

УДК 669.85/.86

Изучение механизма и кинетики получения синего оксида вольфрама прокаливанием паравольфрамата аммония

Л.П. Колмакова,

О.Н. Ковтун, Н.Н. Довженко*

*Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 3.09.2010, received in revised form 10.09.2010, accepted 17.09.2010

Изучены механизм и кинетика получения синего оксида вольфрама прокалкой паравольфрамата аммония в «автогенной» атмосфере. Предложены оптимальные параметры процесса.

Ключевые слова: синий оксид вольфрама, прокатка, паравольфрамат аммония, термодинамика, механизм, кинетика.

Введение

Надежность и долговечность электровакуумных приборов во многом зависят от свойств и качества материалов, применяемых для их изготовления. Поэтому вольфрам используется главным образом в виде сплавов, так как чистый вольфрам не удовлетворяет условиям работы и не обеспечивает высокого качества и надежности приборов.

Благодаря своим уникальным свойствам вольфрам широко используется в производстве быстрорежущих и специальных сталей, твердых сплавов специального назначения. В последнее время за рубежом количество вольфрама, потребляемого специальными областями техники, увеличивается. В связи с этим к исходным и промежуточным соединениям, используемым для производства изделий из вольфрама и его сплавов, предъявляются повышенные требования по химическому составу и физическим свойствам.

В работе [1] изучены условия получения синего оксида вольфрама (СОВ) в водородной и водородно-азотной атмосфере. Нами изучено влияние температуры на степень разложения аммиака, выделяющегося при прокаливании ПВА. Состав образующейся при этом газовой фазы получил название «автогенной» атмосферы. Термодинамические и кинетические исследования процесса получения промышленного СОВ прокалкой ПВА в «автогенной» атмосфере позволили установить механизм и кинетику восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$, исследованиями и полупромышленными испытаниями показана высокая скорость получения СОВ из ПВА. Рекомендованы основные параметры процесса.

* Corresponding author E-mail address: n.dovzhenko@sfu-kras.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

1. Механизм получения синего оксида вольфрама прокаливанием паравольфрамата аммония

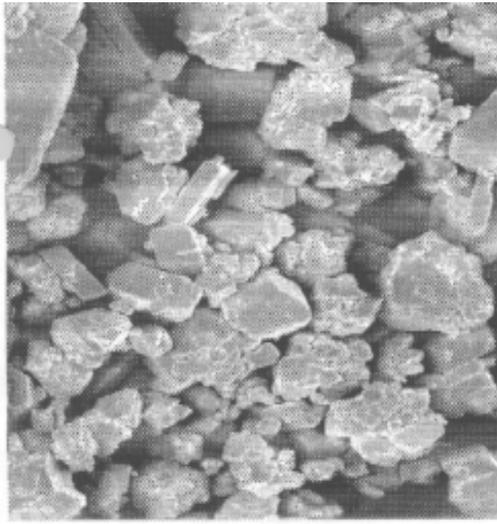
Разложение ПВА – многостадийный процесс [2], и количества удаляемых веществ определяются природой исходного вещества и темпом роста температуры. Для изучения механизма получения синего оксида вольфрама (СОВ) прокаливанием паравольфрамата аммония (ПВА) использовали ПВА Кировоградского завода твердых сплавов, содержание WO_3 в котором 88,82 %, что соответствует формуле $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$. Кристаллы исследуемой соли имеют форму неправильных многогранников с трещинами и адсорбированными мелкими частицами, которые просматриваются при увеличении в 500, 1000, 1500 и 2500 раз (рис. 1).

