

PHOTOLYSIS OF SOLID THIOSULPHATE LEADS

N.B. Yegorov, L.P. Yeryomin, V.F. Usov

Tomsk Politechnical University

The products of photolysis of solid thiosulphate lead were analysed using X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. It is shown, that products so formed with UV-irradiation is sulphite leads and sulfur.

УДК 661.48.546.16

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МОЛИБДЕНА СООБЩЕНИЕ 1. ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МОЛИБДЕНА

Г. Г. Андреев, Т. И. Гузеева, В. А. Красильников,
Ф. В. Макаров, С. В. Лукьянец

Томский политехнический университет

Представленная работа посвящена исследованию процесса переработки отходов молибдена, загрязненного оксидами урана. Приведены результаты термодинамического анализа системы $\text{Mo} - \text{UO}_{2+x} - \text{O}$ и рассчитаны равновесные составы окисленного продукта. Приведены данные кинетических исследований по окислению порошка и проволоки молибдена кислородом воздуха в диапазоне температур 650-800 °С и рассмотрена кинетика сублимации образующегося триоксида молибдена в токе воздуха. Определены параметры и выведены кинетические уравнения для вышеуказанных процессов.

Комплексное использование сырьевой базы, основанное на создании малоотходных, малооперационных и энергосберегающих технологических процессов, является одной из важнейших проблем развития технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов [1].

В настоящее время в технологии производства таблеток энергетического урана на заключительной стадии их спекания в печах в восстановительной атмосфере используются молибденовые лодочки, которые под воздействием высоких температур и водорода теряют форму и загрязняются диоксидом урана, поэтому перерабатывать лодочки традиционным способом нельзя, а только в условиях радиохимического производства.

С целью возврата молибдена в производство была предложена следующая схема, включающая стадию дробления с последующим окислением молибдена – очистка триоксида молибдена вакуумной сублимацией от октаоксида триурана. Далее – переработка полученного триоксида молибдена может быть осуществлена по нескольким вариантам:

1. Восстановление триоксида молибдена водородом до молибдена (порошок).
2. Фторирование триоксида молибдена – восстановление гексафторид молибдена водородом (порошок, пленки, покрытия).
3. Получение парамолибдата аммония – восстановление до порошка молибдена.

Выбор варианта схемы переработки после стадии очистки триоксида молибдена от урана определяются целью, возможностями и совместимостью с основной технологической схемой предприятия.

В данной работе проведено исследование процесса окисления молибдена. Несмотря на то, что этой теме посвящено значительное количество работ, результаты по исследованию кинетики и механизма окисления молибдена у разных авторов существенно отличаются. Это может быть связано с различием в качественном и количественном составе используемых проб, в величине поверхности, гидродинамических условий окисления и т.д.

Термодинамический анализ системы $\text{Mo}-\text{UO}_{2+x}-\text{O}_2$ показал, что в интервале температур 298 – 1200 К равновесие реакций сдвинуто в сторону образования конечных продуктов: триоксида молибдена и октаоксида триурана. На рис. 1 представлена зависимость натурального логарифма константы равновесия реакции от температуры $\ln K_p = f(T)$.

