text{K}$  و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی مراجع [۱] و [۲] محاسبه و رسم شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود، در دماهای تشویه که معمولاً در حدود  $650-550^\circ\text{C}$  بوده و در غلظت‌های معمول  $SO_2$  و  $O_2$  در راکتورهای تشویه، اکسید پایدار،  $MoO_3$  می‌باشد و برای آنکه اکسید  $MoO_2$

\* فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی اصفهان

\*\* استادیار دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی اصفهان

یابد. در راکتورهای تشویه، فشار جزئی اکسیژن بسیار بیشتر از مقدار فوق است.



شکل ۱- دیاگرام پایداری سیستم Mo-S-O در دمای ۹۰۰ K

گرچه واکنش سولفور مولیبدن با اکسیژن از نظر ترمودینامیکی کاملاً شناخته شده است، اما کینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت و مکانیزم انجام واکنش پیچیده بوده و نظریات و مدل‌هایی در مورد آن پیشنهاد شده که جای بررسی و تحلیل دارد. بررسی کینتیکی اکسیداسیون مولیبدنیت در راکتورهای بایستریال، چندطبقه‌ای و راکتور بایسترساکن و نازک انجام گرفته و نتایج به دست آمده براساس

مدلهای ریاضی از قبیل مدل هسته کاهنده<sup>۱</sup> و مدل ذره‌ای<sup>۲</sup> مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. از آنجا که کینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت فرایندی پیچیده است که هم از جنبه کینتیک شیمیایی و هم از جنبه کینتیک انتقال از مراحل مختلفی تشکیل یافته، در این مقاله سعی شده است تا ضمن مروری براهم تحقیقات انجام شده، نتایج به دست آمده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته، اختلافات موجود شناسایی شود و در نهایت تحلیلی کینتیکی برای تشویه سولفورمولیبدن ارائه گردد که بتوان بر مبنای آن نتایج حاصله و اختلافات آنها را توجیه کرد و درک عمیقتری از مکانیزم اکسیداسیون سولفورمولیبدن به دست آورد.

#### تشویه مولیبدنیت در راکتورهای با بستر سیال

برای بررسی کینتیکی اکسیداسیون مولیبدنیت، گروهی از محققین راکتور با بستر سیال را به کار گرفته‌اند (مراجع [۳] تا [۸]). در چنین راکتورهایی، از گازی حاوی اکسیژن همچون هوا، به عنوان سیال کننده و اکسیدکننده استفاده می‌شود. ذرات ریز سولفورمولیبدن به حالت معلق در فضا با اکسیژن وارد واکنش شده و تدریجاً تشویه می‌شوند. برای تحلیل ریاضی نتایج حاصل از آزمایش اغلب مدل هسته کاهنده مورد استفاده بوده است. بر اساس این مدل و با توجه به شکل ۲، اکسیداسیون از سطح ذرات مولیبدنیت که کروی فرض می‌شوند، شروع شده و لایه اکسیدی سطحی تدریجاً به طرف مرکز ذرات رشد می‌کند. در حین پیشرفت واکنش یک یا چند مرحله از مراحل زیر می‌تواند کنترل کننده سرعت باشد.

۱- انتقال اکسیژن در فاز گازی به سطح ذرات

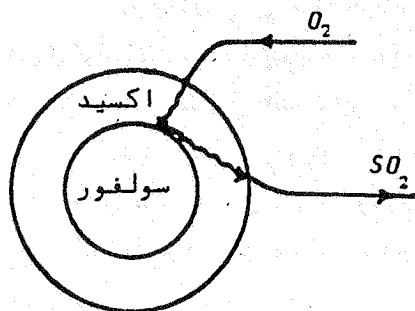
۲- نفوذ اکسیژن از داخل لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح ذرات به مرکز اکسید/سولفور

۳- واکنش شیمیایی بین اکسیژن و سولفورمولیبدن

۴- انتقال محصول گازی ( $SO_2$ ) از مرکز اکسید/سولفور به سطح ذرات

۵- انتقال محصول گازی از سطح ذرات به داخل فاز گاز

همانند هر واکنش ناهمگن دیگر، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه مورد استفاده، روش آزمایش، کنترل درجه حرارت و تغییرات ساختمانی در حین پیشرفت واکنش بر نتایج تأثیر گذاشته، و لذا در تحقیقات انجام شده توسط محققین اختلافاتی مشاهده می‌شود. علاوه بر این کینتیک

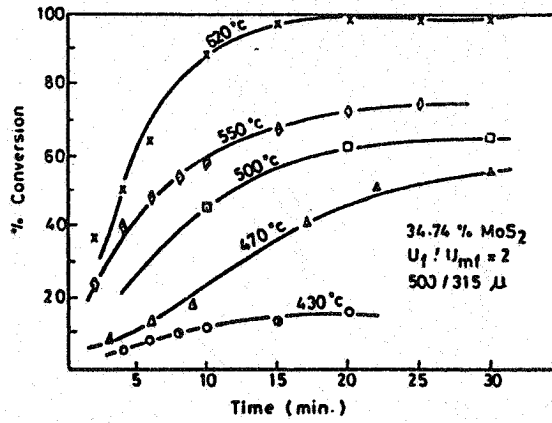


شکل ۲- نمایش پیشرفت واکنش براساس مدل هسته کاهنده

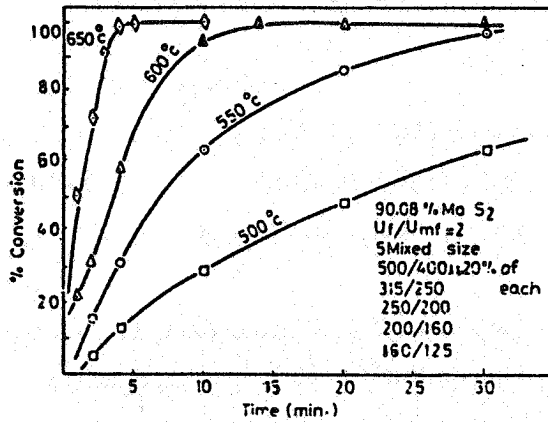
و مکانیزم اکسیداسیون نیز به وضوح مشخص نشده است. امامی توان تحقیقات انجام گرفته در مورد کیتیک اکسیداسیون مولیبدنیت در راکتورهای بایستریسیال را چنین جمع‌بندی و نتیجه‌گیری کرده که تا حدود ۷۰ درصد تبدیل مولیبدنیت، سرعت تشویه را واکنش شیمیائی اکسیژن با  $MoS_2$  کنترل می‌کند که این واکنش نسبت به اکسیژن درجه اول فرض شده است. از آن به بعد مرحله نسبتاً کندی که احتمالاً نفوذ اکسیژن در لایه اکسیدی سطحی است کنترل‌کننده سرعت خواهد شد.

