

ISSN 1814-3520 (print)
ISSN 2500-1590 (online)

Том 21, № 12
2017

ВЕСТНИК

Иркутского Государственного Технического Университета



ВЕСТНИК

Иркутского Государственного Технического Университета

Том 21, № 12

2017

Издательство Иркутского национального исследовательского технического университета

Редакционная коллегия

СУСЛОВ К.В., кандидат технических наук, профессор Иркутского национального исследовательского технического университета, главный редактор (г. Иркутск, Россия)

НЕМЧИНОВА Н.В., доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета, заместитель главного редактора (г. Иркутск, Россия)

АЗАРОВ В.Н., доктор технических наук, профессор Московского института электроники и математики Национального исследовательского университета Высшей школы экономики (г. Москва, Россия)

БАЖИН В.Ю., доктор технических наук, декан факультета переработки минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета (г. Санкт-Петербург, Россия)

БОРОВИКОВ Ю.С., доктор технических наук, проректор Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия)

ВОРОПАЙ Н.И., член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, научный руководитель Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН (г. Иркутск, Россия)

ЗАЙДЕС С. А., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой машиностроительных технологий и материалов Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

МАМЯЧЕНКОВ С.В., доктор технических наук, профессор Уральского Федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург, Россия)

ПАНТЕЛЕЕВ В.И., доктор технических наук, профессор Сибирского федерального университета (г. Красноярск, Россия)

ПЕТРОВ А.В., доктор технических наук, профессор Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

СИТНИК Л.Е., доктор-инженер, профессор, заведующий кафедрой Транспортной техники Вроцлавского политехнического университета (Польша)

СТЫЧИНСКИ С.А., профессор Университета Отто-фон-Герике (г. Магдебург, Германия)

ТИХОМИРОВ А.А., доктор экономических наук, профессор университета ИНХА (г. Инчхон, Республика Корея)

ФЕДОТОВ А.И., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автомобильного транспорта Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

ШОЛЬТЕС Бертольд, директор Института металловедения Кассельского университета (г. Кассель, Германия)

Журнал основан в 1997 г.

Периодичность издания – ежемесячно

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свидетельство ПИ № ФС77-62813 от 18 августа 2015 г.

Учредитель Иркутский национальный исследовательский технический университет

Подписной индекс в Каталоге
русской прессы "Почта России" – 38237

Адрес редакции:
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ауд. Д-119
e-mail: vestnik@ex.istu.edu

ВЕСТНИК

Иркутского Государственного Технического Университета

СОДЕРЖАНИЕ



Энергетика



- **Буякова Н.В., Закарюкин В.П., Крюков А.В., Нгуен Ты.** Моделирование электромагнитных полей в системах тягового электроснабжения с коаксиальными кабелями..... 138
- **Коновалов Ю.В.** Оптимизация режимов работы электротехнических комплексов с синхронными двигателями в современных условиях ценообразования..... 149
- **Павлов В.Е.** Исследование режимов работы электромагнитного молота..... 164
- **Попов С.П., Корнеев К.А., Максакова Д.В.** Проблемы развития ветроэнергетики в Китае..... 174
- **Соколов А.Д., Такайшвили Л.Н., Музычук С.Ю.** Уголь в топливно-энергетическом балансе Иркутской области..... 185



Металлургия и материаловедение



- **Богудлова А.И., Войлошников Г.И., Матвеева Т.Н.** Повышение эффективности переработки золотосодержащей сульфидной руды... 195
- **Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В.** Разработка физико-химических основ плазмометаллургического производства нанодисперсного порошка молибдена..... 203



Транспорт



- **Витолин С.В.** Управление транспортными потоками при перегрузках на улично-дорожной сети города..... 211
- **Зедгенизов В.Г., Быков А.В.** Оценка зависимости эффективности торможения автотранспортного средства от температуры окружающей среды..... 220
- **Федотов А.И., Тихов-Тинников Д.А., Лысенко А.В., Кузнецов Н.Ю., Овчинникова Н.И.** Оптимизация режимов экспериментального исследования процесса переезда автомобиля через единичную неровность..... 226





РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПЛАЗМОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МОЛИБДЕНА

© Л.С. Ширяева¹, В.В. Руднева², Г.В. Галевский³

Сибирский государственный индустриальный университет,
Российская Федерация, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.