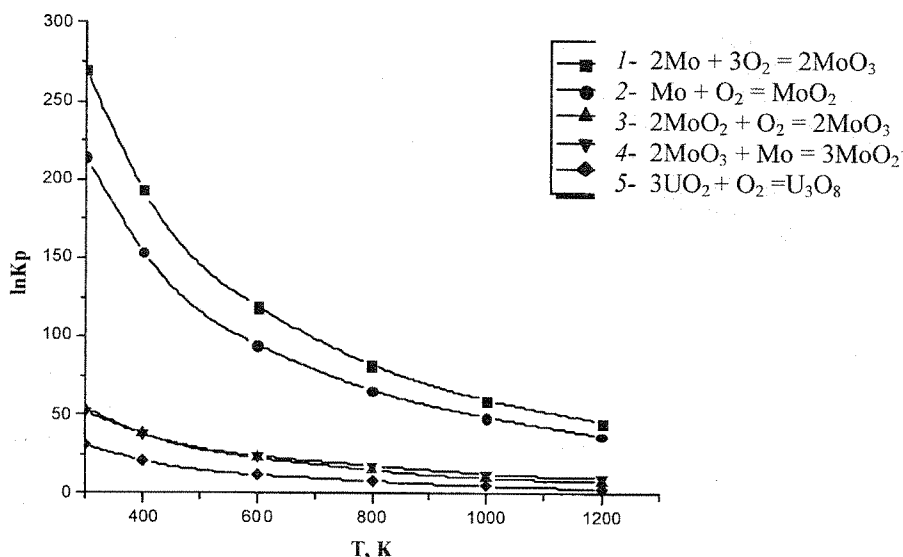


Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия реакции от температуры $\ln K_p = f(T)$

Для процесса окисления молибдена, согласно термодинамическому расчету, наряду с образованием MoO_3 возможно и образование MoO_2 . Реакции (1)-(5) протекают с выделением тепла, т.е. являются экзотермическими. Окисление диоксида урана до октаоксида триурана протекает с небольшим тепловыделением, и в рассматриваемом интервале температур - только в прямом направлении. Триоксид урана при этих условиях разлагается до октаоксида триурана [2].

Эксперименты по окислению проводили на образцах молибденовой проволоки с размерами $0,3 \times 6$ мм (удельная поверхность $0,0013 \text{ м}^2/\text{г}$) и порошка металлического молибдена, полученного при измельчении кусков молибденовой лодочки (удельная поверхность порошка $S=0,0830 \text{ м}^2/\text{г}$).

Удельную поверхность проволоки определяли расчетным методом, а порошка – пикнометрическим – по методике [3]. Расход воздуха в экспериментах был постоянным и составлял $0,2 \text{ л/мин}$.

Исследование кинетики окисления металлического молибдена кислородом воздуха проводили гравиметрическим методом на установке, представленной на рис. 2, в диапазоне температур 650 – 800 °С. Температурный интервал был выбран на основании предварительных экспериментов. При температуре ниже 650 °С процесс окисления молибдена кислородом воздуха протекает очень медленно.

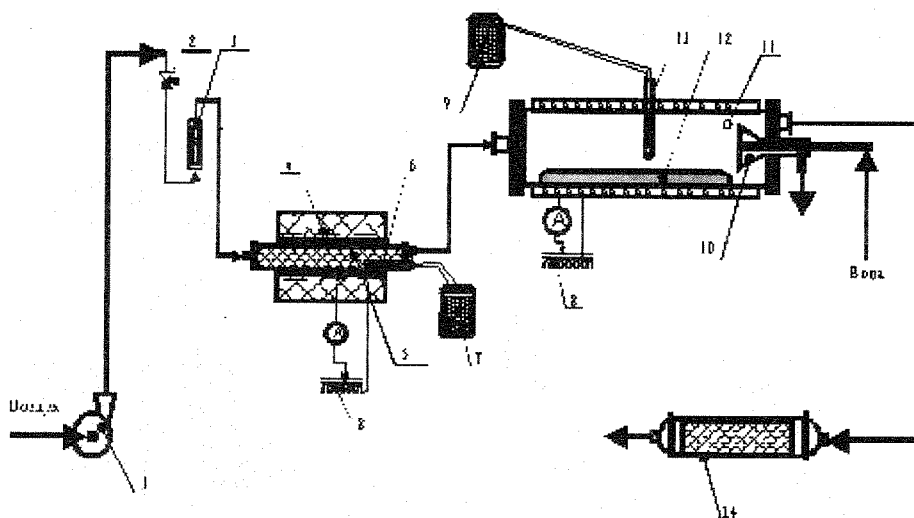


Рис. 2. Схема лабораторной установки для окисления молибдена

Основным элементом установки является реактор окисления (11), представляющий собой кварцевую трубу, помещенную в электропечь сопротивления типа СУОЛ, питание которой осуществляется через трансформатор РНО-250 (8). Электропечь снабжена термопарой ХА с измерительным и регулирующим потенциометром КСП-4. Воздух в реактор нагнетается насосом (1) через напускной вентиль (2) и ротаметр (3). Предварительный подогрев воздуха осуществляется в кварцевом реакторе (5), заполненном гранулированным оксидом алюминия.

