

تشویه و احیاء کنسترات مولیبدنت مجتمع مس سرچشمه کرمان

دکتر خطیب اسلام صدرنژاد

دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی دانشگاه صنعتی شریف

مهندس حمید کبیری قمی - مهندس حبیبآ... دماوندی - مهندس مرتضی صمدیان

دانشجویان کارشناسی ارشد رشته متالورژی دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

تشویه و احیاء چند نمونه از کنسترات مولیبدنت تولیدی مجتمع مس سرچشمه کرمان در دو نوع گوره افقی و عمودی به طریق مستقیم و با استفاده از مگانیزم‌های بستر ساکن و سیال مورد آزمایش قرار گرفته است. تاثیر عوامل مهمی همچون طرح گوره، دمای عملیات و نحوه دمیدن گاز بر ترمودینامیک و سینتیک واکنشهای تشویه و احیاء مورد بررسی واقع شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که اگرچه تولید فلز مولیبدنت از طریق فرآیندهای پیرو متالورژی از نظر تئوری میسر است، اما مشکلات و نارسایی‌هایی در نحوه رساندن سرعت این فرآیندها به حد لازم برای تولید اقتصادی وجود دارد که رفع آنها از طریق مطالعه مگانیزم‌های انتقال مواد مقدور به نظر می‌رسد.

Roasting and Reduction of Molybdenite Concentrate Produced in Sar - Cheshmeh Copper Complex

K. Sadrnezhad, Ph.D.

&

H. Kabiri - Ghomi, B.Sc. - H. Damavandi, B.Sc. - M. Samadiyan, B.Sc.

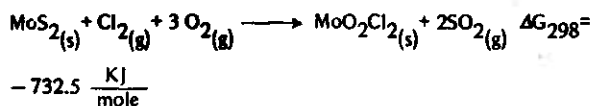
Metal. Eng. Dept. Sharif Univ. of Tech.

ABSTRACT

Roasting and reduction of molybdenite samples, produced in Sar - Cheshmeh copper complex are studied in two types of horizontal and vertical furnaces utilizing the static - bed and the fluidized - bed mechanisms. The influences of the important process - variable such as the design and the temperature of the furnace and the rate and the direction of flow of gas on the thermodynamics and the kinetics of the roasting and the reduction reactions are studied. According to the results, although the pyrometallurgical processes can lead theoretically to the formation of the pure metal, but there are difficulties in increasing the production rate to an economically feasible level. Further investigation especially on the transfer mechanisms are necessary to overcome these difficulties and to increase the production rate.

تحقیقات در زمینه بهبود این روشها و احیانا " تلفیق آنها با روشهای خشک مانند تشویه و یا محلول ساختن در دست انجام است (۹). اما میزان بازیابی در روشهایی که از فلوتاسیون استفاده می کنند، کم بوده و انجام فلوتاسیون مکرر نیز غیراقتصادی است. بنابراین قسمتی از مولیبدن معمولاً " هدر رفته و همراه با سولفید مس وارد کوره انعکاسی^۸ می شود.

برای افزایش میزان بازدهی، لازم است عملیات فلوتاسیون را بهر حال در جایی متوقف کرد و روش مطلوب تری را برای بازیابی مولیبدنیت فقیر به کار بست. برای مثال تحقیقات نسبتاً مفصلی در مورد کلرینه کردن مولیبدنیت در سالهای اخیر انجام شده است که طی آن مولیبدنیت در غیاب اکسیژن به $MoCl_2$ و در حضور اکسیژن به MoO_2Cl_2 تبدیل می شود. واکنشهای مربوطه در دمای پایین خود به خود انجام گرفته و محصولات به دست آمده می توانند به مولیبدن تبدیل شوند. واکنش اکسی کلرینه شدن مولیبدنیت برای مثال به قرار زیر است:



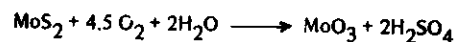
محصول این واکنش یعنی MoO_2Cl_2 می تواند مستقیماً " توسط هیدروژن احیاء شده و تولید پودر مولیبدن کند. این ماده همچنین می تواند در آب حل شده و از طریق عملیات بعدی تولید اکسید مولیبدیک MoO_3 یا مولیبدات کلسیم $CaMoO_4$ نماید. مشکل اصلی در انجام فرایند فوق، کند بودن واکنشهاست. به طوری که مطالعه سینتیک تحولات روشهای افزایش سرعت از اهمیت خاصی برخوردار است. براساس تحقیقات انجام شده، در صورت استفاده از فرایند ستر سیال برای اکسی کلرینه کردن پودر مولیبدنیت، مکانیزم شیمیایی کنترل کننده خواهد بود (۷).

کاربرد مولیبدنیت حداقل به سه صورت انجام می شود. در حالت اول دی سولفید مولیبدن MoS_2 پس از تصفیه به عنوان روغنکار^۹ مورد استفاده قرار می گیرد. در حالت دوم، سولفید مولیبدن از طریق تشویه به اکسید مولیبدیک MoO_3 تبدیل شده و سپس به روش تر و یا خشک تبدیل به مولیبدن و یا فرو مولیبدن می شود. موارد کاربرد اکسید مولیبدیک و عملیات انجام شده بر آن فراوان است. ذیلاً " به ذکر پاره ای از این موارد می پردازیم.