РЕЗЮМЕ. ЦЕЛЬ. Молибден – тугоплавкий и коррозионностойкий металл, который находит широкое применение в производстве легированных сталей, а также кислотостойких и жаростойких сплавов. При использовании в наносостоянии открываются новые перспективы его применения: получение жаро- и кислотостойких сплавов с повышенными коррозионными и физическими свойствами; производство смазочных составов; в качестве катализатора (в том числе в производстве углеродных нанотрубок); производство покрытий и полимеров. Целью работы является разработка физико-химических основ плазмометаллургического производства нанодispersного порошка молибдена, включающих термодинамику и кинетику плазменного восстановления триоксида молибдена, а также выбор плазмообразующих газов. **МЕТОДЫ.** Работа выполнена с привлечением методов термодинамического и кинетического анализа. **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Сравнительный анализ процесса восстановления различными восстановителями, проведенный для восстановления триоксида молибдена, показывает, что обычные газовые восстановители (водород и близкий к нему по термодинамическим возможностям оксид углерода) могут существенно изменить свободную энергию системы молибден – кислород в сторону, благоприятствующую образованию металла лишь в области температур до 4000 К, причем повышение температуры в интервале 2000–4000 К уменьшает их восстановительные возможности. В этой температурной области определенные преимущества имеет атомный водород, хотя его способность к восстановлению также сильно уменьшается с повышением температуры. Напротив, восстановительная способность углерода и метана значительно возрастает в рассмотренном интервале температур. **ВЫВОДЫ.** При термодинамическом анализе восстановления триоксида молибдена пропаном установлено, что образование молибдена возможно в интервале температур 4800–2300 К, причем степень восстановления составляет 100%. Во всем исследуемом интервале температур присутствует СО. Это свидетельствует о том, что восстановление оксида молибдена осуществляется углеродсодержащими продуктами пиролиза пропана. Процесс нагрева и испарения порошка триоксида молибдена при 4000 К осуществляется за время порядка $2 \cdot 10^{-4}$ с.

Ключевые слова: плазмометаллургический синтез, нанодispersные порошки молибдена, реактор, порошковая металлургия, защитные покрытия.

Формат цитирования: Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В. Разработка физико-химических основ плазмометаллургического производства нанодispersного порошка молибдена // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 12. С. 203–210. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-12-203-210

DEVELOPMENT OF PHYSICO-CHEMICAL BASES OF PLASMOMETALLURGICAL PRODUCTION OF NANODISPERSE MOLYBDENUM POWDER

L.S. Shiryayeva, V.V. Rudneva, G.V. Galevsky

Siberian State Industrial University,
42 Kirov St., Novokuznetsk 654007, Russian Federation

ABSTRACT. PURPOSE. Molybdenum is a refractory and corrosion-resistant metal that is widely used in the production

¹Ширяева Людмила Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, e-mail: kafcmets@sibsiu.ru

Lyudmila S. Shiryayeva, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals and Chemical Technology, e-mail: kafcmets@sibsiu.ru

²Руднева Виктория Владимировна, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, e-mail: kafcmets@sibsiu.ru

Viktoria V. Rudneva, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals and Chemical Technology, e-mail: kafcmets@sibsiu.ru

³Галевский Геннадий Владиславович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой металлургии цветных металлов и химической технологии, e-mail: kafcmets@sibsiu.ru