به عنوان نمونه‌ای از این سری تحقیقات کار دوهیم و همکارانش [۷] قابل توجه است. در این تحقیق ذرات مولیبدنیت طبیعی مخلوط با ماسه در یک راکتور بایستریسیال از جنس فولاد ضد زنگ با قطر و ارتفاع به ترتیب، ۲۲ و ۲۵۰ میلی‌متر تشویه شده است. به عنوان عامل سیال و اکسید کننده از هوای غنی یاریق شده از اکسیژن استفاده شده و تأثیر عوامل مختلف از جمله دما و درصد اکسیژن مد نظر قرار گرفته است. تأثیر تغییرات درجه حرارت در دو ترکیب مختلف  $MoS_2$  در شارژ راکتور در اشکال ۳ و ۴ دیده می‌شود.

نمودار هانشان می‌دهد که درصد تبدیل مولیبدنیت به اکسید، پس از گذشت یک زمان معین از شروع تشویه با افزایش درجه حرارت افزایش می‌یابد. اثر درجه حرارت با وضوح بیشتر در شکل ۵ دیده می‌شود. در این شکل میزان تشویه بر حسب درجه حرارت برای دو فاصله زمانی ۴ و ۳۰ دقیقه و برای شارژی حاوی ۰/۸/۹۰ درصد  $MoS_2$  رسم شده است. از نمودارهای فوق چنین نتیجه‌گیری می‌شود که در آغاز، واکنش اکسیداسیون سولفور مولیبدن نسبت به تغییرات درجه حرارت کاملاً

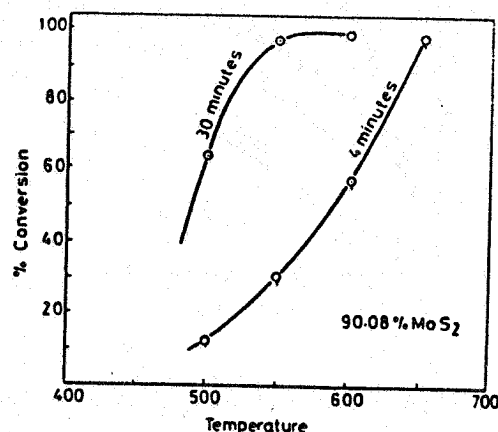


شکل ۳- درصد تبدیل مولیبدنیت بر حسب زمان در دماهای مختلف



شکل ۴- درصد تبدیل مولیبدنیت بر حسب زمان در دماهای مختلف

حساس است. اما با پیشرفت واکنش، حساسیت سرعت تشویه به دما کمتر می‌شود. به علاوه دردمای معین، سرعت اکسیداسیون در مراحل اولیه تشویه زیاد بوده و با پیشرفت تشویه کاهش می‌یابد و این

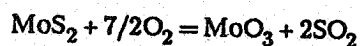


شکل ۵- تأثیر درجه حرارت بر تشویه  $\text{MoS}_2$

امردلیلی بر تغییر مرحله کنترل کننده سرعت است.

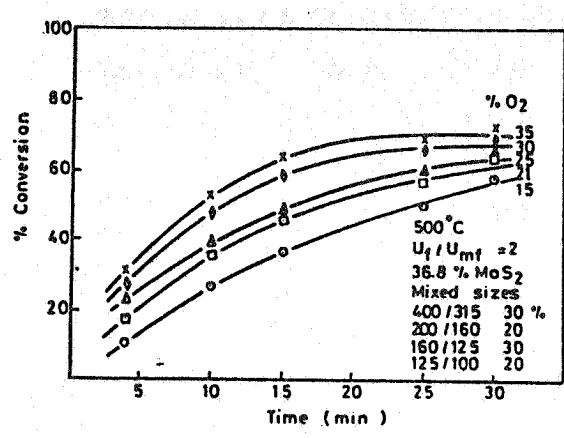
اثر غلظت اکسیژن در گاز بر سرعت تشویه در اشکال ۶ و ۷ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود، در مراحل اولیه تشویه، افزایش غلظت اکسیژن در گاز تأثیر زیادی بر سرعت اکسیداسیون مولیبدنیت دارد و با پیشرفت تشویه میزان این تأثیر کاهش می‌یابد و این نیز دلیل تغییر تدریجی مرحله کنترل کننده سرعت است.