اکسید مولیبدیک می تواند در ساخت سرامیک، شیشه، کود شیمیایی، کاتالیزور، مواد شیمیایی واسطه^{۱۰} و رنگ مورد استفاده قرار گیرد. با انجام عملیات شیمیایی توبراکسید مولیبدیک می توان مولیبدات آمونیوم $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ تولید کرد و آنگاه از طریق احیاء این ماده در کوره الکتریکی پودر مولیبدن به دست آورد. حرارت دادن مخلوطی از اکسید مولیبدیک، آلومینیوم، فروسیلیسوم و مواد سرباره ساز در کوره الکتریکی نیز می تواند باعث تولید فرومولیبدن شود. اکسید مولیبدیک را همچنین می توان با چسب مخلوط کرده و توسط پرس هیدرولیک به خسته^{۱۱} تبدیل ساخت. در صورتی که از آهک استفاده نمود. مولیبدات کلسیم به وجود خواهد آمد. فرو مولیبدن، خسته و مولیبدات کلسیم هر سه قابل افزایش به فولاد و چدن هستند.

مهمترین مینرال مولیبدن، مولیبدنیت^{۱۲} یا فرمول MoS_2 است. این گانه که ماده اولیه اصلی برای تولید فلز مولیبدن است، به میزان ۰/۲ تا ۰/۵ درصد به صورت پراکنده در سنگ های آتشفشانی یافت می شود. مولیبدنیت همچنین به میزان ۰/۰۲ تا ۰/۰۸ درصد در ذخائر فقیر مس موجود بوده و به صورت محصول جنبی در عملیات کانه آزاری می تواند بازیابی شود (۱). هشتاد درصد تولید جهانی مولیبدن از این طریق انجام می شود. بزرگترین تولیدکنندگان مولیبدن به ترتیب امریکا، شیلی، کانادا و شوروی با تولید سالانه جمعا " برابر ۵۰۰۰۰ تن هستند. مجموع تولید دنیا در سال ۱۳۶۲ حدود ۶۲۰۰۰ تن بوده است. عیار سنگ معدن مس سرچشمه گرمای ۰/۳۵ درصد به صورت سولفید مولیبدن است که فقط ۶۵ درصد آن قابل بازیابی است. لذا با توجه به استخراج ۳۴۰۰۰ تن سنگ معدن در روز، روزانه حدود ۸ تن مولیبدن از سنگ خورده شده مس قابل بازیابی است. این میزان در سال حدود ۲۵۰۰ تن بالغ می شود که ایران را پس از پرو^{۱۳} در رتبه هشتمین کشور جهان از لحاظ ظرفیت تولید مولیبدن قرار می دهد (۲). طبق آمار ارائه شده توسط وزارت معادن و فلزات، سالانه حدود ۶۰۰ تن مولیبدن به صورت محصول جنبی مس بازیابی و به خارج صادر می شود (۳). با توجه به اهمیت مولیبدن به عنوان یکی از مواد اولیه قابل مصرف در صنایع مختلف مانند تولید فولاد و چدن، رنگ، کود، وسائل حمل و نقل، ابزار و ماشین آلات صنعتی، تجهیزات کشاورزی و همدنی، نیروگاهها، صنایع غذایی و شیمیایی، تولید نفت و گاز، لوله ها، تجهیزات لوله ای دیگهای بخار، گرمکن ها، مبدلهای حرارتی، کندانسورها، تقطیرکننده ها و وسائل تصفیه نفت و آب، انجام مطالعات اولیه برای بهبود بازیابی و نیز مصرف این ماده در داخل کشور ضروری است.

حضور عنصر مهمی چون رنیوم^{۱۴} در کنشرات مولیبدنیت باعث افزایش اهمیت تحقیق بر این ماده در داخل کشور شده است. کنشرات مولیبدنیت خود موارد مصرف فراوان داشته و همچنین می تواند برای تولید فلز مولیبدن یا ترکیبات آن مورد استفاده قرار گیرد. برای تولید این ماده از روش فلوتاسیون^{۱۵} آبی روش ثقلی^{۱۶} می شود استفاده کرد. برای بالا بردن درجه خلوص مولیبدنیت، عمل جداسازی را چندین بار می توان تکرار کرد. از روغن کاج به عنوان کف کننده و از نفت و یا گازوئیل برای جدا ساختن کف می توان استفاده کرد (۴). جداسازی سولفیدهای مولیبدن و مس به طرق مختلف میسر است. بارداشت مولیبدنیت توسط نشاسته پس از فلوته شدن سولفید مس یکی از این روشهاست. استفاده از سولفید سدیم و یا سیانور سدیم (یا پتاسیم) برای بارداشت سولفید مس و آنگاه فلوتاسیون سولفید مولیبدن یکی دیگر از این روشهاست. روشهای متنوع دیگری نیز در منابع علمی شرح داده شده اند که خواننده می تواند برای اطلاع بیشتر به آنها مراجعه کند (۴-۸). یکی از این روشها اکسیداسیون مرطوب به روش تعلیقی در محیط آلی درون اتوکلاو است. اکسید مولیبدیک به دست آمده از این روش می تواند برای تهیه فرومولیبدن، مواد شیمیایی یا مولیبدات آمونیوم مورد استفاده قرار گیرد:



آزمایش‌ها

آزمایش ۱- تشویه سولفید مولیبدن در کوره الکتریکی افقی
کنسترات مولیبدنیت به دست آمده از مجتمع مس سرچشمه کرمان با AT لیزر و مشخصات جدول ۱ در کوره خشک‌کن قرار گرفته و در دمای ۱۱۰ به مدت ۲ ساعت خشک و سپس الک گردید. نمره کوچکتر از ۰/۰۹ میلی متر مورد آزمایش قرار گرفت. طرح وسیله آزمایش در شکل ۱ نمایش داده شده است.

