



اولین سمینار متالورژی فلزات غیر آهنی ایران

۱۰ - ۸ آبانماه ۱۳۷۵ - مجتمع مس سرچشمه

بررسی احیاء مستقیم مولیبدنیت MoS_2 با گاز هیدروژن

استاد دانشکده مواد دانشگاه صنعتی شریف

خطیب الاسلام صدرنژاد

مربی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه امام حسین (ع)

حسین شریف

برگزار کننده: شرکت ملی صنایع مس ایران با همکاری دانشگاههای

شهید باهنر کرمان، صنعتی شریف، علم و صنعت ایران، شیراز، صنعتی اصفهان

بررسی احیاء مستقیم مولیبدنیت MoS_2 با گاز هیدروژن

خطیب الاسلام صدرنژاد^۱ حسن شریف^۲

چکیده

سیستیک احیاء مستقیم مولیبدنیت با گاز هیدروژن با استفاده از محاسبات تغییرات وزن حرارتی، مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر پارامترهای تجربی چون: اتمسفر، درجه حرارت، زمان، دبی گاز، ضخامت، تخلخل و افزودنی ها مشخص شده است. معمولاً احیاء مستقیم مولیبدنیت بدون افزودن آهک در دمای $700-900^\circ\text{C}$ انجام شده است و در دبی گاز هیدروژن بیش از $4\text{Cm}^3/\text{Sec}$ (که مقاومت لایه گاز حذف می شود)، مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش، نفوذ داخلی (نفوذ در دانه) می باشد. در درجه حرارت کمتر از 700°C مقدار احیاء ناچیز است و در دمای 900°C و دبی هیدروژن $13/2\text{Cm}^3/\text{Sec}$ پس از ۲ ساعت، مولیبدنیت ۳۳ درصد احیاء شده است. مکانیزم کنترل کننده واکنش احیاء مولیبدنیت در مجاور آهک در دمای $600-900^\circ\text{C}$ ، واکنش شیمیایی است. حداقل دبی گاز هیدروژن $4\text{Cm}^3/\text{Sec}$ تعیین شده است و درجه حرارت احیاء، بستگی به مقدار آهک دارد؛ اگر سه برابر استوکیومتری آهک اضافه شود، در دمای 750°C و اگر دو برابر، آهک اضافه شود در دمای 850°C در مدت زمان یک ساعت مولیبدنیت کاملاً احیاء می شود. معادله های سرعت واکنش و مسیر واکنش های شیمیایی هم مشخص گردیده است.

۱- استاد دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده متالورژی، تلفن ۰۲۱-۶۰۰۵۲۱۰

۲- مربی دانشگاه امام حسین (ع) دانشکده فنی و مهندسی. تلفن ۰۲۱-۳۳۴۳۳۹

مقدمه

مینرال اصلی مولیبدن، مولیبدنیت یا سولفید مولیبدن MoS_2 می باشد. اگرچه معادن مولیبدنیت بطور مستقل وجود دارد، اما محصول جانبی استخراج مس، اورانیم و ... می باشد. ذخایر مولیبدن در ایران ۶۸ هزار تن است و عیار سنگ معدن مس سرچشمه ۰/۰۳۵ درصد مولیبدن می باشد که در حدود ۶۵ درصد آن بصورت مولیبدنیت بازیابی می شود که سالانه امکان استحصال ۳۰۰۰ - ۲۵۰۰ تن مولیبدنیت وجود دارد [۱].

باتوجه به اهمیت مولیبدن به عنوان یکی از مواد اولیه قابل مصرف در صنایع مختلف مانند: تولید فلزات آهنی، رنگ، کود، وسایل حمل و نقل، ابزار و ماشین آلات صنعتی و کشاورزی، صنایع غذایی و شیمیایی، نفت و گاز، مبدل های حرارتی و ... انجام مطالعات اولیه برای بهبود بازیابی و مصرف آن ضروری می باشد. حضور عنصر مهمی چون رنیم که حدود ۰/۰۷ درصد در کنسانتره مولیبدن مجتمع مس سرچشمه وجود دارد، باعث افزایش اهمیت تحقیق بر این ماده شده است [۲].

روش معمول استحصال مولیبدن، تشویه کانه های سولفیدی (مولیبدنیت) و تولید اکسید مولیبدن و افزایش خلوص با روشهای شیمیایی و حرارتی و نهایتاً احیاء آن به مولیبدن با گاز هیدروژن می باشد [۳] که باتوجه به مراحل متعدد فرآیند، بازیابی آن کاهش یافته و آلودگی محیط زیست (گاز SO_2) را به همراه دارد. در سالهای اخیر توجه زیادی به استحصال مستقیم فلزات از کانه های سولفیدی آن می شود. بطور مثال: احیاء کالکوپریت، سولفید و سولفات مس [۵،۶]، سولفید آهن - نیکل [۷]، سولفید آنتیموان [۸] و ... با هیدروژن را می توان نام برد.

روشهای دیگری جهت تولید فلز مولیبدن وجود دارد که عمدتاً شامل موارد ذیل می باشد:

۱- تجزیه مستقیم حرارتی مولیبدنیت [۹] که با تجزیه مستقیم حرارتی مولیبدنیت صنعتی تحت خلاء در دمای $1700 - 1600^\circ C$ فلز مولیبدن با خلوص زیاد بدست می آید و ناخالصی های آن بخصوص اکسیژن بسیار کم می باشد.

۲- متالوترمی: احیاء مولیبدنیت با فلزاتی چون سرب، قلع، سدیم، آلومینیوم و ... در شرایط مناسب امکان پذیر است [۳].

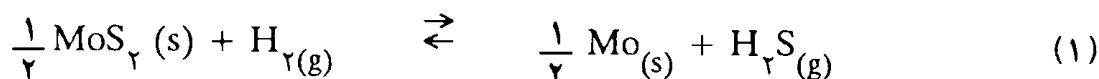
۳- الکترووینینگ نمک های مذاب مولیبدنیت و ترکیبات مولیبدن دارد دیگر [۱۰].

۴- کلریناسیون [۱۱].