حساسیت سرعت تشویه نسبت به دما و غلظت اکسیژن گاز، به خصوص در مراحل اولیه تشویه، دال بر کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی بین اکسیژن و  $\text{MoS}_2$  در این مراحل است. برای تأیید این نتیجه گیری و تحلیل ریاضی نتایج از مدل هسته کاهنده استفاده شده است. واکنش تشویه مولیبدنیت رami توان به صورت زیر در نظر گرفت:

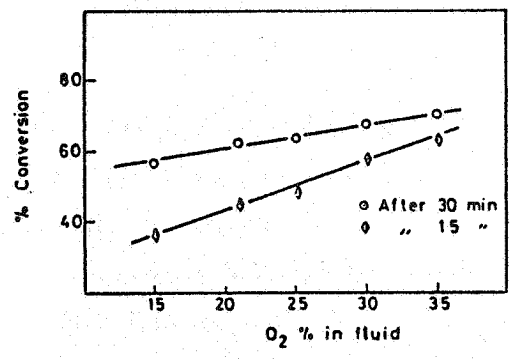


اگر ذرات مولیبدنیت را کروی و به شعاع R در نظر بگیریم که در راکتور در معرض جریان گاز حاوی  $\text{O}_2$  قرار دارند، در این صورت طبق مدل هسته کاهنده واکنش از سطح شروع شده، به طرف مرکز پیشروی

تحلیلی کیتیکی از تشویه مولیبدنیت



شکل ۶- درصد تبدیل مولیبدنیت برحسب زمان در درصدهای مختلف O<sub>2</sub> در گاز



شکل ۷- اثر میزان اکسیژن گاز بر سرعت تشویه MoS<sub>2</sub>

می‌کند. باتوجه به اینکه ذرات در معرض جریان گاز قرار دارند، SO<sub>2</sub> تولید شده توسط گاز از اطراف جامد به سرعت دور شده، واکنش برگشت ناپذیر می‌شود. حال چنانچه واکنش (۱) نسبت به غلظت اکسیژن از درجه اول باشد، معادله سرعت تشویه چنین خواهد بود:

$$-\frac{dn_{\text{MoS}_2}}{dt} = 2/7 \times 4 \pi r^2 K C_{\text{O}_2}$$

استقلال

که در آن  $n_{\text{MOS}_2}$  تعداد مولهای  $\text{MOS}_2$  در هسته واکنش نکرده،  $r$  شعاع هسته مرکزی واکنش نکرده،  $C_{\text{O}_2}$  غلظت اکسیژن در گاز،  $K$  ثابت سرعت و  $t$  زمان است. با فرض آنکه  $\rho$  برابر تعداد مولهای  $\text{MOS}_2$  در واحد حجم باشد، در این صورت:

$$-\frac{d}{dt}(4/3 \pi r^3 \rho) = 2/7 \times 4 \pi r^2 K C_{\text{O}_2}$$

پس از مرتب کردن و انتگرال گیری:

$$t = \frac{\rho}{(2/7) K C_{\text{O}_2}} (R - r)$$

رابطه فوق را بر حسب درصد تبدیل مولیبدنیت به اکسید نیز می توان نوشت:

$$[1 - (1-X)^{1/3}] = \frac{2/7 K C_{\text{O}_2} t}{\rho R} \quad (2)$$

معادله (۲) نشان می دهد که چنانچه واکنش شیمیایی بین  $\text{O}_2$  و  $\text{MOS}_2$  که نسبت به  $\text{O}_2$  از درجه اول فرض شده کنترل کننده سرعت تشویه باشد، در هر دو غلظت معین اکسیژن، تغییرات  $[1 - (1-X)^{1/3}]$  بر حسب  $t$  خطی خواهد بود. شکل ۸ این تغییرات را در دماهای مختلف نشان می دهد و حاکی از صحت این ادعاست. نمودار مزبور همچنین نشان می دهد که در دماهای بالاتر، واکنش تشویه تا درصد بیشتری از تبدیل  $\text{MOS}_2$  کنترل شیمیایی است.

از شیب خطوط مستقیم شکل ۸ می توان  $K$  را محاسبه کرد و بابه کارگیری معادله آرنیوس  $K = A \exp(-E/RT)$  و رسم تغییرات  $\log K$  بر حسب  $1/T$ ، انرژی اکتیواسیون واکنش را به دست آورد. شکل ۹ این تغییرات را نشان می دهد. از روی شیب منحنی، انرژی اکتیواسیون واکنش شیمیایی  $\text{O}_2$  با  $\text{MOS}_2$  برابر با ۳۱۱۰۰ کالری می شود.

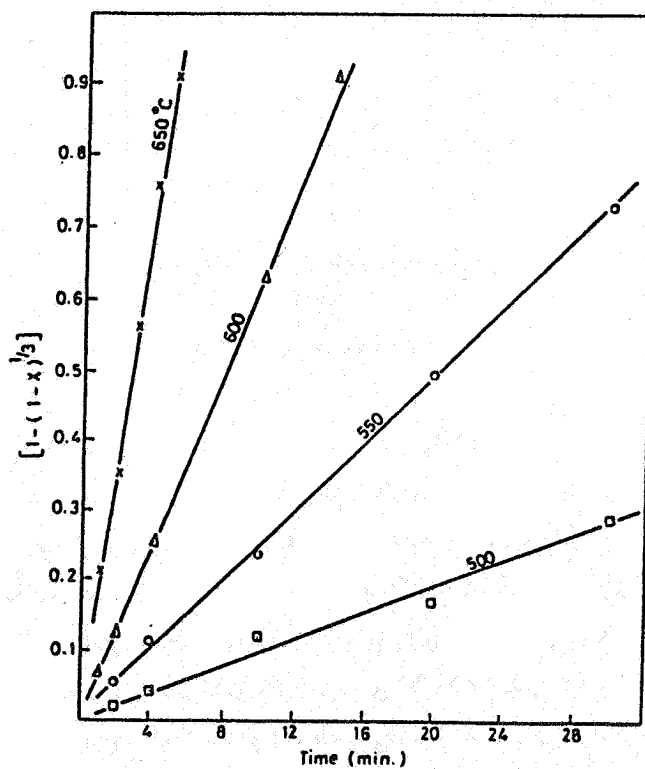
بر طبق رابطه (۲)، اگر واکنش شیمیایی، کنترل کننده سرعت باشد، منحنی  $[1 - (1-X)^{1/3}]/t$  بر حسب  $C_{\text{O}_2}$  نیز در یک دمای معین تغییرات خطی دارد که این تغییرات نیز در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

در مجموع از بررسیهای فوق چنین می توان نتیجه گیری کرد که در مراحل اولیه تشویه سولفور



مولیبدن، واکنش شیمیایی بین  $O_2$  و  $MoS_2$  که نسبت به اکسیژن از درجه اول است، کنترل کننده سرعت است و با پیشرفت واکنش این مرحله کنترل کننده سرعت تغییر کرده و احتمالاً به یک مرحله نفوذی تبدیل می شود.

