

Дослідження екологічно безпечного одержання молібденвмісної легуючої сировини способом твердофазного відновлення

С. М. Григор'єв, А. С. Петрищев, К. С. Крупей, А. М. Андрєєв, О. І. Качан, Д. М. Степанов, Є. А. Манідіна, В. Г. Рижков, Н. В. Беренда, А. Ю. Матюхін

Визначено кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату в інтервалі 873–1473 К. Найвищий ступінь відновлення 97 % досягнуто після обробки при 1373 К із переважанням у фазовому складі Мо. Мікроструктура – губчаста розупорядкована. Поліпшення екологічної безпеки досягається заміною вуглецевосиліко- та алюмотермічної плавки феросплавного виробництва Мо на новітні методи порошкової металургії

Ключові слова: молібденовий концентрат, вуглецевотермічне відновлення, металізація, сублімація, фазовий аналіз, мікроструктура, ресурсозбереження

1. Вступ

В останні роки підвищується попит на сталь, леговану рідкісними і тугоплавкими елементами, зокрема Мо. При цьому ціни на відповідні легуючі матеріали на світовому ринку мають тенденцію зростання. Традиційні технології (вуглецевосиліко- і алюмотермічна плавки) отримання легуючих матеріалів на основі Мо характеризуються значними температурами та часом обробки. Відповідно ці процеси супроводжуються відносно високим забрудненням навколишнього середовища газоподібними продуктами реакцій [1] та твердими відходами разом із суттєвими ресурсо- та енергозатратами.

Отже, актуальною є проблема ресурсо- та енергозбереження із зниженням втрат Мо при переробці та використанні рудних молібденвмісних матеріалів у сталеплавильному виробництві. Для цього необхідні дослідження механізму відновлення оксидної молібденвмісної сировини. Поліпшення екологічної безпеки можливе заміною відновної плавки на новітні методи порошкової металургії з використанням твердофазного відновлення.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Переваги металізованих молібденвмісних легуючих матеріалів, по відношенню до плавлених, зазначено в роботі [2]. Основними з позитивних сторін є можливість досягти в 2–2,5 разів вищої швидкості розчинення та ступеню засвоєння Мо розплавом металу. Як способи переробки оксидної рудної і техногенної сировини на практиці мають позитивні результати твердофазне відновлення вуглецем [3] або воднем [4]. Вибір способу твердофазного відновлення, замість відновної плавки процесу отримання молібденвмісної лігатури [5], з точки зору забруднення навколишнього середовища відходами та продуктами реакцій екологічно більш безпечний. При цьому процес потребує менших темпе-

ратур, енергоресурсів і супроводжується значно меншими втратами цільового елемента [6, 7].

Дослідження кінетики і механізму водневого відновлення MoO_3 , як основного компонента оксидного молібденового концентрату, до MoO_2 представлені в роботі [8]. Експериментально підтверджено утворення проміжного оксиду Mo_4O_{11} і паралельні реакції відновлення до Mo_4O_{11} та MoO_2 .

Водневе відновлення MoO_3 при 1323 К супроводжувалося утворенням проміжного продукту MoO_2 та подальшим отриманням ультрадисперсного порошку Мо високої чистоти [9]. Тобто в роботах [8, 9] підтверджується стадійність реакцій із переходом вищих оксидів до нижчих з послідовним відновлення до Мо. Така особливість також представлена авторами роботи [10], в якій також зазначено можливий суттєвий вплив присутності в системі домішок інших компонентів на характер та показники відновлення. Домішки також можуть вступати в реакції з відновником та молібденвмісними сполуками, утворюючи спільні з'єднання [10]. Вплив вище зазначених факторів не виключений при відновленні оксидного молібденового концентрату, так як в ньому разом із оксидними молібденвмісними сполуками присутні супутні рудні домішки.

Автори роботи [11] дослідили термодинаміку і кінетику відновлення в системі Mo-O-C і Ca-Mo-O-C , що відповідає процесам вуглецевотермії оксидного молібденового концентрату. Виявлено утворення MoO_2 , як проміжного продукту, що в подальшому переходив в Мо та карбіди. Представлене умовне розділення процесу на першочергову взаємодію MoO_3 і С з протіканням реакції газифікації С та подальше протікання відновлення MoO_2 за участю СО. Але результати досліджень роботи [11] не дають уявлень щодо впливу супутніх рудних домішок, які присутні в оксидному рудному концентраті, на процес відновлення. Це в свою чергу може суттєво вплинути на фазовий склад та структуру продуктів відновлення.

