

احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن خاتون آباد در ماکروویو: بررسی تأثیر اندازه ذرات آلومینیوم و جرم نمونه بر فرآیند احیا

کاظم شیبانی تدرجی^۱، محمد حسین پایدار*^۲، محمد حسین شریعت^۲
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۲۶، ش ص: ۱۰۶-۹۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۰)

چکیده

در این پژوهش، ابتدا امکان سنجی احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با استفاده از ماکروویو در نمونه ۱۰ گرمی بررسی شد و سپس تأثیر اندازه ذرات آلومینیوم بر احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با استفاده از ماکروویو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس محصولات واکنش به همراه بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با تشکیل محصولات میانی MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ پیش رفته و محصولات نهایی واکنش شامل مولیبدن فلزی و اکسید آلومینیوم می‌باشد. در این پژوهش، جهت بررسی تأثیر اندازه ذرات عامل احیا کننده آلومینیوم بر محصولات واکنش، آلومینیوم در سه اندازه ذره متوسط ۴۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میکرون تهیه و در نسبت استوکیومتری با تری اکسید مولیبدن مخلوط و پرس گردیده و در ماکروویو احیا شد. احیای نمونه‌ها در محیط ماکروویو نشان داد که با کاهش اندازه ذرات آلومینیوم، زمان لازم جهت احتراق و انجام واکنش احیا کاهش می‌یابد. الگوی پراش محصولات احیا نیز نشان داد که با کاهش اندازه ذرات آلومینیوم، تشکیل فازهای میانی MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ کاهش یافته و عمدتاً فلز مولیبدن و اکسید آلومینیوم به عنوان محصولات نهایی فرآیند احیا تشکیل می‌شود. در تحقیق حاضر، جهت بررسی تأثیر جرم نمونه بر احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن، سه جرم ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرم انتخاب گردید. جهت تهیه نمونه‌های ۱۰ و ۱۰۰ گرمی از روش فشردن پودر در قالب پرس استفاده شد و نمونه‌ها درون ماکروویو احیا گردیدند. در این تحقیق با توجه به عدم امکان فشردن پودر با جرم ۱۰۰۰ گرم با استفاده از قالب و پرس و احیا آن در مایکروویو خانگی، برای تهیه این نمونه‌ها از روش ملات سازی و برای احیا آن‌ها از شعله اکسی استیلن بهره استفاده شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش جرم نمونه، خلوص مولیبدن فلزی افزایش یافته و درصد مولیبدن باقی مانده در سرباره کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: تری اکسید مولیبدن، احیای آلومینوترمی، محصول میانی، ماکروویو، جرم نمونه،

^۱ - دکترای مهندسی مواد دانشگاه شیراز

^۲ - استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

*- نویسنده مسئول مقاله: paaydar@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

باقی می ماند

- تعداد زیاد مراحل و بالا بودن زمان تولید به دلیل چند مرحله ای بودن فرآیند با توجه به مشکلات زیست محیطی و تکنولوژی فرایند تشویه مولیبدنیت، یافتن روش های جایگزین همواره مورد نظر بوده است. یکی از مهم ترین این روش ها، احیای متالوترمی تری اکسید مولیبدن توسط فلزاتی نظیر روی، منیزیم، سیلیسیم و آلومینیوم می باشد [۵-۹].

در سال ۲۰۱۰، مانوکیان^۱ احیای تری تری اکسید مولیبدن با استفاده از فلز روی را مورد بررسی قرار داد. در این تحقیق مشخص شد که پارامترهای فرآیند نظیر؛ چگالی پودر، قطر نمونه ها و فشار اعمالی، تاثیر مهمی بر فرآیند احیا دارند. در این تحقیق مشخص گردید که احیای تری اکسید مولیبدن توسط روی، انجام پذیر بوده و محصولات احیا شامل مولیبدن فلزی و اکسید روی خواهد بود [۶].

یکی دیگر از فلزاتی که در احیای تری اکسید مولیبدن مورد استفاده قرار گرفته است، فلز منیزیم می باشد. در سال ۲۰۱۰، آیدینیان^۲، مخلوط Mg+C را به عنوان ماده احیا کننده جهت احیای تری اکسید مولیبدن به کار برد و مکانیزم واکنش احیا را به دست آورد. با توجه به مکانیزم واکنش احیا، مشخص است که احیای تری اکسید مولیبدن توسط منیزیم به راحتی امکان پذیر بوده و محصول واکنش، اکسید منیزیم و فلز مولیبدن می باشد. اما با افزودن کربن، به عنوان عامل احیا کننده، به منیزیم، علاوه بر مولیبدن فلزی، کاربید مولیبدن نیز در محصولات احیا قابل مشاهده شد [۹].

در سال ۲۰۱۱، گروهی از محققین احیای مکانوشیمیایی پودر MoO₃ توسط Si را جهت تولید نانوکریستال MoSi₂ بررسی کردند و مشخص شد که بعد از ۶ ساعت آسیاب کاری، تقریباً اکثر MoO₃ مصرف شده و ترکیبی از فازها و عناصر MoO₂، SiO₂ و Si تشکیل می شود. با ادامه فرآیند آسیاب کاری، دیده شد که شدت پیک های Si و MoO₂ به ترتیب کاهش یافته و افزایش می یابد. در این تحقیق دیده شد که بعد از ۱۷ ساعت آسیاب کاری، شدت پیک های مربوط به MoO₂ نیز شروع به کاهش یافتن کرده و پیک های مربوط به MoSi₂ و Mo ظاهر می شوند [۱۰].

مولیبدن از جمله فلزاتی است که روش های بسیار متنوعی برای استحصال آن از کانی اولیه وجود دارد. روش -هایی که بر مبنای هیدرومتالورژی استوار می باشند، به دلیل نیاز به کنترل فرآیند لیچینگ و بکارگیری تجهیزات و تکنولوژی های خاص، کمتر مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. در روش های پاپرومتالورژی، مرسوم ترین روش جهت تولید مولیبدن از کنسانتره مولیبدنیت، تشویه در محیط اکسیدی و سپس احیا در اتمسفر هیدروژن می باشد. واکنش اصلی تشویه مولیبدنیت مطابق واکنش (۱) است [۲].



در این مرحله اکسیژن موجود در اتمسفر هوا، در دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی گراد، در تماس با مولیبدنیت در اثر یک واکنش شدیداً گرمازا و غیر برگشت پذیر آن را به تری اکسید مولیبدن تبدیل می نماید. سپس جهت تولید فلز مولیبدن، احیای تری اکسید مولیبدن توسط H₂ در دو مرحله انجام می گیرد که مطابق زیر است [۳]:

مرحله اول: احیای MoO₃ به MoO₂ در محدوده دمایی ۴۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی گراد که واکنش آن مطابق واکنش (۲) است



مرحله دوم: احیای MoO₂ به مولیبدن فلزی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد



روش تشویه مولیبدنیت و احیای اکسید تولید شده که در بالا توضیح داده شد دارای معایب و مشکلات متعددی می باشد. برخی از این معایب عبارتند از [۴]:

- نیاز به کنسانتره با عیار بالا
- تصعید MoO₃ و افزایش تلفات
- امکان تشکیل مولیبدات با بالا رفتن دما و مسدود شدن دهانه کوره
- آلودگی محیط توسط SO₂ تولید شده
- عدم دستیابی به راندمان کامل تشویه، به طوری که همواره مقداری از سولفید مولیبدن در هسته ذره اکسیدی

2 - Sofiya Aydynyan

1- Manukyan

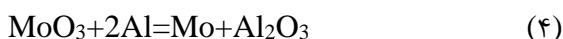
ZnO و MgO می‌توانند توسط HCl و عملیات لیچینگ از محصول اصلی مولیبدن فلزی جدا شوند [۵-۸]. اما در پژوهش حاضر با توجه به ذوب شدن محصولات و اختلاف زیاد در چگالی آنها یک سیستم ذوب و سرپاره ایجاد می‌شود که محصولات پس از سرد شدن به راحتی از یکدیگر جدا می‌شوند که این عامل می‌تواند یک مزیت اصلی بوده که دیگر نیازی به اسید شویی نباشد. ضمن اینکه در تحقیقی که توسط شیبانی و همکاران در سال ۲۰۱۹ در زمینه احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با استفاده از فعال سازی مکانیکی انجام شده است، محصولات واکنش (Mo و Al_2O_3) به راحتی با استفاده از فرآیند بایر یعنی انحلال محصول مورد نظر درون NaOH از یکدیگر جدا شده اند [۱۵].