Термогравиметрическим анализом на синхронном термическом анализаторе типа SDT Q 600 образцов ПВА в разных атмосферах (рис. 2 и 3) показано, что высокотемпературная диссоциация ПВА в окислительной (воздух) и нейтральной (аргон) средах до $t = 484^\circ C$ происходит практически одинаково. При нагревании до $t = 110 \div 115^\circ C$ из состава ПВА переходят в газовую фазу две молекулы воды, а при $t = 200^\circ C$ – шесть молекул воды (рис. 2 и 3), что соответствует потере массы образца на 1,1 и 3,45 %. В области температур от 230 до $320^\circ C$ происходит одновременное удаление практически всей воды и основной массы аммиака. Убыль массы образца в этом интервале составляет 6,05 %. Процесс сопровождается разрушением кристаллической решетки и образованием рентгеноаморфной фазы – исходной среды для последующего формирования новых кристаллических продуктов [2-11]. Рекристаллизация аморфной фазы начинается при температуре $320-350^\circ C$ и приводит к получению фаз на основе гексагонального триоксида вольфрама $h-WO_3$. Для этого соединения характерна структура, в которой чередуются 3- и 6-угольные петли и имеются тригональные и гексагональные каналы [1]. В гексагональных каналах с большим сечением могут размещаться молекулы или катионы (например, NH_3 , H_2O , NH_4^+ , K^+ и т.д.). В области температур от 390 до $430^\circ C$ происходит убыль массы образца, составляющая $\sim 0,96 \div 1,0\%$ и наблюдается экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией аморфной фазы и образованием кристаллов $h-WO_3$. При этом в газовую фазу выделяются остатки воды и частично аммиак.

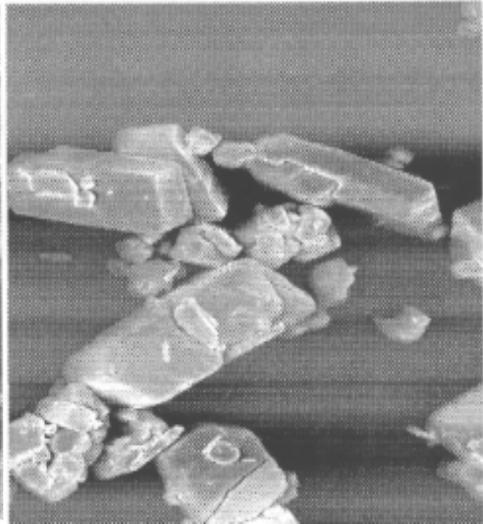
В экспериментах в атмосфере аргона кривые ТГ и ДТГ, ДСК (рис. 2) при $t = 680^\circ C$ проявляют небольшой экзотермический эффект и потерю массы образца, составляющую 0,5 %, что соответствует переходу в газовую фазу одной молекулы NH_3 . Эндотермический пик при $t = 680^\circ C$ (кривая ДСК, рис. 2) обусловлен, по-видимому, развивающейся в небольшой степени рекристаллизацией и образованием мелких кристаллов фиолетового оксида вольфрама $WO_{2,72}$.

При проведении анализа в воздушной атмосфере при $t = 480 - 490^\circ C$, которая по составу наиболее близка к «автогенной» (состав газовой фазы, формирующийся при прокаливании ПВА без доступа воздуха), наблюдается небольшая потеря массы образца ($\sim 0,15 \div 0,2\%$) и появление новой фазы – $WO_{2,9}$, что может быть связано с частичным восстановлением $h-WO_3$ аммиаком, который находится в гексагональных каналах кристаллической структуры этого соединения.

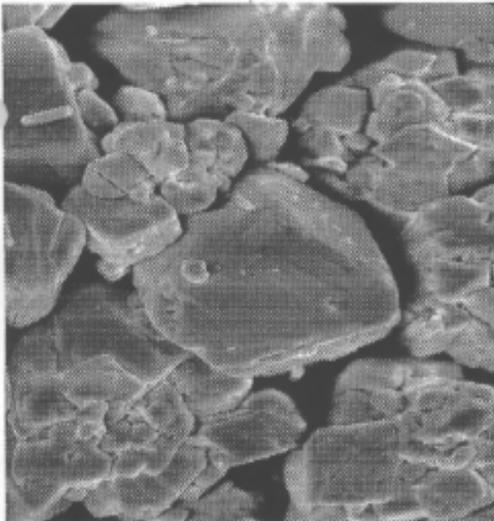
Таким образом, термогравиметрические исследования разложения ПВА показали, что при температуре до $200 - 220^\circ C$ в «автогенной» атмосфере присутствуют пары воды, а при температуре более $430^\circ C$ – только аммиак или продукты его разложения (N_2 и H_2). Кристал-