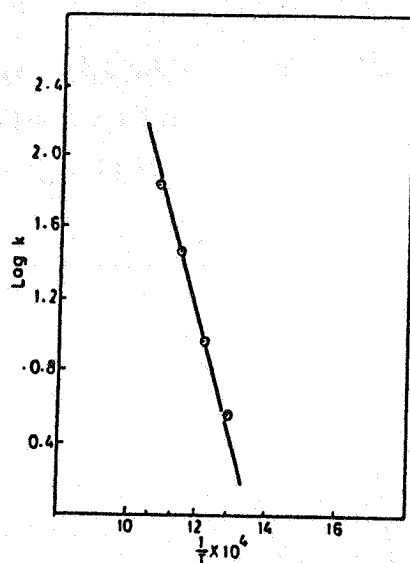
همان طور که دیده می شود در این گونه تحقیقات پیشرفت واکنش بر اساس رشد لایه اکسید تشکیل شده بر سطح ذرات ( $MoO_3$ ) به سمت مرکز ذرات بر طبق مدل هسته کاهنده صورت می گیرد. برای رسیدن به درک بهتری از چگونگی تشکیل اکسید و رشد آن ویلکو میرسکی و همکارانش [۸] واکنش



شکل ۸- تغییرات  $[1-(1-X)^{1/3}]$  بر حسب زمان در دماهای مختلف

اکسیداسیون مولیبدنیت رادریک و اکتور با بستر سیال و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد

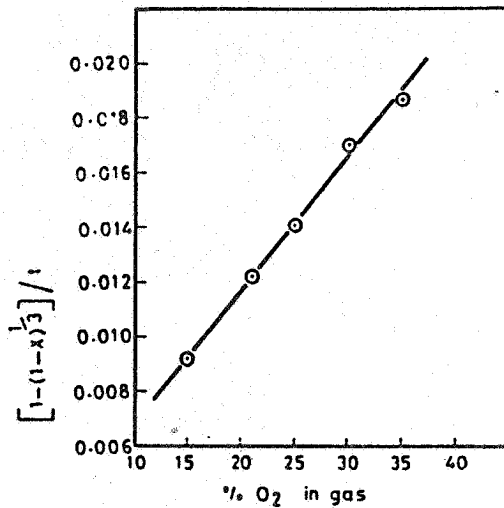
مطالعه قراردادند. بررسی نمونه‌های مولیبدنیت طبیعی در طول پیشرفت تشویه نشان داد که روند



شکل ۹- نمودار معادله آرنیوس

پیشرفت واکنش پیچیده است. در ابتدای تشویه کریستالهای  $\text{MoO}_3$  با شبکه کریستالی رومبوئیدرال بر سطح مولیبدنیت تشکیل می‌شود. اما رشد این کریستالها بر طبق یک مکانیزم تبخیر-کندانس و به طرف خارج صورت می‌گیرد. بدین ترتیب که در محل انجام واکنش به دلیل آنکه واکنش  $\text{MoS}_2$  با اکسیژن شدیداً گرم‌مازاست ( $\Delta H$  آن در  $600^\circ\text{C}$  برابر با  $-254$  کیلوکالری به ازای هر مول  $\text{MoO}_3$  تولیدی است)، کریستالهای  $\text{MoO}_3$  تولیدشده تادمای بالایی حرارت می‌بینند. از آنجا که  $\text{MoO}_3$  فشاربخار بالایی داشته و برای مثال فشاربخار آن در دمای  $850^\circ\text{C}$  حدود  $22$  میلی‌متر جیوه است، لذا تبخیر شده و دوباره روی سطح کریستالهای سطحی  $\text{MoO}_3$  کندانس می‌شود. براساس این بررسی نظریه اینکه رشد لایه اکسید  $\text{MoO}_3$  بر طبق چنین مکانیزمی به طرف خارج است، لذا استفاده از مدل هسته‌کاهنده جای بحث داشته و بایستی با احتیاط به کار گرفته شود.

صرف نظر از مکانیزم اکسیداسیون، ویلکومیرسکی و همکارانش نیز برای تحلیل نتایج حاصل از آزمایشات خود مدل هسته‌کاهنده را به کار گرفته و چنین نتیجه‌گیری کرده‌اند که دردهماهای بالاتراز

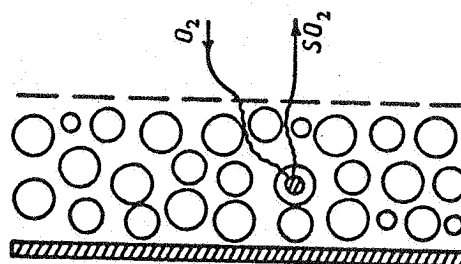


شکل ۱۰- تغییرات  $\frac{1-(1-X)^{1/3}}{t}$  بر حسب درصد اکسیژن گاز

۵۰۰°C تا حدود ۵۵ تا ۷۵ درصد تبدیل  $\text{MoS}_2$ ، واکنش شیمیایی بین  $\text{O}_2$  و  $\text{MoS}_2$  کنترل کننده سرعت بوده و انرژی اکتیواسیون آن را ۲۵/۷ کیلوکالری به ازای هر مول گزارش کرده‌اند. تدریجاً با پیشرفت تشویه کریستالهای  $\text{MoS}_3$  لایه فشرده‌ای روی سطح تشکیل داده و سرعت واکنش کندتر شده و به حدود یک دهم سرعت اولیه می‌رسد. این تغییر سرعت علی‌رغم ریزیدن ذرات دلیلی بر تغییر مرحله کنترل کننده سرعت از کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی است.