مقدار ۵۰ گرم از نمونه کنسترات همراه با دو عدد قاپک هر یک محتوی یک گرم کنسترات مولیبدنیت مطابق شکل ۲ در داخل محفظه واکنش قرار گرفت و تا دمای معین بدون دمش هوا حرارت داده شد. تغییر وزن نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت برای دماهای ۲۰۰ الی ۵۰۰ درجه سانتیگراد نشانگر میزان واکنش انجام شده در این مدت بود (شکل ۳). نمونه ۵۰ گرمی به منظور مقایسه و تعیین آنالیز شیمیایی و نمونه‌های یک گرمی برای تعیین افت وزنی مورد استفاده قرار گرفتند. بعد از هر ۲۴ ساعت نمونه‌ها از درون کوره خارج شده و توزین شدند. در مرحله بعدی آزمایش، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار گرفته و سپس توزین شدند. نتایج به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که از شکل پیداست، بیشترین کاهش وزن مربوط به دماهای بین ۲۵۰ الی ۵۰۰ درجه سانتیگراد است که در آن اکسیداسیون گوگرد با سرعت بیشتری انجام می‌شود.

جدول ۱- مشخصات کنسترات مولیبدنیت به دست آمده از مجتمع مس سرچشمه کرمان

تجزیه شیمیایی

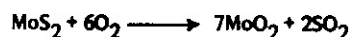
ماده	درصد وزنی %	ماده	درصد وزنی %
Mo	۴۹/۹۵	Zn	۰/۰۴
S	۳۹/۴۵	Re	۰/۰۷
Fe	۳/۹۲	As	۰/۰۹
Cu	۲/۲۰	SiO ₂	۲/۸۶
Pb	۰/۰۶	CaO	۰/۲۱

سایر مشخصات

رنگ : خاکستری مایل به سیاه
چگالی : ۴/۷ گرم بر سانتی متر مکعب
رطوبت : ۱/۴۳ درصد

بر اساس تجزیه دریافتی از شرکت ملی صنایع مس ایران.

یکی از مشکلات فرایند تشویه سولفید مولیبدن، کند بودن واکنش و رفیق بودن گاز SO₂ حاصل است. به طوری که استفاده از این گاز برای تولید اسید سولفوریک مقرون به صرفه نیست. حال در صورتی که با افزایش سرعت واکنش مثلاً "از طریق اختلاط شدید مولیبدنیت و اکسیژن در فرایند بستر سیال غلظت گاز SO₂ بالا رود. دمای محفظه واکنش نیز به علت حرارت‌زا بودن فرایند تشویه بالا خواهد رفت و در نتیجه اکسید چهار ظرفیتی مولیبدن MoO₂ تولید خواهد شد.

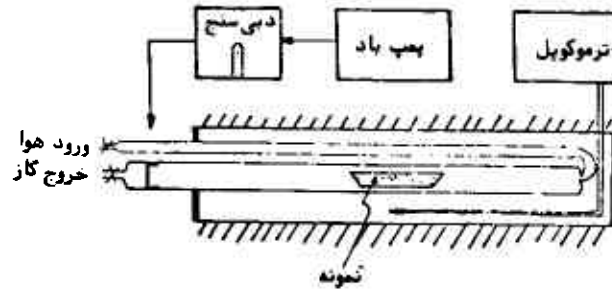


این ماده در روش هیدرومتالورژی برای تولید مولیبدن در محلول آمونیاک حل نشده و مشکل ایجاد می‌کند. بنابراین لازم است دمای محفظه در صورت استفاده از فرایند بستر سیال به دقت کنترل شود. روش متداول برای تشویه سولفید مولیبدن، در شرایط فعلی استفاده از کوره‌های چندین طبقه است که مواد ضمن به هم خوردن و حبابایی از طبقات بالا به طبقات پایین به تدریج اکسید شده و حرارت خود را نیز از دست می‌دهند. حداکثر دما در این کوره‌ها ۶۰۰ °C بوده و با توجه به فضای زیادی که اشغال می‌کنند، بازدهی نسبتاً کمی را دارا هستند. اما استفاده از فرایندهای مدرن تشویه همچون کوره‌های بستر سیال نه تنها می‌تواند بر سرعت واکنش تشویه افزود، بلکه قادر به بالا بردن غلظت گاز SO₂ برای مصارف تولید اسید سولفوریک نیز می‌شود. با تغییر نوع و مکانیزم واکنش تشویه نیز می‌توان به مقصود موق دست یافت. اما به دلیل نارسایی اطلاعات موجود، لازم است تحقیقات بیشتری در این خصوص به عمل آید.