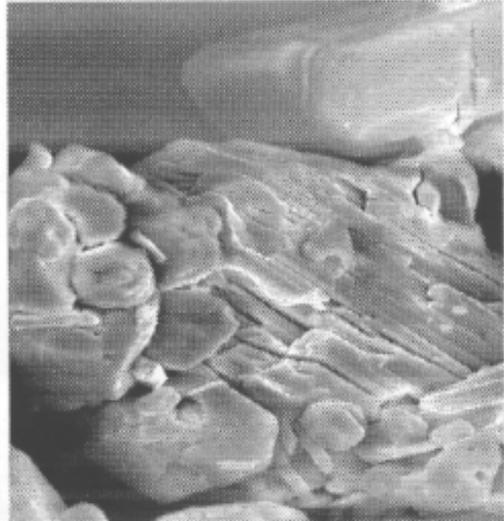
x500



x1000



x1500



x2500

Рис. 1. Морфологические характеристики ПВА, используемые для отработки промышленной технологии получения СОВ

DSC-TGA

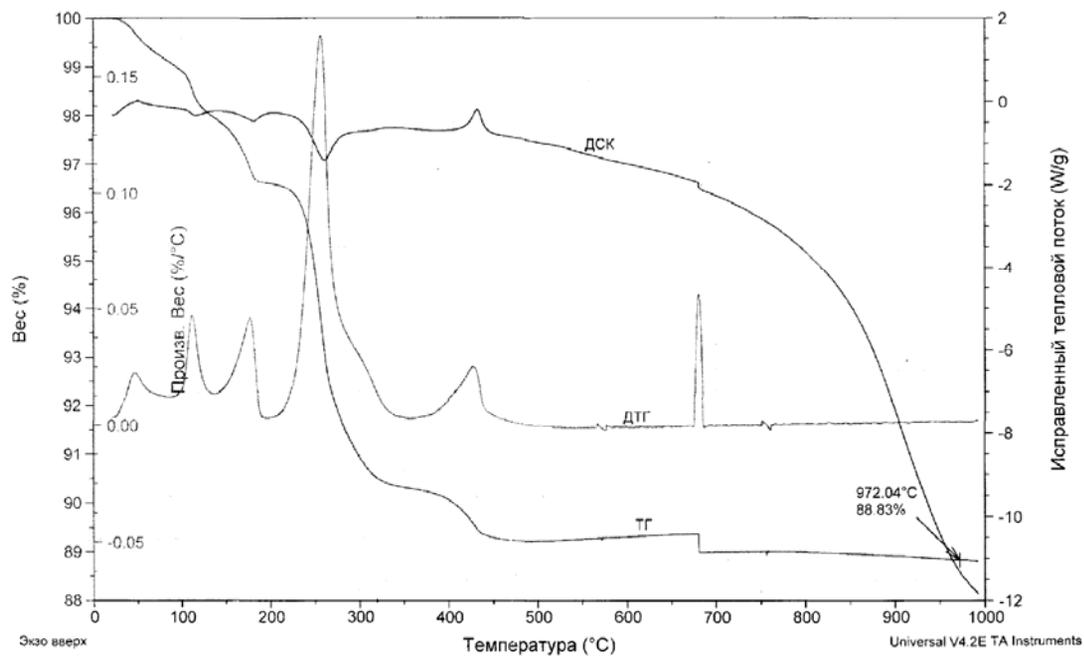


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа ПВА в атмосфере аргона

DSC-TGA

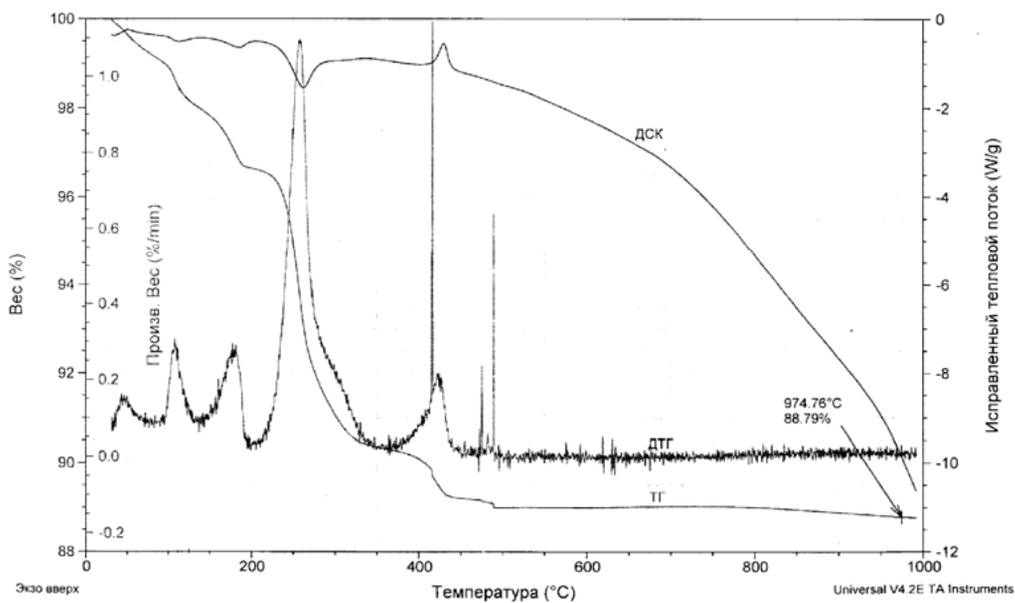


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа ПВА в окислительной атмосфере

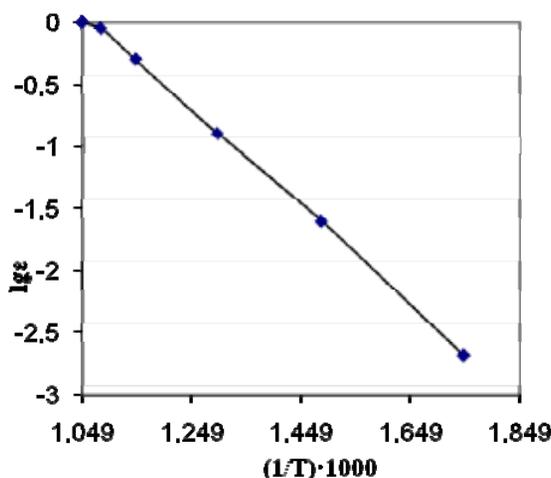


Рис. 4. Зависимость логарифма степени разложения выделяющегося аммиака ϵ от обратной температуры

лическая параллелепипедная структура вольфрамового ангидрида, необходимая для получения «непровисающей» вольфрамовой проволоки и быстрорежущей стали, сохраняется до температуры 680 °С.

Исследования влияния различных параметров процесса прокатки ПВА на состав газовой фазы выявили, что образующийся при этом аммиак разлагается на N_2 и H_2 в слое твердого материала и при $t \geq 650$ °С в газовой фазе его практически нет. В обычных условиях аммиак устойчив до $t = 1200$ °С [12], но в присутствии катализаторов начинает разлагаться на составные элементы уже при $t = 300 \div 400$ °С [13]. Нами установлено, что при добавлении на поверхность ПВА оксидов вольфрама (WO_3 , $WO_{2,9}$) диссоциация выделяющегося NH_3 протекает при более низкой температуре и более полно.