Отримані в роботі [11] продукти реакцій не схильні до сублимації на відміну від MoO_3 [12]. Зазначена властивість MoO_3 є причиною суттєвих незворотних втрат Мо при отриманні та використанні молібденвмісних легуючих матеріалів. Зважаючи на це, при розробці технологічних параметрів відновлення оксидного молібденового концентрату слід орієнтуватися на відносно невисокі температури. Але температури повинні бути достатні для переходу MoO_3 у фази та з'єднання з відносно невисокою схильністю до сублимації.

Реалізація вище зазначених умов зменшення втрат Мо сублимацією була виконана авторами роботи [13] при відновленні порошку MoO_3 з використанням двостадійного режиму теплової обробки. Перша стадія протікала при 400–600 °С з відновленням MoO_3 до MoO_2 . Друга стадія – при 800–1000 °С, забезпечуючи довідновлення MoO_2 до Мо. Зазначені температурні інтервали можуть бути орієнтовними при визначенні найбільш вигідних параметрів відновлення оксидного молібденового концентрату.

Підтвердження схильності першочергового перетворення MoO_3 до MoO_2 , який має відносно нижчу схильність до сублимації, наведено в роботі [14]. При цьому взаємодія порошку MoO_3 з СО спостерігається при відносно низьких температурах, починаючи навіть з 200 °С [15]. Тобто підтверджується можливість

відновлення оксидів молібдену із оксидного концентрату, а також карбідоутворення [16], при відносно низьких температурах металізації.

Позитивні результати використання вуглецевотермічного відновлення було отримано при утилізації Мо з молібденвмісних шлаків, утворених при виробництві міді [17]. Вміст Мо в них був близько 0,3 % мас. Ефективність вилучення Мо з відпрацьованих мастильних матеріалів представлена авторами в своїй роботі [18]. Досліджено механізм вуглецевотермічного відновлення в діапазоні температур від 1073 К до 1473 К та при 1773 К. Було отримано цільовий залізо-молібденвмісний продукт із вмістом Мо та С близько 40 % мас. та 4,3 % мас. відповідно. Це додатково підтверджує, що отримати безвуглецевий продукт вуглецевотермічним відновленням оксидної молібденвмісної не є можливим.

Використання вуглецю в якості відновника технологічно простіше і економічно більш привабливо, ніж водню. Але в продуктах відновлення можлива присутність залишкового вуглецю, пов'язаного в оксикарбідних і карбідних сполуках [19]. Це обумовлює деякі обмеження використання отриманого матеріалу без додаткової обробки для легування сталей і сплавів з лімітованим вуглецем в складі. Але можливість застосування успішного досвіду обробки плазмою усуває зазначений недолік [20, 21]. У роботі [20] автори представили можливість отримання порівняно чистих порошоків Мо з оксидів з використанням плазми. А обробка низькотемпературною плазмою металізованого молібденового концентрату дозволяє суттєво знизити вміст S, P, As, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb та C [21].

З розглянутих джерел інформації впливає наявність значимих результатів досліджень кінетики та механізму відновлення Мо на прикладі окремо взятих оксидів, а також деяких видів техногенних відходів. Однак недостатньо досліджено кінетичні закономірності та механізм протікання відновних і карбідоутворюючих процесів при вуглецевотермії оксидних молібденових концентратів. В них, на відміну від чистих оксидів Мо, присутні супутні рудні оксидні домішки Ca, Si, Al, Mg та інші. Вони можуть суттєво впливати на протікання процесів металізації та фазовий склад і мікроструктуру продуктів відновлення. Дослідження в цьому напрямку можуть забезпечити зменшення втрат Мо сублімацією оксидних з'єднань під час теплової обробки оксидних молібденових концентратів та подальшого використання металізованої легуючої добавки. Виходячи з вище зазначеного, є доцільним комплексне дослідження кінетичних закономірностей вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату разом із фазовим складом та структурою відповідних продуктів металізації. Використання при цьому растрової електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом дало б можливість значно розширити уявлення щодо будови та складу окремих ділянок структури в досліджуваних матеріалах.

3. Ціль та задачі дослідження

Мета роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних особливостей вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату. Це необхідно для визначення параметрів, що знижують втрати Мо сублімацією оксидів

при переробці рудних концентратів і використанні металізованих молібденвмісних легуючих добавок.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

– дослідити кінетичні закономірності вуглецевотремічного відновлення оксидного молібденового концентрату при різних температурах;

– дослідити фазовий склад, мікроструктуру продуктів відновлення оксидного молібденового концентрату після різних температур теплової обробки, щодо впливу на зменшення втрат цільового елемента сублімацією під час легування.

