ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА РЕНИЯ

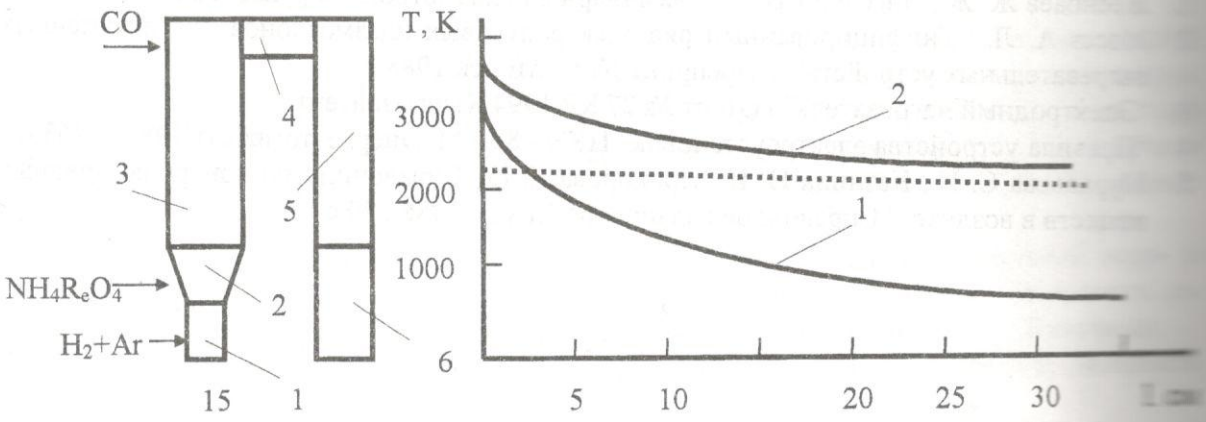
Яковлев Е.А.

padolko@pmicro.kz

Химико-металлургический институт Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан

Процесс получения УДП редких тугоплавких металлов включает в себя стадии нагрева и испарения порошка легколетучего соединения металла размером 30 - 50 мкм струе плазмы восстановительного газа с температурой в начале реактора 3000 - 3500 К, восстановления и конденсации металла из газовой фазы, улавливания микрочастиц на фильтре и пассивация их с целью предотвращения вторичного окисления.

Для получения УДП рения применялся лабораторный плазмотрон 1 (рисунок) постоянного тока ЭДП-104 мощностью 10-30 кВт. В качестве плазмообразующего газа использовались водород с небольшой добавкой аргона либо смесь пропан-бутана с воздухом, которая при нагреве образовывала конвертированный газ (26,1% CO; 30,2% H_2; 43,7% N_2). Плазмообразующий газ нагревался в плазмотроне до температуры 3200-3400 К. В камеру смешения 2 подавался порошок перрената аммония и смешивался с плазмообразующим газом. Транспортирующим газом служил аргон. Охлаждаемый реактор 3 представлял собой медную толстостенную трубку, помещенную в стальной водоохлаждаемый кожух. Внутренний диаметр реактора - 25 мм, длина - 320 мм. Устройство для улавливания продуктов восстановления состояло из циклона 5, фильтра из металлоткани и приемника 6. Перед циклоном устанавливался холодильник 4. Для предупреждения вторичного окисления рениевого порошка была предусмотрена подача в низкотемпературную зону реактора монооксида углерода.



а б

Рис. Лабораторная установка (а), зависимость среднемассовой температуры газа от длины реактора (б): 1- водород, 2- конвертированный газ.

Состав конвертированного газа контролировался хроматографом, среднемассовая температура вычислялась по уравнению теплового баланса. Для определения падения температуры по длине реактора проводилось измерение теплового баланса для реакторов различной длины. Результаты представлены на рис.б. В качестве исходного сырья использовался перренат аммония (аммоний рениевокислый). Предварительно порошок измельчался и просеивался через сито 0,05 мм. Такой порошок обладает высокой степенью адгезии.

Параметры эксперимента

Ток плазмотрона - 80-100 А; Напряжение на плазмотроне - 100 - 220 В; Расход восстановительного газа - 1,3 - 2,4 л/с; Расход перрената аммония - 0,1 г/с;

Рентгеновский фазовый анализ порошкообразных проб проводили на дифрактометре «ДРОН-3» в Re K -излучений. Анализировали профили дифракционных линий. Количественное определение фазовых составляющих производили по методике с внешним стандартом. Электронно-микроскопические исследования выполняли на микроскопе «УЭМВ-100К» при увеличениях 7000...12000. По картинкам микродифракции электронов идентифицировали фазовые составляющие. Удельная поверхность рениевого порошка определялась хроматографическим методом по адсорбции н-гептана.

При восстановлении перрената аммония в струе водородной плазмы размеры рениевых частиц составили 0,02 - 0,05 мкм (удельная поверхность 16 $м^2/г$), при восстановлении в струе конвертированного газа - 1 мкм. Полученный порошок обладает высокой химической стабильностью и не окисляется в течение длительной выдержки в воздухе и дистиллированной воде. Результаты экспериментов говорят о значительной роли процессов коалесценции при росте частиц. Размер частиц, растущих вследствие коалесценции, определяется формулой из работы [1].

$$\delta = (C_o * \tau_к * T^{0,5})^{2/5}, \qquad (1)$$

где Со - концентрация конденсата в потоке; $\tau_к$ - время пребывания частиц в зоне коалесценции; Т - температура.

Температура прекращения коалесценции рениевых частиц с размером 0,02-0,05 мкм по оценкам из работы [1] составляет около 2200 К. Зависимость температуры паров окислов а затем и конденсированных частиц от времени совпадает с кривыми 1 и 2 из рис.б. Из рис. б видно, что время коалесценции в конвертированном газе больше, чем в водороде в 40 раз. Это связано с тем, что коэффициент теплопроводности конвертированного газа в 3 раза ниже, чем водорода, в то время как удельная теплоемкость ниже, чем у водорода всего в 1,5 раза. Из этих экспериментов можно качественно объяснить различие в размерах порошка рения при водородном восстановлении и восстановлении в конвертированном газе. Для регулирования крупности частиц УДП в сторону увеличения необходимо использовать в качестве плазмообразующего смесь водорода с нейтральным газом или окисью углерода.

На основе УДП рения был изготовлен катализатор риформинга прямогонного бензина, который показал хорошую стабильность работы на проточной установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Н.В., Гречиков М.И. Высокотемпературные восстановительные процессы образования дисперсных металлических конденсатов. //Аппараты высокотемпературной техники. - М.: Изд. МИХМ. 1988. С. 94-105.