در این رابطه استفاده از آلومینیوم جهت احیای تری اکسید مولیبدن کمتر مورد توجه قرار گرفته است. شیبانی و همکاران در سال ۲۰۱۹ احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن و اثر فعال سازی مکانیکی بر آن را مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. در این تحقیق نشان داده شد که احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن امکان پذیر بوده و با توجه به گرمای بسیار زیاد واکنش، امکان ذوب شدن محصولات وجود داشته و با توجه به اختلاف دانسیته زیاد محصولات واکنش (فلز مولیبدن و اکسید آلومینیوم)، می‌توان انتظار داشت که در مقیاس نیمه صنعتی یک سیستم متشکل از ذوب و سرپاره ایجاد شود و به جدایش محصولات واکنش کمک زیادی نماید [۱۵]. بنابراین، با توجه به اینکه تری اکسید مولیبدن در ایران (در کارخانه مولیبدن خاتون آباد کرمان) تولید می‌شود ولی احیای آن صورت نمی‌گیرد، لذا ضروری به نظر می‌رسد که تحقیقی در زمینه احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن و تاثیر جرم نمونه (Scale up) احیای تری اکسید مولیبدن خاتون آباد صورت گیرد. منظور از کلمه Scale up، افزایش مقیاس، افزایش تدریجی یا بزرگ کردن مقیاس (در جرم نمونه‌های مورد آزمایش) می‌باشد که در تحقیق مورد نظر، منظور از این کلمه، افزایش جرم نمونه جهت رسیدن به تولید نیمه صنعتی و صنعتی است. در واقع در این تحقیق سعی شده است که به گونه ای اثر افزایش جرم نمونه از ۱۰ گرم به ۱۰۰ گرم و سپس به ۱۰۰۰ گرم بر فرآیند احیا مورد بررسی

در زمینه احیای تری اکسید مولیبدن توسط منیزیم و روی و کربن و سیلیسیم تحقیقاتی انجام شده است [۱۴-۱۱]. عمده تحقیقاتی که در زمینه احیای تری اکسید مولیبدن توسط منیزیم انجام شده است، مخلوط Mg+C را به عنوان عامل احیا کننده استفاده کرده اند و دلیل آن هم همین بالا بودن دمای آدیباتیک واکنش احیا با منیزیم عنوان شده است که در واقع با افزودن کربن به منیزیم سعی در پایین آوردن دمای آدیباتیک داشته اند. مانوکیان و همکاران در سال ۲۰۱۲ مکانیزم واکنش احیای مخلوط MoO_3+Mg+C را مورد بررسی قرار دادند [۹]. نتایج این پژوهش نشان داد که در مرحله اول، کربن سبب احیای MoO_3 به MoO_2 می‌شود. واکنش احیای به شدت گرمازا MoO_2 به مولیبدن فلزی در دمای بالای ۷۰۰ درجه سانتی گراد شروع می‌شود. در این تحقیق بیان شده است که بسته به شرایط واکنش از جمله دما، محصول نهایی واکنش می‌تواند مولیبدن فلزی یا کاربید مولیبدن باشد [۹]. ترابی و همکاران نیز در سال ۲۰۱۴ احیای مکانوشیمیایی مخلوط MoO_3+Mg+C را مورد بررسی قرار دادند [۷]. نتایج این تحقیق نشان داد که با استفاده از فرآیند فعال سازی مکانیکی و احیای مخلوط فوق می‌توان کاربید مولیبدن ایجاد کرد [۷]. از طرفی بالا بودن بیش از حد دمای آدیباتیک و گرمازا بودن واکنش می‌تواند مشکلاتی از جمله تصعید تری اکسید مولیبدن را به همراه داشته باشد که مورد توجه نمی‌باشد. منیزیم با توجه به بالا بودن دمای آدیباتیک و احتمال احیای واکنش به صورت انفجاری می‌تواند تلفات ناشی از تصعید اکسید مولیبدن را افزایش دهد ضمن اینکه بالا بودن قیمت منیزیم نسبت به سایر عوامل احیایی از جمله روی و آلومینیوم می‌تواند یکی از معایب دیگر آن باشد.

با توجه به اینکه احیا توسط منیزیم و مخلوط منیزیم و کربن توسط محققین بررسی شده است، در این پژوهش جهت نوآوری تحقیق از آلومینیوم به عنوان عامل احیایی استفاده شده و اکسید آلومینیوم که در محصولات واکنش نیز تولید می‌شود، می‌تواند به عنوان عامل جاذب حرارت جهت جلوگیری از انجام واکنش به صورت انفجاری، استفاده شود. در تحقیقاتی که در زمینه احیا با روی و منیزیم انجام شده است، بیان شده است که محصولات واکنش یعنی

عنوان عامل احیا کننده بر ترکیب محصولات واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، در ابتدا پودر های تری اکسید مولیبدن و آلومینیوم در نسبت استوکیومتری مطابق واکنش (۴) مخلوط گردید و جهت جلوگیری از انفجار نمونه ها در محیط ماکروویو از ۲۰ درصد وزنی اکسید آلومینیوم به عنوان عامل جاذب حرارت استفاده شد.



جهت بررسی اندازه ذرات پودر آلومینیوم، مخلوط ها در ۳ اندازه مختلف از پودر آلومینیوم (۴۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میکرون) تهیه شدند و سپس درون قالبی فلزی و اعمال فشار ۷۰ مگاپاسکال در یک جهت، پرس گردیده و جهت احیا در محیط ماکروویو قرار گرفتند.

جهت بررسی تاثیر جرم نمونه، پس از مشخص شدن اندازه مناسب پودر آلومینیوم، نمونه های ۱۰۰ گرمی نیز با نسبت استوکیومتری از پودر آلومینیوم با اندازه ذرات مناسب و پودر تری اکسید مولیبدن تهیه و در محیط ماکروویو مشابه با نونه های ۱۰ گرمی احیا شدند.

جهت تهیه نمونه های ۱۰۰۰ گرمی، ابتدا پودرهای تری اکسید مولیبدن، آلومینیوم و اکسید آلومینیوم مخلوط و سپس ملات به کمک آب تهیه گردید. پس از شکل دهی ملات در یک قالب استوانه ای شکل، در محیط آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد کاملاً خشک شد و سپس فرآیند احیای آنها مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به گرمای بسیار زیاد حاصل از واکنش و امکان ذوب و تخریب محیط ماکروویو، احیای نمونه های ۱۰۰۰ گرمی در ماکروویو امکان پذیر نبوده و جهت احیای این نمونه ها از شعله اکسی استیلن استفاده شد.

قرار گیرد تا به نوعی بتوان در مقیاس نیمه صنعتی جهت اجرا در مجتمع مولیبدن خاتون آباد کرمان بر روی آن تصمیم گیری کرد.

با توجه به این موضوع، در تحقیق حاضر تاثیر جرم نمونه بر خلوص محصول تولیدی در فرآیند احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن محصول کارخانه مولیبدن خاتون آباد مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر آن در این تحقیق همچنین سعی شده است تاثیر اندازه پودر آلومینیوم بر شرایط انجام فرآیند احیاء آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن و محصولات تولیدی در این فرآیند مورد توجه قرار گیرد.