4. Матеріали і методи дослідження властивостей продуктів металізації оксидного молібденового концентрату

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

Вихідний матеріал – оксидний молібденовий концентрат марки КМо-2 з вмістом Мо не менше 55 % мас. (ТУ 14-5-88-77). Розмелення виконували на кульовому млині з периферійним розвантаженням меленого матеріалу. Просіювання здійснювали через сито з розміром вічка 0,45 мм. Відновник – пил вуглеграфітного виробництва. Розрахункове співвідношення О/С – 1,33.

Дослідження кінетики відновлення виконані на універсальній термогравіметричній установці проточного типу, опис будови і принципу дії якої наведено в роботі [4].

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі "ДРОН-6" (Росія).

Фотографії мікроструктури зразків були отримані на растровому електронному мікроскопі "РЕМ-10БИ" (Україна). Мікроскоп обладнано системою рентгенівського мікроаналізу з визначенням хімічного складу окремих ділянок поверхні зразків.

4. 2. Методика проведення дослідів та визначення показників властивостей зразків

Температурний інтервал кінетичних досліджень – 873–1473 К; час проведення – 50 хв. Захисне середовище – атмосфера аргону з лінійною швидкістю потоку газу $3,5 \cdot 10^{-3}$ м/с. Маса досліджуваних зразків перед тепловою обробкою – 80 г. Впродовж досліджень виконувалося безперервне вимірювання зміни маси зразків. Для проведення фазового аналізу та дослідження мікроструктури зразки відбирали після вище зазначеної теплової обробки при різних температурах.

Фазовий склад визначали методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Cu K_α ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$). Вимірювання виконувались при напрузі на трубі $U=40$ кВ та анодному струмі $I=20$ мА. Склад фаз визначався за допомогою комплексу програм PDWin 2.0 (Росія).

Дослідження мікроструктури зразків виконували при прискорювальній напрузі 20–25 кВ і струмі електронного зонда 52–96 мкА. Робоча відстань до дос-

ліджуваної поверхні становила 10,1–29,8 мм. Визначення складу фаз виконували безеталонним методом розрахунку фундаментальних параметрів.

5. Результати досліджень вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату

Апроксимацію графіків (рис. 1) проводили методом найменших квадратів. В якості нелінійного рівняння регресії було обрано наступну модель:

$$\hat{y} = a + b \ln x, \quad (1)$$

де \hat{y} – ступінь відновлення, %; x – час, хв.; a та b – коефіцієнти регресій, значення яких зведено в табл. 1 для кожної кривої відповідно.

Коефіцієнти кореляції r лінійаризованих моделей, як видно з табл. 1, досить близькі до 1. Це свідчить про щільну залежність між показником і фактором в кожному випадку. У табл. 1 також наведено суми квадратів відхилень $\sum e_i^2$.

Так як обрана логарифмічна залежність в точці з нульовим значенням x не існує, то в апроксимації воно не використовувалося, що видно з рис. 1.

Адекватність моделі підтверджується розрахунковими значеннями критерію Фішера (табл. 1), які перевищують табличне значення $F_{kr}=5,32$, при вибраному рівні значущості $\alpha=5\%$.

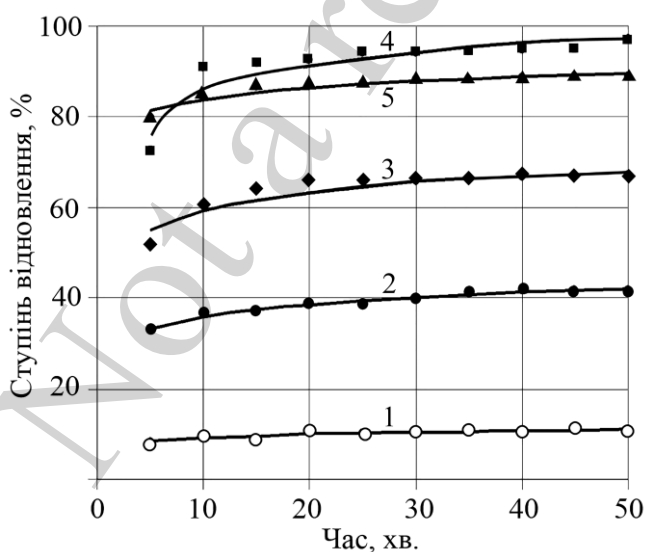


Рис. 1. Кінетика вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату при різних температурах: 1 – 873 К; 2 – 1073 К; 3 – 1223 К; 4 – 1373 К; 5 – 1473 К

Обробка при температурі 873 К забезпечила ступінь відновлення 11 % (рис. 1, крива 1; рис. 2). Подальше підвищення температури до 1073 К, 1223 К та 1373 К характеризувалося зростанням ступеня відновлення до 42 %, 67 %, 97 % відповідно (рис. 1, криві 2–4). Обробкою при 1473 К було забезпечено більшу швидкість відновлення, ніж при 1373 К, впродовж перших 5 хв. (рис. 1,

крива 5). Далі процес протікав в дифузійній області з явно вираженим зниженням швидкості відновлення із досягненням ступеня 89 %.