Gennadiy V. Galevsky, Doctor of technical sciences, Professor, Head of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals and Chemical Technology, e-mail: kafcmets@sibsiu.ru



of alloyed steels, acid-resistant and heat-resistant alloys. Its use in nanocondition opens new application prospects: production of heat and acid-resistant alloys with increased corrosion and physical properties; production of lubricants; use as a catalyst (including the production of carbon nanotubes); production of coatings and polymers. The purpose of this work is to develop the physicochemical foundations of the plasmometallurgical production of nanodispersed molybdenum powder including thermodynamics and kinetics of molybdenum trioxide plasma reduction and selection of plasma-forming gases. **METHODS.** The work was carried out using the methods of thermodynamic and kinetic analysis. **RESULTS AND THEIR DISCUSSION.** A comparative analysis of the reduction process by various reducing agents carried out for molybdenum trioxide reduction has shown that conventional gas reducers (hydrogen and carbon oxide similar in thermodynamic capabilities) can substantially change the free energy of the molybdenum-oxygen system to the side favoring metal formation only in the temperature range up to 4000 K, whereas an increase in temperature in the range from 2000 to 4000K reduces their recovery potential. Atomic hydrogen has certain advantages in this temperature range, though its ability to recover also decreases strongly with the increase in temperature. On the contrary, the reducing ability of carbon and methane increases significantly in the considered temperature range. **CONCLUSIONS.** The thermodynamic analysis of molybdenum trioxide reduction by propane has shown that the formation of molybdenum is possible in the temperature range of 4800–2300 K, and the reduction degree is 100%. CO is present throughout the studied temperature range. This indicates that the reduction of molybdenum oxide is carried out by carbon-containing products of propane pyrolysis. The process of heating and evaporating of the molybdenum trioxide powder at 4000 K is carried out over the time of the order of $2 \cdot 10^{-4}$ seconds.

Keywords: plasmometallurgical synthesis, nanodispersed molybdenum powders, reactor, powder metallurgy, protective coatings

For citation: Shiryayeva L.S., Rudneva V.V., Galevsky G.V. Development of physico-chemical bases of plasmometallurgical production of nanodisperse molybdenum powder. Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2017, vol. 21, no. 12, pp. 203–210. (In Russian) DOI: 10.21285/1814-3520-2017-12-203-210

Введение

Разработка новых металлических материалов с высокими физическими свойствами исчерпала все возможности существовавших до сих пор классических металлургических процессов. Настоящие и будущие требования относительно повышения прочности, коррозионной стойкости, магнитных и электрических свойств и других физических параметров могут быть выполнены путем применения новых нетрадиционных способов производства чистых металлов и сплавов [1]. К таким способам относится плазмометаллургическое получение нанодисперсных порошков (НДП) молибдена. Молибден – тугоплавкий и коррозионностойкий металл, который находит широкое применение в производстве легированных сталей, а также кислотостойких и жаростойких сплавов. При использовании в наносостоянии открываются новые перспективы его применения: получение жаро- и кислотостойких сплавов с повышенными коррозионными и физическими свойствами; производство смазочных составов; в качестве катализатора (в том числе в производстве углеродных нанотрубок); производство покрытий и полимеров [2–4].

Целью работы является разработка физико-химических основ плазмометаллургического производства нанодисперсного порошка молибдена, включающих термодинамику и кинетику плазменного восстановления триоксида молибдена, а также выбор плазмообразующих газов.

Плазменные струйные процессы получения НДП порошков молибдена как объекты для термодинамического и кинетического анализа по сравнению с традиционными имеют ряд особенностей:

- быстротечность процессов образования НДП порошков молибдена, что позволяет ряду исследователей ставить под сомнение возможность достижения равновесия [5, 6];

- высокотемпературные условия протекания для достаточно быстрого достижения равновесия [7];

- возможность достижения высокого выхода НДП порошков молибдена, обеспечивающих газофазный характер реакций образования [8, 9].

С учетом отмеченных особенностей результаты исследования физико-химических основ плазмометаллургическо-



го производства нанодисперсного порошка молибдена следует рассматривать, с одной стороны, как прогнозные, требующие экспериментального подтверждения, а с дру-

гой – как технологические ориентиры и показатели совершенства реактора и уровня организации в нем процессов тепло- и массообмена.