#### تشویه مولیبدنیت در راکتورهای چند طبقه‌ای

در راکتورهای چند طبقه‌ای سولفورمولیبدن ازبالاتری طبقه اول راکتور شارژ شده و سپس با حرکت چرخشی پاروهای به هم خورده و روی طبقات پایین تر ریخته می‌شود و در تماس با اکسیژن گاز تدریجاً تشویه می‌گردد. همان طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، روی هر طبقه از راکتور بستری از ذرات مولیبدنیت به ضخامتی معین قرار دارد که در تماس با اتمسفر حاوی اکسیژن است. بدین ترتیب برای انجام تشویه طی مراحل زیر که یک یا چندتای آنها می‌تواند کنترل کننده سرعت باشد، ضروری است.



شکل ۱۱- نمایش توزیع ذرات بر روی یک طبقه از راکتور چند طبقه‌ای و پیشرفت واکنش تشویه

- ۱- انتقال اکسیژن در فاز گاز به سطح بستر ذرات
- ۲- انتقال اکسیژن از تداخل بین ذرات به داخل بستریه سطح ذرات
- ۳- نفوذ اکسیژن در لایه محصول اکسیدی تشکیل شده در سطح ذرات تا مرز اکسید/سولفور
- ۴- انجام واکنش شیمیایی بین  $O_2$  و  $MoS_2$
- ۵- انتقال محصول گازی تولید شده ( $SO_2$ ) از مرز اکسید/سولفور به سطح ذرات
- ۶- انتقال محصول گازی ( $SO_2$ ) به سطح بستر
- ۷- انتقال  $SO_2$  از سطح بستریه داخل فاز گاز

تحقیقات انجام شده در مورد کینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت در راکتورهای چند طبقه‌ای محدود است و از آن جمله می‌توان کار کودریر و همکارانش [۹] را مورد توجه قرار داد. در این تحقیق کنسانتره مولیبدنیت که به عنوان محصول جنبی از تغلیظ کانه‌های مس به دست آمده بود در یک راکتور چهار طبقه‌ای به قطر ۴۶۰ میلیمتر و ارتفاع ۲۰۰۰ میلیمتر مورد تشویه قرار گرفت و اثر تغییرات سرعت شارژ مولیبدنیت به راکتور، زمان اقامت شارژ در راکتور و میزان اکسیژن اضافه بر نیاز استوکیومتری که در طبقه پایین راکتور دمیده می‌شود، مورد بررسی قرار گرفت.

از میان نتایج به دست آمده تغییرات درصد  $MoS_2$ ،  $MoO_2$  و  $MoO_3$  نشان داده شده در شکل (۱۲- الف) قابل توجه است. شکل (۱۲- ب) نیز تغییرات نسبت‌های فوق در یک راکتور صنعتی ۱۶ طبقه متعلق به کمپانی کلایماکس در پنسیلوانیای آمریکا را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود

اکسید  $\text{MoO}_2$  همواره وجود داشته و فقط در طبقات پایین که درصد گوگرد باقیمانده در شارژ کاهش می‌یابد، تدریجاً به  $\text{MoO}_3$  که از نظر ترمودینامیکی پایدار است تبدیل می‌شود. به عقیده کودریو و همکارانش مراحل کنترل کننده سرعت از جنبه کینتیکی عبارتند از: (الف) انتقال اکسیژن در سترذرات در طبقات بالا یعنی در مراحل اولیه تشویه (ب) واکنش شیمیایی بین اکسیژن و سولفور مولیبدن در سطح ذرات در طبقات پایین یعنی در مراحل نهایی تشویه. حال چنانچه سرعت تشویه در طبقه  $i$  ام راکتور را  $V_i$  بنامیم، در این صورت:

$$V_i = Q(C_{i-1} - C_i)$$

در رابطه فوق  $Q$  میزان مولیبدنیت شارژ شده به راکتور در واحد زمان و  $C_i$  و  $C_{i-1}$  به ترتیب درصد وزنی  $\text{MoS}_2$  ورودی به طبقه  $i$  ام و خروجی از این طبقه می‌باشد. شکل ۱۳ تغییرات فشار جزئی اکسیژن در سترذرات به ضخامت  $h_0$  رادردو حالت (الف) درصد  $\text{MoS}_2$  زیاد یعنی در طبقات بالا و مراحل اولیه تشویه و (ب) درصد  $\text{MoS}_2$  کم یعنی در طبقات پایین و اواخر تشویه نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود در طبقات بالای راکتور که درصد  $\text{MoS}_2$  زیاد است، شیب غلظتی شدیدی از اکسیژن در داخل سترذرات وجود دارد و واکنش در لایه نازکی به ضخامت  $e$  می‌تواند انجام گیرد؛ در حالی که در طبقات پایین راکتور که درصد  $\text{MoS}_2$  کاهش می‌یابد، این شیب غلظتی تقریباً از بین رفته است. در این شکل،  $P_g \text{O}_2$  فشار جزئی اکسیژن در فاز گاز در مجاورت سطح بسترو  $P_g \text{O}_2$  فشار جزئی تعادلی اکسیژن را نشان می‌دهند.

اگر بپذیریم که با توجه به نمودارهای شکل ۱۳، در طبقات بالا، انتقال کنترل کننده سرعت است و در طبقات پایین واکنش شیمیایی، و سرعت این دو مرحله را به ترتیب با  $V_d$  و  $V_r$  نشان دهیم، در این صورت:

$$V_i = V_d \quad \text{در طبقات بالا:}$$

$$V_i = V_r \quad \text{در طبقات پایین:}$$

در طبقات بالا داریم:

$$V_i = V_d = -DS \frac{d(P_{\text{O}_2})}{dh}$$

که در آن  $S$  سطح طبقه و  $D$  ضریب نفوذ گاز در تخلخل بسترزرات است، در نتیجه:

$$V_i = V_d = \frac{DS}{e} (P_g O_2 - P_e O_2)_i$$

باتوجه به اینکه  $P_e O_2$  در حدود  $10^{-1}$  (شکل ۱) و در مقابل  $P_g O_2$  ناچیز است، لذا در طبقات بالایی راکتور که مرحله نفوذ کنترل کننده است، سرعت تشویه از معادله زیر تبعیت خواهد کرد:

$$V_i = K_d S (P_g O_2)_i \quad ; \quad K_d = \frac{D}{e} = \text{ثابت} \quad (۳)$$

