

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА МОЛИБДЕНА

Все операции, приведенные в ходе долгого и сложного процесса от переработки руды до изготовления изделия с заданными механическими и прочими характеристиками, отражаются на последних. Поэтому для эффективного регулирования и улучшения этих характеристик необходимо обратиться к начальным стадиям процесса производства металла. В данном случае, такой исходной ступенью являются окись или молибдат технической чистоты с весьма небольшим содержанием металлических примесей. В производстве металлического молибдена и его сплавов в качестве исходного материала обычно используют какой-либо один из этих продуктов [1].

Поскольку молибден подобно другим металлам с объемноцентрированной решеткой весьма чувствителен к возможным загрязнениям из атмосферы, поскольку условия восстановления и прессования металлического порошка играют очень большую роль. Механические свойства молибдена зависят чисто от таких малых концентраций некоторых загрязнений, которые с трудом высокотемпературного спекания еще более усугубляет влияние этих загрязнений. И хотя, влияние таких примесей у настоящего времени уже хорошо изучено, вопросы, связанные с их безболезненным удалением из порошка в условиях промышленного производства, до сих пор решены не полностью [1-3].

Поверхность молибденового порошка при соприкосновении с воздухом загрязняется очень быстро даже при комнатной температуре. Этот эффект особенно заметен тогда, когда молибденовый порошок довосстанавливается с нагревом и охлаждением в очищенном водороде и, затем, снова выдерживается на воздухе. Загрязнение поверхности начинается быстро и сразу же после соприкосновения с воздухом, а затем продолжается с убывающей скоростью (рис.1).

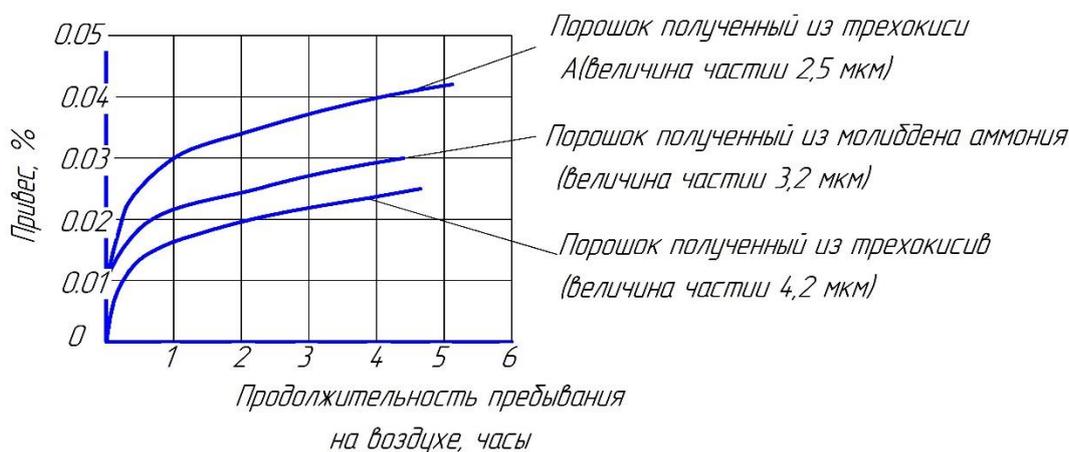


Рис. 1 Привес в начальном периоде хранения довосстановленного молибдена на воздухе при комнатной температуре

Получить данные для короткой выдержки порядка нескольких минут очень трудно, так что в действительности эффект самой начальной стадии поглощения должен быть даже еще более разительным. Из приведенных данных видно, что за 15 мин выдержки при комнатной температуре, порошок может поглотить до 0,02 % примесей (по весу) [1-3].

Следует отметить, что преобладающей примесью является кислород. Привес порошка возрастает не меньше месяца и достигает за это время в среднем до 0,10 % (рис.2).

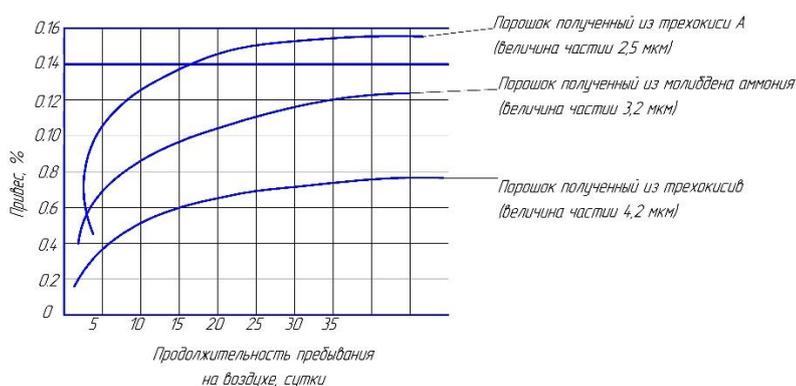


Рис. 2 Привес досстановленного молибденового порошка при длительном хранении на воздухе при комнатной температуре

Привес зависит от размера частиц порошка; чем он меньше, тем крупнее эти частицы. По-видимому, весьма важную роль здесь играет влажность воздуха.

Этим, возможно, объясняется различие начальной стадии процесса между кривыми привеса для разных проб порошков (рис.2).

Поглощение кислорода при соприкосновении порошка с воздухом при комнатной температуре есть дальнейшее развитие окисления, который наблюдается при высоких температурах, но со значительно меньшей скоростью.

Как известно, при высоких температурах при взаимодействии с воздухом молибден окисляется до весьма летучей триоксида, образующей при горячей обработке металла всем известный дымок. Далее эта реакция при 1000°C развивается при весьма низком давлении кислорода (0,3 мм.рт.ст.) и сопровождается быстрым превращением металла в окисел [1-3]. Однако, в глубоком вакууме, а также в восстановительной среде с небольшим парциальным давлением кислорода образуется двуокись. При более низких температурах ($300^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$) и малом давлении кислорода преобладает в случае образования оксидной пленки достаточной толщины ее наружный слой состоит преимущественно из триоксида молибдена; однако, это явление наблюдается только при температурах до 400°C . Таким образом, при высоких температурах и небольшом парциальном давлении кислорода (как при спекании), необходимо обеспечить восстановление более устойчивой двуокиси, которая к тому же значительно менее летуча, чем триокись.

Упругость диссоциации двуокиси молибдена сравнительно высока; занимает промежуточное место между упругостью диссоциации окиси кобальта и окиси железа. Поэтому, нагрев компактного молибдена можно проводить без окисления в водороде, содержанием значительное количество водяного пара, для спекания брикетов, спрессованных из порошка, необходимо пользоваться водородом высокой чистоты, поскольку путь диффузии водорода внутрь брикета и паров воды из брикета весьма значителен.

Литература

1. Производства вольфрама и молибдена обработка давлением материалов и сплавов на их основе / Х. Шарипов, И. Асадов, А. Шегай и др. – Ташкент: «Истиклолнури», 2014. – 288 с.

2.Х.Т. Шарипов, Б.Х. Ашуров Гидрометаллургическая переработка отвальных кеков молибденового производства Международная конференции по химической технологии (посвящается 100-летию со дня рождения академика Николая Михайловича Жаворонкова) Региональная центрально-азиатская международная конференция по химической технологии., Москва, 2007 г.

3.Х.Т. Шарипов, А.Б. Ежков, Н.Н.Воробьева Способ переработки катализатора, содержащего молибден и висмут в окисленной форме. Патент Республики Узбекистан, ИДР9700209.1.