تاکنون هیچکدام از روشهای فوق از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نبوده اند، لذا در سالهای اخیر احیاء مستقیم مورد توجه قرار گرفته است و اگر بتوان مولیبدنیت را با هیدروژن در محدوده حرارتی معمول

- کوره‌های تولید مولیبدن (روش غیرمستقیم) مستقیماً احیاء کرد، به دلایل ذیل بسیار مطلوب می‌باشد:
- ۱- چون در احیاء مستقیم نسبت به احیاء غیرمستقیم مراحل تولید کم می‌شود، لذا تجهیزات و تأسیسات مورد نیاز اولیه کاهش و بازیابی افزایش می‌یابد.
 - ۲- با شناخت مکانیزم کنترل‌کننده سرعت و اکنش امکان افزایش سرعت و بازیابی میسر می‌شود، چون یکی از مشکلات فرآیند تشویه مولیبدنیت، کند بودن سرعت و اکنش می‌باشد [۱۲].
 - ۳- در صورت افزایش افزودنی‌هایی چون آهک، سرعت و اکنش افزایش یافته و محیط توسط گازهای سولفیدی آلوده نمی‌شود.
 - ۴- مولیبدن با خلوص زیاد قابل تولید می‌باشد.
 - ۵- میزان مولیبدنیت تولیدی در ایران محدود است و در مقیاسی نیست که امکانات با هزینه زیاد را درخواست نماید.

واکنش احیاء مستقیم مولیبدنیت بصورت معادله (۱) می‌باشد:



g,s به ترتیب جامد و گاز می‌باشند.

تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (۱) بصورت تابعی از درجه حرارت (دمای مطلق) در رابطه (۲) مشخص شده است.

$$\Delta G_T^\circ \text{ cal} = 7250 + 7/89 T \log T - 2/8 \times 10^{-3} T^2 + 1260 \times T^{-1} - 12/83 T \quad (2)$$

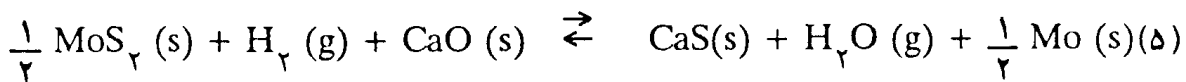
ثابت تعادل واکنش (۱) در دمای ۱۰۰۰°k با توجه به معادله (۲) مقدار $4/5 \times 10^{-4}$ است که بسیار اندک است و مشخص می‌کند واکنش (۱) از لحاظ ترمودینامیکی تمایل به انجام ندارد اما با توجه به تغییرات انرژی آزاد کل معادله (۳) و (۴).

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

$$\Delta G_{1000k}^\circ = 15302 + 1987 \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (4)$$

اگر نسبت $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} < 4/5 \times 10^{-4}$ باشد، تغییرات انرژی آزاد منفی بوده و از لحاظ ترمودینامیکی واکنش (۱) امکان پذیر می باشد که با افزایش فشار H_2 و یا کاهش فشار جزئی H_2S به روشهای مختلف همچون افزایش دبی هیدروژن و یا افزودن جاذب های سولفید هیدروژن (آهک، اکسیدمنیزیم، دولومیت، اکسید سدیم و ...) میسر می باشد.

واکنش احیاء مولیبدنیت با افزودن آهک بصورت معادله (۵) می باشد:



ثابت تعادل واکنش (۵) در دمای $1000^\circ K$ مساوی با $0/88$ است که در حدود 2000 برابر ثابت تعادل واکنش (۱) می باشد. افزودن آهک علاوه بر افزایش سرعت واکنش احیاء مولیبدنیت، بخشی از حرارت لازم را تأمین می نماید و گازهای سولفوروری را هم جذب می نماید. علی رغم مطالعه زیاد در مورد تشویه و احیاء ترکیبات مولیبدن، تحقیقات زیادی در مورد احیاء مستقیم آن انجام نشده است.

ky [۱۳] در سال ۱۹۶۵ گوگردزدائی مولیبدنیت با عیار بالا را با افزودن آهک بررسی نمود اما به سینتیک احیاء اشاره ای نکرد.

تحقیقات بیشتری توسط Monkhand , Prasad [۳] در احیاء مستقیم مولیبدنیت با افزودن آهک انجام شده است که باتوجه به افزودن آهک (سه برابر استوکیومتری) و درجه حرارت $900^\circ C$ و دبی هیدروژن $3/3 \text{ Cm}^3/\text{Sec}$ در مدت زمان یکساعت ۹۶ درصد از مولیبدنیت را احیاء نموده اند.

روش تحقیق

بررسی احیاء مولیبدنیت با روش وزن سنجی حرارتی (Thermo Gravimetry Analyses) مورد مطالعه قرار گرفته است و از یک مجموعه دستگاهی وزن سنجی حرارتی پیوسته، مدل TGS-۲ شرکت Perkin-Elmer استفاده شده است که شامل اجزاء: واحد آنالیز، کنترل حرارت، کنترل وزن، برنامه حرارتی و نمایشگر می باشد که مشخصات آن عبارتند از: محدوده دمائی $1000-27^\circ C$ ، سرعت گرم کردن $160-3/0^\circ C$ در دقیقه، سرعت سرد کردن $320-3/0^\circ C$ در دقیقه، زمان تعادل در دمای $900^\circ K$ مدت ۴۵ ثانیه، محدوده وزن نمونه (باتوجه به حجم کفه: 140 mm^3) معمولاً $50-5 \text{ mgr}$ و حداکثر 5 gr ، حساسیت وزن $0/01$ درصد، دقت دمائی $\pm 2^\circ C$

باتوجه به شکل (۱) به شرح جزئیات عملیات پرداخته می‌شود:

نمونه‌های آزمایش در صورت ضرورت از طریق سیستم سمبه و ماتریس با فشار مشخص بصورت دیسک (پلت) تهیه شده است قطر نمونه $5/13 \text{ mm}$ و ارتفاع آن بطور دلخواه حداکثر 2 mm بوده است. نمونه‌ها در مجاور گاز خنثی و در دمای مناسبی خشک شده‌اند. نمونه در کف پلاتینی با قطر $5/8 \text{ mm}$ و عمق $1/8 \text{ mm}$ قرار گرفته و بوسیله سیم پلاتینی به طول 140 mm به ترازوی دستگاه متصل می‌شود. کف حاوی نمونه در داخل یک کوره الکتریکی با قطر 25 mm و ارتفاع 22 mm از جنس آلومینا که دارای پوسته پلاتینی است، قرار می‌گیرد و یک ترموکوپل حساس پلاتینی در کف کوره زیر نمونه تعبیه شده است این مجموعه در داخل لوله‌ای از جنس کوارتز مخصوص قرار می‌گیرد تا با محیط مجزی شود.