Добавка ~25 % оксидов WO_3 от массы ПВА при температуре прокатки 600 °С в течение 30 мин повышает степень диссоциации аммиака на N_2 и H_2 на 20 – 30 %. Следовательно, оксиды вольфрама являются катализаторами процесса разложения аммиака на N_2 и H_2 .

Сильное влияние на образование водорода и азота из аммиака оказывает температура прокатки ПВА (рис. 4).

При $t = 400$ °С степень разложения NH_3 не превышает 2,5 %, а при 680 °С в газовой фазе аммиак отсутствует полностью. Значение энергии активации процесса разложения аммиака, вычисленное на основании выполненных экспериментов и определения тангенса угла наклона кривой к оси абсцисс, составляет 75,7 кДж/моль.

Полученное экспериментальное значение энергии активации процесса разложения аммиака в 3,9 раза меньше, чем энергия активации процесса разложения аммиака на N_2 и H_2 в газовой фазе [13]. Такое снижение энергии активации свидетельствует о каталитическом характере диссоциации NH_3 на оксидах вольфрама (WO_3 и $WO_{2,9}$).

Разложение аммиака при повышении температуры процесса прокатки обуславливает наличие восстановителя – водорода – как в газовой фазе, так и в слое материала. Соответственно, и процесс восстановления WO_3 водородом может происходить как в момент его образования в слое вольфрамового ангидрида, так и в результате диффузии молекулярного водорода из газовой фазы к поверхности WO_3 .

Таблица 1. Значение K_p и ΔG реакций восстановления оксидов вольфрама водородом при $T = 882,4$ К ($609,4$ °С) [14]

Продукты реакций восстановления WO_3	$lg K_p$	K_p	ΔG , Дж/моль
$WO_{2,9}$	0,364	2,312	-6147
$WO_{2,72}$	0	1	0
WO_2	-0,119	0,758	2009,6
W	-0,985	0,104	16635

В системе вольфрам-кислород известно существование четырех оксидов: WO_3 , $WO_{2,9}$, $WO_{2,72}$ и WO_2 . Восстановление WO_3 водородом протекает последовательно с образованием промежуточных оксидов [14]. Все реакции эндотермические, поэтому константы равновесия увеличиваются с ростом температуры (табл. 1).

Анализ этих термодинамических данных показывает, что при температуре менее $609,4$ °С должно происходить селективное восстановление WO_3 до $W_{2,9}$.

На основании литературных и экспериментальных данных предложен следующий механизм восстановления WO_3 в слое материала:

- термическое разложение ПВА с образованием H_2O , NH_3 и образованием кристаллической фазы $h-WO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ [15];
- каталитическое разложение аммиака и удаление H_2 , N_2 и части NH_3 в газовую фазу [17];
- выделение аммиака из кристаллической фазы $h-WO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ [1];
- каталитическое разложение последней молекулы NH_3 на поверхности WO_3 , с образованием адсорбированного водорода и N_2 [17];
- химическое взаимодействие адсорбированного H_2 с WO_3 [17];
- десорбция воды с поверхности $WO_{2,9}$ и диффузионный отвод паров воды из слоя твердого материала в газовую фазу [17].

Из теоретических и кинетических данных по восстановлению WO_3 водородом до вольфрама известно [14, 15], что вода тормозит скорость процесса и для ее удаления используют 5 – 10-кратный избыток восстановителя. Поэтому при восстановлении WO_3 в слое материала необходима максимальная эвакуация H_2O в газовую фазу.

Для полного восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$ достаточно одной молекулы NH_3 из состава ПВА [14].

Данное условие можно реализовать при температуре ≥ 430 °С (рис. 2, 3).

Используя равновесное отношение $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ из диаграммы состояния системы вольфрам-

кислород-водород [1] и значения расчетного парциального давления паров воды в слое материала после восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$ можно количественно оценить содержание $WO_{2,9}$ в слое материала (табл. 2).