Материал и методы исследования

Рассмотрение температурной зависимости изменения свободной энергии Гиббса (рис. 1) образования и констант равновесия (табл. 1) продуктов восстановления при использовании в качестве восстановителей оксидов углерода, водорода, метана и углерода показывает, что водяной пар, как и диоксид углерода, практически полностью диссоциирует при температурах порядка 4000 К [6]. Другой возможный продукт высокотемпературного восстановле-

ния гидроксид не имеет в термодинамическом соотношении существенных преимуществ. Таким образом, водород и оксид углерода могут служить восстановителями лишь до температуры порядка 4000 К. Область термодинамической устойчивости оксида углерода простирается до температур около 7500 К, и соответственно до этих температур возможно восстановление элементарным углеродом и углеводородами, например, пропаном.

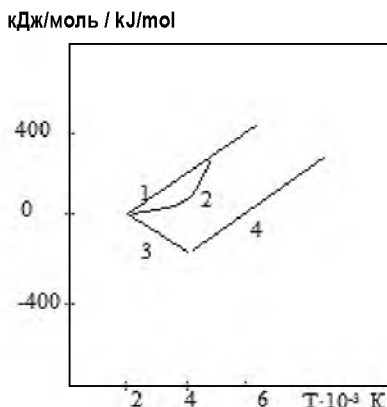


Рис. 1. Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса при образовании газообразных продуктов восстановления: 1 – $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$; 2 – $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$;

3 – $\text{C}_{(m)} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$; 4 – $\text{C}_{(g)} + \text{O} = \text{CO}$

Fig. 1. Temperature dependence of the change in the Gibbs free energy upon the formation of gaseous reduction products: 1 – $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$; 2 – $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$;

3 – $\text{C}_{(s)} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$; 4 – $\text{C}_{(g)} + \text{O} = \text{CO}$

Таблица 1

Константы равновесия диссоциации возможных продуктов восстановления

Table 1

Dissociation equilibrium constants for possible recovery products

Реакция / Reaction	Температура, К / Temperature, K				
	2000	3000	4000	5000	6000
$\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,0	$7,1 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^4$
$\text{OH} = \text{H} + \text{O}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,4	$2,2 \cdot 10$	$1,4 \cdot 10^2$
$\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	3,9	–	–
$\text{CO} = \text{C} + \text{O}$	$7,5 \cdot 10^{-22}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 = 2\text{H}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,5	$4,1 \cdot 10$	$2,6 \cdot 10^2$
$\text{O}_2 = 2\text{O}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,2	$4,8 \cdot 10$	$3,8 \cdot 10^2$

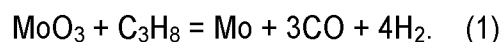


Суммирование соответствующих значений для процессов диссоциации оксида и образования продукта восстановления дает возможность сравнительного анализа процесса восстановления различными восстановителями. Такой анализ, проведенный для восстановления триоксида молибдена, показывает, что обычные газовые восстановители (водород и близкий к нему по термодинамическим возможностям оксид углерода) могут существенно изменить свободную энергию системы молибден – кислород в сторону, благоприятствующую образованию металла лишь в области температур до 4000 К, причем повышение температуры в интервале 2000–4000 К уменьшает их восстановительные возможности. В этой температурной области определенные преимущества имеет атомный водород, хотя его способность к восстановлению также сильно уменьшается с повышением температуры. Напротив, восстановительная способность углерода и метана значительно возрастает в рассмотренном интервале температур.

В соответствии с термодинамической устойчивостью оксида углерода элементарный углерод может рассматривать-

ся как восстановитель и при существенно более высоких температурах, однако его восстановительная способность несколько снижается. При температурах выше 7500 К присутствие углерода уже не влияет на изменение свободной энергии системы. Однако при этих температурах триоксид молибдена должен полностью диссоциировать.