Таблиця 1

Зведені результати значень коефіцієнтів регресій a і b для кожної кривої відповідно рис. 1

Номер кривої	a	b	r	$\sum e_i^2$	F_{kr}
1	6,47	1,15	0,90	1,59	32,48
2	26,72	3,93	0,99	1,33	449,15
3	45,64	5,88	0,92	29,64	45,23
4	66,29	8,16	0,87	107,95	23,86
5	75,52	3,61	0,96	5,48	92,23

Продукти відновлення після обробки при 873 К (рис. 2) переважно представлені MoO_2 з присутністю деякої частки Mo та Mo_2C . Підвищення температури до 1073 К та 1223 К забезпечило зростання інтенсивності прояву Mo та Mo_2C в продуктах відновлення. Температура процесу 1373 К дозволила досягти переважання в зразках фази Mo . Чіткого прояву карбідних або оксидних фаз при цьому не було виявлено.

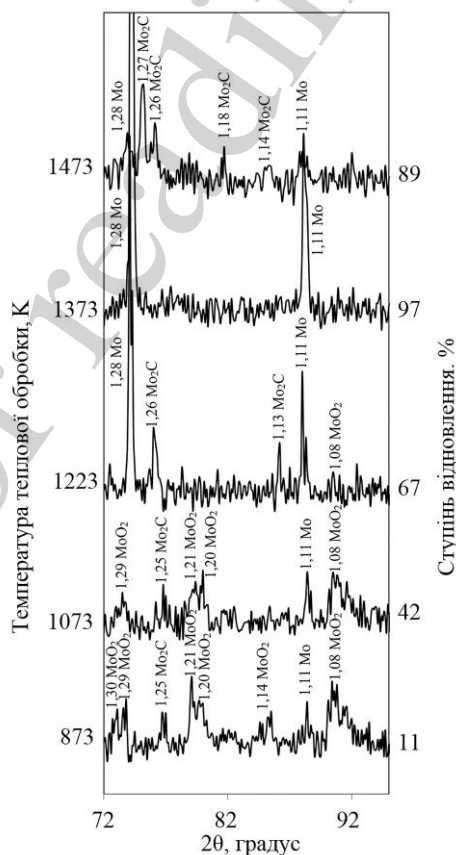


Рис. 2. Ділянки дифрактограм зразків після теплової обробки відповідно рис. 1. Значення біля дифракційних максимумів відповідають параметрам кристалічної ґратки

Після обробки при 1473 К спостерігався відносно високий прояв Mo_2C по відношенню до Мо.

Мікроструктура зразків неоднорідна з присутністю часток різного розміру (рис. 3).