مواد و روش ها

مواد اولیه

در این تحقیق از پودر تری اکسید مولیبدن محصول تشویه مولیبدنیت کارخانه فرومولیبدن خاتون آباد از توابع مس سرچشمه در استان کرمان استفاده شد. پودر آلومینیوم مورد نیاز جهت انجام عملیات احیاء آلومینوترمیک، در اندازه های مختلف، از شرکت متالورژی پودر خراسان تهیه شد. در این تحقیق از پودر اکسید آلومینیوم محصول شرکت مرک آلمان به عنوان جاذب حرارت استفاده شد. در جدول (۱) مشخصات پودرهای مورد استفاده ذکر شده است.

روش تحقیق

در این تحقیق، در ابتدا احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن نمونه های ۱۰ گرمی در محیط ماکروویو مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر اندازه ذرات پودر آلومینیوم به

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش

اکسید آلومینیوم	آلومینیوم	اکسید مولیبدن	پودر مصرفی / مشخصات
کمتر از ۳۰	۴۵، ۱۰۰ و ۱۵۰	-325 mesh size	میانگین اندازه ذرات (μm)
MERK	متالورژی پودر خراسان	فرومولیبدن خاتون آباد	محصول شرکت/کارخانه
۹۹	۹۹	۹۸	خلوص (درصد)

در این تحقیق جهت بررسی فازها و ترکیبات بوجود آمده بعد انجام عملیات احیا، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع Tescan Vega3 مدل Tescan vega3 مجهز به سیستم آنالیز عنصری EDS استفاده گردید.

نتایج و بحث

بررسی ترمودینامیک احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن

جهت بررسی احیا پذیری تری اکسید مولیبدن توسط آلومینیوم، ترمودینامیک احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن و مقایسه آن با سایر عوامل احیایی مورد بررسی قرار گرفته است. جدول (۲) پارامترهای ترمودینامیکی احیای تری اکسید مولیبدن توسط عوامل احیایی مختلف را نشان می دهد [۱۵، ۱۱، ۹، ۶].

همان طور که در جدول (۲) مشاهده می شود، احیای تری اکسید مولیبدن توسط آلومینیوم و منیزیم دارای ΔG° منفی در دمای ۲۹۸ کلون می باشد. بنابراین به لحاظ ترمودینامیکی از نیروی محرکه بالایی جهت انجام واکنش برخوردار است. علاوه بر این، احیای تری اکسید مولیبدن توسط آلومینیوم به شدت گرمزا بوده که این گرمای حاصل از واکنش سبب بالا رفتن دمای آدیباتیک و ذوب محصولات واکنش می گردد. در جدول ۳، دمای آدیباتیک مربوط به احیای اکسید مولیبدن توسط عوامل احیایی مختلف و معیار مرزانوف نشان داده شده است.

در این تحقیق از ماکروویو خانگی با توان ۸۰۰ W جهت تامین حرارت اولیه مورد نیاز در احیای آلومینوترمی نمونه-های ۱۰ و ۱۰۰ گرمی استفاده شد. در این رابطه قرص های خام تولید شده بر روی یک صفحه عایق سرامیکی از جنس آلومینا (Al_2O_3) قرار داده شده و سپس درون ماکروویو قرار گرفتند. انتخاب جنس صفحه آلومینا با توجه به همخوانی ترکیب شیمیایی آن (اکسید آلومینیوم) با نمونه های مورد استفاده (مخلوط آلومینیوم و تری اکسید مولیبدن و اکسید آلومینیوم) و قابلیت شوک پذیری بالای آن بود. بدین ترتیب نگرانی چندانی در رابطه با آلودگی محصول از طریق تماس صفحه عایق سرامیکی با محصولات واکنش وجود نخواهد داشت.

محصولات حاصل از واکنش، با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل Philips X-pert جهت بررسی مکانیزم و تعیین ترکیب شیمیایی آنها، مورد آنالیز قرار گرفتند. در این پژوهش جهت شناسایی فازهای اولیه، ترکیبات بوجود آمده و همچنین فازبندی محصولات احیا از یک دستگاه پراش پرتو ایکس از نوع Philips (مدل MPD-X) با ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر) و با تابش اشعه $Cu-K\alpha$ استفاده شد. نرخ روبش ۱ ثانیه و اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه برای تمامی نمونه ها انتخاب گردید. در این تحقیق از نرم افزار HSC نسخه 5.11 جهت بررسی ترمودینامیکی واکنش های احیا استفاده شد. با استفاده از این نرم افزار می توان کمیت های مختلف ترمودینامیکی را برای واکنش های گوناگون و در دماهای مختلف محاسبه نمود و همچنین با استفاده از آن می توان نمودارهای پایداری فازی را در دماهای مختلف رسم کرد.

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی احیای تری اکسید مولیبدن توسط عوامل احیایی مختلف [۱۵، ۱۱، ۹، ۶]

Reducing agent	Reduction reaction	$\Delta H^{\circ}_{298}(kJ)$	$\Delta G^{\circ}_{298}(kJ)$	Log [Keq] T=298 K
Zn	$MoO_3+3Zn=Mo+3ZnO$	-306.899	-293.636	51.47
Si	$MoO_3+1.5Si=Mo+1.5 SiO_2$	-621.68	-617.175	108.9
Al	$MoO_3+2Al=Mo+Al_2O_3$	-931.089	-914.791	160.36
Mg	$MoO_3+3Mg=Mo+3MgO$	-1060.198	-1040.575	182.411

جدول ۳- دمای آدیباتیک مربوط به احیای اکسید مولیبدن توسط عوامل احیایی مختلف و معیار مرزانوف [۷, ۸, ۱۵]

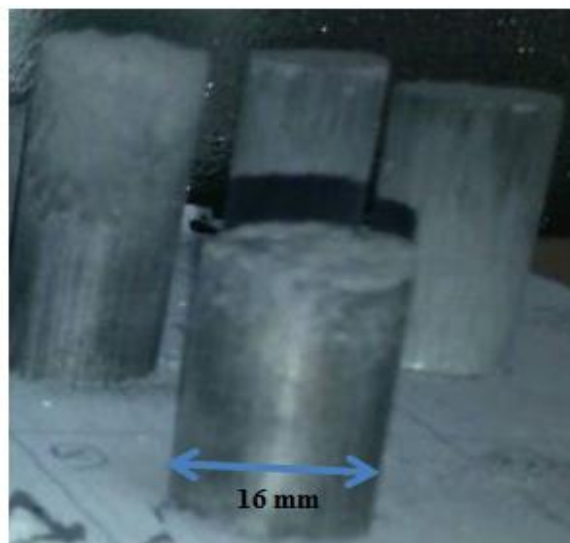
Reducing agent	Reduction reaction	Adiabatic temperature Tad(K)	$\Delta H_{0298}/C_p$ (K) (Merzhanov's criterion)
Zn	$MoO_3 + 3Zn = Mo + 3ZnO$	1939	
Al	$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$	5956	9094
Mg + C	$2MoO_3 + 5Mg + 2C = 5MgO + Mo_2C + CO$	3969.85	
	$2MoO_3 + 4Mg + 3C = 4MgO + Mo_2C + 2CO$	3257.93	
	$2MoO_3 + 3Mg + 4C = 3MgO + Mo_2C + 3CO$	2526.03	
	$2MoO_3 + 2Mg + 5C = 2MgO + Mo_2C + 4CO$	1132.4	

اکسید آلومینیوم به عنوان جاذب حرارت نیز بر دمای آدیباتیک واکنش محاسبه شده است [۱۵].

احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در محیط ماکروویو

جهت بررسی احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در ماکروویو، مخلوط پودری تری اکسید مولیبدن و آلومینیوم با نسبت استوکیومتری ۱:۲ مخلوط گردیده و نمونه ۱۰ گرمی با فشار پرس ۷۰ مگاپاسکال از پودر اولیه تولید گردید. شکل (۱) نمونه های خام اولیه فشرده شده با فشار ۷۰ مگاپاسکال را نشان می دهد.

