Известия АН Арм.ССР. Науки о Земле, XXXV, № 1, 53—57, 1982

УДК 546.77.04

К. Е. АКОПЯН, И. С. ТУРГЕНЕВ, Г. Н. ЗВИАДАДЗЕ,
Т. Б. ГОЛЬШТЕЙН, К. А. НАРИНЯН

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Изучена кинетика окисления порошков металлизированного молибденитового концентрата и чистого молибдена воздухом в интервале 500—600°С.

Вычислены значения кажущейся энергии активации реакции окисления воздухом металлизированного молибденитового концентрата и порошка молибдена, которые равны, соответственно, 61 и 154 *кдж/моль*.

В литературе достаточно полно освещено окисление компактного молибдена на воздухе в широком интервале температур [2, 3]. Представляет интерес изучение процесса окисления порошкообразного молибдена воздухом, поскольку этот процесс может стать основой для переработки отходов порошкообразного молибдена и сплавов на его основе, а также для переработки металлизированных молибденитовых концентратов.

Целью настоящей работы является изучение процесса окисления металлизированного продукта, полученного водородным восстановлением молибденитового концентрата в сравнении с окислением чистого порошка молибдена.

Металлизированный молибденитовый концентрат имеет следующий химический состав, %: Mo—86,1, Re—0,037, Fe—3,22, Cu—0,2, S—0,2, SiO_2—7,6, Al_2O_3—0,8, CaO—0,71, MgO—0,65. Класс крупности материала 0,01—0,7 *мм*.

Экспериментальное исследование окисления проведено в политермических и изотермических условиях. Политермы процесса получены на дериватографе типа «Паулик, Паулик, Эрденет». В качестве опытных ячеек использовали платиновые тарелочки, на которые исследуемый материал насыпался тонким слоем. Скорость нагрева была постоянной и составляла 10°/*мин*. Нагрев проводился примерно до 600°С, после чего делалась выдержка при этой температуре. Окисление проводилось воздухом. Скорость подачи воздуха от 1 до 60 *мл/мин* не оказывала влияния на скорость процесса. Вес образца составлял 200 *мг*.

Поскольку исходный материал содержал примеси железа, меди и рения, для изучения влияния их на процесс в аналогичных условиях исследовалось окисление чистых порошков этих элементов. Сравнение процессов окисления металлизированного молибденитового концентрата и порошка чистого молибдена было проведено с использованием порошка молибдена марки М4.

Полученные результаты приведены на рис. 1.

Увеличение веса при окислении металлизированного молибденитового продукта становится заметным при 440°С и идет с максимальной скоростью при 570°С. На кривой дифференциальной записи наблюдаются два экзоэффекта. Первый в интервале температур 410—440°С и второй при 440—590°С.

Аналогично происходило окисление чистого порошка молибдена, однако, первый пик наблюдается при более низкой температуре—420°С. Очевидно, это связано с тем, что молибденовый порошок более мелкодисперсный. Предположительно первый пик связан с образованием низших окислов, а второй—трехокиси молибдена. Полученная трехокись молибдена при температуре 600°С обладает заметной летучестью [3]. В связи с этим на кривой изменения веса при 600°С наблюдается небольшое уменьшение веса. Для определения скорости испарения трехокиси молибдена был проведен специальный опыт по тому же режиму с использованием в качестве исходного продукта MoO_3. Этот опыт показал, что в этих условиях скорость испарения трехокиси молибдена составила 0,29 *мг/мин*.