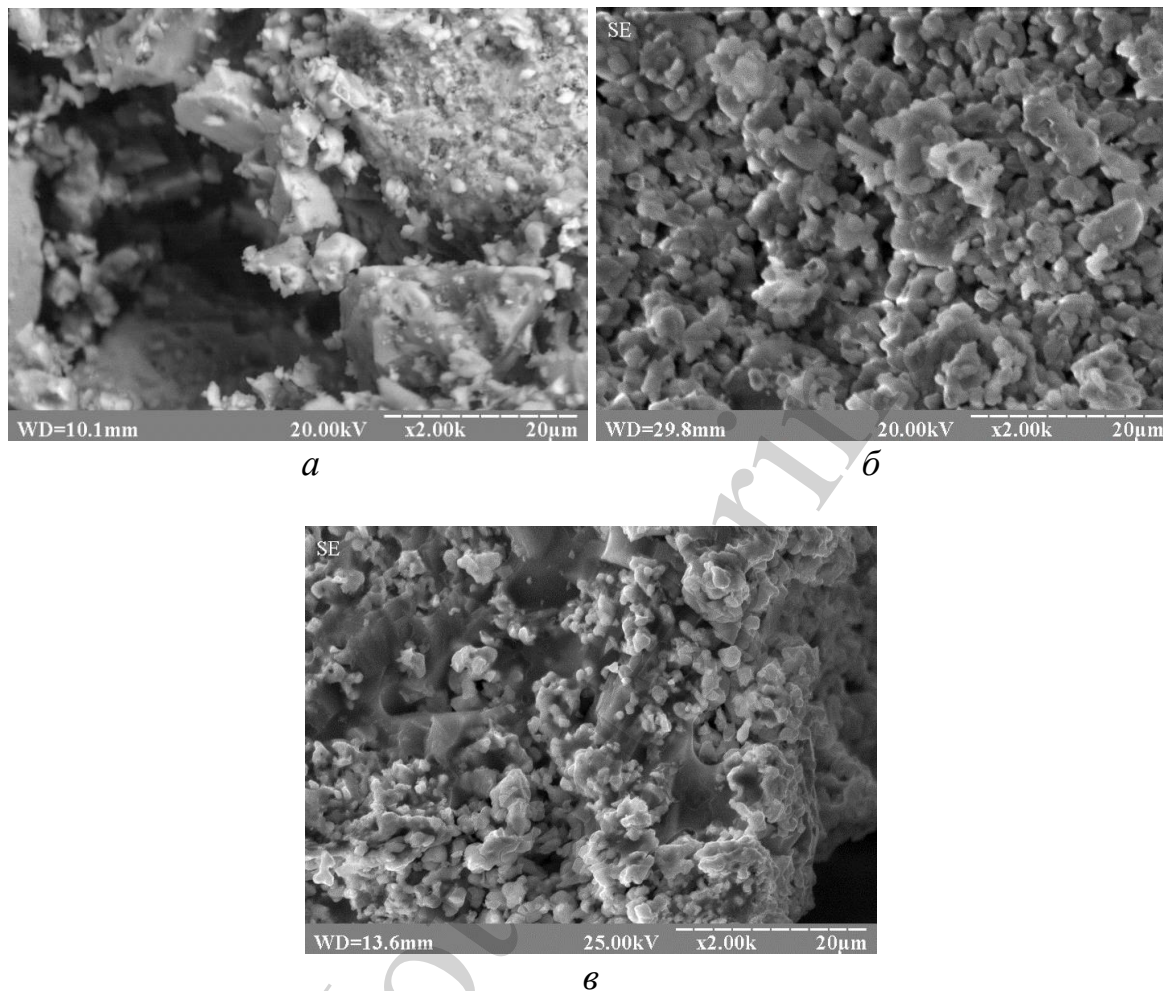


Рис. 3. Фотографії мікроструктури металізованого молібденового концентрату зі збільшенням $\times 2000$ відповідно рис. 3 після теплової обробки при: *а* – 1073 К, *б* – 1373 К, *в* – 1473 К

Вміст кисню в досліджених ділянках був в межах 6,59–10,34 % мас.; вміст Si, як рудної домішки – 0,11–1,08 % мас. (табл. 2, рис. 4).

Таблиця 2

Результати рентгенівського мікроаналізу продуктів відновлення відповідно рис. 3

Досліджувані ділянки	Вміст елементів, % мас.			Всього
	O	Si	Mo	
а	10,34	0,11	89,55	100
б	6,59	0,82	92,59	100
в	7,65	1,08	91,27	100