Реактор нагревали до заданной температуры, и помещали в реактор навеску в кварцевой лодочке, выдерживали 2 мин и открывали подачу нагретого воздуха. По окончании заданного времени подачу воздуха прекращали, вытаскивали лодочку с продуктом, остужали, взвешивали на аналитических весах. Возгон триоксида молибдена, который в виде полупрозрачных игл оседал на холодных стенках реактора и десублиматоре (10), счищали и также взвешивали.

Полученные зависимости изменения массы молибденовой проволоки и порошка молибдена (материал лодочки) от времени и температуры представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Как видно из рисунков, качественный характер зависимостей для проволоки и порошка молибдена практически одинаков. Различие в количественных параметрах объясняется тем, что поверхность порошка молибдена более развита, чем у проволоки. Процесс окисления молибденовой проволоки и порошка, представленном на рис. 5 и 6, характеризуется увеличением массы на начальной стадии окисления (по стехиометрии максимальное увеличение массы навески составляет 10 - 40 % от начальной массы).

Максимум на кинетических кривых окисления соответствует процессу последовательного образования оксидов молибдена — ди-, а затем триоксида, а также нестехиометрических оксидов. Диоксид молибдена имеет высокую температуру возгонки (выше 1000 °С, диспропорционирует при 1800 °С), поэтому происходит увеличение массы навески. По мере накопления триоксида молибдена начинает протекать конкурирующий процесс его возгонки. На кинетических кривых при температурах выше 650 °С появляется четко выраженный участок убыли массы. Причем при относительно низких температурах окисления (650-700 °С) на кинетических кривых этот участок отсутствует и степень превращения молибдена в оксиды не превышает

15-25 %. Как указывалось выше, в этом температурном интервале возможно образование легкоплавкой эвтектики $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$.

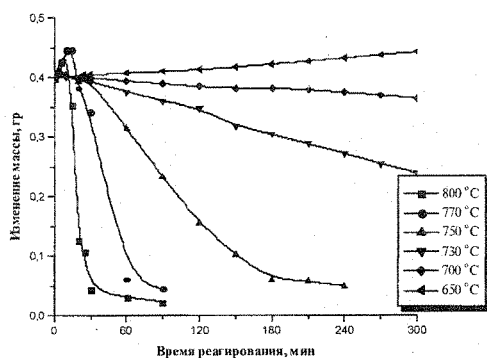


Рис. 3. Зависимость изменения массы молибденовой проволоки в процессе окисления кислородом воздуха от времени и температуры

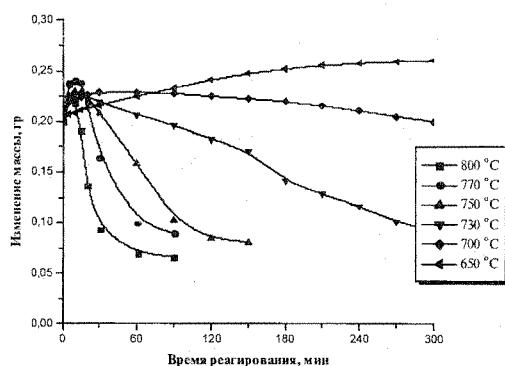


Рис. 4. Зависимость изменения массы порошка молибдена в процессе окисления кислородом воздуха от времени и температуры