На рис. 2 представлены равновесные составы системы Мо – О – С – Н – N в зависимости от температуры при давлении 0,1 Мпа и соотношении реагентов, отвечающих стехиометрическому, для реакции восстановления оксида молибдена пропаном:



Образование молибдена возможно в интервале температур 4800–2300 К, причем степень восстановления составляет 100%. Во всем исследуемом интервале температур присутствует СО, что свидетельствует о том, что восстановление оксида молибдена осуществляется углеродсодержащими продуктами пиролиза пропана.

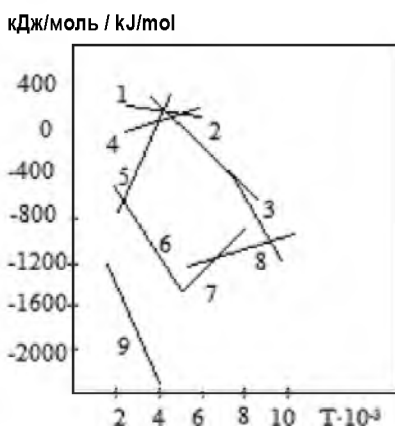


Рис. 2. Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса при диссоциации и восстановлении триоксида молибдена: 1 – $\text{MoO}_3(\text{г}) = \text{Mo}(\text{м}) + 3/2 \text{O}_2$; 2 – $\text{MoO}_3(\text{г}) = \text{Mo}(\text{ж}) + 3\text{O}$; 3 – $\text{MoO}_3(\text{г}) = \text{Mo}(\text{г}) + 3\text{O}$; 4 – $\text{MoO}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2 = \text{Mo}(\text{м}) + 3\text{CO}$; 5 – $\text{MoO}_3(\text{г}) + 3\text{H} = \text{Mo}(\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O}$; 6 – $\text{MoO}_3 + 3\text{C}(\text{м}) = \text{Mo}(\text{м}) + 3\text{CO}$; 7 – $\text{MoO}_3(\text{г}) + 3\text{C}(\text{г}) = \text{Mo}(\text{ж}) + 3\text{CO}$; 8 – $\text{MoO}_3(\text{г}) + 3\text{C}(\text{г}) = \text{Mo}(\text{г}) + 3\text{CO}$; 9 – $\text{MoO}_3(\text{г}) + 3\text{CH}_4 = \text{MoO} + 3\text{CO} + 6\text{H}_2$

Fig. 2. Temperature dependence of the change in Gibbs free energy under dissociation and reduction of molybdenum trioxide: 1 – $\text{MoO}_3(\text{g}) = \text{Mo}(\text{m}) + 3/2 \text{O}_2$; 2 – $\text{MoO}_3(\text{g}) = \text{Mo}(\text{l}) + 3\text{O}$; 3 – $\text{MoO}_3(\text{g}) = \text{Mo}(\text{g}) + 3\text{O}$; 4 – $\text{MoO}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2 = \text{Mo}(\text{s}) + 3\text{CO}$; 5 – $\text{MoO}_3(\text{g}) + 3\text{H} = \text{Mo}(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}$; 6 – $\text{MoO}_3 + 3\text{C}(\text{s}) = \text{Mo}(\text{s}) + 3\text{CO}$; 7 – $\text{MoO}_3(\text{g}) + 3\text{C}(\text{g}) = \text{Mo}(\text{l}) + 3\text{CO}$; 8 – $\text{MoO}_3(\text{g}) + 3\text{C}(\text{g}) = \text{Mo}(\text{g}) + 3\text{CO}$; 9 – $\text{MoO}_3(\text{g}) + 3\text{CH}_4 = \text{MoO} + 3\text{CO} + 6\text{H}_2$



Наличие в плазменной струе температур, существенно превышающих необходимые по условиям равновесия для физико-химических превращений, еще не означает полного их протекания в веществе, введенном в плазменную струю. Степень превращения лимитируется совокупностью факторов, определяющих кинетику тепло- и массообмена. Определяющими при прочих равных условиях являются начальная температура струи и крупность обрабатываемого материала. На рис. 3 приведены результаты расчета кинетики испарения триоксида молибдена в аргоне в зависимости от начальной температуры струи. Показатели плазменной обработки, связанной с нагревом частиц, могут быть существенно улучшены при использовании плазмообразующих газов с высокой энтальпией и повышенными характеристиками процессов переноса, например, при использовании азота. Процесс нагрева и испарения порошка триоксида молибдена при 4000 К осуществляется за время порядка $2 \cdot 10^{-4}$ с [2].