در طبقات پایین راکتور در مراحل نهایی تشویه بنا بر نمودار (ب) در شکل ۱۳ شیب فشار جزئی اکسیژن در بسترزرات تقریباً از بین رفته و نفوذ دیگر کنترل کننده سرعت نخواهد بود. در این طبقات چنین ادعا شده است که واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت خواهد بود. صحت این ادعا به زودی مورد بحث قرار خواهد گرفت، اما با فرض درستی آن خواهیم داشت:

$$V_i = V_r = K_r Q C_i^{*m} (P_g O_2)_i \quad (۴)$$

در رابطه فوق سرعت واکنش نسبت به اکسیژن از درجه اول و با مقدار سولفور مولیبدنی که در واحد زمان از طبقه  $i$  ام می‌گذرد ( $QC_i^*$ ) متناسب فرض شده است.  $C_i^{*m}$  درصد متوسط سولفور مولیبدن در شارژ راد طبقه  $i$  ام نشان می‌دهد.

معادله (۳) تا ۱۵ درصد  $MoS_2$  باقیمانده در شارژ و معادله (۴) برای کمتر از چهار درصد  $MoS_2$  صادق است و ثابتهای  $K_p$ ،  $K_H$  و  $K_r$  برای شرایطی که  $S = 0.16 \text{ m}^2$  و  $Q$  مساوی ۶ و ۳ مول در ساعت باشند، به ترتیب ۱۶۰، ۵۵۰ و ۱/۷ گزارش شده است [۹].

### تحلیل کینتیکی

باتوجه به نتایج به دست آمده از بررسی کینتیکی اکسیداسیون مولیبدنیت در راکتورهای با بستر سیال و چند طبقه‌ای موارد زیر آشکار می‌شود:

(الف) - از نظر ترمودینامیکی در شرایط حاکم در راکتورهای با بستر سیال و چند طبقه‌ای ( $P_{O_2}$ ،  $T$ ،

(Pso<sub>2</sub>) اکسید MoO<sub>3</sub> فاز پایدار است.

(ب) - در تحقیقات به عمل آمده در راکتورهای با بستر سیال ذکری از اکسید MoO<sub>2</sub> نشده و محصول تشویه تنها اکسید MoO<sub>3</sub> بوده است.

(ج) - در تشویه در راکتورهای با بستر سیال مراحل کنترل کننده سرعت به ترتیب واکنش شیمیایی MoS<sub>2</sub> با اکسیژن در مراحل ابتدایی و نفوذ اکسیژن در لایه محصول MoO<sub>3</sub> در مراحل نهایی است. از این رومدل هسته کاهنده مبنای تحلیل کینتیکی نتایج به دست آمده قرار گرفته است.

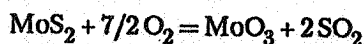
(د) - چنانچه در محل انجام واکنش MoS<sub>2</sub> با اکسیژن، به هر دلیلی دما بالا رود، اکسید MoO<sub>3</sub> تولید شده تبخیر شده و رشد لایه اکسید سطحی با کنداتس شدن بخار MoO<sub>3</sub> صورت خواهد گرفت.

(ه) - در راکتورهای چند طبقه‌ای که روی طبقات تعداد زیادی ذرات مولیبدنیت در کنار هم قرار گرفته و بستری را تشکیل می‌دهند، سرعت تشویه را در طبقات بالایی، انتقال اکسیژن در تداخل بین ذرات و در طبقات پایینی یعنی مراحل انتهایی تشویه، واکنش شیمیایی بین O<sub>2</sub> و MoS<sub>2</sub> کنترل می‌کند.

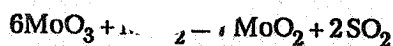
(و) - در تشویه در راکتورهای چند طبقه‌ای، MoO<sub>2</sub> به عنوان یک ترکیب میانی همواره وجود دارد. میزان این اکسید در طبقات بالایی یعنی اوایل تشویه نسبت به MoS<sub>2</sub> بیشتر است. اما در طبقات پایینی و با کم شدن درصد سولفور میزان MoO<sub>2</sub> روبه کاهش می‌گذارد. این در شرایطی است که فشار جزئی اکسیژن در گاز و در درون بستر ذرات هیچگاه از ۱۰<sup>-۱</sup> اتمسفر (یعنی P<sub>O<sub>2</sub></sub> تعادلی) کمتر نشده و لذا MoO<sub>2</sub> از نظر ترمودینامیکی پایدار نیست.

از بررسی و مقایسه نتایج فوق می‌توان برای اکسیداسیون یک ذره مولیبدنیت مدلی کینتیکی متشکل از مراحل زیر ارائه داد:

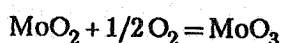
- در تماس با اکسیژن سطح مولیبدنیت اکسید شده و به لایه نازکی از MoO<sub>3</sub> تبدیل می‌شود:



- بلافاصله پس از تشکیل MoO<sub>3</sub>، واکنش در حالت جامد زیرین MoS<sub>2</sub> و MoO<sub>3</sub> انجام گرفته و اکسید MoO<sub>2</sub> تولید می‌شود. این واکنش بنا به تحقیقات زلیکمن از کینتیک سریعی در دمای تشویه برخوردار است [۱۰]:



- عمل اکسیداسیون طبق دو واکنش زیر ادامه می یابد:



در سطح



در مرز مشترک  $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$

بنابراین در سطح لایه اکسید  $\text{MoO}_3$  و در زیر آن لایه اکسید  $\text{MoO}_2$  تشکیل و رشد می یابد ولی مورد اخیر از سرعت بیشتری برخوردار است. در نتیجه طبق نمودارهای شکل ۱۲ با پیشرفت تشویه هم درصد  $\text{MoO}_3$  و هم درصد  $\text{MoO}_2$  افزایش می یابد اما درصد  $\text{MoO}_2$  در هر لحظه بیشتر بوده و سرعت رشد بیشتری هم دارد.