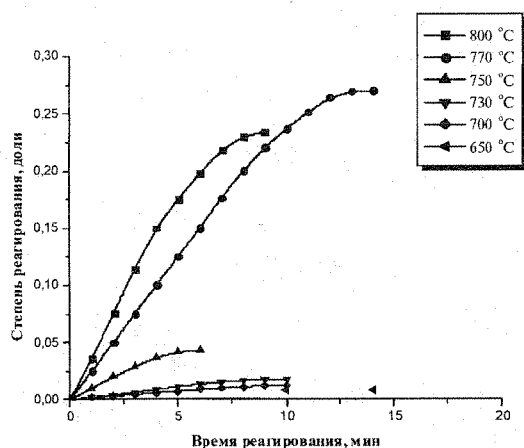


Рис. 5. Зависимость степени реагирования α молибденовой проволоки в процессе окисления кислородом воздуха от времени и температуры

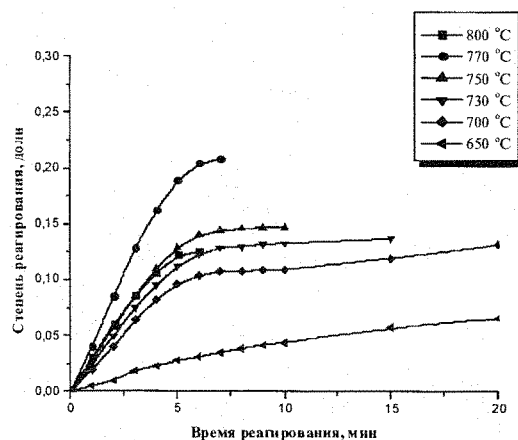


Рис. 6. Зависимость степени реагирования α порошка молибдена в процессе окисления кислородом воздуха от времени и температуры

Сложный характер кинетических кривых можно объяснить поведением оксидной пленки молибдена на поверхности окисляемого металла. Кроме того, что процесс окисления молибдена протекает последовательно через образование целого ряда рыхлых и нестойких оксидов, высший триоксид молибдена обладает также высоким давлением паров и низкой температурой плавления [1, 4]. Поэтому по мере накопления триоксида молибдена в продуктах реакции начинается процесс его возгона-сублимации. На рис. 7 и 8 представлена зависимость степени сублимации триоксида молибдена, полученного в результате окисления молибденовой проволоки и порошка (материала лодочки).

Вид зависимости, вероятно, связан со свойствами образующейся пленки из оксидов молибдена. При низких температурах образовавшаяся оксидная пленка имеет плотную структуру и блокирует доступ кислорода к поверхности молибдена, т.е. происходит пассивация поверхности молибдена. Кроме этого, в системе $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$ образуются легкоплавкая эвтектика (или, возможно, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} - \text{MoO}_2$), плавящаяся при температуре 500-550 °C [1, 4]. Плотная оплавленная корочка на поверхно-

сти металла также препятствует проникновению кислорода к поверхности реагирования. Оплавленную корочку на поверхности пробы наблюдали визуально на частично окисленных пробах молибдена.

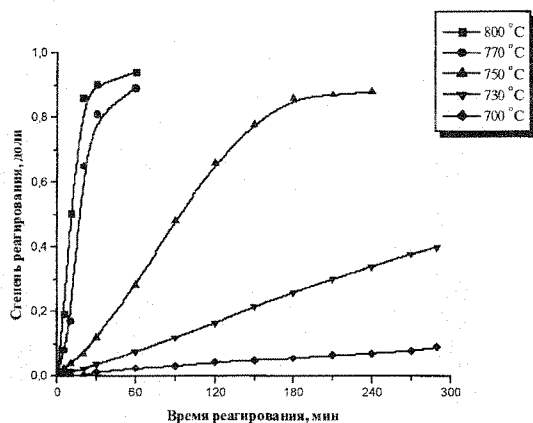


Рис. 7. Зависимость степени сублимации триоксида молибдена, полученного окислением молибденовой проволоки кислородом воздуха от времени и температуры