Процесс восстановления газовыми восстановителями в плазменной струе разделен на диссоциацию в зоне высоких температур и последующее соединение кислорода с восстановителями в зоне температур, при которых возможно образование воды и оксидов углерода, т.е. речь идет о лимитировании процесса плазменного восстановления степенью перехода компонен-

та в газовую фазу, иными словами – степенью гомогенизации процесса.

Плазменные процессы могут быть осуществлены в потоке аргона, гелия, водорода, азота, их смесей и других газов [10]. Состав выпускаемых в России газов и их некоторые физико-химические характеристики приведены в табл. 2 и 3.

Можно видеть, что газы, используемые в качестве теплоносителей, значительно отличаются составом, энергетическими характеристиками и т.д. В связи с этим при выборе плазмообразующего газа необходимо учитывать совокупность следующих факторов:

- возможности достижения высоких значений энтальпии;
- возможности использования в качестве химического реагента;
- инертности по отношению к целевым продуктам;
- стоимости.

Энтальпия – один из основных параметров плазменного потока, в значительной мере определяющий технологические возможности реактора [11].

Сопоставление зависимостей энтальпии плазмообразующих газов от температуры при атмосферном давлении (4000–8000 К) показывает, что энтальпия молекулярных газов (азота, водорода) при относительно низких температурах в результате диссоциации молекул достигает высоких значений и превышает почти

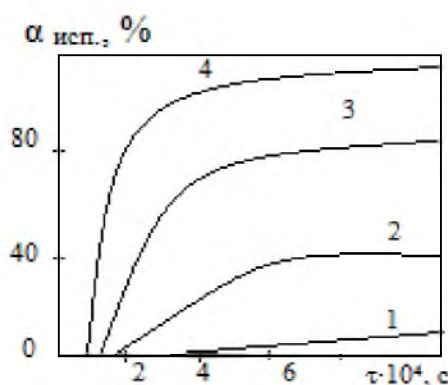


Рис. 3. Изменение во времени степени испарения триоксида молибдена при различных начальных температурах аргона: 1 – 4500 К; 2 – 5000 К; 3 – 5500 К; 4 – 6000 К
Fig. 3. Time variation of the evaporation degree of molybdenum trioxide under various initial argon temperatures: 1 – 4500 К; 2 – 5000 К; 3 – 5500 К; 4 – 6000 К



Таблица 2

Содержание основных компонентов, % (объемных)

Table 2

Content of main components, % (volumetric)

Газ/Gas	Ar	He	N ₂	H ₂
Аргон (ГОСТ 10157–79) / Argon (GOST 10157–79) Сорт высший / The highest grade Сорт 1 / Grade 1	99,99 99,987	–	–	–
Гелий (ТУ 51-68975) / Helium (technical conditions 51-68975) Особой чистоты / Special purity Высокой чистоты / High purity Технический / Technical	–	99,985 99,985 99,8	–	–
Азот (ГОСТ 9293–74) / Nitrogen (GOST 9293–74) Сорт 1 / Grade 1 Сорт 2 / Grade 2 Сорт 3 / Grade 3	–	–	99,5 99,0 97,0	–
Водород (ГОСТ 3022–80) / Hydrogen (GOST 3022–80) Марка А / Mark A Сорт высший / The highest grade Сорт 1 / Grade 1	–	–	–	99,09 99,95 99,8