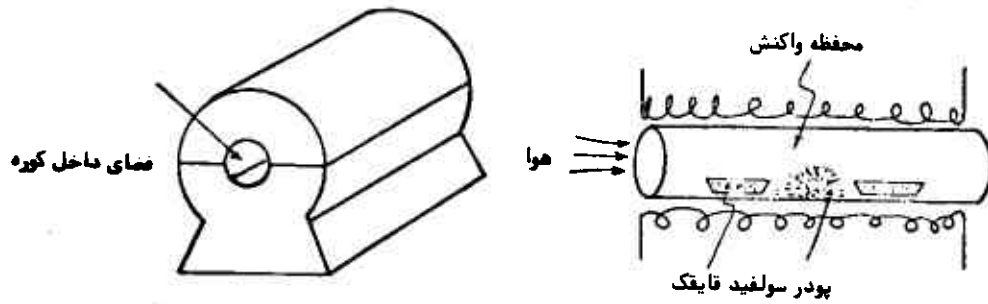
اکسید مولیبدیک حاصل از تشویه مولیبدنیت را می‌توان توسط گاز هیدروژن احیاء کرد. محصول این فرایند پودر مولیبدن است. این پودر را می‌توان مستقیماً به آلیاژهای غیر آهنی اضافه کرد و یا از طریق ریخته‌گری، اکستروژن و نورد به میله مفتول و ورق تغییر شکل داد. استفاده از پرسی هیدرولیک برای فشردن پودر و سپس عملیات زینت‌سازی تحت آتمسفر هیدروژن و آنگاه عملیات شکل دادن نهایی مانند فورجینگ و نورد نیز می‌توانند برای تولید مفتول، سیم و ورق مولیبدن مورد استفاده قرار گیرند. احیاء مستقیم سولفید مولیبدن توسط گازهای هیدروژن، منواکسید کربن و منان نیز ممکن است عملی باشد. لکن اطلاعات کافی در این زمینه در حال حاضر در دسترس نیست. لذا لازم است فعالیتهای تحقیقاتی در این خصوص به عمل آید.

در این مقاله ضمن ارائه نتایج بررسی‌های انجام شده در مورد تشویه کنسترات مولیبدنیت به دست آمده از مجتمع مس سرچشمه کرمان، به بررسی نحوه احیاء این ماده توسط گاز هیدروژن و هیدروکربنها در یک فرایند بستر سیال پرداخته شده است. مطالعات انجام شده در زمینه‌های فوق ادامه دارد و در صورت رفع اشکالات موجود شیوه‌های جدیدی، علاوه بر روشهای مورد استفاده فعلی به دست خواهد آمد. مشکلات اصلی در انجام این شیوه‌ها به قرار زیر می‌باشد:

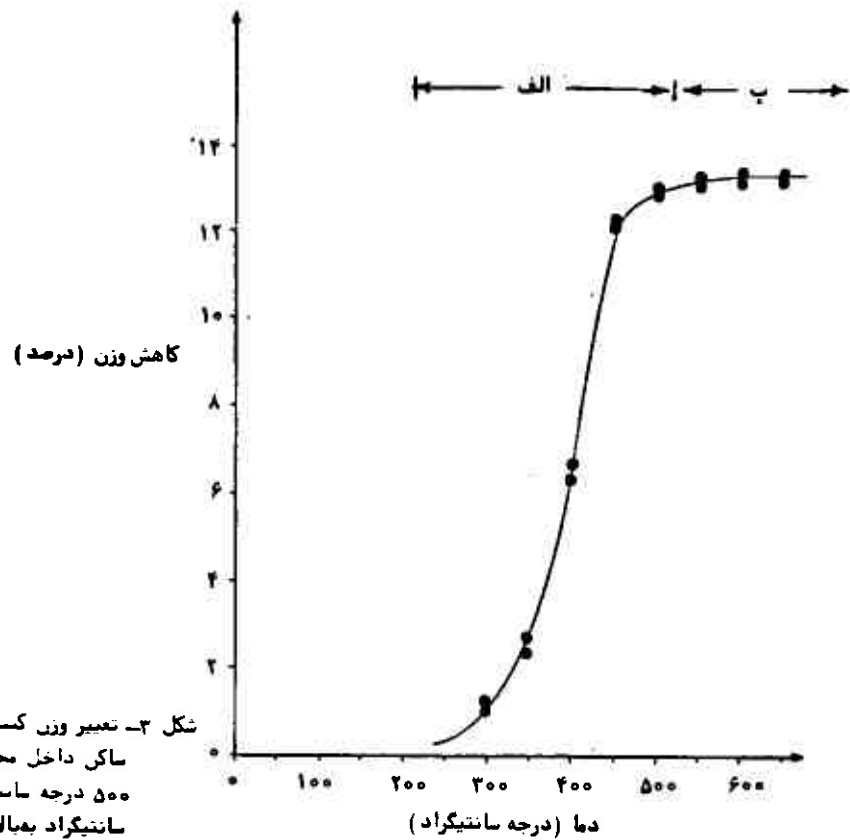
- شناوری ناقص مواد و ایجاد قطعات بزرگ چسبیده بهم.
- توزیع غیریکنواخت دما و ترک خوردن محفظه واکنش.
- کمیاب مواد مرغوب و مشکلات مربوط به ساختن محفظه واکنش.
- جمع‌آوری گاز خروجی و جلوگیری از آلودگی محیط کار.
- نقص اطلاعات نرم‌دینامیکی و کوچک بودن سرعت واکنشها.