Приведенные данные показывают существенное влияние температуры и равновесных парциальных давлений водорода и воды: повышение температуры прокаливания ПВА с 600 до 680 °С увеличивает содержание $WO_{2,9}$ в СОВ с $9,01$ до $16,5$ %. При высокой температуре воз-

Таблица 2. Влияние температуры на содержание $WO_{2,9}$ в СОВ при восстановлении WO_3 в слое материала, образующегося при разложении аммиака водородом ($m_{ПВА}=600$ г; разложение NH_3 на 100 %, расчетный состав исходной газовой фазы в порах материала, кПа: $P_{H_2} = 77,3$, $P_{N_2} = 25,8$, слой материала 35 мм)

$t, ^\circ C$	Термодинамические равновесные условия существования $WO_{2,9}$, $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ *	Расчетное равновесное давление паров H_2O в слое материала, кПа	Парциальное давление водорода в газовой фазе после восстановления WO_3 , кПа	Расход водорода на восстановление WO_3 , dm^3	$C_{WO_{2,9}}, \%$
600	от 15,89 до 12,59	5,5	71,8	0,464	9,01
620	от 13,98 до 10,8	6,34	70,96	0,534	10,37
640	от 11,65 до 9,27	7,49	69,81	0,628	12,21
650	от 10,66 до 8,57	8,14	69,16	0,682	13,25
680	от 8,57 до 6,81	10,13	67,16	0,849	16,5

* Расчет выполнен на основании данных диаграммы состояния системы $W-O_2-H_2$ [15]

можно наличие больших количеств воды в газовой фазе ($P_{H_2O} = 10,13$ кПа). Расход водорода на восстановительный процесс получения материала с содержанием 16,5 % $WO_{2,9}$ составил 1,2 % от количества активного водорода в составе ПВА.

Расчет экспериментальной энергии активации процесса восстановления WO_3 водородом

до $WO_{2,9}$ по зависимости $\lg C_{WO_{2,9}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 5) дает значение 455 кДж/моль. Такая большая

величина энергии активации восстановления WO_3 водородом в слое материала указывает на кинетическую область протекания процесса. Поэтому для увеличения скорости процесса и повышения содержания $WO_{2,9}$ в СОВ необходимо поддерживать максимально высокую температуру прокали ПВА.

Процесс гетерогенного восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$ водородом из газовой фазы состоит из следующих стадий [14]:

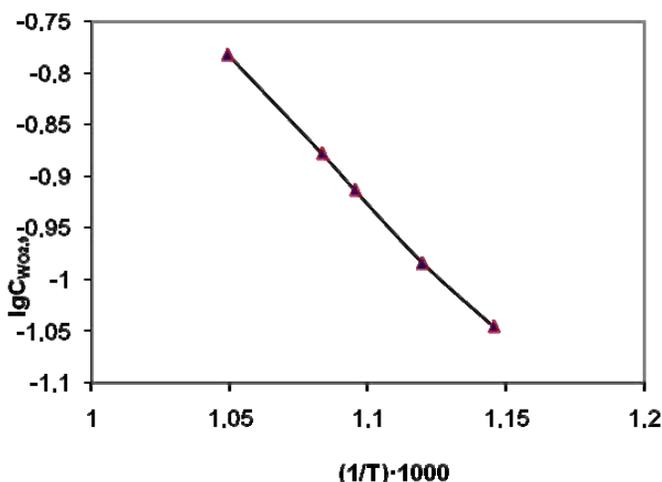
- диффузионный подвод водорода из «автогенной» атмосферы к твердой поверхности WO_3 ;
- хемосорбция водорода и химическая реакция на поверхности вольфрамового ангидрида;
- десорбция воды с поверхности реакции ($WO_{2,9}$);
- диффузионный отвод паров воды от поверхности твердого материала.

Для определения лимитирующей стадии процесса рассчитана экспериментальная энергия активации восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$ водородом. На основании уравнения

$\lg K_p = \frac{-3266,9}{T+4,0667}$, найдены два значения константы равновесия при температурах 873 К –

1,1455 и 973 К – 1,0277. Тогда тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет

значение -3266.

