

بررسی ترمودینامیکی احیای کربوترمی مولیبدنیت در حضور اکسید منیزیم

خدیجه بیرالوند*، محمد حسن عباسی** و علی سعیدی**

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

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

چکیده -
MoS₂-MgO-C MgO
K
(MgMoO₄) (MoO₂)
(CO)
() Mo-O-Mg-C () Mo-O-C
MoC Mo₂C Mo
واژگان کلیدی :

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

Kh. Biralvand, 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 MoS₂-MgO and MoS₂-MgO-C Systems was prepared. The reduction of MoS₂ with Carbon in the presence of Magnesium oxide proceeded through the direct oxidation of MoS₂ by MgO to form intermediate molybdenum oxidized Species, MoO₂ and MgMoO₄. The results showed that the gaseous phase is mainly composed of CO. Stability diagrams for Mo-O-C (Reduction of MoO₂ with carbon) and Mo-Mg-C-S-O (Reduction of MgMoO₄ with carbon) were also investigated. The results showed that the Reduction of oxidized species leads to the formation of Mo, Mo₂C, MoC or MgO products.

* - دانشجوی کارشناسی ارشد ** - استاد

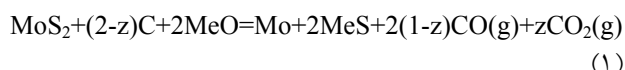
Keywords: *thermodynamic; carbothermic reduction; molybdenite; magnesium oxide.*

۱- مقدمه

مولیبیدن فلزی کمیاب و ارزشمند است که در صنایع مختلف نظیر تولید فولاد، صنایع الکتریکی و الکترونیکی، انرژی هسته‌ای و نفت کاربرد دارد. مولیبدنیت، مهمترین کانه مولیبیدن به شمار آورده می‌شود. با توجه به اهمیت مولیبیدن، فرایندهای استحصال و تولید این فلز، همواره مورد توجه بوده، به طوری که تاکنون روشهای صنعتی و آزمایشی بسیاری، برای استحصال مولیبیدن از مولیبدنیت^۱، به کارگرفته شده‌است. رایج‌ترین روش صنعتی به کاربرده شده، تشویه مولیبدنیت و تولید تری اکسید مولیبیدن (MoO_3)، خالص‌سازی این ترکیب و سپس احیای آن با گاز هیدروژن بوده‌است. این فرایند با مشکلات زیادی از قبیل آلودگیهای زیست‌محیطی به دلیل تولید و پخش گاز SO_2 ، هدر رفتن مولیبیدن 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 مولیبیدن از مولیبدنیت پیشنهاد شود. اما تاکنون هیچ یک از این روشها در مقیاس صنعتی مورد پذیرش قرار نگرفته‌است [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 کار برده شده در طول فرایند، چندان مرسوم 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 مولیبیدن از مولیبدنیت

مطرح شده است. برای چنین سیستمی واکنش زیر محتمل

خواهد بود [۹]:

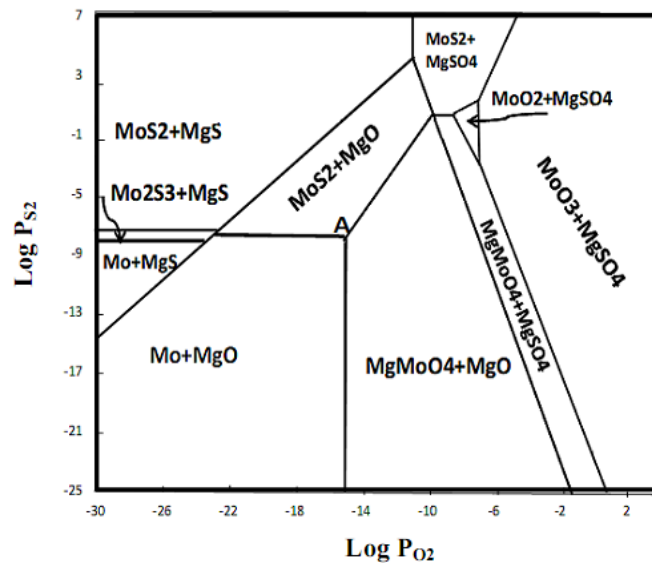


z به ترمودینامیک و سرعت واکنشهای میانی، وابسته است. واکنشهای میانی نیز با توجه به مقدار اولیه کربن و یا مقدار عامل جاذب گوگرد مصرفی (MeO)، ممکن است اتفاق بیفتند. در سالهای اخیر، آهک به عنوان یک عامل جاذب گوگرد مفید در فرایند احیای کربوترمی مولیبدنیت، مطرح بوده و تحقیقات زیادی در زمینه ترمودینامیک و سینتیک این فرایند، نظیر پژوهشهای صورت گرفته توسط من‌خاند، انجام شده است [۵-۷]. در این پژوهشها، مشاهده شد احیای کربوترمی مولیبدنیت، که از لحاظ ترمودینامیکی در دماهای زیر 1300°C امکانپذیر نیست، در حضور آهک به راحتی انجام می‌پذیرد و محصول نهایی مخلوطی از CaS و Mo_2C ، Mo خواهد بود [۹]. بعد از آهک، اکسیدمنیزیم نیز به عنوان یک عامل جاذب گوگرد مهم مطرح 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