همان طور که در جدول ۳ مشخص است، احیای اکسید مولیبدن توسط آلومینیوم دارای دمای آدیباتیک بسیار بالایی است و این سبب بالا رفتن دمای واکنش و ذوب مولیبدن و اکسید آلومینیوم تولید شده می گردد. از طرفی، احیای اکسید مولیبدن توسط آلومینیوم دارای $\Delta H_{0298}/C_p(\text{products})$ در حدود ۹۰۹۴ کلوین است. بر اساس معیار مرزانوف واکنش هایی که دارای $\Delta H_{0298}/C_p(\text{products})$ بالاتر از ۱۸۰۰ کلوین باشند، به صورت خود پیش رونده (SHS) انجام می شوند. بنابراین احیای آلومینوترمی اکسید مولیبدن جزء فرآیندهای SHS به شمار می آید [۸]. دمای آدیباتیک احیای آلومینوترمی اکسید مولیبدن در تحقیقی که توسط شیبانی و همکاران در سال ۲۰۱۹ انجام شده، محاسبه گردیده و تاثیر افزودن

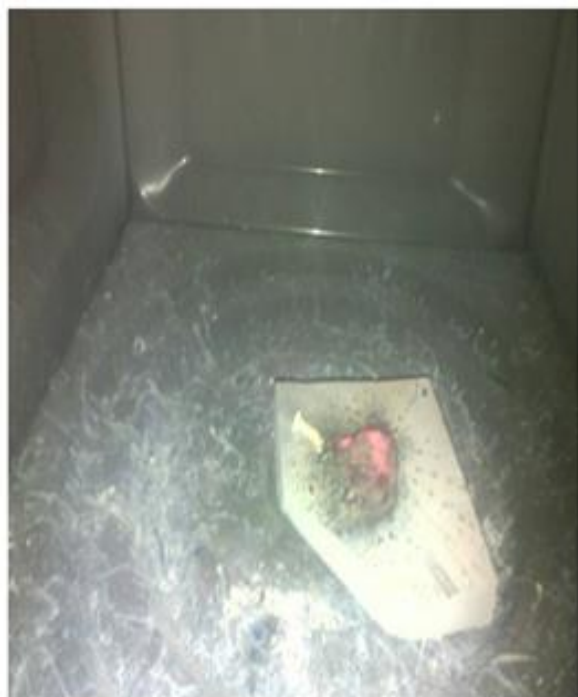


شکل ۱- نمونه های خام اولیه فشرده شده ۱۰ گرمی با فشار ۷۰ مگاپاسکال

شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس محصولات احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در محیط ماکروویو را نشان می دهد.

نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس محصولات نشان می دهد که احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با استفاده از ماکروویو امکان پذیر بوده و محصول واکنش عمدتاً شامل مولیبدن فلزی و اکسید آلومینیوم است. اما در هر حال همان طور که در شکل بالا نیز مشخص است، یک سری فازهای ناخواسته نظیر MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ در بین محصولات احیا دیده می شود. حضور این فازها نشان دهنده آن است که احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با تشکیل فازهای میانی MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ پیش می رود. کامل نشدن واکنش احیا و باقی ماندن این محصولات میانی در بین محصولات پایانی واکنش به دلیل انفجاری بودن و پراکنده شدن محصولات و نداشتن زمان کافی جهت تماس با عامل احیا کننده است [۱۶]. در شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصولات احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در محیط ماکروویو در نمونه ۱۰ گرمی نشان داده شده است.

پس از تهیه قرص های خام اولیه، این قرص ها درون ماکروویو قرار گرفته و مشاهده شد که پس از چند ثانیه در نمونه ها واکنش به صورت انفجاری رخ داد. شکل (۲) نمونه قرار گرفته در محیط ماکروویو را قبل و بعد از واکنش نشان می دهد. همان طور که در شکل (۲) ب مشخص است، در نمونه های اکسید مولیبدن و آلومینیوم، واکنش به صورت انفجاری رخ داده و در محیط ماکروویو پخش می شوند. دلیل انفجاری بودن مدل واکنش، بالا بودن گرمای حاصل از واکنش (گرمای شدید) و بالا بودن دمای آدیاباتیک مطابق جدول ۲ و ۳ است. با توجه به انفجاری بودن واکنش احیا نمونه ها و در نتیجه عدم امکان تکمیل فرآیند احیا، استفاده از یک ماده جاذب حرارت ضروری به نظر می رسد. بنابراین در نمونه ها از ۲۰ درصد وزنی اکسید آلومینیوم بعنوان جاذب حرارت استفاده شد. لازم به ذکر است که با توجه به تولید اکسید آلومینیوم در محصولات واکنش، استفاده از آن به عنوان جاذب حرارت، مشکلی از جهت اضافه شدن یک ناخالصی ایجاد نمی کرد. مشکلی برای جدایش ایجاد نمی کند. تاثیر افزودن اکسید آلومینیوم بر دمای آدیاباتیک احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن، توسط شیبانی و همکاران در سال ۲۰۱۹ مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵].

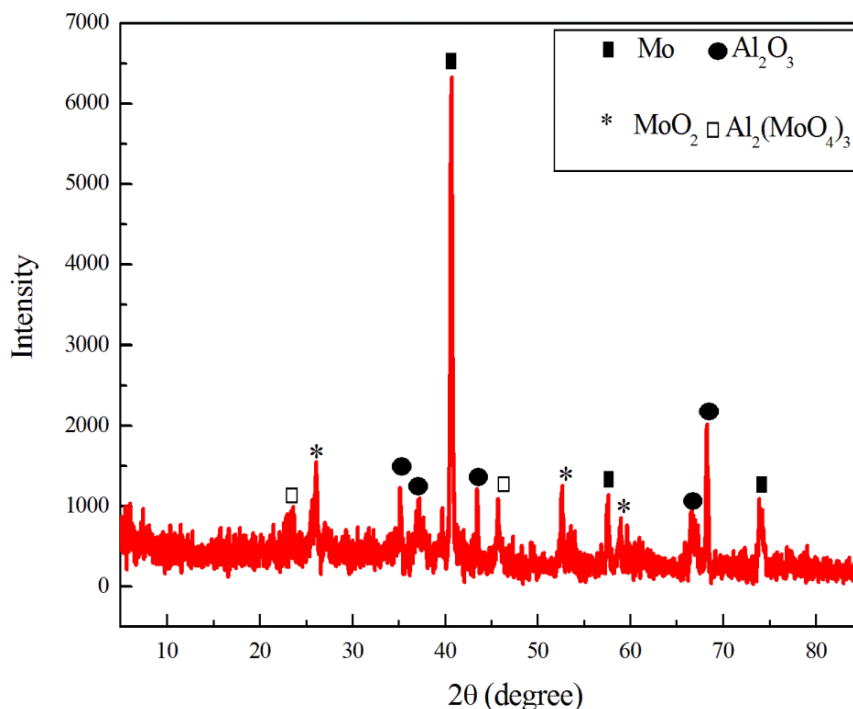


ب

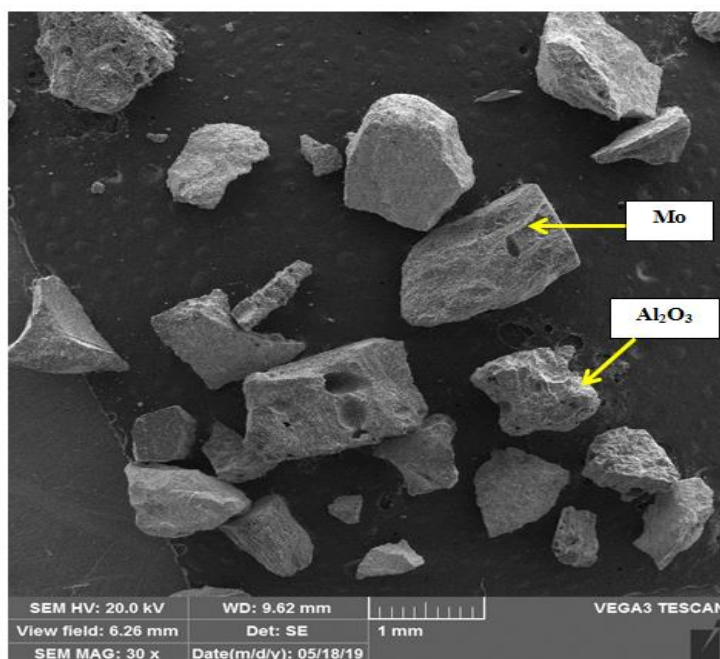


الف

شکل ۲- نمونه قرار داده شده در محیط ماکروویو (الف) قبل و (ب) بعد از واکنش احیا



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس محصولات احیای آلومینوترمی اکسید مولیبدن در نمونه ۱۰ گرمی درون محیط ماکروویو