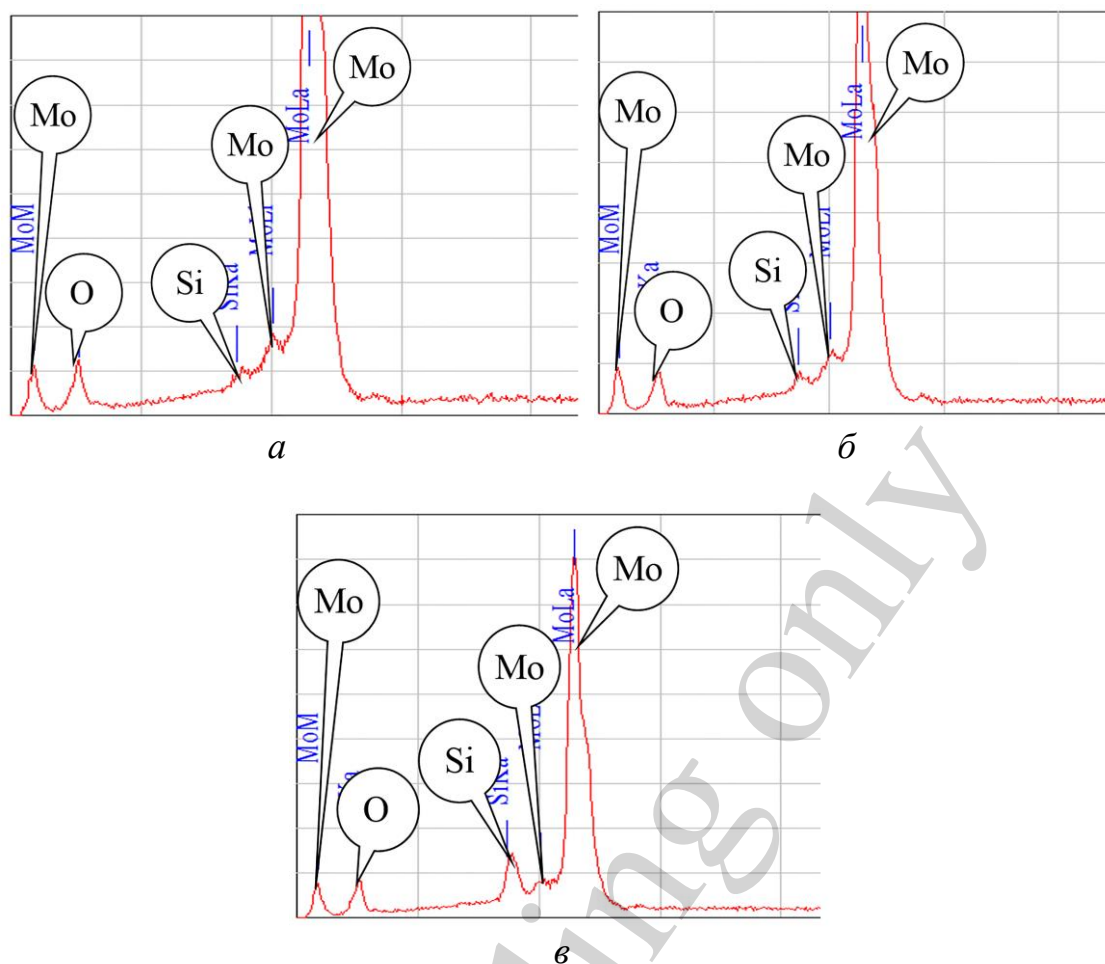


Рис. 4. Спектрограми рентгенівського мікроаналізу продуктів відновлення відповідно рис. 3 після теплової обробки при: *а* – 1073 К, *б* – 1373 К, *в* – 1473 К

Чітко прослідковувалося збільшення рівня спікання часток із підвищенням температури обробки з 1073 К до 1473 К. При цьому відновлення при 1473 К характеризувалося перетворенням окремих ділянок зразків у майже суцільний спечений шар (рис. 3, *в*).

6. Обговорення результатів дослідження вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату

Кінетичні дослідження (рис. 1) показали, що обробка при 873–1223 К не забезпечує достатньо високого ступеня відновлення (від 11 % до 67 %). Хоча вже при 1223 К спостерігалася суттєва активізація відновних процесів, практичний інтерес має теплова обробка при 1373 К (ступінь відновлення 97 %). Це добре узгоджується з результатами робіт [11, 14], де в схожих умовах було досягнуто найбільш ефективні показники відновлення. Підвищення температури обробки до 1473 К супроводжувалося зниженням ступеня відновлення зразків до 89 %. Це може бути обумовлено утворенням поверхневих “блок-шарів” спечених часток, що наглядно підтверджується мікроскопічними дослідженнями (рис. 3). Внаслідок цього ускладнюється газообмін, що переміщує процес відновлення із кінетичної у дифузійну область. Це, в свою чергу, підвищує віднос-

ний рівень вуглецю в зоні реакції та, як наслідок, інтенсивність карбідоутворення (рис. 2). Схожі тенденції було описано в роботі [4], де надмірне підвищення температури призводило до суттєвої активізації спікання та гальмування процесів відновлення.

Стає очевидним, що подальше підвищення температури відіграє негативну роль у досягненні підвищення швидкості і ступеня відновлення. Також зазначені вище закономірності добре узгоджуються з динамікою зміни вмісту кисню в досліджених ділянках за допомогою рентгенівського мікроаналізу (табл. 2, рис. 4).

Отже для зменшення втрат Мо необхідно дотримуватися відносно низьких температур теплової обробки, проте доцільних і достатніх для активізації та підтримання процесів відновлення. Особливо до моменту переходу більшої частини MoO_3 до нижчих оксидних з'єднань, що мають на кілька порядків нижчу пружність парів [21]. Це відповідає результатам досліджень авторів робіт [8, 11, 20], в яких Mo_4O_{11} і MoO_2 є проміжними продуктами відновлення, які, в подальшому, можуть переходити в Мо або карбідні з'єднання. Виявлений в продуктах відновлення Mo_2C вказує на паралельне протікання процесів карбідоутворення та відновлення. Це відповідає результатам досліджень, в роботах [11, 19], з яких випливає, що отримати безвуглецевий продукт після вуглецево-термічного відновлення не є можливим.