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

جدول ۱ - واکنشهای شیمیایی مستقل موجود در سیستم MoS₂-MgO همراه با مقادیر ΔG° (دما: ۱۲۰۰K) [۱۰].

واکنش شیمیایی	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
$2MgS(s)+O_2(g)=2MgO(s)+S_2(g)$	-۳۵۲/۱۹۵
$4Mo(s)+3S_2(g)=2Mo_2S_3(s)$	-۵۴۵/۳۸۶
$Mo_2S_3(s)+0.5S_2(g)=2MoS_2(s)$	-۸۷/۵۴۷
$MoO_2+0.5O_2(g)=MoO_3$	-۸۰/۱۰۲
$Mo(s)+O_2(g)=MoO_2$	-۳۷۱/۵۶۳
$2Mo+2MgO(s)+3O_2(g)=2MgMoO_4$	-۱۰۳۷/۲۹۹
$2MgO(s)+3O_2(g)+S_2(g)=2MgSO_4$	-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=۴). 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 ۱۲۰۰K) نشان داده شده است. با استفاده از واکنشهای ارائه شده در جدول (۱) و مقادیر ΔG آنها می‌توان

اکتیویته فازهای گازی برابر با فشار جزئی آنها در نظر گرفته شده است. شکل (۱)، نمودار پایداری رسم شده برای سیستم MoS₂-MgO، در دمای ۱۲۰۰K را نشان می‌دهد. فازهای جامدی که در این سیستم می‌توانند حضور داشته باشند عبارتند از: Mo، MoS₂، Mo₂S₃، MoO₂، MoO₃، MgMoO₄، MgSO₄، MgS و MgO. فاز گازی در این سیستم مخلوط O₂-S₂ است. ساده‌ترین متغیرها در این سیستم P_{O2}، P_{S2} و T است. به دلایل عملی بهتر است P_{O2} و P_{S2} 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 MoS₂-MgO-C، همراه مقادیر ΔG° (دما: ۱۲۰۰K) [۱۰].

واکنش شیمیایی	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
2MoS ₂ (s)+2CO(g)+4CS(g)= Mo ₂ C(s)+4CS ₂ (g)+CO ₂ (g)	-۱۶۱/۰۹۸
2MgMoO ₄ +8CO(g)= Mo ₂ C(s)+2MgO(s)+7CO ₂ (g)	-۵۱/۲۷۰
MoS ₂ +2CO ₂ (g)+2CS(g)= MoO ₂ +2CO(g)+2CS ₂ (g)	-۸۵/۹۳۲
MoO ₃ +CO(g)= MoO ₂ +CO ₂ (g)	-۹۸/۰۰۳
MoO ₂ +MgO(s)+CO ₂ (g)= MgMoO ₄ +CO(g)	۳۱/۰۱۸
MgS(s)+CS(g)+CO ₂ (g)= MgO(s)+CS ₂ (g)+CO(g)	-۱۲۳/۳۴۲
MgS(s)+2CO ₂ (g)+CS(g)= MgCO ₃ +CS ₂ (g)+CO(g)	-۲۲/۳۸۲
MgSO ₄ +3CO(g)+CS(g)= MgCO ₃ +2CO ₂ (g)+CS ₂ (g)	-۲۳۱/۶۷۶
CO(g)+0.5O ₂ (g)= CO ₂ (g)	-۱۷۸/۱۰۴
CS(g)+0.5S ₂ (g)= CS ₂ (g)	-۱۲۵/۳۴۹