گاز احیائی هیدروژن و یا گازهای خنثی و بی‌اثر مثل آرگن و نیتروژن با خلوص بالا با دبی مشخص از طریق سیلندرها برای رطوبت‌گیری وارد ظروف شیشه‌ای که محتوی سیلیکاژل است می‌شوند، گازها پس از رطوبت‌گیری با عبور از لوله‌های شیشه‌ای U شکل (شامل دبی سنجها و فشارسنجهای کالیبره شده)، دبی و فشار آنها تعیین شده و سپس وارد لوله کوارتز (که حاوی الیاف مس است و در داخل کوره الکتریکی با دمای $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ قرار دارد) می‌شوند که بدین طریق اکسیژن زدائی می‌شوند. البته گاز هیدروژن پس از عبور از لوله مجدداً با سیلیکاژل، رطوبت زدائی می‌شود، و در نهایت گازها بطور دلخواه به دستگاه وارد شده و عملیات شروع می‌شود. جهت شستشوی ستون احیاء از هوا در ابتدای آزمایش از گاز خنثی استفاده شده و در پایان عملیات هم برای سردنمودن نمونه‌ها از این گازها استفاده می‌گردد. گازهای حاصل از واکنش و مقدار اضافی گاز احیائی پس از عبور از حباب ساز (لوله شیشه‌ای جهت تعیین مجدد دبی) در زمان دلخواه به خارج از آزمایشگاه هدایت می‌شود. اطلاعات کاهش وزن بطور پیوسته توسط نمایشگر سیستم چاپ می‌گردد و جهت صحت نتایج آزمایشها، آنالیز شیمیایی برخی از نمونه‌ها انجام گردیده است.

نتایج و بحث

در هنگام حرارت دادن نمونه‌ها در اتمسفر خنثی تا رسیدن به دمای مشخص دلخواه، مقداری کاهش وزن که مربوط به تحولات خاصی می‌باشد اتفاق می‌افتد. میزان کاهش وزن (غیراحیائی) در نمونه‌های کنسانتره مولیبدنیت در حدود (۵ درصد) و در نمونه‌های آهک‌دار در حدود (۱۲ درصد) می‌باشد.

دیگران در بررسی احیاء سولفیدهای فلزی به کاهش وزن اولیه اشاره نکرده و یا آنرا نادیده گرفته‌اند.

نمونه‌ها قبلاً در دمای $150 \text{ }^\circ\text{C}$ به مدت ۳ ساعت خشک شده‌اند.

در نمونه مولیبدنیت خالص در دمای $370 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ در حدود $1/5$ درصد کاهش وزن مشاهده

می شود که نیمی از آن را می توان به حذف گوگرد خارج از استوکیومتری MoS_2 نسبت داد و مابقی مربوط به حذف گوگرد در اثر ناخالصی های گازهای خنثی (احتمالاً اکسیژن) می باشد.

در نمونه کنسانتره مولیبدنیت در اتمسفر خنثی دو مرحله کاهش وزن مشاهده می شود. مرحله اول مشابه نمونه مولیبدنیت خالص (۲ درصد) می باشد اما در مرحله دوم در محدوده دمایی $700 - 430^\circ\text{C}$ رخ می دهد که در حدود ۳ درصد می باشد و مربوط به حذف گوگرد ناخالصی های موجود در کنسانتره بخصوص کالکوپیریت می باشد و با افزایش زمان در دمای 700°C کاهش وزن بیشتری مشاهده نشده است.

کاهش وزن در نمونه کنسانتره مولیبدنیت محتوی آهک در اتمسفر خنثی در حدود ۱۲ درصد می باشد که ۵ درصد آن مشابه کنسانتره مولیبدنیت در نظر گرفته می شود و مابقی آن مربوط به حذف آب هیدراته آهک می باشد.

۱- تأثیر عوامل مختلف بر احیاء مستقیم مولیبدنیت

الف) زمان

باتوجه به شکل (۲) مشخص می شود که در دمای 900°C پس از گذشت ۲ ساعت ۱۲ درصد کاهش وزن بوجود آمده است و با توجه به اینکه نمونه مولیبدنیت، دارای $37/3$ درصد گوگرد بوده است، لذا ۳۲ درصد احیاء شده است. دبی هیدروژن در حد کافی زیاد می باشد، از طرف دیگر به علت محدودیت ابزار آزمایش امکان افزایش درجه حرارت وجود نداشته است. اما با افزایش زمان میزان احیاء افزایش خواهد یافت.

ب) درجه حرارت

در شکل (۳) تغییرات وزن نمونه ها در درجه حرارت های مختلف مشخص شده است. دبی هیدروژن زیاد می باشد و مدت عملیات یکساعت بوده است. نمونه ها در دمای 500°C و 600°C کاهش وزن کمی دارند اما در دمای بالاتر میزان احیاء قابل توجه می باشد. در دمای 500°C تا 900°C پس از یکساعت به ترتیب $2/7$ و $3/1$ و $7/8$ و $10/4$ و 19 درصد، مولیبدنیت احیاء شده است.

ج) دبی هیدروژن

دبی هیدروژن بر کاهش وزن یا میزان احیاء مولیبدنیت مؤثر است و با توجه به شکل (۴) با افزایش دبی

هیدروژن، کاهش وزن نمونه بیشتر می شود و تا $4 \text{ Cm}^3/\text{Sec}$ مقاومت لایه گاز کنترل کننده سرعت واکنش می باشد. اما افزایش دبی از حد فوق تأثیر زیادی بر احیاء مولیبدنیت ندارد.