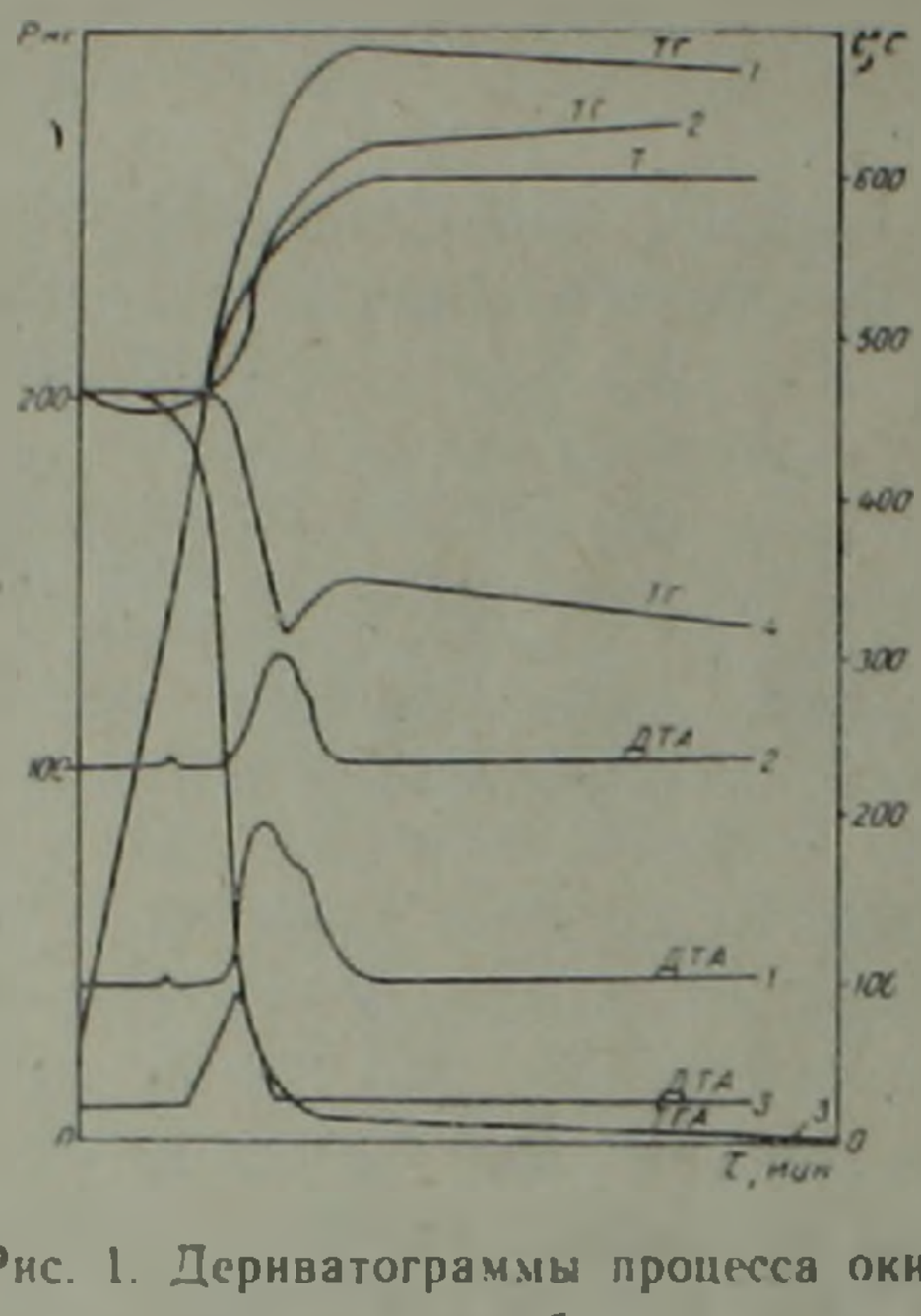

Рис. 1. Дериватограммы процесса окисления порошков молибдена, рения, их смесей и металлизированного молибденитового концентрата. 1—Мо порошок; 2—металлизированный молибденитовый концентрат; 3—*Re* порошок; 4—смеси порошков *Mo* и *Re*.

Металлический рений, в отличие от молибдена, окисляется одностадийно. Процесс начинается при 250°С и идет с максимальной скоростью при 515°С. В связи с образованием легколетучей семиокиси рения процесс сопровождается уменьшением веса вплоть до полной возгонки образца.

При окислении смеси молибденового и рениевого порошков с весовым отношением 1 : 1 наблюдается уменьшение массы навески выше 480°С, а в интервале 570—590°С увеличение веса, после чего вновь происходит медленное уменьшение веса. Такой сложный механизм окисления связан с соотношением скоростей окисления молибдена и рения от температуры. Характерно, что в процессе окисления весь рений улетучивается в виде окислов, а вес остатка соответствует весу полученных окислов молибдена.

При окислении порошков металлических меди и железа процесс начинается соответственно при 280°С и 395°С, а кончается при 550°С для меди, а железо не окисляется полностью за 200 *мин* даже при 600°С.

С целью получения экспериментальных данных по кинетике изучался процесс окисления чистого порошка молибдена и металлизированного молибденитового концентрата в изотермических условиях в интервале

температур 500—600°С на термовесовой установке с механотронным датчиком [1].

Навеска образца составляла 250 *мг*. Изотермы процессов окисления порошка молибдена и металлизированного концентрата приведены на рис. 2.

В отмеченных условиях процесс окисления начинается после небольшого периода продолжительностью 30—60 *сек* связанного, очевидно, с нагревом образца до заданной температуры.