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصولات احیای آلومینوترمی اکسید مولیبدن نمونه ۱۰ گرمی در محیط ماکروویو

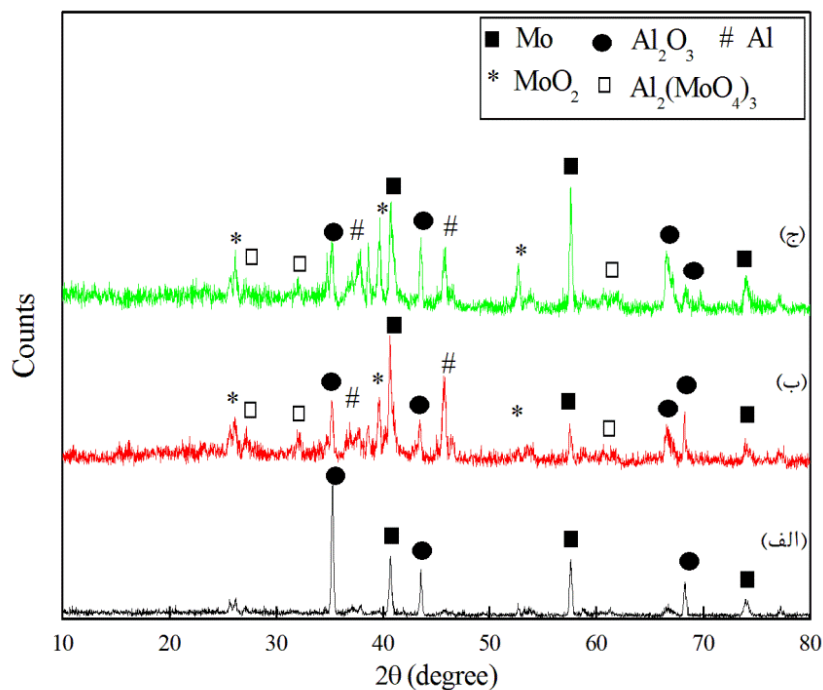
این تصویر بخوبی مشخص است. علاوه بر آن جدا شدن و پراکنده شدن ذرات و نجسبیدن آنها به یکدیگر می تواند نشان دهنده مکانیزم انفجاری احیا در ماکروویو باشد که برای حل این مشکل از جاذب حرارت (اکسید آلومینیوم) در مخلوط پودری اولیه استفاده شد.

همان طور که تصویر میکروسکوپ الکترونی محصولات احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در محیط ماکروویو نشان می دهد، عمده محصولات شامل مولیبدن فلزی و اکسید آلومینیوم است. مشخصه اصلی ذرات اکسید آلومینیوم یعنی شکل ذرات که تقریباً مکعبی می باشند در

تأثیر اندازه ذرات آلومینیوم بر احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن

یکی از عواملی که سبب افزایش سرعت واکنش احیا و کامل شدن مکانیزم واکنش ها می شود، کاهش اندازه ذرات عامل احیا کننده است. با کاهش اندازه ذرات عامل احیا کننده، سطح تماس بین ذرات افزایش یافته و احتمال کاهش فازهای ناخواسته در محصولات پایانی کاهش می یابد. در این پژوهش جهت بررسی تاثیر اندازه ذرات عامل احیا کننده بر محصولات واکنش، آلومینیوم در سه اندازه ذره مختلف ۴۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میکرون تهیه و در نسبت استوکیومتری با تری اکسید مولیبدن مخلوط و پرس گردید. لازم به ذکر است که فشار اعمالی در تمام نمونه ها ثابت و برابر ۷۰ مگاپاسکال در نظر گرفته شد. سپس نمونه های پرس شده در ماکروویو قرار گرفته و احیا شدند. در شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس محصولات واکنش احیا تری اکسید مولیبدن توسط پودر آلومینیوم با اندازه ذرات مختلف آلومینیوم نشان داده شده است.

احیای نمونه های پرس شده در محیط ماکروویو نشان داد که با کاهش اندازه ذرات آلومینیوم، زمان لازم جهت احتراق و انجام واکنش احیا کاهش می یابد. مطابق شکل (۵) با کاهش اندازه ذرات آلومینیوم، تشکیل فازهای میانی MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ کاهش یافته و فلز مولیبدن و اکسید آلومینیوم تشکیل می شود. همان طور که مشخص است، در نمونه احیا شده با ذرات آلومینیوم با اندازه ذرات ۴۵ میکرون (شکل ۵ الف)، محصولات ایجاد شده اغلب شامل مولیبدن فلزی و اکسید آلومینیوم است در حالی که با افزایش اندازه ذرات آلومینیوم تا ۱۵۰ میکرون (شکل ۵ ج)، مقدار زیادی محصولات میانی احیا نشده یعنی MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ در بین محصولات اصلی مولیبدن فلزی و اکسید آلومینیوم دیده می شود. دلیل این امر را می توان افزایش سطح تماس بین عامل احیا کننده با محصولات میانی فرض کرد [۸ و ۱۷]. بنابراین مناسب ترین اندازه آلومینیوم جهت احیای آلومینوترمی اندازه ۴۵ میکرون در نظر گرفته شد.



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس محصولات احیا با استفاده از پودر آلومینیوم در اندازه ذرات مختلف (الف) ۴۵ میکرون (ب) ۱۰۰ میکرون و (ج) ۱۵۰ میکرون

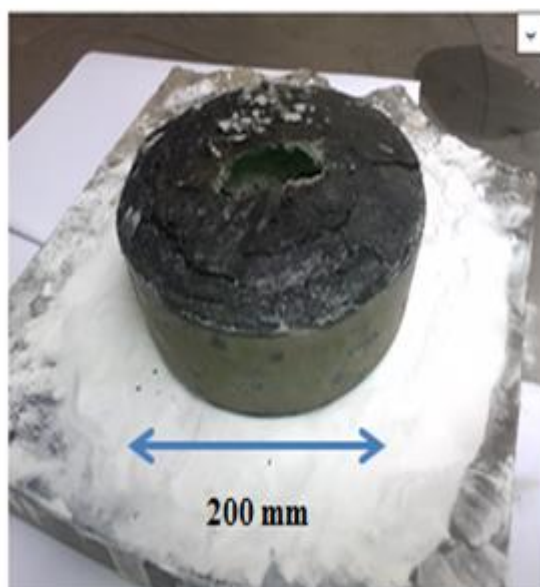
محفظه ماکروفر، جهت احیای نمونه یک کیلوگرمی و به منظور ایجاد حرارت اولیه لازم، از شعله اکسی استیلن در محیط باز استفاده شد. نمونه یک کیلوگرمی همان گونه که در شکل (۶-ب) مشخص است بر روی نسوز آلومینایی کهنر روی آن لایه ای از پودر اکسید آلومینیم ریخته شده بود قرار گرفت. از این طریق سعی شد ورود ناخالصی به مذاب به حداقل برسد. در شکل (۷) تصویر مربوط به احیای نمونه ۱۰۰ گرمی در ماکروویو و نمونه ۱۰۰۰ گرمی، با استفاده از شعله اکسی استیلن، نشان داده شده است.