د) تخلخل ، ضخامت نمونه

باتوجه به شکل (۵) مشخص می شود که اگر شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی دیگر ، فراهم باشد افزایش تخلخل بر میزان احیاء اثر کمی دارد همچنین با توجه به شکل (۶) مشاهده می شود که افزایش ضخامت نمونه (دیسک) هم تأثیری بر افزایش احیاء نمونه ها ندارد.

ه) آهک

کنسانتره مولیبدنیت بدون افزودن آهک و با افزایش مقدار آهک تا حداکثر ۴ برابر استوکیومتری با توجه به واکنش (۵) در دبی هیدروژن زیاد و دمای 700°C به مدت یکساعت احیاء شده است که باتوجه به شکل (۷) مشخص می شود که با افزایش میزان آهک مقدار کاهش وزن یا احیاء افزایش یافته است اما با اضافه کردن میزان آهک بیش از ۲ برابر استوکیومتری تغییر قابل ملاحظه ای مشاهده نشده است.

۲- تأثیر عوامل مختلف بر احیاء مستقیم مولیبدنیت با افزودن آهک

الف) زمان

نمونه ای از مولیبدنیت با دو برابر استوکیومتری آهک ابتدا در اتمسفر خنثی (نیتروژن) به مدت ۲ ساعت در دمای 700°C حرارت داده شده است که ۱۲ درصد کاهش وزن (غیراحیائی) داشته است و دلایل آن مورد بحث قرار گرفت. پس از آن بدون خارج نمودن نمونه گاز احیائی هیدروژن با دبی $3/2 \text{ Cm}^3/\text{Sec}$ وارد شده است که پس از ۲ ساعت کاهش وزن احیائی در حدود ۱۴ درصد مشاهده می شود. نتایج آزمایش در شکل (۸) مشخص شده است افزایش زمان تأثیر اندکی بر میزان احیاء دارد.

ب) درجه حرارت

باتوجه به شکل (۹) وقتی نمونه ای بصورت غیرایزوترم مورد عملیات احیائی قرار می گیرد با استفاده از شیب منحنی، سرعت احیاء قابل محاسبه است و از طرف دیگر مشخص می شود که افزایش درجه حرارت تأثیر زیادی بر افزایش سرعت احیاء مولیبدنیت دارد. نمونه از دمای 40°C تا 900°C با سرعت 33°C بر دقیقه

گرم شده است.

جهت مشخص نمودن افزایش درجه حرارت بر سرعت احیاء، نمونه‌ها در درجه حرارت‌های مختلفی بطور ایزوترم قرار گرفته اند با توجه به شکل (۱۰) مشخص می‌شود که افزایش دما تأثیر زیادی بر سرعت احیاء دارد، اما دبی گاز هیدروژن کم بوده است و در شرایط مناسب مشخص می‌شود که درجه حرارت 800°C جهت احیاء مطلوب می‌باشد.

ج) دبی هیدروژن

اثر دبی گاز هیدروژن بر احیاء مولیدنیت در شکل (۱۱) نشان داده شده است تا دبی $4\text{ Cm}^3/\text{Sec}$ مقدار کاهش وزن یا احیاء بستگی زیادی به جریان گاز ورودی دارد، اما دبی بیش از آن بر افزایش احیاء مولیدنیت مؤثر نیست.

د) تخلخل، ضخامت نمونه

با توجه به شکل‌های (۱۲) و (۱۳) مشخص می‌شود که افزایش تخلخل و کاهش ضخامت نمونه‌ها، عوامل تعیین کننده‌ای در افزایش سرعت واکنش نیستند.

۳ - نتیجه

در تعیین مکانیزم کنترل کننده سرعت واکنش از برنامه شبیه‌سازی سینتیکی واکنش‌های شیمیایی [۱۴] استفاده شده است. پس از تعیین پارامترهای مورد نیاز چون: کسر احیاء بر حسب زمان، غلظت اولیه، دانسیته ماده واکنش کننده و محصول، شعاع ذره، تخلخل، دما، ضخامت نمونه، ضریب نفوذ در دانه و نفوذ مؤثر، عدد شروود و ... امکان استفاده از برنامه به عمل آمده و مکانیزم سرعت واکنش تعیین گردیده است.

با توجه به نتایج حاصل از برنامه و آزمایش‌ها مشخص می‌شود که سرعت واکنش احیاء مولیدنیت در دمای کمتر از 700°C ناچیز است، اما در محدوده دمائی $700-900^{\circ}\text{C}$ نفوذ داخلی (نفوذ در لایه محصول یا دانه) کنترل کننده سرعت واکنش می‌باشد و در دمای بالاتر به علت ذوب سطحی دانه‌ها نفوذ گاز در حفره‌ها هم اهمیت می‌یابد، و با فرض اینکه واکنش مرتبه اول باشد، سرعت واکنش به صورت رابطه ۲۶۱ بدست آمده است.

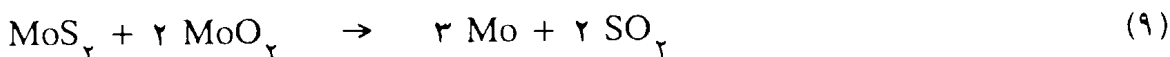
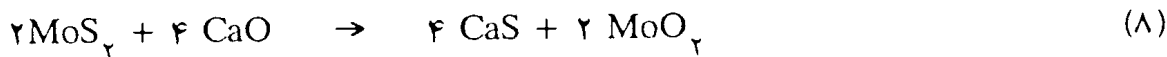
$$K = 0.64 \exp \left(- \frac{4830.89}{T} \right) \quad (6)$$

و با توجه به رابطه (۶) در دمای 900°C - 700°C انرژی اکتیواسیون $40/165$ کیلوژول بر مول (۱۰) کیلوکالری بر مول) بدست آمده است.