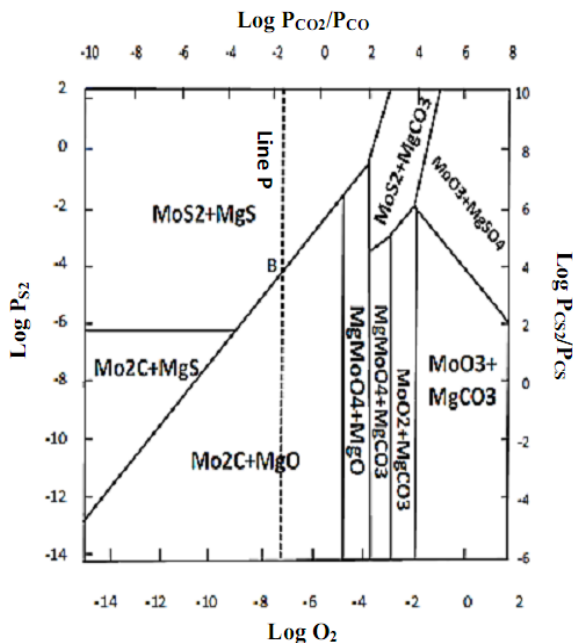
نمودار پایداری سیستم MoS₂-MgO را با توجه به تغییرات logP_{S₂}، نسبت به تغییرات logP_{O₂} با استفاده از نرم افزارهای مربوطه رسم کرد. در این تحقیق به منظور رسم نمودارهای پایداری از نرم افزار HSC استفاده شد [۱۱]. با توجه به نمودار به دست آمده، شکل (۱)، مشاهده می شود که ناحیه مربوط به احیای مولیبدنیت، در قسمت پایین سمت چپ نمودار، واقع شده است. مطابق با نمودار رسم شده، مشاهده می شود که مخلوطی از Mo-MgO-MgMoO₄-MoS₂، در نقطه ثابت A، با هم در تعادل اند. همچنین فازهای MgO-MgMoO₄-MoS₂ و Mo-MgMoO₄-MgO، در تعادل با یک فاز گازی اند. با توجه به ترکیب مخلوط گازی و همچنین نسبت MoS₂ به MgO، مخلوط MoS₂-MgO می تواند به Mo-MgS یا MgMoO₄-MgO تبدیل شود. باید توجه داشت که دی اکسید مولیبدن (MoO₂) در حضور اکسید منیزیم ناپایدار بوده و به صورت مولیبدات منیزیم^۳ (MgMoO₄) واکنش می دهد:

جدول (۲) ارائه شده است. R= N-C=۱۵-۵=۱۰

با توجه به واکنشهای مستقل ارائه شده در جدول (۲) و با فرض آنکه $(P_{CO})^2/P_{CO_2}=1$ ، می توان نمودار پایداری سیستم مورد نظر را رسم کرد. شکل (۲)، نمودار پایداری سیستم Mo-Mg-S-O-C، را در دمای ۱۲۰۰K، نشان می دهد. مطابق با این نمودار مشاهده می شود که مخلوط MoS₂-MgO، ناپایدار بوده و در حضور کربن با توجه به ترکیب فاز گازی، می تواند به صورت Mo₂C-MgS یا MgMoO₄-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

$$\text{MoO}_2 + \text{MgO} + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{MgMoO}_4 \quad (۲)$$

واکنش مذکور (واکنش ۲) نشان می دهد که مخلوط MoO₂ و MgO، در اتمسفر اکسیدی و در دمای محیط ناپایدار بوده و می توانند فازمیانی مولیبدات منیزیم (MgMoO₄) را ایجاد کنند. نمودار پایداری مربوط به سیستم MoS₂-MgO-C، در دمای ثابت

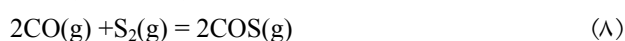


شکل ۲ - نمودار پایداری برای سیستم Mo-Mg-S-O-C، در دمای ۱۲۰۰K.

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



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



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

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 جزئی CS، CS₂، S₂ و COS در مقایسه با فشار CO بسیار کوچک اند. این امر نشان دهنده جذب بالای گوگرد توسط اکسید منیزیم است.

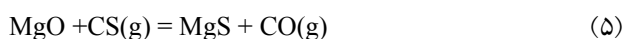
فشار $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ و اکتیویته کربن برابر با یک در نظر گرفته شده، به دست آمده است. ترکیبات گازی در سمت چپ این خط ناپایدار بوده و رسوب کربن را در این منطقه شاهد هستیم. در این ناحیه فاز پایدار به جای Mo فلزی Mo₂C خواهد بود. خط P نمودار را در نقطه B، قطع می‌کند. ترکیب 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 فازگازی را در دماهای مختلف به دست آورد (فشار کل برابر با یک اتمسفر) [۱۰]:



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



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



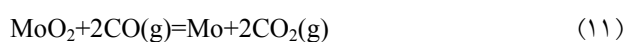
$$\text{Log} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) = 7107.848 \frac{1}{T} - 0.538$$