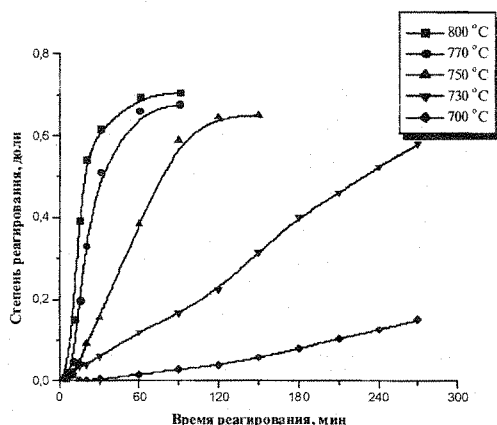


Рис. 8. Зависимость степени сублимации триоксида молибдена, полученного окислением порошка молибдена кислородом воздуха от времени и температуры

При увеличении температуры окисления происходит растрескивание оксидной пленки и пленки эвтектического плава из-за различия коэффициентов термического расширения оксида и металла. При этом доступ кислорода к поверхности металла улучшается, и процесс протекает с высокой степенью превращения.

На основании полученных данных процесс окисления молибдена можно представить в виде следующих стадий:

1. Образование пленки из нестехиометрических низших оксидов и диоксида молибдена:



2. Окисление диоксида до триоксида молибдена:



3. Возгонка триоксида молибдена:



Несмотря на то, что $t_{\text{кип}} \text{MoO}_3$ составляет 1155 °C, он имеет высокое значение давления паров уже при температуре 750-800 °C.

Таким образом, скорость изменения массы молибдена в процессе окисления определяется соотношением между скоростями образования оксидов и скоростью испарения триоксида молибдена.

Результаты кинетических исследований могут дать косвенное представление о механизме протекания реакции. Для математической обработки кинетических по окислению данных были использованы следующие уравнения гетерогенной кинетики: уравнение сокращающейся сферы, уравнение Гинстлинга - Броунштейна, уравнение Яндера и др. Вывод каждого из этих уравнений был проведен для конкретной физической модели. Линеаризация кинетических данных в координатах уравнения говорит о соответствии протекающего процесса физической модели, использованной при выводе данного уравнения. Наилучшая линеаризация кинетических данных по окислению молибдена кислородом воздуха наблюдается в координатах уравнения Гинстлинга - Броунштейна:

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau. \quad (4)$$

Уравнение было выведено для физической модель, когда слой продукта, образующегося в результате реакции, вызывает диффузионное торможение и препятствует либо доступу реагента к реагирующей поверхности, либо затрудняет выход образовавшегося летучего продукта.

Энергии активации процесса, лимитирующие стадии и коэффициенты для кинетических уравнений были определены из уравнения Аррениуса.

$$\ln k_t = \ln k_0 - E/RT. \quad (5)$$

Из графиков зависимости $\ln k_t - 1000/T$ для реакций окисления проволоки и порошка молибдена были определены значения кажущейся энергии активации и k_0 в области температур 650-800 °С. Значение кажущейся энергии активации для процесса окисления молибденовой проволоки, равное (268400 ± 5800) Дж/моль, указывает, что лимитирующей стадией процесса является кинетическая.

Рентгенофазовым анализом и визуальными наблюдениями за продуктами реакции было установлено, что в этом температурном интервале протекает процесс образования низших нелетучих оксидов молибдена и скорость процесса, в целом, определяется самой кинетикой их образования.

Для порошка молибдена значение кажущейся энергии активации составляет (207153 ± 4200) Дж/моль, что также указывает на кинетический характер процесса. Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами кинетических исследований по окислению металлического молибдена и возгонки его триоксида, приведенными в работе [4], как по качественным, так и количественным характеристикам. Значения кажущейся энергии активации процесса окисления, приведенное в [4], составляет 443500 (500-700°С) Дж/моль для рекристаллизованного молибдена и 271960 (500-650 °С) Дж/моль для наклепанного молибдена, что несколько выше значений, полученных в настоящей работе. Значение кажущейся энергии активации, приведенное в [4] для процесса возгонки триоксида, полученного в результате окисления наклепанного молибдена, составляет 346400 (650-750°С) Дж/моль. Различие наших результатов с приведенными в работе [4] может быть объяснено тем, что в [4] исследования кинетики проводили на других исходных веществах: рекристаллизованном молибдене и наклепанном.