نتایج بدست آمده در مورد احیاء مستقیم مولیدنیت با افزودن آهک نشان می دهد که اگر دبی گاز هیدروژن کمتر از $4\text{ Cm}^3/\text{Sec}$ باشد، در همه شرایط نفوذ در لایه گاز (نفوذ خارجی) کنترل کننده سرعت واکنش بوده است، اما در دبی بیشتر در دمای 900°C - 600°C واکنش شیمیایی کنترل کننده می باشد و با فرض واکنش مرتبه اول و استفاده از برنامه شبیه سازی، سرعت واکنش به شکل رابطه (۷) مشخص می شود.

$$K = 3/87 \exp \left(- \frac{5011/0.877}{T} \right) \quad (7)$$

همچنین با استفاده از مشاهدات تجربی و نتایج آزمایشها مشخص گردید که مسیر انجام واکنش احیاء مولیدنیت در مجاور آهک بدین ترتیب می باشد که ابتدا اکسید کلسیم، مولیدنیت را به اکسید مولیدن تبدیل می نماید، سپس اکسید مولیدن در مجاور مولیدنیت (سولفید مولیدن) به مولیدن فلزی تبدیل می شود. این دو واکنش شیمیایی بصورت روابط (۸) و (۹) مشخص شده اند.

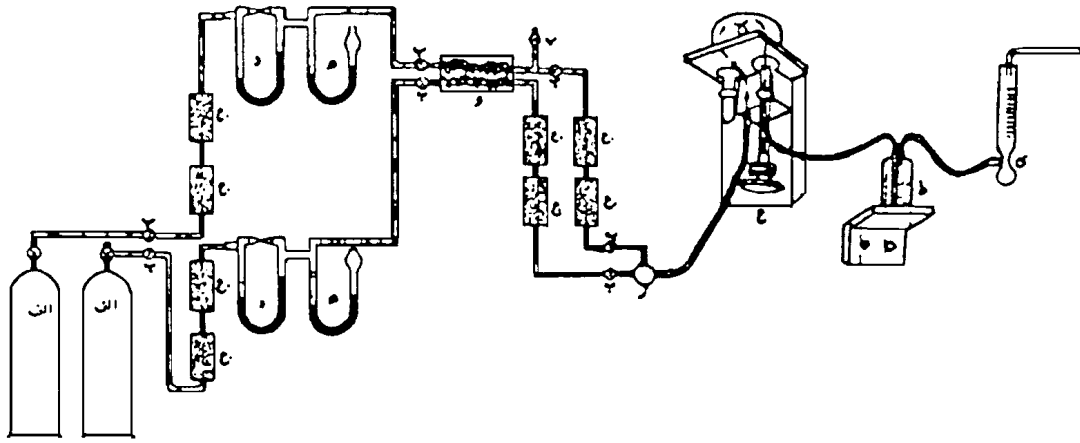


تشکر و قدردانی

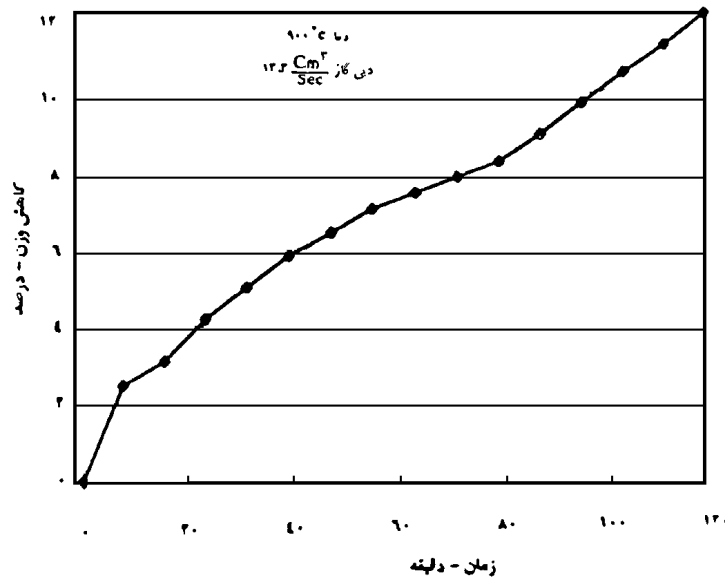
مقاله حاضر بخشی از نتایج حاصل از پایان نامه کارشناسی ارشد اینجانب حسن شریف بود که تحت هدایت و راهنمایی های استاد بزرگوار و ارجمندم دکتر خطیب الاسلام صدرنژاد در دانشگاه صنعتی شریف انجام گردید. بدینوسیله مراتب قدردانی خودمان را از اساتید معظم و کارکنان دانشگاه صنعتی شریف اعلام می نمایم. همچنین از استاد معظم دکتر محمدکرمی نژاد که بخش زیادی از اندوخته های علمی خود را مادیون ایشان می دانم تشکر می نمایم.