- بارشد تدریجی لایه های  $\text{MoO}_3$  و  $\text{MoO}_2$ ، نفوذ اکسیژن به داخل ذره و رسیدن به مرز مشترک  $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$  کند شده و در نتیجه  $\text{MoO}_3$  عمدتاً از طریق واکنش  $\text{MoO}_2$  با اکسیژن تولید می شود. این در حالی است که اکسیژن به اندازه کافی به هسته  $\text{MoS}_2$  نرسیده و  $\text{MoO}_2$  تولید نخواهد شد. لذا درصد  $\text{MoO}_2$  شروع به کاهش می کند (شکل ۱۰).

با توجه به مدل کینتیکی فوق :

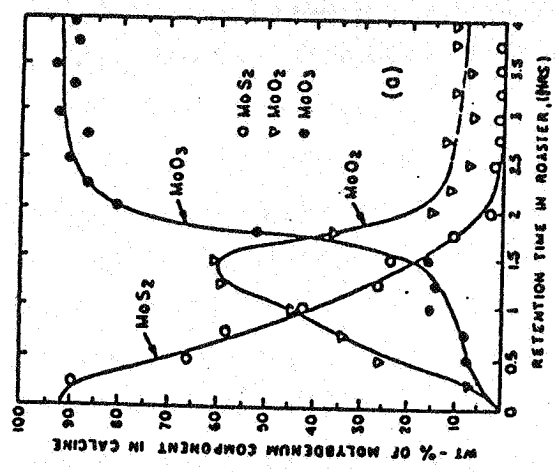
۱- نمودارهای شکل ۱۲ که نشان دهنده تغییرات درصد  $\text{MoS}_2$ ،  $\text{MoO}_2$  و  $\text{MoO}_3$  در طول

تشویه است، توجه می شود.

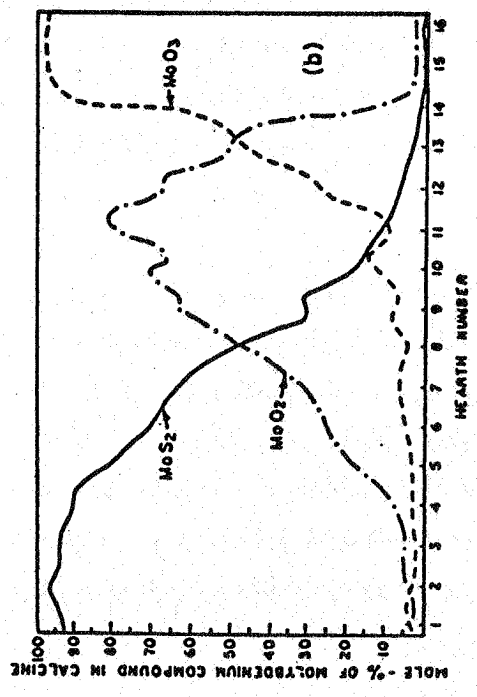
۲- مشخص می شود که چنانچه به دلیل بالا رفتن دما،  $\text{MoO}_3$  تبخیر شود، بعلت قطع ارتباط  $\text{MoO}_3$  با  $\text{MoS}_2$ ، واکنش در حالت جامد این دو که منجر به تولید  $\text{MoO}_2$  می شود، رخ نداده و تنها اکسید  $\text{MoO}_3$  در شارژ دیده می شود. لذا در راکتورهای طبقه ای که شرایط به گونه ای است که تبخیر  $\text{MoO}_3$  صورت نمی گیرد،  $\text{MoO}_2$  تشکیل می شود اما در راکتورهای بابتسترسیال  $\text{MoO}_2$  به وجود نمی آید.

۳- ممکن است این تصویر پیش آید که وجود  $\text{MoO}_2$  در راکتورهای چند طبقه ای ناشی از آن است که غلظت اکسیژن در نواحی داخلی بسترزرات ممکن است به قدری کم شود که  $\text{MoO}_2$  از نظر ترمودینامیکی پایدار گردد (شکل ۱). تحقیقات آمان و همکارانش [۱۱] دلیلی بر عدم صحت این تصور است. این محققان بسترساکن و نازکی اذرات مولیبدنیت را در دمای  $525^\circ\text{C}$  تا  $635^\circ\text{C}$





(الف)



(ب)

شکل ۱۲ - تغییرات درصد MoS<sub>2</sub> ، MoO<sub>2</sub> و MoO<sub>3</sub> در کوره‌های طبقه‌ای

در معرض جریان شدیدی از گاز حاوی ۵ تا ۲۰ درصد اکسیژن مورد تشویه قرار دادند. گرچه  $P_{O_2}$  انتخاب شده خیلی بیش از  $P_{O_2}$  مربوط به منطقه پایداری  $MoO_2$  بود، با این وجود  $MoO_2$  در ذرات مشاهده شد. این نشان می‌دهد که تشکیل  $MoO_2$  فقط از جنبه کینتیکی و آن هم صرفاً از طریق واکنش در حالت جامد  $MoS_2$  با  $MoO_3$  قابل توجیه است.