По результатам полученных данных были выведены соответствующие кинетические уравнения процессов окисления молибденовой проволоки и молибденового порошка (материала лодочки).

Для процесса окисления молибденовой проволоки

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} = 1,069 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{(268400 \pm 5800)}{RT}} \cdot \tau. \quad (6)$$

Для процесса окисления молибденового порошка

$$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} = 2,23 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{(207153 \pm 4200)}{RT}} \cdot \tau. \quad (7)$$

По результатам экспериментальных данных и их математической обработки по сублимации триоксида молибдена, полученного окислением проволоки и порошка молибдена, были выведены соответствующие кинетические уравнения. Примечательно то, что кинетика сублимации триоксида молибдена, полученного окислением разных продуктов, описывается различными уравнениями гетерогенной кинетики. Так, сублимация триоксида молибдена, полученного окислением молибденовой проволоки, удовлетворительно описывается уравнением «сокращающегося цилиндра»

$$1-(1-\alpha)^{1/2}=k\tau. \quad (8)$$

Кинетическое уравнение процесса возгонки триоксида молибдена, полученного при окислении молибденовой проволоки, можно записать в виде

$$1-(1-\alpha)^{1/2}=4,46 \cdot 10^{19} \cdot e^{\frac{(468200 \pm 10800)}{RT}} \cdot \tau. \quad (9)$$

Кинетические кривые сублимации триоксида молибдена, полученного путем окисления молибденового порошка, наилучшим образом линеаризуются в координатах уравнения «сокращающейся сферы» (15), что говорит об адекватности механизма выбранному уравнению и физической модели, соответствующей данному уравнению

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau. \quad (10)$$

Полное кинетическое уравнение для сублимации триоксида молибдена, образующегося при окислении порошка молибдена, может быть представлено как

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=1,21 \cdot 10^{14} \cdot e^{\frac{(363800 \pm 8700)}{RT}} \cdot \tau. \quad (11)$$

Уравнения, которые были использованы для описания сублимации триоксида молибдена, в обоих случаях относятся к уравнениям уменьшающегося объема и связаны с геометрией частиц. Таким образом, можно сделать вывод, что триоксид молибдена, полученный окислением проволоки, сохраняет её геометрию – форму цилиндра, триоксид молибдена из порошка – форму шара или неправильной сферы.

Выводы:

Получены качественные и количественные кинетические закономерности окисления металлических отходов молибдена различной геометрической формы, выведены кинетические уравнения окисления молибдена и сублимации триоксида молибдена.

Установлено, что процесс окисления при температурах выше 700 °С протекает с одновременно с сублимацией основного продукта окисления – триоксида молибдена.

Лимитирование скорости процесса кинетической стадией позволяет интенсифицировать процесс увеличением температуры.

Литература

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1973. С.18-171.
2. Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Бекетов А.Р. Кислородные соединения урана. – М.: Атомизда, 1972. 256с.
3. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. – М.: Стройиздат, 1968. 175 с.
4. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. – Киев.: Госиздат технической литературы УССР, 1963. 347с.

TECHNOLOGIKAL ASPECTS OF PROCESSING METAL WASTE MOLYBDENIUM

THE MESSAGE 1. OXIDATION METAL WASTE MOLYBDENIUM

G.G. Andreev, T. I. Guzeva, V. A. Krasilnikov, F. V. Makarov, S. V. Lukianec

Tomsk polytechnical university

The submitted work is devoted to research of process of processing waste molybdenum, polluted oxide of uranium. The results of the thermodynamic analysis of system $\text{Mo}-\text{UO}_{2+x}-\text{O}_2$ are given and the equilibrium structures oxidated of a product are designed. The data kinetic of researches on oxidation of a powder and wire molybdenum by oxygen of air in a range of temperatures 650-800 °C are given and is considered kinetics sublimation formed trioide molybdenum in a current of air. The parameters are determined and are deduced kinetic of the equation for above named processes.