مراجع

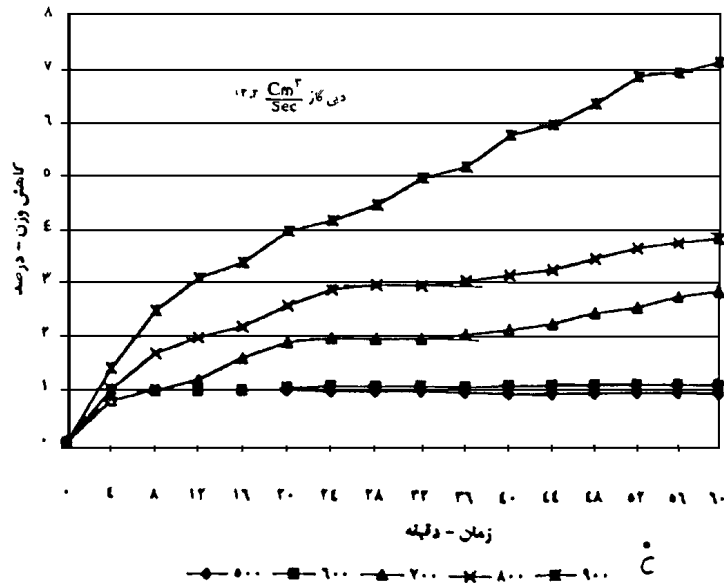
- ۱ - فرزاد تعویذی، «مولیبدن در اقتصاد و صنایع جهان» فصلنامه معادن و فلزات، تابستان ۱۳۷۰.
- ۲ - خطیب الاسلام صدرنژاد، «تشویه و احیاء کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه، امیرکبیر، شماره ۱۱۹.
- 3) T.R. Mankhand, P.M.Prasad, «Lime - Enhanced Hydrogen Reduction of Molybdenite» , Met, Trans. B. Vol. 13, 1982 , P. 275.
- 4) F. Habashi and B.I.Yostos: J. Metals, Vol. 29. No, 1971 P.11-16.
- 5) H.Y.Sohn and S.Won «Successive Gas-Solid Reaction Model for the Hydrogen Reduction of Cuprous Sulfide in the Prescnce of Lime» , Met. Trans. B, Vol 16, 1985, P.645.
- 6) H.Y. Sohn and Sunk.Kim, «Intrinsic kinetics of the Hydrogen Reduction of Copper Sulfate» , Met. Tran.B. Vol. 16, 1985, P.397.
- 7) I.D.Shah and P.L.Ruzzi, «Pentlandite: Preparation, Hydrogen Reduction in the Prescnce of Lime to Yield an Iron-Nickel Alloy» , Met, Tran.B, Vol.9. 1978, 247.
- 8) A.E.Torma and D.T.Inol: J.Less Common Metals, Vol. 64, 1979, P.107.
- 9) W.G.Scholz. «Molybdenum by Direct Thermal Dissociation of Molybdenum Disulfide»:Trans of the Metall. Society of AIME,Vol.221, April 1961.
- 10) A.K. Suri: Tran.Indian Inst. Metals, Vol. 26, 1973, No.69 P.19-23.
- 11) K.U.Nair. «Studies on Oxychlorination of MoS₂ In a Fluid bed Reactor»: Met. Trans. B, Vol. 19. 1988, P. 669.
- ۱۲ - محمد حسن عباسی، غلامرضا آریانپور «تحلیل کینتیکی از تشویه مولیبدنیت» اولین سمپوزیم متالورژی ایران، ۱۳۶۹، شماره ۳۱.
- 13) H.Kay «Hydrogen Reduction of Molybdenite using sulfur Acceptors.» Gordon Breach, NewYork, NY, 1968, P. 33-34.
- ۱۴ - خطیب الاسلام صدرنژاد، شبیه سازی سینتیکی واکنشهای شیمیائی، نرم افزار کامپیوتری، دانشگاه صنعتی شریف



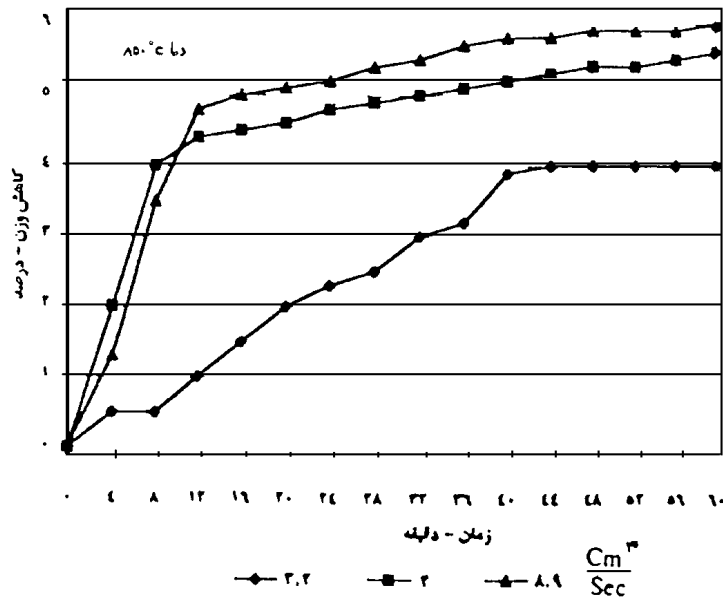
شکل ۱: نمای سیستم آزمایش و تجهیزات: الف - سیلندرهاى گاز ب - شیرها ج - ظروف محتوی سیلیکاژل
 د - دبی سنجها ه - فشارسنجها و - کوره محتوی ذرات مس ز - مخلوط کن ح - سیستم آزمایش
 ط - حباب ساز ی - کالیبراسیون



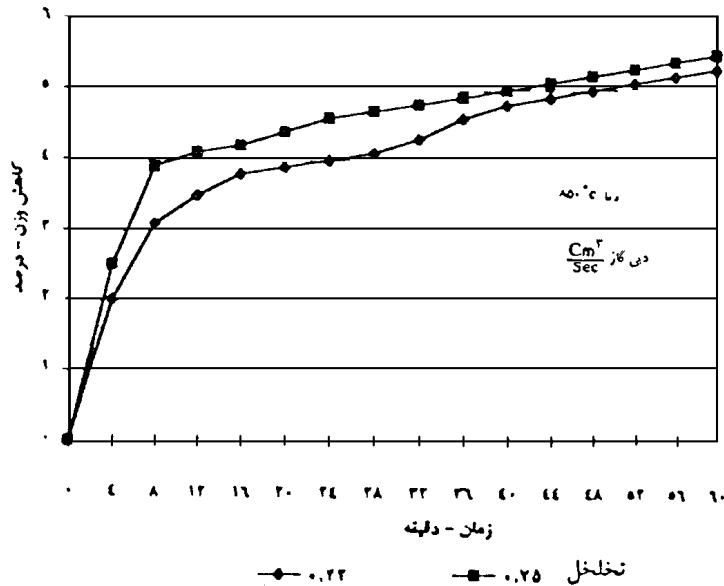
شکل ۲: تأثیر زمان بر کاهش وزن (احیاء) مولیبدنیت