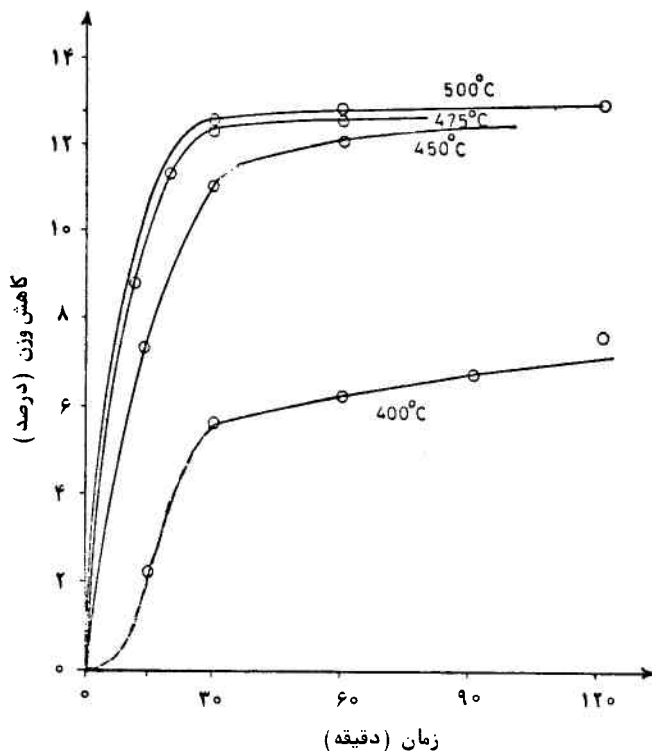
شکل ۱- طرح کوره الکتریکی تونلی برای تسویه سولفید مولیبدن



شکل ۲- نحوه قرار دادن کنسنترات مولیبدنیت و قایق‌های سرامیکی در داخل کوره الکتریکی افقی



شکل ۳- تغییر وزن کنسنترات مولیبدنیت در اثر گرم کردن در هوای ساکن داخل محفظه آزمایش بدون دمش هوا (الف) از ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت و (ب) از ۵۵۰ درجه سانتیگراد به بالا به مدت یک ساعت.



شکل ۵- تغییر وزن کنسنترات مولیبدن برحسب زمان و دما در شرایط دمش هوا با دبی ورودی ۵۰۰ سانتیمتر مکعب در دقیقه.

آزمایش ۳- احیاء اکسیدمولیبدیک توسط گاز هیدروژن در کوره تونلی افقی

اکسید تشویه شده مولیبدنیت در کوره تونلی افقی قرار گرفت و در دمای 500°C توسط جریان گاز هیدروژن با دبی ورودی ۵۰۰ سانتیمتر مکعب در دقیقه به مدت ۵ ساعت احیاء شد. عیار نمونه کنسنترات پس از تشویه و نمونه‌های احیاء شده به ترتیب در دمای نمونه ۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت در جدول ۲ ذکر گردیده است.

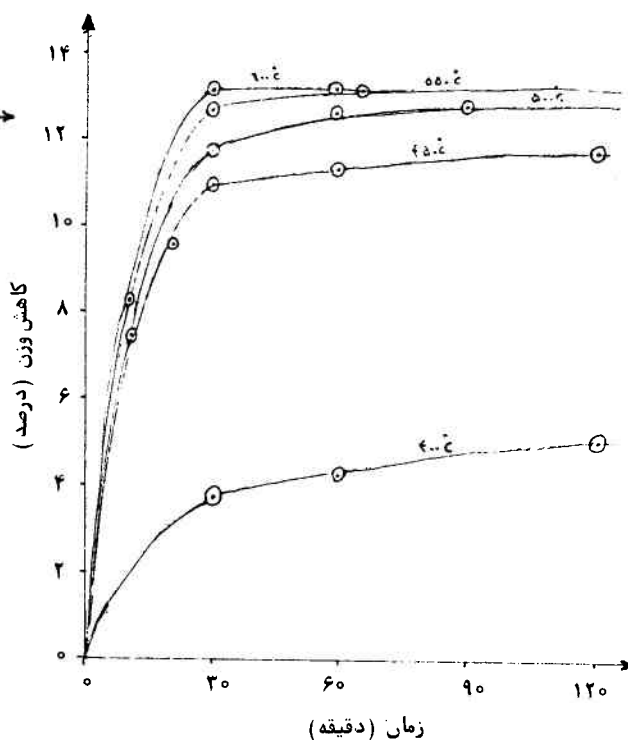
جدول ۲- ترکیب شیمیایی نمونه‌های تشویه و احیاء شده مولیبدنیت

ردیف	نمونه	درصد وزنی مولیبدن فلزی
۱	کنسنترات تشویه شده	۶۵/۷۰
۲	اکسید مولیبدیک پس از احیاء در ۵۰۰ درجه سانتیگراد	۷۳/۸۵
۳	اکسید مولیبدیک پس از احیاء در ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد	*۷۰/۱۰

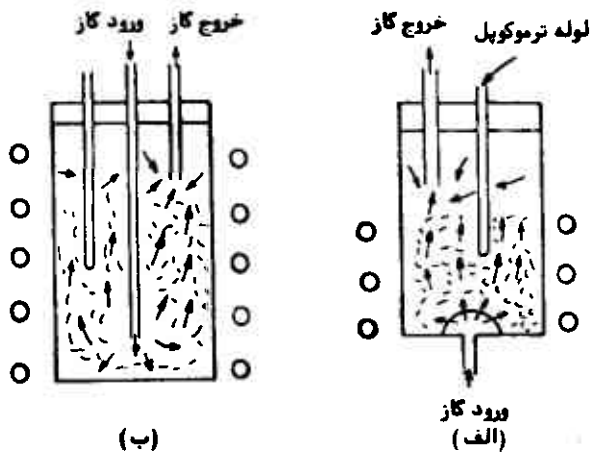
* احیاء کامل احتمالاً " به علت نشت هیدروژن به خارج دستگاه تحقق پیدا نکرده است.