на порядок энтальпию одноатомных газов (аргон, гелий) [12, 13]. Так, при температуре 8000 К азот обладает в пять раз большей энтальпией, чем аргон. При дальнейшем повышении температуры вблизи 12 000 К наступает резкое повышение энтальпии молекулярных газов, обусловленное ионизацией атомов. Наряду с этим стоимость аргона и гелия значительно превышает стоимость водорода и азота. Поэтому использование в качестве плазмообразующих высокоэнтальпийных молекулярных газов более выгодно, поскольку позволяет достигать высоких значений (60–80%) КПД плазмотронов, в то время как для плазмотронов, работающих на аргоне и гелии, этот показатель составляет соответственно 40 и 48% [13]. Сопоставление свойств азота и

водорода показывает, что водород обладает более высокой энтальпией и теплопроводностью, обеспечивающей максимальное использование тепловой энергии, выделяющейся при рекомбинации водородной плазмы, и в ряде процессов может быть применен одновременно в качестве теплоносителя и восстановителя [9]. Однако стоимость водорода почти в 3 раза превышает стоимость азота. Наряду с этим водород при высоких температурах оказывает разрушающее воздействие на электроды плазмотрона, что существенно влияет на ресурс его работы. Следует отметить взрывобезопасность азота, а также простоту конструкции и надежность в эксплуатации работающих на азоте плазмотронов, например ЭДП-104А [10].

Выводы

При термодинамическом анализе восстановления триоксида молибдена пропаном выявлено, что образование молибдена возможно в интервале температур 4800–2300 К, причем степень восстановления составляет 100%. Во всем исследуе-

мом интервале температур присутствует СО. Это свидетельствует о том, что восстановление оксида молибдена осуществляется углеродсодержащими продуктами пиролиза пропана.



Таблица 3

Физико-химические характеристики газов

Table 3

Physico-chemical characteristics of gases

Параметр / Parameter	Ar	He	N ₂	H ₂
Относительная молекулярная масса, г/моль / Relative molecular weight, g/mol	39,94	4,002	28,016	2,016
Плотность (при нормальных условиях), кг/м ³ / Density (under normal conditions), kg/m ³	1,78	0,178	1,25	0,084
Удельная теплоемкость (при нормальных условиях) / Specific heat capacity (under normal conditions)	0,52	5,26	1,04	14,2
Теплопроводность, Вт/(м·К) / Thermal conductivity, W/(m·K): При нормальных условиях / Under normal conditions	0,016	0,151	0,0243	0,174
При T = 104 К и атмосферном давлении / At T = 104K and atmospheric pressure	3,042	2,29	2,63	3,45
Электрическая проводимость (при 104 К и атмосферном давлении), См/м / Electrical conductivity (at 104 K and atmospheric pressure), Sm/m	3650	6300	2740	7400
Энергия диссоциации, МДж/моль / Dissociation energy, MJ/mol	–	–	0,94	0,43
Потенциал ионизации, В: / Ionization potential, V: Однократной / Single Двукратной / Double	1,5 2,65	2,36 5,22	1,4 2,83	1,37
Энтальпия плазмы, кДж/г: / Plasma enthalpy kJ/g: При T = 104 К и атмосферном давлении / At T = 104 K and atmospheric pressure	6,15	49,9	50,3	460,9
При T = 1,5·10 ⁴ К и атмосферном давлении / At T = 1.5 × 10 ⁴ K and atmospheric pressure	34,6	74,4	121,5	1383

При кинетическом анализе установлено, что процесс нагрева и испарения порошка триоксида молибдена при 4000 К осуществляется за время порядка $2 \cdot 10^{-4}$ с.

В зависимости от возможностей плазменного оборудования, требований

технологического процесса и свойств целевых продуктов в качестве плазмообразующих газов могут быть использованы водород или азот, или смеси аргон-водород, азот-водород и другие.

Библиографический список

1. Shiryayeva L.S., Galevsky G.V., Rudneva V.V., Garbuzova A.K. A study on the production of titanium carbide nano-powder in the nanostate and its properties // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 150 (2016) 012034 doi: 10.1088/1757-899X/150/1/012034

2. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М: Metallurgy, 1988. 360 с.