پس از احیای نمونه ها، مشخص شد که در نمونه های ۱۰۰ گرمی و یک کیلوگرمی نیز افزودن ۲۰ درصد وزنی اکسید آلومینیوم به احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن، می تواند از انفجار نمونه ها جلوگیری کرده و به تشکیل یک سیستم متشکل از مذاب و سرباره کمک نماید. در شکل (۸) و شکل (۹) تصاویر مربوط به سرباره و مذاب نمونه ۱۰ گرمی و یک کیلوگرمی پس از سرد شدن و جدا شدن از یکدیگر نشان داده شده است.

تأثیر جرم نمونه (Scale up) بر احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن

جرم نمونه یکی از عوامل تاثیر گذار بر احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن است، چرا که با افزایش جرم نمونه جدایش فازهای مذاب و سرباره بیشتر صورت گرفته و امکان دستیابی به مذاب با ناخالصی کمتر و همچنین سرباره با میزان مولیبدن کمتر فراهم می شود. از طرفی با توجه به بالا بودن دمای آدیباتیک سیستم و انفجاری بودن مکانیزم واکنش، دستیابی به راهکارهایی جهت برطرف کردن مشکلات جهت استفاده از این روش در مقیاس صنعتی ضروری به نظر می رسد. از این رو نمونه هایی با جرم های بالاتر (۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرم) حاوی ۲۰ درصد وزنی جاذب حرارت اکسید آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل (۶) نمونه ۱۰۰ گرمی و یک کیلوگرمی خام قبل از احیا نشان داده شده است.

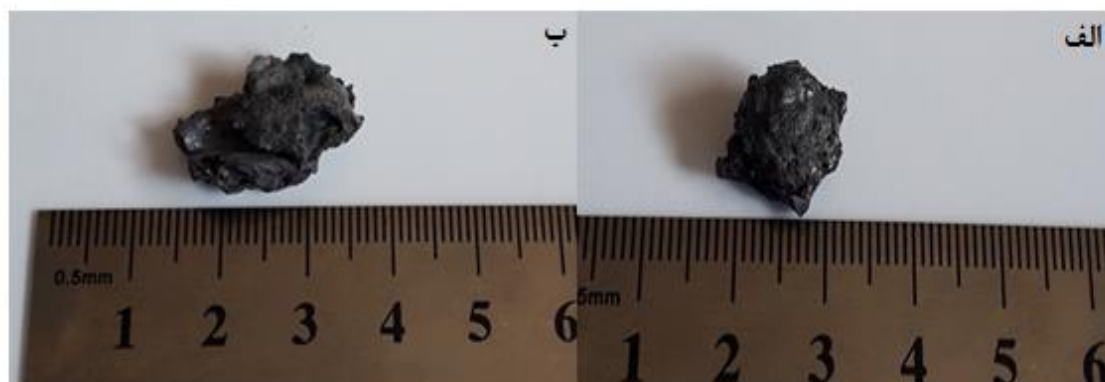
لازم به ذکر است که جهت احیای نمونه ۱۰۰ گرمی همچنان از ماکروویو استفاده شد اما با توجه به حجم نمونه یک کیلوگرمی و گرمای زیاد تولید شده و امکان ذوب شدن



شکل ۶- نمونه (الف) ۱۰۰ گرمی و (ب) یک کیلوگرمی خام آماده شده جهت احیا



شکل ۷- (الف) نمونه ۱۰۰ گرمی قبل از احیا درون ماکروویو (ب) نمونه ۱۰۰ گرمی بعد از احیا درون ماکروویو (ج) نمونه یک کیلویی به هنگام احیا با شعله اکسی استیلن (د) نمونه یک کیلویی بعد از احیا با شعله اکسی استیلن



شکل ۸- تصاویر مربوط به نمونه ۱۰ گرمی احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن درون ماکروویو (الف) دکمه و (ب) پوسته تشکیل شده

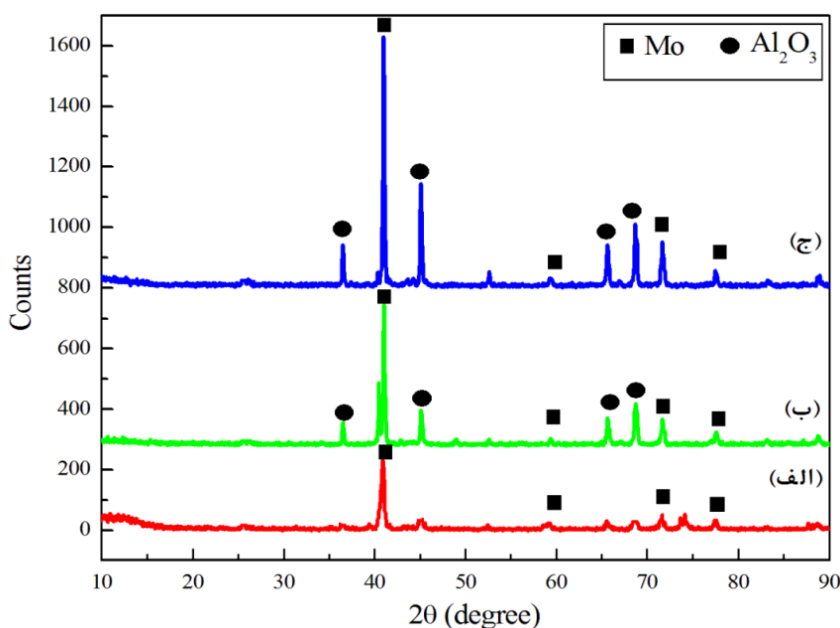


شکل ۹- فلز مولیبدن و سرپاره حاصل از فرآیند احیای نمونه یک کیلوگرمی

مولیبدن افزایش می یابد. در واقع با افزایش جرم نمونه ها با توجه به افزایش حجم مذاب در هنگام احیا، سرباره و مذاب تشکیل شده، راحت تر از هم جدا شوند. در این شرایط زمان سرد شدن مذاب فلزی و سرباره، بدلیل حجم بیشتر، طولانی تر است و لذا فرصت کافی برای جدایش آنها بر مبنای اختلاف قابل توجه در چگالی فراهم می گردد. در جدول (۴) نتایج آنالیز جذب اتمی (AAS) مربوط به مغز نمونه ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرمی نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود این نتایج نیز تایید می کند که با افزایش جرم نمونه، جدایش بهتری صورت گرفته و درصد فلز مولیبدن افزایش می یابد. در شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDS مربوط به مغز نمونه یک کیلوگرمی نشان داده شده است.

همان طور که در شکل (۸) و شکل (۹) مشخص است، پس از احیای نمونه ۱۰ گرمی و یک کیلوگرمی با توجه به ایجاد دو فاز با اختلاف دانسیته بالا، امکان جدایش مذاب و سرباره با افزایش جرم نمونه ها افزایش می یابد. در شکل (۱۰) الگوی پراش پرتو ایکس از مغز تشکیل شده در نمونه های ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرمی نشان داده شده است.