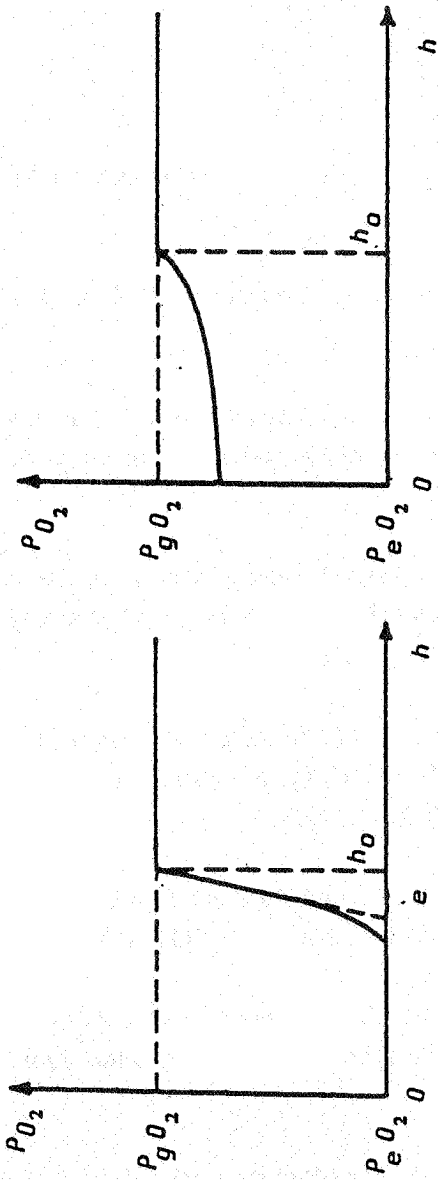
موضوع دیگری که در روند تشویه در راکتورهای چندطبقه‌ای جای تحلیل دارد، نتیجه گیری کو دور پرو همکارانش در مورد مرحله کنترل کننده سرعت در اواخر تشویه است. با توجه به نمودارهای شکل ۱۳ دیده می‌شود که در مراحل اولیه تشویه یعنی در طبقات بالایی راکتور به دلیل آنکه شیب شدیدی از غلظت اکسیژن در بستر ذرات وجود دارد، کنترل کننده سرعت همان نفوذ اکسیژن در لابه‌لای ذرات است. اما در طبقات پایین و به عبارتی در مراحل نهایی تشویه، غلظت اکسیژن تقریباً در داخل بستر ذرات یکنواخت است و اکسیژن به اندازه کافی در اطراف ذرات وجود دارد. از طرفی اکتیویته  $MoS_2$  نیز، علیرغم تغییر کمیت آن، تغییری نکرده است. لذا سرعت واکنش شیمیایی نمی‌تواند تا آن حد کم شده باشد که کنترل کننده سرعت گردد. آنچه که در این مراحل از نظر کینتیکی مؤثر بوده است، در حقیقت وجود لابه‌های اکسیدی سطح ذرات است که علیرغم وجود اکسیژن به اندازه کافی، رسیدن آن رابه هسته  $MoS_2$  در هر ذره دشوار و کند کرده است. لذا بهتر است که مرحله کنترل کننده سرعت در طبقات پایین راکتور، نفوذ اکسیژن در ذرات و نه واکنش شیمیایی عنوان شود.

### نتیجه گیری

در این مقاله سعی شده است تا ضمن مروری بر اهم تحقیقات انجام شده در مورد کینتیک اکسیداسیون مولیبدنیت، نتایج حاصله از راکتورهای بایسترس سیال و چندطبقه‌ای بایکدیگر مقایسه شده و بر مبنای آن مدلی کینتیکی در مورد مکانیزم پیشرفت تشویه مولیبدنیت ارائه گردد. بر اساس این مدل وجود اکسید  $MoO_2$  علیرغم ناپایداری ترمودینامیکی، از جنبه کینتیکی توجیه شده و چنین استدلال شده است که واکنش در حالت جامد  $MoS_2$  با  $MoO_3$  نقش مؤثری در تشکیل این اکسید در راکتورهای چندطبقه‌ای دارد. همچنین مراحل کنترل کننده سرعت تشویه در دو نوع راکتور بایستر سیال و چندطبقه‌ای با توجه به نتایج تحقیقات موجود مورد نقد و بررسی قرار گرفته است.

۴۱

تحلیلی کینتیکی از تشویه مولیبدنیت



شکل ۱۳ - تغییرات  $PO_2$  بر حسب فاصله از سطح بستر ذرات (الف) درصد  $MoS_2$  زیاد (ب) درصد  $MoS_2$  کم

1. Kubaschewski, O. and Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, 1979.
2. Turkdogan, E., *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, 1980.
3. Wilkomirsky, I. A., Watkinson, A. P. and Brimacombe, J. K., "Recirculation Fluidized Bed Process for the Roasting of Molybdenite Concentrates", *Trans. Inst. Min. Metal.*, sec. C. 84, C197-205, 1975.
4. Grigori, I. and Balasarian, I., "Simulation of Oxidizing Roasting of Molybdenite Concentrate in a Fluidized Bed", *Metallurgia (Bucharest)*, 25, nos 1-2 1973, 40-4, *Chem. Abst.*, 79, 82073, 1973.
5. Zelikman, A. N. and Vol'dman, G. M., "Kinetics of Oxidation of MoS<sub>2</sub> Concentrate Pellets in a Fluidized Bed", *IZV., Vyssh. Ucheb. Zaved, Tsvet. Metall.*, 11, no. 4, 71-6, 1968, *Chem. Abst.*, 70, 21990, 1969.
6. Doheim, M. A., Abdel-Wahab, M. Z. and Rassoul, S. A., "Fluidized Bed Roasting of Molybdenite.", *Trans. Inst. Min. Metal.*, 84, C111-5, 1975.
7. Doheim, M. A., Abdel-Wahab, M. Z. and Rassoul, S. A., "Fluidized Bed Roasting of Molybdenite, Effect of Operation Variables", *Metal. Trans. B*, 7B, Sept, 1976.
8. Wilkomirsky, I. A., Watkinson, A. P. and Brimacombe, J. K., "Kinetics of

Oxidation of Molybdenite", *Inst. Min. Metal.* 86, C16-22, 1977.

9. Coudurier, L., Wilkomirsky, I., Morizot, G., "Molybdenite Roasting and Rhenium Volatilization in a Multiple Hearth Furnace", *Trans. Inst. Min. Metal.*, 79, C34-40m 1970,

10. Zelikman, A. N., "Solid-Phase Reactions Involving Molybdenum Trioxide", *Zh. Neorg. Khim*, 1, no. 121956, 2778-91, *Chem. Abst.*, 51, 10287, 1975.

11. Ammann, P. R. and Loosc, T. A., "The Oxidation Kinetics of Molybdenite at 525 to 635°C, *Metal. Trans.*, 2, 889-93, 1971.