3. Сулис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник. М.: Metallurgy, 1985. 568 с.



4. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. Л.: Химия, 1981. 248 с.
5. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида хрома // Известия вузов. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 3–7.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник: в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982 гг. 4000 с.
7. Spangeberg H.J. Thermodynamische Funktion verschiedener Kohlenwasserstoff–Stickstoff–Verbindungen und Radicals bei hohen Temperaturen und die Zusammensetzung von CHN–Plasmen // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1974. № 1. P. 1–15.
8. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М: Металлургия, 1991. 432 с.

9. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds: V. 11. N-Y.: Academicpress, 1966. 775 p.
10. Barin J., Knacbe O. Thermochemical properties of Inorganic Substances. N-Y.: Academicpress, 1973. 647 p.
11. Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование характеристик реактора для плазмометаллургического производства тугоплавких боридов и карбидов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 27–32.
12. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980. 360 с.
13. Дембовский В. Плазменная металлургия М: Металлургия, 1981. 280 с.

References

1. Shiryayeva L.S. Galevsky G.V., Rudneva V.V., Garbuzova A.K. A study on the production of titanium carbide nano-powder in the nanostate and its properties. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 150 (2016) 012034 doi:10.1088/1757-899X/150/1/012034
2. Kalamazov R.U. Tsvetkov Yu.V., Kalkov A.A. *Vysokodispersnyye poroshki vol'frama i molibdena* [Finely dispersed powders of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgy Publ., 1988, 360 p. (In Russian)
3. Suris A.L. *Termodinamika vysokotemperaturnykh protsessov: spravochnik* [Thermodynamics of high-temperature processes: reference book]. Moscow: Metallurgy Publ., 1985, 568 p. (In Russian)
4. Krapivina S.A. *Plazmokhimicheskie tekhnologicheskie protsessy* [Plasma-chemical technological processes]. Leningrad: Khimiya Publ., 1981, 248 p. (In Russian)
5. Shiryayeva L.S. Nozdrin I.V. Thermodynamic analysis of chromium carbide plasma synthesis processes. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous metallurgy]. 2011, no. 10, pp. 3–7. (In Russian)
6. Glushko V.P., Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A., Khachkuruzov G.A., Yungman V.S., Bergman G.A., Baibuz V.F., Iorish V.S. et al. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv: spravochnik: v 4 t* [Thermodynamic properties of indi-

- vidual substances: handbook: in 4 volumes]. Moscow: Nauka Publ., 1978–1982, 4000 p. (In Russian)
7. Spangeberg H.J. Thermodynamische Funktion verschiedener Kohlenwasserstoff–Stickstoff–Verbindungen und Radicals bei hohen Temperaturen und die Zusammensetzung von CHN–Plasmen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1974, № 1, pp.1–15.
8. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1991, 432 p. (In Russian)
9. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds: V. 11. N-Y.: Academicpress, 1966, 775 p.
10. Barin J, Knacbe O. Thermochemical properties of Inorganic Substances. N-Y.: Academicpress, 1973, 647 p.
11. Nozdrin I.V., Shiryayeva L.S., Galevskii G.V., Rudneva V.V. Studying characteristics of the reactor for plasmometallurgic production of refractory borides and carbides. *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous metallurgy]. 2011, no. 8, pp. 27–32. (In Russian)
12. Tsvetkov Yu.V., Panfilov S.A. *Nizkotemperaturnaya plazma v protsessakh vosstanovleniya* [Low-temperature plasma in reduction processes]. Moscow: Nauka Publ., 1980, 360 p. (In Russian)
13. Dembovsky V. *Plazmennaya metallurgiya* [Plasma metallurgy]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1981, 280 p. (In Russian)

Критерии авторства

Ширяева Л.С., Руднева В.В., Галевский Г.В. имеют равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Authorship criteria

Shiryayeva L.S., Rudneva V.V., Galevsky G.V. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

Статья поступила 01.11.2017 г.

The article was received 01 November 2017