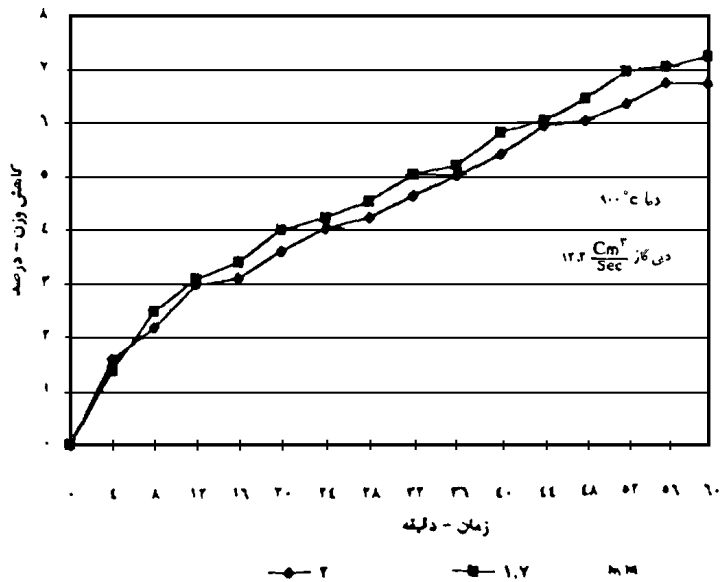
شکل ۳: تأثیر درجه حرارت بر کاهش وزن (احیاء) مولیبدنیت



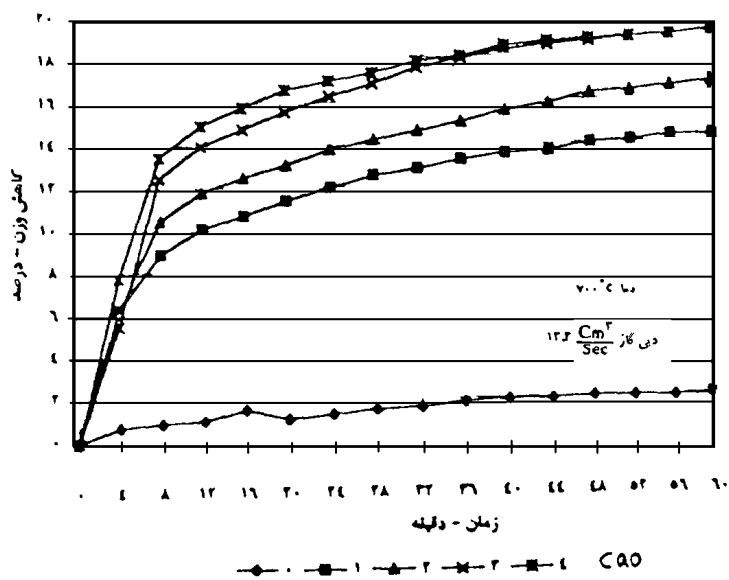
شکل ۴: تأثیر دبی هیدروژن بر کاهش وزن (احیاء) مولیبدنیت



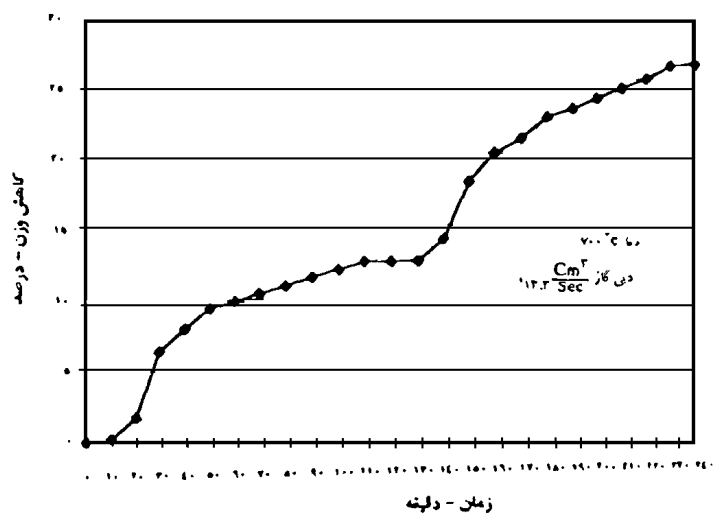
شکل ۵: تأثیر تخلخل بر کاهش وزن (احیاء) مولیبدنیت



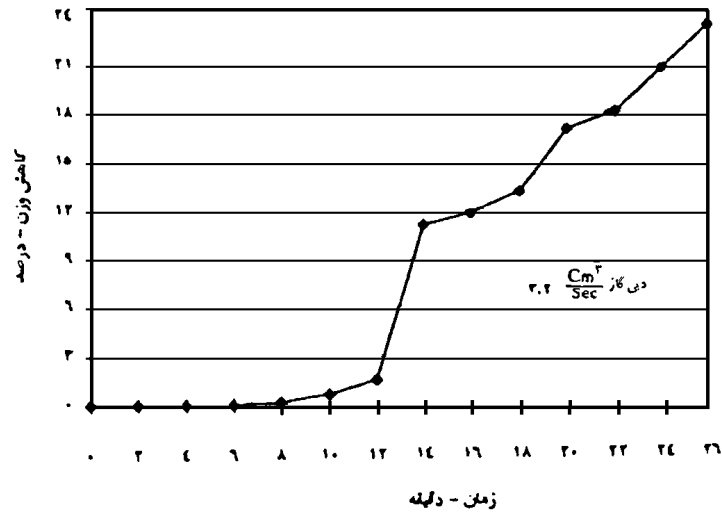
شکل ۶: تأثیر ضخامت نمونه بر کاهش وزن (احیاء) مولیدنیت