Спираючись на вище зазначене, з точки зору цільового фазового складу задовільною є обробка в інтервалі 1223–1473 К. За таких умов продукти відновлення в основному склалися з Мо та Mo_2C з різним їх співвідношенням. Але враховуючи показник вилучення кисню, найбільш вигідною є теплова обробка при 1373 К. За таких умов забезпечується найвищий ступінь відновлення 97 % та майже повний перехід оксидної складової в фазу Мо.

В якості недоліку можна зазначити відсутність результатів досліджень залежності фазового складу і мікроструктури металізованої молібденвмісної сировини від вмісту вуглецевого відновника в шихті.

Розвиток даного дослідження можливий в напрямку реалізації регулювання хімічного та фазового складів продуктів металізації суміші оксидного молібденового концентрату і техногенної легованої сировини. При цьому відкриється перспектива розширення параметрів легування та марочного асортименту сплавів для використання легуючої добавки з паралельною утилізацією техногенних відходів. Труднощі при спробі розвивати це дослідження полягають у відсутності достатньої бази експериментальних даних щодо фізико-хімічних закономірностей вуглецевотермічного відновлення в складнолегованих системах. Це свідчить про необхідність проведення додаткових дослідів для визначення взаємодії Мо та комплексу легуючих елементів з відновником та зменшення їх втрат під час теплової обробки.

Ефективність застосування металізованого молібденового концентрату було підтверджено при легуванні швидкоріжучої сталі Р6М5 в дослідно-промислових умовах. Виплавку здійснювали в електродуговій печі ДСП-18 на базі заводу ПАТ “Дніпроспецсталь” (Україна). Нову легуючу добавку застосовували замість оксидного молібденового концентрату КМо-2 (ТУ 14-5-88-77) та

стандартного феромолібдену марки ФМо60 (ГОСТ 4759-91). Металізований молібденовий концентрат додавали за наступними варіантами технології:

- 1) присадкою в рідкий метал при розплавленні 70–80 % шихти;
- 2) на поверхню металу після скачування шлаку періоду плавлення;
- 3) на подину печі під шихту.

При витраті металізованого молібденового концентрату в середньому 31 кг/т досягнуто підвищення рівня засвоєння Мо з 88,9 % до 95,0 % в порівнянні із стандартною технологією. Це було досягнуто завдяки зниженню окисного потенціалу шихти та підвищення швидкості розчинення Мо в рідкому металі в порівнянні із стандартним феромолібденом.

7. Висновки

1. Визначено підвищення ступеня вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату з 11 % до 97 % при зростанні температури обробки з 873 К до 1373 К відповідно. Подальше підвищення температури до 1473 К призвело до зменшення ступеня відновлення до 89 %.

2. Визначено, що продукти вуглецевотермічного відновлення оксидного молібденового концентрату після обробки при 873–1073 К склалися в основному з MoO_2 з відносно слабким проявом Мо, Mo_2C . Обробка при 1223–1473 К забезпечила переважання Мо та Mo_2C по відношенню до оксидної складової. Мікроструктура губчаста розупорядкована. Візуально прослідковувалося підвищення рівня спікання та утворення суцільних шарів спечених часток при підвищенні температури обробки з 1373 К до 1473 К.

Література

1. Belokon, K. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises [Text] / K. V. Belokon, Y. A. Belokon, G. B. Kozhemyakin, E. V. Matukhno // Scientific bulletin of National mining university, Scientific and technical journal. – 2016. – Issue 3. – P. 87–94.

2. Лейтман, М. С. Порошковые легирующие материалы из тугоплавких металлов [Текст] / М. С. Лейтман // Сталь. – 2009. – № 1. – С. 56–57.

3. Hryhoriev, S. Study into properties of the resource-saving chromium-containing briquetted alloying additive from ore raw materials [Text] / S. Hryhoriev, A. Petryshchev, G. Shyshkanova, Y. Yakimtsov, S. Zhuravel, M. Yamshinskij et. al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, Issue 12 (88). – P. 38–43. doi: 10.15587/1729-4061.2017.108191

4. Hryhoriev, S. Research into specifics of recycling the scale of nickel-molybdenum containing precision alloys by the method of hydrogen reduction [Text] / S. Hryhoriev, A. Petryshchev, A. Kovalyov, G. Shyshkanova, M. Yamshinskij, G. Fedorov et. al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 5, Issue 12 (89). – P. 34–38. doi: 10.15587/1729-4061.2017.109738

5. Слуцкий, А. Г. Исследование процесса получения молибденсодержащей лигатуры методом внепечной металлургии [Текст] / А. Г. Слуцкий, А. С. Калиниченко, В. А. Шейнерт // Наука и техника. – 2012. – № 4. – С. 13–17.