آزمایش ۲- سینتیک واکنش تشویه در کوره الکتریکی افقی

مقدار یک گرم از کنسنترات مولیبدنیت خشک در کوره تونلی افقی در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت و میزان تغییر وزن آن برحسب زمان و دما در شرایط بدون دمش هوا و با دمش هوا تعیین و رسم شد. نتایج حاصل در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. مقایسه اطلاعات شکلها نشان می‌دهد که با دمش هوا درصد کاهش وزن در دمای 400°C به میزان قابل ملاحظه و در دماهای بالاتر اندکی افزایش می‌یابد. از آنجا که این افزایش در زمانهای زیاد هم حفظ می‌شود، لذا علل ترمودینامیکی مانند تغییر فشار جزئی اکسیژن در اثر دمش هوا و تغییر ثابت تعادل در اثر افزایش دما نیز علاوه بر علل سینتیکی مانند انتقال اکسیژن به محل واکنش و محدود بودن سرعت واکنش‌ها در ایجاد این تغییر نقش دارند. تعیین میزان تاثیر هر یک از این عوامل نیاز به تحقیقات گسترده‌تر داشته و در اطلاعات علمی موجود در این مورد تناقض هست.



شکل ۴- تغییر وزن کنسنترات مولیبدنیت برحسب زمان و دما در حالت



شکل ۷- طرح وسیله آزمایش برای احیاء مستقیم سولفید مولیبدن.
الف) دمش از کف و ب) دمش از بالا

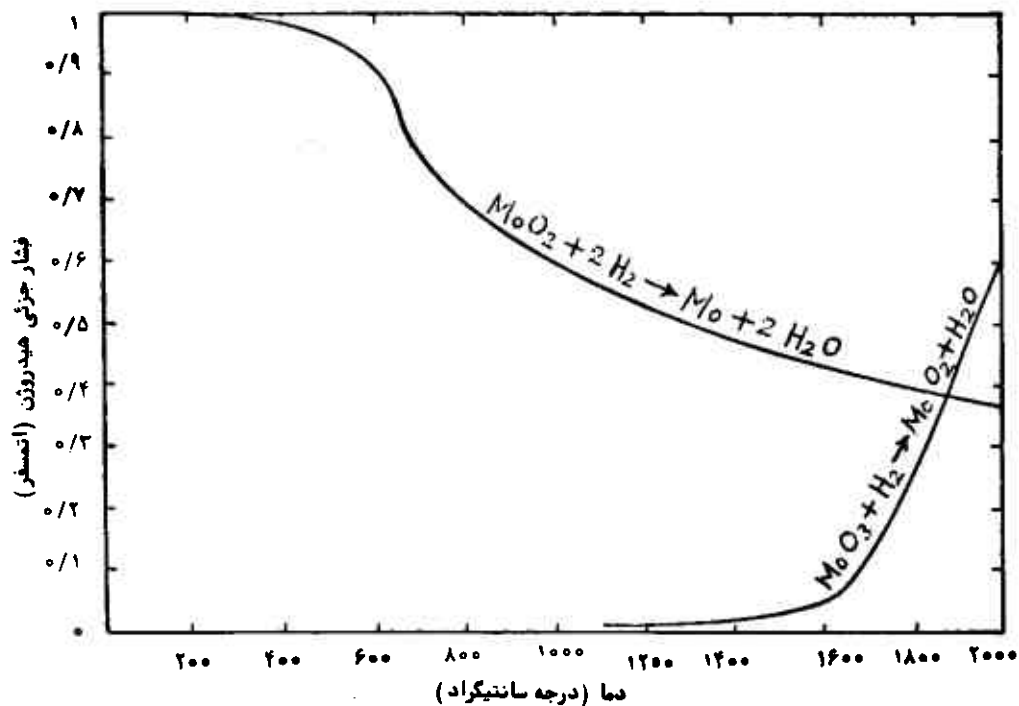
محرکه لازم در این آزمایش، مقدار قابل ملاحظه‌ای از کنسنترات در قسمت پایین محفظه جمع شده و بصورت احیاء نشده باقی ماند، نتایج بعدست آمده در جدول ۳ ذکر شده است.

دیاگرام پایداری مولیبدن و اکسیدهای ۴ و ۶ ظرفیتی آن با استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی موجود برای فشار کل یک جو نحاسیه و در شکل ۶ رسم شده است. اطلاعات رسم شده نشانگر امکان احیاء اکسید مولیبدن توسط گاز هیدروژن حتی در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد است.

آزمایش ۴- احیاء سولفید مولیبدن توسط گاز هیدروژن در بستر سیال به علت اهمیت فرآیند انتقال در میزان پیشرفت و سرعت واکنشهای احیاء، از فرآیند بستر سیال برای شناور نگهداشتن مواد در فضای محفظه احیاء استفاده شد. وسیله آزمایش مطابق شکل ۷ از بتون نسوز ساخته شد. طرح وسیله طوری انجام گرفت که مواد سیال همراه گاز از محفظه خارج نشوند. نتایج حاصل نشاندهنده بهبود قابل ملاحظه در درصد احیاء در فرآیند دمش از بالا بود به طوری که میزان احیاء در فرآیند دمش از کف به ۲۲/۶ درصد ولی در فرآیند دمش از بالا به ۷۴ درصد رسید. علت این موضوع شناوری بهتر بود در فرآیند دمش از بالا بود.