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 × 1/341	10 ⁻²² × 4/890	10 ⁻³ × 2/279	10 ⁻⁸ × 1/430	0/018	0/627	0/225	1000
10 ⁻² × 4/204	10 ⁻²⁰ × 1/130	10 ⁻⁴ × 8/060	10 ⁻⁸ × 8/960	10 ⁻³ × 5/654	0/890	0/070	1100
10 ⁻² × 1/061	10 ⁻¹⁹ × 1/030	10 ⁻⁴ × 2/250	10 ⁻⁷ × 3/370	10 ⁻³ × 1/435	0/971	10 ⁻² × 1/754	1200
10 ⁻³ × 2/980	10 ⁻¹⁹ × 6/030	10 ⁻⁵ × 6/900	10 ⁻⁷ × 9/800	10 ⁻⁴ × 4/050	0/992	10 ⁻³ × 4/895	1300
10 ⁻⁴ × 9/810	10 ⁻¹⁸ × 2/670	10 ⁻⁵ × 2/440	10 ⁻⁶ × 2/420	10 ⁻⁴ × 1/340	0/998	10 ⁻³ × 1/599	1400
10 ⁻⁴ × 3/710	10 ⁻¹⁸ × 9/630	10 ⁻⁶ × 9/830	10 ⁻⁶ × 5/270	10 ⁻⁵ × 5/070	0/999	10 ⁻⁴ × 6/020	1500

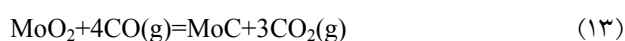
فاز گازی در این سیستم مخلوط CO-CO₂ است. بنابراین برای رسم نمودار پایداری، چهار واکنش شیمیایی مستقل مورد نیاز است. این واکنشهای شیمیایی مستقل را می توان به صورت زیر نوشت [۱۰]:



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



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



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



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

مطابق با واکنشهای (۱۱) تا (۱۳) و واکنش (۴)، می توان 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 می دهد. فشار کل حاکم بر سیستم ۱ اتمسفر در نظر گرفته شده است. این شکل نشان می دهد که تعادل همزمان میان MoC، MoO₂ و C در دمای ۵۲۷°C، اتفاق می افتد. این امر، به معنای آن است که دی اکسید مولیبدن، می تواند 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 می رود. زمانی که پودر مولیبدنیت و اکسید منیزیم، به خوبی با هم مخلوط شوند، تحت شرایط اتمسفر اکسیدی، مولیبدات منیزیم به صورت زیر تشکیل می شود [۱۰]:



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

همچنین واکنش مولیبدنیت و اکسید منیزیم در اتمسفر اکسیدی می تواند به صورت زیر پیش برود [۱۰]:

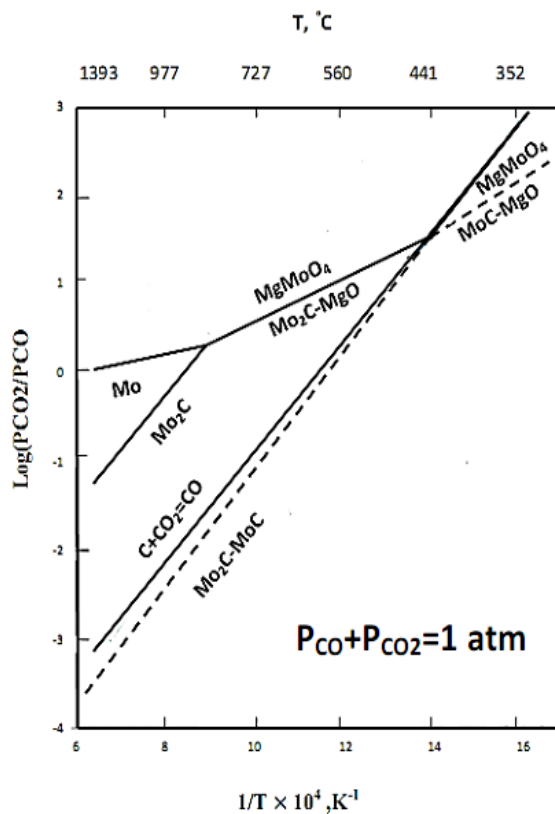


$$\Delta G^\circ = -0.0319T + 198.96 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

بنابراین باید سیستمهای Mo-O-C (احیای دی اکسید مولیبدن با کربن) و Mo-Mg-O-C (احیای مولیبدات منیزیم 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 می شود. مطابق با قانون فاز گیبس، ماکزیمم تعداد فازهایی که می توانند در این سیستم (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 Mo، Mo₂C، C، MoO₂ و MoC و



شکل ۴ - نسبت 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 عمده فاز گازی را به خود اختصاص می‌دهد. این امر حاکی از گوگردزدایی بالای اکسید منیزیم است.
- نمودارهای پایداری حاصل از احیای فازهای میانی اکسیدمولیبدن (دی اکسید مولیبدن و مولیبدات منیزیم) نشان داد که می‌توان با انتخاب شرایط ترمودینامیکی مناسب از ایجاد برخی از فازهای مولیبدن جلوگیری کرد.

در 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- نتیجه گیری

- 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