6. Тарасов, А. В. Минеральное сырье, новые технологии и развитие производства тугоплавких редких металлов в России и странах СНГ [Текст] / А. В. Тарасов // Цветные металлы. – 2011. – № 6. – С. 57–66.

7. Leont'ev, L. I. The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1 [Text] / L. I. Leont'ev, K. V. Grigorovich, M. V. Kostina // Steel in Translation. – 2016. – Vol. 46, Issue 1. – P. 6–15. doi: 10.3103/s096709121601006x

8. Dang, J. Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of MoO₃ to MoO₂ [Text] / J. Dang, G.-H. Zhang, K.-C. Chou, R. G. Reddy, Y. He, Y. Sun // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 41. – P. 216–223. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.04.002

9. Wang, L. Synthesis of nanocrystalline molybdenum powder by hydrogen reduction of industrial grade MoO₃ [Text] / L. Wang, G.-H. Zhang, K.-C. Chou // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Vol. 59. – P. 100–104. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.06.001

10. Гуревич, Ю. Г. Термодинамический анализ реакций совместного восстановления молибдена и железа из их оксидов [Текст] / Ю. Г. Гуревич, В. Е. Авсянников // Вестник Курганского государственного университета. Серия: Технические науки. – 2013. – № 29. – С. 73–74.

11. Zhu, H. Carbothermic Reduction of MoO₃ for Direct Alloying Process [Text] / H. Zhu, Z. Li, H. Yang, L. Luo // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2013. – Vol. 20, Issue 10. – P. 51–56. doi: 10.1016/s1006-706x(13)60176-4

12. Донских, Д. К. Разработка и освоение технологии переработки отходов вольфрама и молибдена [Текст] / Д. К. Донских // Сталь. – 2008. – № 8. – С. 73.

13. Лейтман, М. С. Порошковые легирующие материалы из тугоплавких металлов [Текст] / М. С. Лейтман // Сталь. – 2009. – № 1. – С. 56–57.

14. Torabi, O. A study on mechanochemical behavior of MoO₃–Mg–C to synthesize molybdenum carbide [Text] / O. Torabi, M. H. Golabgir, H. Tajizadegan, H. Torabi // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 47. – P. 18–24. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.06.001

15. Novoselova, L. Yu. Mo and MoO₃ powders: Structure and resistance to CO [Text] / L. Yu. Novoselova // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 615. – P. 784–791. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.07.006

16. Айдинян, С. В. Влияние разбавления исходной шихты на тепловой режим восстановления MoO₃ смесью Mg+C [Текст] / С. В. Айдинян // Химический журнал Армении. – 2011. – Т. 64, № 4. – С. 465–476.

17. Long, T. V. Recovery of Molybdenum from Copper Slags [Text] / T. V. Long, J. Palacios, M. Sanches, T. Miki, Y. Sasaki, M. Hino // ISIJ International. – 2012. – Vol. 52, Issue 7. – P. 1211–1216. doi: 10.2355/isijinternational.52.1211

18. Long, T. V. Recovery of Molybdenum from Spent Lubricant [Text] / T. V. Long, T. Miki, Y. Sasaki, M. Hino // ISIJ International. – 2012. – Vol. 52, Issue 7. – P. 1217–1224. doi: 10.2355/isijinternational.52.1217

19. Ryabchikov, I. V. Reactions of metal oxides with carbon [Text] / I. V. Ryabchikov, B. F. Belov, V. G. Mizin // Steel in Translation. – 2014. – Vol. 44, Issue 5. – P. 368–373. doi: 10.3103/s0967091214050118

20. Бадеников, А. В. Кинетика плазменного восстановления трехокси молибдена [Текст] / А. В. Бадеников, В. Я. Бадеников, А. В. Бальчугов // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2015. – № 9. – С. 8–10.

21. Grigor'ev, S. M. Refining metallized molybdenum concentrate by means of a low-temperature plasma-forming mixture [Text] / S. M. Grigor'ev, A. S. Petri-shchev // Steel in Translation. – 2015. – Vol. 45, Issue 12. – P. 954–958. doi: 10.3103/s0967091215120049

For reading only