آزمایش ۵- احیاء کنسنترات مولیبدنیت توسط گاز احیاء کننده در بستر سیال

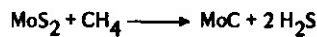
حدود ۱۰۰ گرم کنسنترات مولیبدنیت در محفظه سرامیکی شکل ۵- الف قرار گرفت و توسط گاز هیدروژن با خلوص ۹۹ درصد احیاء شد. به دلیل کامل نشدن فرایند شناوری و همچنین فراهم نبودن انرژی



شکل ۶- دیاگرام پایداری مولیبدن و اکسیدهای ۴ و ۶ ظرفیتی آن در مجاورت گاز هیدروژن توجه کنید که فشار کل گاز یک اتمسفر است.

جدول ۳- نتیجه احیاء کنسنترات سولفیدی و اکسیدی از طریق دمش گاز هیدروژن

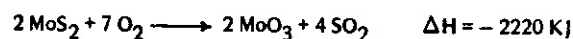
ردیف	ماده اولیه	مدت احیاء (دقیقه)	دمای محفظه (درجه سانتی گراد)	دبی گاز احیائی (سانتی متر مکعب در دقیقه)		درصد احیاء
				هیدروژن	آمونیاک	
۱	کنسنترات مولیبدنیت	۲۵	۱۲۰۰	۱۰۰۰	-	۱۶
۲	کنسنترات مولیبدنیت	۷۵	۱۲۰۰	۸۰۰	-	۲۳
۳	کنسنترات مولیبدنیت	۱۰۰	۱۲۰۰	۶۰۰	-	۱۶
۴	کنسنترات مولیبدنیت	۲۰۰	۱۲۰۰	-	۱۶۰۰	۱۸
۵	کنسنترات تشویه شده	۱۰۰	۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰	۲۰۰۰	-	۶۲
۶	کنسنترات تشویه شده	۱۱۵	۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰	۲۰۰۰	-	۷۲
۷	کنسنترات تشویه شده	۱۲۰	۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰	۲۵۰۰	-	۶۵



آزمایشهای تجربی برای تولید کاربید مولیبدن از این طریق توسط فرایند محفظه سیال در دست انجام است و در صورت موفقیت می تواند باعث تسهیل در فرایند احیاء کنسنترات مولیبدنیت شود.

بحث

نمودار شکل ۳ نشان دهنده شرایط ترمودینامیکی لازم برای تشویه سولفید مولیبدن است. حداقل دمای لازم برای کامل شدن واکنشهای تشویه، براساس اطلاعات این نمودار، حدود ۵۵۰ درجه سانتیگراد است. از آنجا که واکنش تشویه به شدت حرارت زاست، لذا معمولاً پس از شروع واکنشهای تشویه، دمای محفظه واکنش افزایش می یابد.

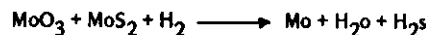


برای تنظیم دمای محفظه، حرارت تولید شده باید به نحوی مصرف شود. بنابراین از کوره های طبق استفاده می شود که با توجه به ظرفیت حرارتی زیاد بدنه آنها، مشکل افزایش زیادی دما از بین می رود. در فرآیندهای محفظه سیال، به دلیل بهم خوردن شدید مواد، سرعت واکنشها افزایش یافته و دما بالا می رود لذا لازم است سرعت دمش هوا و پودر در حدی تنظیم شود که حرارت تولید شده در اثر انجام فرایند تشویه را جذب نماید. در طرح فرایند محفظه سیال از حرارت تولید شده برای گرم کردن جریانهای فرعی مواد سرد نیز می توان استفاده کرد.

نمودارهای شکل ۴ و ۵ نشانگر تاثیر دمای محفظه بر سرعت کامل شدن واکنشهای تشویه است. براساس این اطلاعات تاثیر دما بر سرعت واکنشهای تشویه در دماهای حوالی ۵۵۰ درجه سانتیگراد چندان زیاد نیست. اما در دماهای پایین تر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد، سرعت

آزمایش ۶- احیاء کنسنترات تشویه شده توسط گاز هیدروژن در بستر سیال

مقدار ۹۵ گرم کنسنترات تشویه شده مولیبدن در محفظه سرامیکی شکل ۵- ب قرار گرفت و توسط جریان گاز آرگون از هوا تخلیه شد. سپس با استفاده از گاز هیدروژن با خلوص ۹۹ درصد عمل احیاء انجام گردید. محصول آزمایش به شکل توده ای اسفنجی به لوله دمش هیدروژن چسبیده و وزن آن کاهش یافته بود. در اثر انجام این فرایند میزان مولیبدن در نمونه به ۸۵/۸ درصد افزایش یافت:



با کاهش میزان ناخالصی های همراه اکسید مولیبدیک از طریق تصفیه حلالی در محلول آمونیاک ۱۰ درصد، میزان مولیبدن در نمونه به ۹۰/۶ درصد پس از احیاء با هیدروژن افزایش یافت. دمای داخل کوره در این آزمایشها بین ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و مدت توقف نمونه در داخل کوره حدود ۲۰۰ دقیقه بود.

مشخصات و نتایج پاره ای از آزمایشهای انجام شده جدول ۳ ذکر شده اند. درصد احیاء نمونه ها با کمک رابطه زیر و با استفاده از اطلاعات تجربی به دست آمده محاسبه شده است:

$$\% R_s = \left(\frac{\% \text{Mo}^P - \% \text{Mo}^C}{\% \text{Mo}^C} \right) 100$$

$\% \text{Mo}^C$: درصد مولیبدن در کنسنترات قبل از احیاء توسط هیدروژن
 $\% \text{Mo}^P$: درصد مولیبدن در محصول احیاء کنسنترات

آزمایش ۷- احیاء کنسنترات مولیبدنیت توسط گاز خانگی استفاده از هیدروکربنهای خانگی برای احیاء سولفید و اکسید مولیبدن می تواند باعث تولید کاربید مولیبدن طبق واکنش زیر شود.