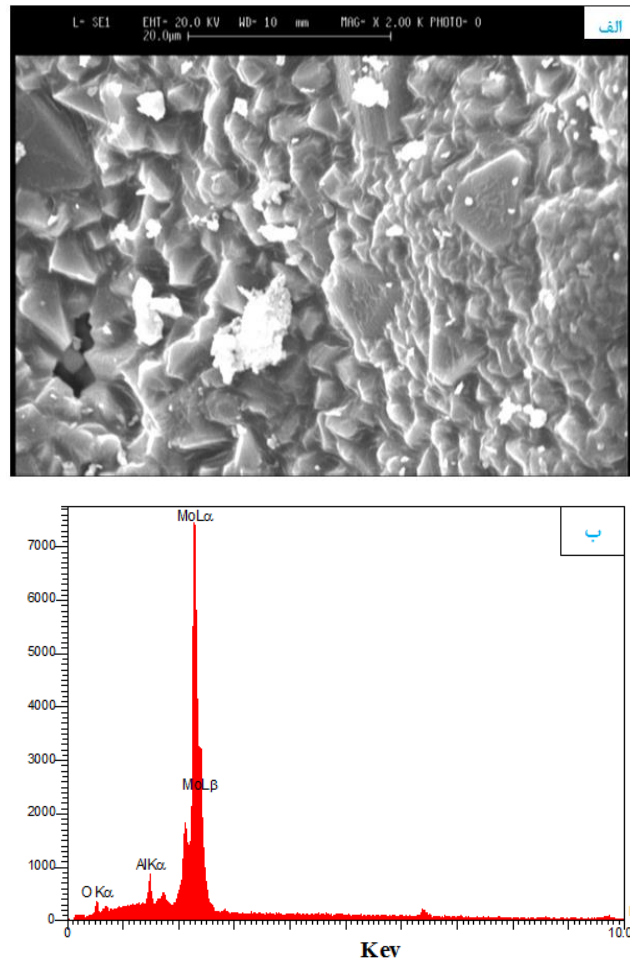
همان طور که در شکل (۱۰) مشخص است، احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در هر سه نمونه ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرمی انجام شده و مغز تشکیل شده در نمونه ها غالباً شامل مولیبدن فلزی است. همان گونه که در شکل مشخص است در نمونه یک کیلوگرمی مغز تشکیل شده عمدتاً شامل مولیبدن است و ناخالصیهای بسیار کمی در آن قابل تشخیص است. این تصویر همچنین نشان می دهد که با کاهش اندازه سیستم، میزان اکسید آلومینیوم در فلز



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس از مغز نمونه ها (الف) نمونه ۱۰۰۰ گرمی (ب) ۱۰۰ گرمی (ج) ۱۰ گرمی

جدول ۴- نتایج آنالیز جذب اتمی (AAS) مربوط به مغز نمونه ها

جرم نمونه	درصد فلز مولیبدن در مغز نمونه
۱۰ گرم	۸۴/۶ درصد
۱۰۰ گرم	۸۹/۳ درصد
۱۰۰۰ گرم	۹۵/۱ درصد



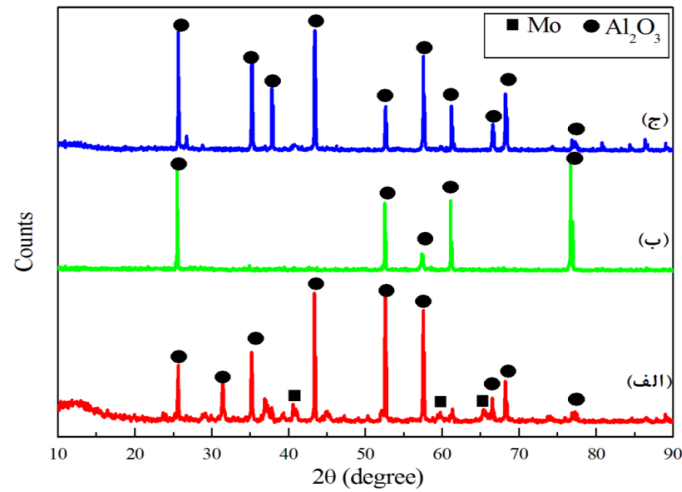
شکل ۱۱- (الف) تصویر SEM و (ب) آنالیز EDS مربوط به مغز نمونه یک کیلوگرمی پس از انجام عملیات احیایی

وجود داشته است که با افزایش جرم نمونه تا ۱۰۰۰ گرم حذف شده و مقدار آن بسیار ناچیز است. شکل (۱۳) تصاویر SEM و EDS مربوط به سرپاره نمونه ۱۰ گرمی و ۱۰۰۰ گرمی را نشان می دهد.

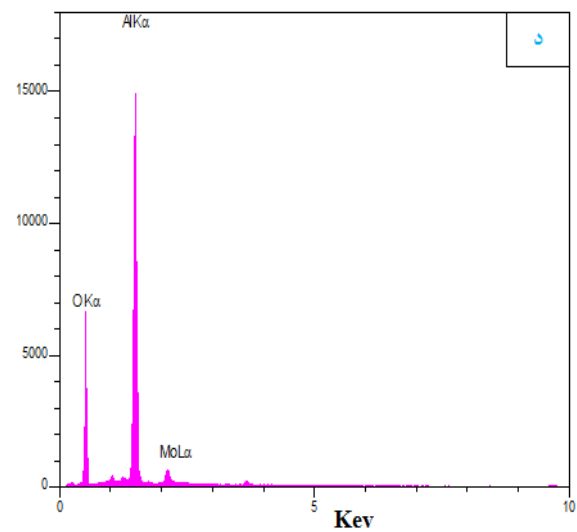
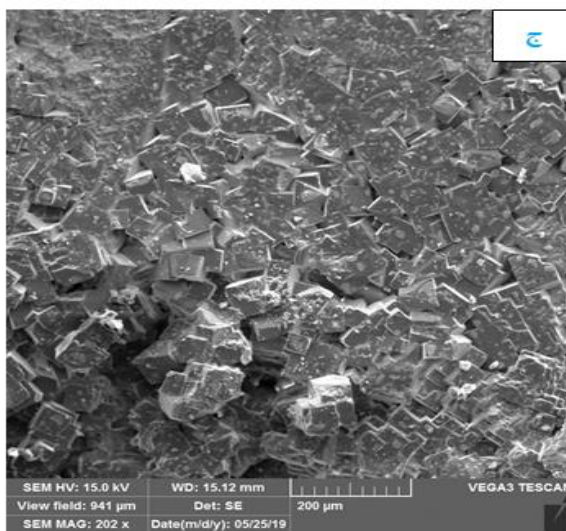
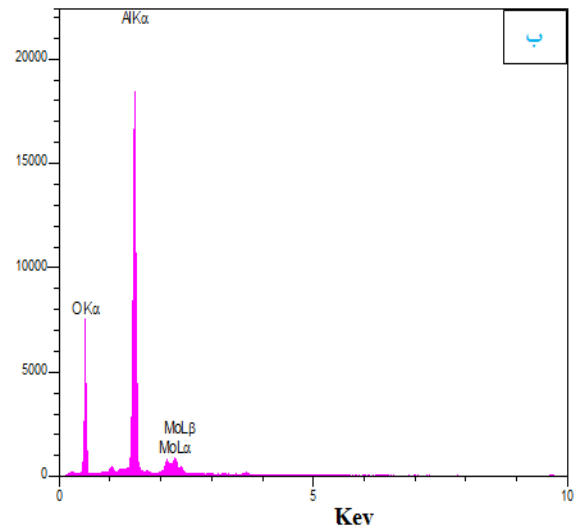
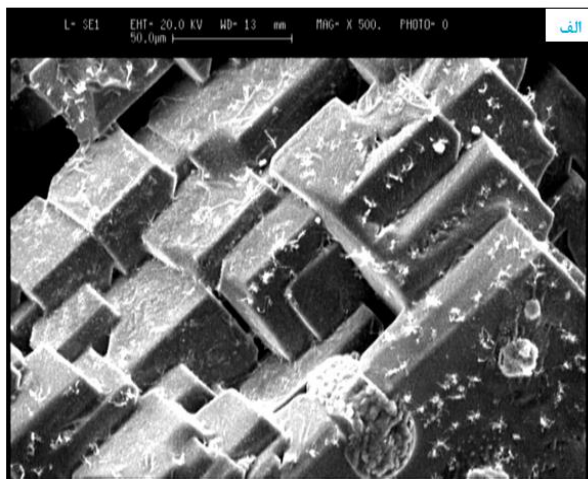
مشخصه اصلی اکسید آلومینیوم منجمد شده، ساختار مکعبی و منظم آن است که در تصاویر SEM مشخص است. همان طور که در آنالیز EDS نیز مشخص است با افزایش مقدار نمونه تا یک کیلوگرم جدایش بهتری صورت گرفته و مولیبدن ناچیزی وارد سرپاره می شود.