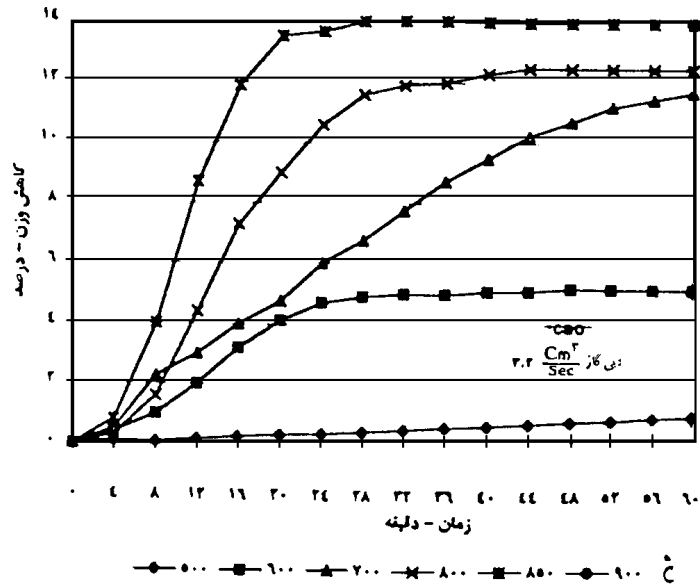
شکل ۷: تأثیر افزایش آهک (اکسید کلسیم) بر کاهش وزن (احیاء) مولیدنیت



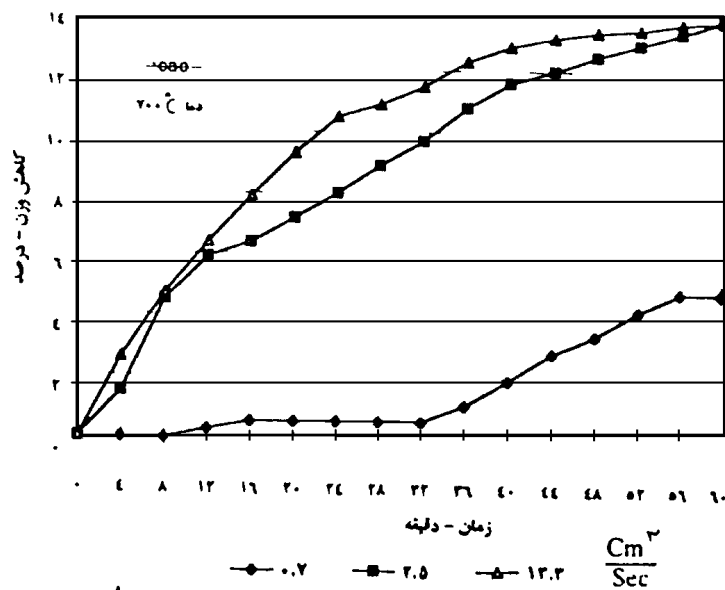
شکل ۸: تأثیر افزایش زمان در کاهش وزن اولیه (غیراحیائی) و کاهش وزن ثانویه (احیائی) مولیدنیت با دو برابر استوکیومتری آهک



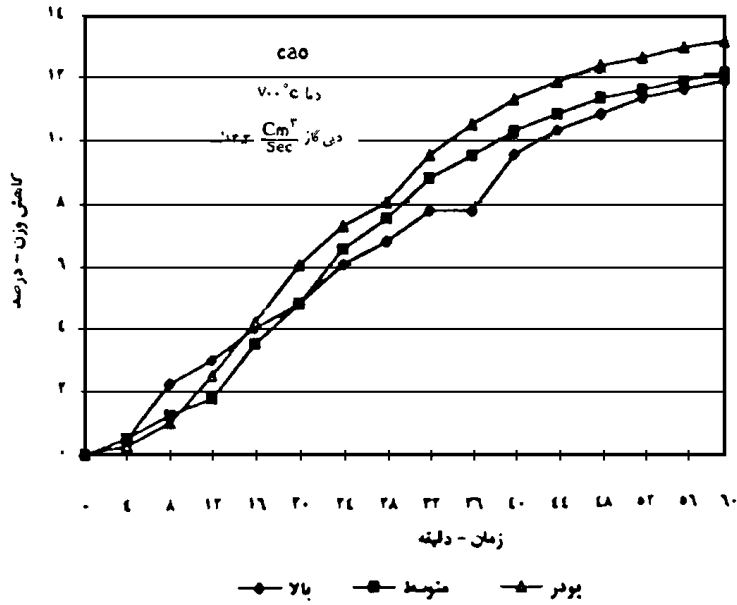
شکل ۹: تأثیر درجه حرارت (غیرایزوترم) بر کاهش وزن مولیبدنیت محتوی آهک



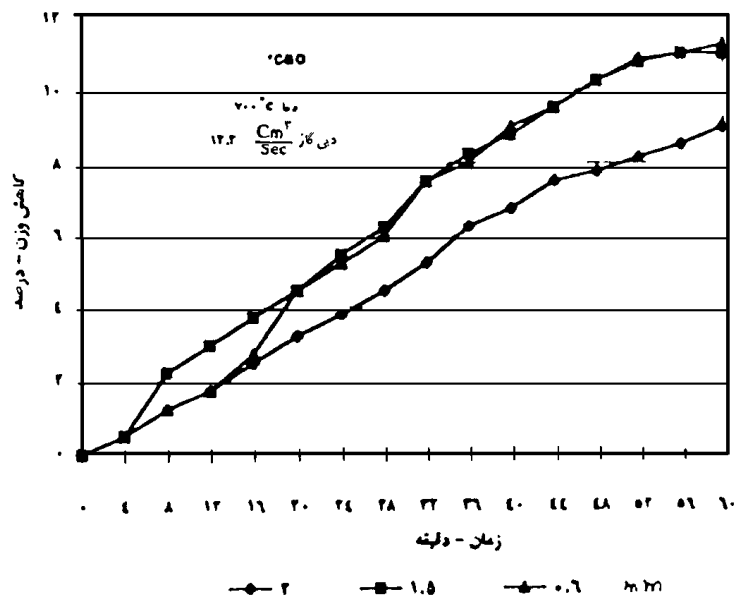
شکل ۱۰: تأثیر درجه حرارت (ایزوترم) بر کاهش وزن (احیاء) مولیبدنیت



شکل ۱۱: تأثیر دبی هیدروژن بر کاهش وزن مولیبدنیت



شکل ۱۲: تأثیر تخلخل بر کاهش وزن مولیبدنیت



شکل ۱۳: تأثیر ضخامت نمونه بر کاهش وزن مولیبدنیت