1. Molybdenite
2. Peru
3. Rhenium
4. Flotation
5. Gravity
6. Roasting
7. Leaching
8. Reverberatory
9. Lubricant
10. Reagent
11. Briquet

منابع:

1. Blosson, "Molybdenum": Bureau of Mines, Preprint from Bulletin 675, 1985 Ed., 1 - 14

۲- صدرنژاد، خطیب اسلام، "بررسی نحوه بازیابی مولیبدن از گنسترات": شماره هفتم همدن، تبریز، اردیبهشت ۱۳۶۸، ۳۳۳-۳۴۵.

۳- دفتر روابط عمومی وزارت معادن و فلزات: معدن و تولید، اسفند ۱۳۶۶، ۱۹-۲۲.

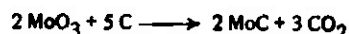
4. Dorfler and Laferty, "Review of Molybdenum Recovery Processes": Journal of Metals, May 1981, 48 - 54.
5. Sutulov, "Molybdenum and Rhenium Recovery from Porphyry Coppers": University of Concepcion, Chile, 1970, 1 - 242.
6. Scheiner, Lindstrom and Pool, "Extraction and Recovery of Molybdenum and Rhenium from Molybdenite Concentrates by Electrooxidation: Process Demonstration": Bureau of Mines Report of Investigations, 1976, 1 - 12.
7. Barr, "Molybdenum in 1981": Journal of Metals, April 1982, 69 - 71.
8. Doane, "Molybdenum in 1982": Journal of Metals, April 1983, 73 - 78.
9. Nair, Sathiyamoorthy, Bose and Gupta, "Studies on Oxy-chlorination of MoS₂ in a Fluid Bed Reactor": Metall. Trans. B, 1988, 669 - 674.

واکنشها به شدت تابع دما است. زمان لازم برای کامل شدن واکنشهای تشویه در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد براساس این اطلاعات حدود ۳۰ دقیقه می باشد.

کند بودن واکنشهای تشویه در دماهای پایین تر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد در فرایند بستر ساکن (شکل های ۴ و ۵) نشان دهنده غلبه مکانیزم شیمیایی بر مکانیزم انتقال در فرآیند تشویه مولیبدنیت است. مقایسه نمودارهای شکل های ۴ و ۵ با یکدیگر نشان می دهد که با افزایش سرعت دمش هوا، میزان تشویه اندکی افزایش می یابد. این موضوع نشان دهنده تاثیر کم مکانیزم انتقال در شرایط بستر ساکن است. افزایش درصد کاهش وزن در اثر دمش هوا در این منحنی ها می تواند به علت تغییر شرایط تعادلی واکنشها و همچنین بهبود شرایط سینتیکی مانند افزایش سرعت انتقال اکسیژن به محل واکنشها باشد. این موضوع را می توان در تغییر مکان منحنی ها در زمانهای زیاد نیز به وضوح ملاحظه کرد.

همانگونه که از نمودار شکل ۶ می توان دید، امکان احیاء کسیدهای مولیبدن حتی در دماهای نسبتاً پایین وجود دارد. برای مثال چنانچه فشار جزئی هیدروژن بیشتر از ۰/۹۵ باشد، احیاء کامل اکسیدهای مولیبدن در دمای ۵۰۰°C و بالاتر از آن از نظر ترمودینامیکی میسر است. اما به لحاظ محدودیت های سینتیکی، سرعت واکنشهای احیاء همولا^۲ در حد مطلوب قرار ندارد. لذا لازم است برای افزایش سرعت احیاء از روشهای بهبود سینتیک واکنشها کمک گرفته شود. در این رابطه چنانچه مکانیزم انتقال عوامل واکنش کنترل کننده باشد از روشهای افزایش سرعت واکنش شیمیایی مانند افزایش دما، استفاده از کاتالیزور، انجام واکنش در محیط مرطوب و یا تغییر مسیر انجام واکنش کمک گرفت.

برای احیاء اکسید مولیبدیک و MoO₃ همولا^۲ از H₂ استفاده می شود. از NH₃ نیز می توان استفاده کرد. ولی از کربن، هیدروکربنها و منواکسید کربن فقط برای تولید کربید مولیبدن می توان استفاده کرد:



استفاده از سیلیسیوم و آلومینیوم خالص نیز برای احیاء مولیبدن میسر است. اما از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. استفاده از منواکسید کربن نیز منجر به تولید کربید می شود.

اطلاعات جدول ۳، نحوه تاثیر زمان شناوری بر میزان احیاء سولفید مولیبدن در کوره های بستر شناور را بازگو می کند. براساس این اطلاعات، فرایند بستر شناور با دمش از بالا موفق تر از فرایند بستر شناور با دمش از پایین است. همچنین افزایش زمان دمش به میزان بیشتر از حداقل لازم برای کامل شدن فرایند احیاء، تاثیر چندانی بر میزان انجام واکنشها ندارد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از آقای جواد احمدیان تکسین آزمایشگاه متالورژی استخراجی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر همکاری در انجام آزمایشها، از آقای دکتر احمد خاکزاد عضو هیات علمی دانشگاه شهید بهشتی به جهت کمک در شناسایی و تجزیه نمونه ها و از همکاران حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر تامین اعتبار لازم برای ساخت وسایل مورد نیاز قدردانی و تشکر می شود.