در این تحقیق سرپاره (پوسته) تشکیل شده در احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که عمدتاً ترکیب سرپاره شامل اکسید آلومینیوم می باشد. در شکل (۱۲) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سرپاره در نمونه های ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرمی نشان داده شده است.

همان طور که در شکل (۱۲) مشخص است، سرپاره تشکیل شده در تمام نمونه ها شامل اکسید آلومینیوم بوده و فقط در نمونه ۱۰ گرمی مقدار کمی مولیبدن نیز در آن



شکل ۱۲- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به سرباره در نمونه های (الف) ۱۰، (ب) ۱۰۰ و (ج) ۱۰۰۰ گرمی



شکل ۱۳- تصاویر SEM و EDS مربوط به نمونه (الف) و (ب) سرباره نمونه ۱۰ گرمی و (ج) و (د) سرباره نمونه ۱۰۰۰ گرمی

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به شرح زیر جمع بندی نمود:

- ۱ - بررسی های ترمودینامیکی نشان داد که احیای تری اکسید مولیبدن توسط آلومینیوم به شدت گرمازا بوده که این گرمای حاصل از واکنش سبب بالا رفتن دمای آدیاباتیک و ذوب محصولات واکنش می‌گردد
- ۲- احیا آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در محیط ماکروویو نشان داد که نمونه های تری اکسید مولیبدن و آلومینیوم به صورت انفجاری احیا شده و در محیط ماکروویو پخش می‌شوند. دلیل انفجاری بودن مدل واکنش، بالا بودن گرمای حاصل از واکنش (گرمازای شدید) و بالا بودن دمای آدیاباتیک می‌باشد.
- ۳ - نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس محصولات نشان داد که احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن با استفاده از ماکروویو امکان پذیر بوده و محصولات واکنش اغلب شامل مولیبدن فلزی و اکسید آلومینیوم است. اما یک سری فازهای ناخواسته نظیر MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ نیز در بین محصولات احیا دیده می‌شود.
- ۴ - بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس محصولات احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن در محیط ماکروویو نشان

داد که با کاهش اندازه ذرات آلومینیوم، تشکیل فازهای میانی MoO_2 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ کاهش یافته و عمدتاً فلز مولیبدن و اکسید آلومینیوم به عنوان محصول تشکیل می‌شود. دلیل این امر افزایش سرعت واکنش احیا و افزایش سطح تماس بین عامل احیا کننده با محصولات میانی ذکر شده است.

۵ - با افزودن اکسید آلومینیوم به مخلوط واکنش دهنده ها، با توجه به اینکه حالت انفجاری واکنش از بین می‌رود، در اثر انجام واکنش احیا، مخلوطی از فازهای Al_2O_3 و Mo فلزی بصورت مذاب در کنار یکدیگر بوجود می‌آید و در نهایت با توجه به اختلاف دانسیته بالا، در قالب تشکیل سیستم ذوب و سرباره از یکدیگر جدا می‌شود.

۶ - تاثیر جرم نمونه بر احیای آلومینوترمی تری اکسید مولیبدن نشان داد که احیا در نمونه های ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گرمی نیز انجام شده و مغز تشکیل شده در نمونه ها عمدتاً شامل مولیبدن فلزی است. با افزایش جرم نمونه ها با توجه به افزایش اندازه حجم مذاب در هنگام احیا، سرباره و مذاب تشکیل شده، راحت تر از هم جدا می‌شوند. بنابراین در نمونه یک کیلوگرمی، مغز تشکیل شده عمدتاً شامل مولیبدن خواهد بود و با کاهش اندازه سیستم، میزان اکسید آلومینیوم در فلز مولیبدن افزایش می‌یابد.

References:

- [1] V. Werner, M. Hugo, "Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides", International Journal of Refractory Metals, Vol.20, pp.261-269, 2002.
- [2] M.j. Kennedy, C. Bevans C., "A kinetic study of the reduction of molybdenum trioxide by hydrogen", Journal of The Less-Common Metals, Vol.36, pp.23-30, 1974.
- [3] Zh.Cao, H. Zhong, "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", Hydrometallurgy, Vol.99, pp.2-6, 2009.
- [4] P.M. Prasad, T.R. Mankhand, "Lime-scavenged reduction of molybdenite", Minerals Engineering, Vol.6, No.8-10, pp.857-871, 1993.
- [5] S. Aydinyan, Zh. Gumruyan, Kh.V. Manukyan, "Self-sustaining reduction of MoO_3 by the Mg-C mixture". Materials Science and Engineering: B, Vol. 172(3), pp. 267-271, 2010.
- [6] D. Davtyan, Kh. Manukyan, R. Mnatsakanyan, "Reduction of MoO_3 by Zn: Reducer migration phenomena", International Journal of Refractory Metals

- and Hard Materials, Vol.28(5),pp. 601-604, 2010.
- [7] O. Torabi, M.H. Golabgir, H. Tajizadegan, "A study on mechanochemical behavior of MoO₃-Mg-C to synthesize molybdenum carbide". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.47, pp. 18-24, 2014.
- [8] A. Hoseinpur, M. Bafghi, J. Vahdati Khaki, "A mechanistic study on the production of nanosized Mo in microwave assisted combustive reduction of MoO₃ by Zn", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.50, pp. 191-196, 2015.
- [9] K. Manukyan, S. Aydinyan, A. Aghajanyan, "Reaction pathway in the MoO₃+ Mg+ C reactive mixtures", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 31, pp. 28-32, 2012.
- [10] H. Ramezanalizadeh, S. Heshmati-Manesh, "Mechanochemical reduction of MoO₃ powder by silicone to synthesize nanocrystalline MoSi₂. in Advanced Materials Research", . Trans Tech Publ., Vol. 11, pp. 231-237, 2011.
- [11] H. Zhu, R. Gao, W.J. Jin, "Reduction characteristics of molybdenum trioxide with aluminum and silicon", Rare Metals, Vol. 9, pp. 1-4, 2015.
- [12] H. Zhu, L. Zheng, "Carbothermic reduction of MoO₃ for direct alloying process," Journal of Iron and Steel Research International", Vol. 20(10), pp. 51-56, 2013.
- [13] M. Saghafi, A. Ataie, "Effects of mechanical activation of MoO₃/C powder mixture in the processing of nanocrystalline molybdenum", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29(4), pp. 419-423, 2011.
- [14] R.K. Enneti, T.A. Wolfe, "Agglomeration during reduction of MoO₃", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 31, pp. 47-50, 2012.
- [15] K. Sheybani, M.H. Paydar, M.H. Shariat, "Effect of mechanical activation on aluminothermic reduction of molybdenum trioxide", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 82, pp.245-254, 2019.
- [16] S. Aydinyan, Zh. Gumruyan, Kh.V. Manukyan, "Self-sustaining reduction of MoO₃ by the Mg-C mixture", Materials Science and Engineering: B, Vol. 172(3), pp. 267-271, 2010.
- [۱۷] نیلوفر غنی کله لو، نادر ستوده، عباس محصل، "احیای آلومینوترمی سولفیدروی در حالت تحریک شده آسیاکاری- تاثیر نسبت مولی Al:ZnS در مخلوط مواد اولیه، مجله مواد نوین، جلد ۹، شماره ۲، ص. ۴۴-۳۱، زمستان ۱۳۹۷.