Рис. 5. Зависимость логарифма концентрации $WO_{2,9}$ в СОВ от обратной температуры

Экспериментальная энергия активации процесса восстановления WO_3 водородом составит 62,5 кДж/моль. Такая величина энергии активации характерна для высокотемпературных диффузионных процессов, и лимитирующей стадией будут транспортные процессы (подвод водорода или отвод воды).

2. Кинетические закономерности процесса получения синего оксида вольфрама из паравольфрамата аммония в «автогенной» атмосфере

Кинетика процесса получения СОВ при образовании восстановителя в слое твердого материала лимитируется стадией выделения NH_3 из прочной кристаллической структуры $h-WO_3$, характеризуется высокой экспериментальной энергией активации ($E = 455$ кДж/моль) и определяется только температурой. В этом случае уравнение формальной кинетики можно записать следующим образом:

$$(V_1)_{кин} = k \cdot e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где k – константа скорости процесса; E – экспериментальная энергия активации ($E = 455$ кДж/моль); R – газовая постоянная, $R = 8,31$; T – абсолютная температура процесса, К.

Кинетика восстановления WO_3 до WO_2 в интервале температур 625 – 675 и 800 – 875 °С газообразным водородом хорошо изучена [14, 16], однако для стадии $WO_3 - WO_{2,9}$ имеется только зависимость lgK_p от температуры [14]. В соответствии с этой зависимостью процесс восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$ характеризуется экспериментальной энергией активации 62,45 кДж/моль и протекает в диффузионной области.

Авторы работ [1, 14, 16] утверждают, что лимитирующей стадией процесса является отвод паров воды от поверхности вольфрамового ангидрида.

Наши исследования кинетики образования $WO_{2,9}$ из WO_3 в «автогенной» атмосфере также характеризуются небольшим значением экспериментальной энергии активации ($E = 75,5$ кДж/моль), что не противоречит диффузионному характеру процесса.

По нашему мнению, лимитирующей стадией второго механизма получения СОВ служит не отвод паров воды от поверхности $WO_{2,9}$, а диффузия газообразного водорода к реакционной

поверхности WO_3 в слое твердого материала. Продукты разложения ПВА (NH_3 , N_2 , H_2 , H_2O) движутся из слоя твердого материала навстречу диффузии водорода из газовой фазы и тормозят ее. Поэтому процессы восстановления водородом начинают идти тогда, когда из ПВА в газовую фазу перейдет весь аммиак и вода. Этот факт подтверждается также теоретическими исследованиями А.Н. Зеликмана [16], доказывающими математически, что отвод продуктов реакции не может лимитировать гетерогенный химический процесс. В экспериментах исследователей [18] показано, что активация исходного реагента – водорода – ускоряет процессы восстановления WO_3 до WO_2 в 1,3 – 1,5 раза, а продукт реакции – вода – не оказывает тормозящего действия на процесс.

В соответствии с этими представлениями о механизме восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$ водородом уравнение диффузионной кинетики будет иметь вид

$$(V_2)_{Диф} = D_{H_2} \cdot S_{WO_3} \cdot \left(\frac{P_0 - P_{II}}{\delta} \right)_{H_2}, \quad (2)$$

где D_{H_2} – коэффициент диффузии водорода в газовой среде, m^2/c ; S_{WO_3} – поверхность твердого WO_3 , где протекает реакция, m^2 ; P_0 – давление водорода в «автогенной» атмосфере, kPa ; P_{II} – давление водорода на поверхности WO_3 , kPa ; δ – толщина диффузионного слоя вблизи твердой поверхности WO_3 , m .

При проведении полупромышленных испытаний получения СОВ прокалкой ПВА в «автогенной» атмосфере на четырехтрубной печи толкательного типа скорость процесса определяли по уравнению

$$V_{\Sigma} = \frac{m_{ПВА} \cdot C_{WO_3} \cdot C_{WO_{2,9}}}{\tau \cdot S}, \quad (3)$$

где $m_{ПВА}$ – масса навески ПВА в лодочке, $г$; C_{WO_3} – содержание WO_3 в ПВА, доли единиц ($C_{WO_3} = 0,88825$); $C_{WO_{2,9}}$ – содержание $WO_{2,9}$ в готовом СОВ, доли единиц; τ – время продвижения лодочки, $мин$; S – поверхность материала в лодочке, m^2 .