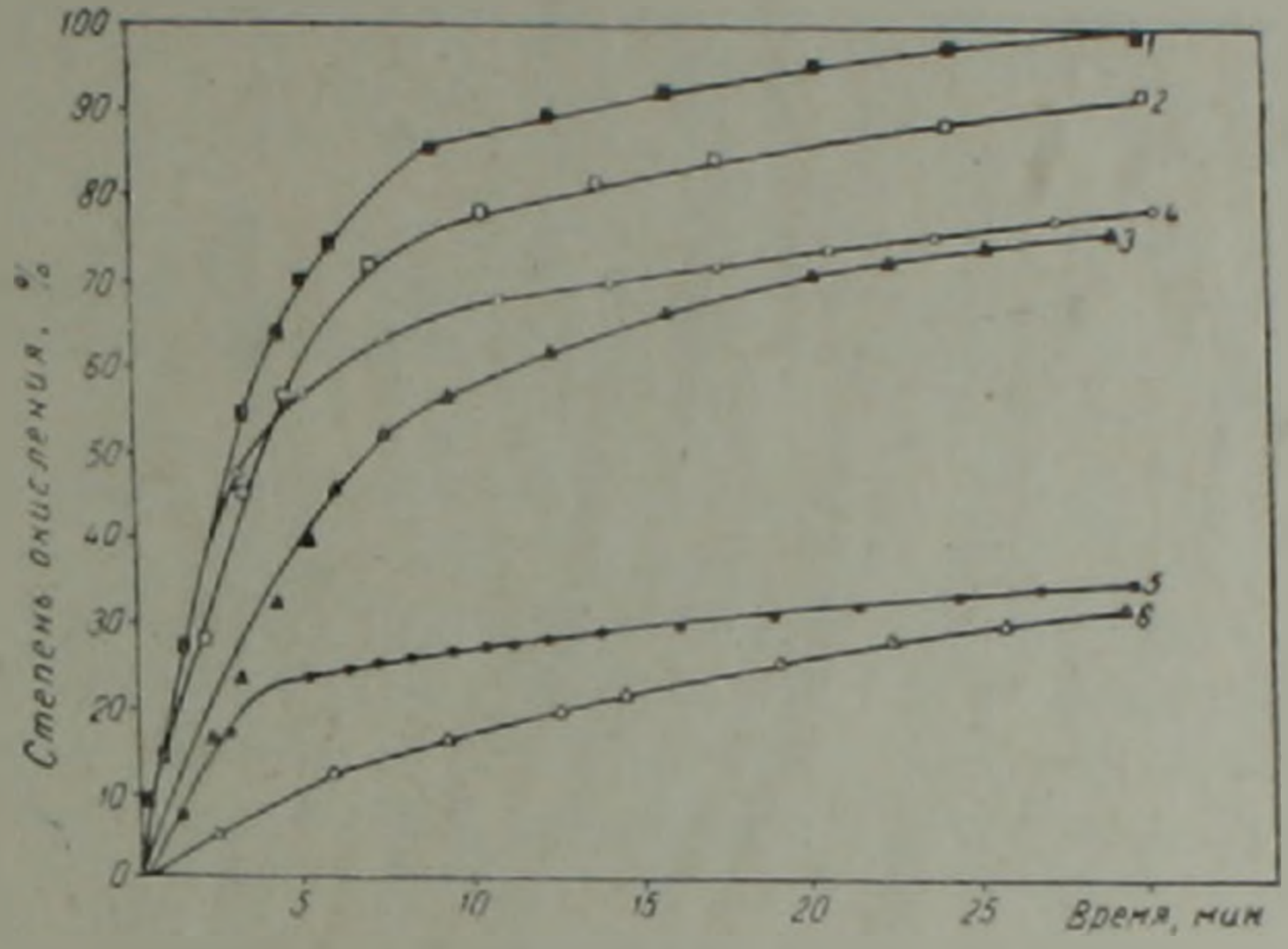

Рис. 2. Изотермы окисления чистого порошка и металлизированного молибденитового концентрата. 1 — Mo_r при 550°С; 2—Mo_r при 525°С; 3—Mo_r при 500°С; 4—Mo_r при 600°С; 5—$Mo_к$ при 525°С 6—$Mo_к$ при 500°С.

Окисление металлизированного молибденитового концентрата проходит примерно с постоянной скоростью до степени окисления 11, 20, 45 и 50%, соответственно, при 500, 525, 550 и 600°С. В дальнейшем процесс замедляется и полное окисление при 600° достигается за 2 часа.

Окисление порошка молибдена проходит быстрее, чем металлизированного молибденитового концентрата. Окисление протекает примерно с постоянной скоростью до степени окисления 45—50%, после чего процесс замедляется. Полное окисление при 600°С для порошка молибдена достигается через 40 *мин*.

Обсчет кинетики реакций окисления проводился по уравнению Казеева-Колмогорова. Результаты обсчета приведены в табл. 1.

Кажущаяся энергия активации окисления молибденового порошка в интервале температур 500—575°С 61 *кдж/моль*, металлизированного молибденитового концентрата, соответственно, при 500—600°С 154 *кдж/моль*.

Для металлизированного продукта порядок реакции повышается с увеличением температуры с 1,3 до 2, для молибденитового порошка он близок к 2. Полученные данные показывают, что лимитирующей стадией реакции окисления исследуемых веществ являются скорости химического процесса.

Надо отметить, что кажущаяся энергия активации реакции окисления порошкового металлизированного молибденитового концентрата близка по величине к данным, опубликованным в [3, 4] для компактного молибдена, но существенно больше, чем полученная для окисления

Таблица 1

Кинетические характеристики процесса окисления воздухом порошка молибдена и металлизированного молибденитового концентрата

Температура, °С	Окисление молибденового порошка			Окисление металлизированного молибденитового концентрата		
	порядок реакции, n	константа скорости, $мин^{-1}$		порядок реакции, n	константа скорости, $мин^{-1}$	
		$\ln K$	K		$\ln K$	K
500	1,88	−1,194	0,303	1,27	−3,060	0,047
525	—	—	—	1,0148	−2,45	0,086
550	2,09	−0,667	0,513	—	—	—
575	2,46	−0,355	0,701	—	—	—
600		—	—	2,01	−0,317	0,7[illegible]8

порошка молибдена. Очевидно, это связано с торможением процесса окисления в результате повышения защитных свойств окисной пленки присутствующими в концентрате примесями железа, меди или окисных включений пустой породы, таких как SiO_2, Al_2O_3 и других.

Выводы

Изучена кинетика окисления порошков металлизированного молибденитового концентрата и чистого молибдена воздухом в интервале 500—600°С.

Показано, что при 600°С окисление металлизированного концентрата протекает целиком за 2 часа, а чистого порошка молибдена за 40 *мин*.

Вычислены значения кажущейся энергии активации реакции окисления воздухом металлизированного молибденитового концентрата и молибденового порошка равные, соответственно, 61 и 154 *кдж/моль*.

Институт геологических
наук АН Армянской ССР,
Институт металлургии
им. А. А. Байкова АН СССР

Поступила 13.VIII.1981.

Կ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ի. Ս. ՏՈՒՐԳԵՆԵՎ, Գ. Ն. ԶՎԻԱԴԱՁԵ,
Տ. Բ. ՀՈԼՇՏԵՅՆ, Կ. Ա. ՆԱՐԻՆՅԱՆ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՎ ՄԵՏԱՂԱՑՎԱԾ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՐՍՏԱՆՅՈՒԹԻ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է մետաղացված մոլիբդենիտային հարստանյութի և մաքուր մոլիբդենի փոշիների օդով օքսիդացման կինետիկան 500—600° С պայմաններում։

Հաշվված է մետաղացված մոլիբդենիտային հարստանյութի և մոլիբդենի փոշիների օդով օքսիդացման ռեակցիաների թվացող ակտիվացման էներգիաները, որոնք համապատասխանաբար կազմում են՝ 61 և 154 կջ/մոլ։

C. E. HAKOPIAN, I. S. TURGUENEV, G. N. ZVIADADZE,
T. B. HOLSTEIN, K. A. NARINIAN

THE MOLYBDENUM AND METALLIZED MOLYBDENITE CONCENTRATE POWDERS OXIDATION KINETICS

Abstract

The kinetics of metallized molybdenite concentrate and pure molybdenum powders oxidation by air is investigated at an interval of temperatures 500—600 °C.

The values of activation apparent energy of metallized molybdenite concentrate and molybdenum powders oxidation by air reactions are calculated which correspondingly are equal to 61 and 154 kJ/mol.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андреев Ю. А., Берлин Г. С., Котляр А. А.* Электронные термовесы. «Приборы и техника эксперимента». 5, 1961.
2. *Васильева А. Г., Микляев А. Д., Василевская И. И., Трушин В. Д., Бибикова В. И., Нисельсон Л. А.* Регенерация рений содержащих отходов и получение высокочистых рениевых продуктов через семиокись рения. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». «Наука», М., 1976.
3. *Джонс Е. С., Мошер Д. Ф., Шпайзер Р., Спретпак Д. У.* Окисление молибдена. В кн.: «Молибден». ИЛ, М., 1959.
4. *Норткотт Л.* Окисление молибдена. В кн.: «Молибден», ИЛ, М., 1950.