С учетом условий полупромышленных испытаний: $m_{ПВА} = 600$ $г$; $\tau = 20$ $мин$; $S = 0,015$ m^2 и $C_{WO_3} = 23,8$ %, скорость процесса составляет $7,93$ $г/м^2 \cdot с$.

При восстановлении WO_3 до WO_2 активированным водородом в работе [18] скорость процесса составляла $0,175$ $г/м^2 \cdot с$, что в 45 раз меньше, чем в нашем случае, а при восстановлении WO_3 до $WO_{2,9}$ с учетом стехиометрии скорость получения СОВ в 4 – 4,5 раза выше.

Заключение

Изучение механизма и кинетики процесса позволяет выявить оптимальные параметры технологии получения СОВ прокалкой ПВА в «автогенной» атмосфере:

1. Необходима предварительная прокалка ПВА при температуре $200 \div 220$ $^{\circ}C$ для более полного удаления воды.
2. Температура в трубной печи должна поддерживаться на уровне $640 \div 650$ $^{\circ}C$, а скорость продвижения лодочки $20 \div 30$ $мм/мин$.
3. Длина трубной печи (рабочая зона) должна обеспечивать время нахождения лодочки в трубе в течение ~ 360 $мин$.

4. Толщина загружаемого слоя просушенного ПВА в лодочке должна находиться в пределах 35 – 50 мм.
5. Необходима организация противоточного движения «автогенной» газовой фазы в замкнутой системе трубная печь – холодильник – конденсатор для удаления паров воды и повторного использования водорода для восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$.

Выводы

1. Термогравиметрические исследования разложения паравольфрамата аммония в воздушной и инертной атмосфере позволили установить, что при температуре 200 °С из структуры ПВА удаляются шесть молекул воды, в области температур от 390 до 430 °С происходит образование гексагональных кристаллов $h-WO_3$, удерживающих в своей решетке одну молекулу аммиака до температур 480 ÷ 680 °С. Этого количества аммиака достаточно для восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$.
2. Изучен состав «автогенной» газовой фазы на ИК-Фурье – спектрометре Nicolet 380 FT-IR, совместимом с синхронным термическим анализатором SDT Q 600 при прокалке ПВА при различных температурах. Установлено, что при температурах до 400 – 450 °С в газовой фазе находятся пары воды и аммиака, а в области температур от 450 до 680 °С происходит каталитическая диссоциация аммиака на азот и водород. Катализаторами процесса разложения аммиака являются оксиды вольфрама WO_3 и $WO_{2,9}$. Экспериментально определенная энергия активации данного процесса составила 75,7 кДж/моль.
3. Термодинамические и кинетические исследования процесса получения СОВ прокалкой ПВА в «автогенной» атмосфере позволили установить механизм восстановления WO_3 до $WO_{2,9}$. Восстановление вольфрамового ангидрида происходит как при образовании водорода в слое исходного материала при температурах 610 ÷ 650 °С, так и при диффузии водорода из газовой фазы в слой WO_3 на завершающей стадии получения СОВ.
4. Впервые изучен механизм и кинетика получения СОВ прокалкой ПВА в «автогенной» атмосфере. Показано, что лимитирующей стадией процесса при восстановлении вольфрамового ангидрида водородом, образующимся в слое твердого материала, служит наиболее медленная стадия выделения аммиака из прочной кристаллической структуры $h-WO_3 \cdot NH_3$ (экспериментальная энергия активации 455 кДж/моль). При восстановлении WO_3 водородом из газовой фазы лимитирующей стадией является конвективная диффузия водорода к поверхности вольфрамового оксида (экспериментальная энергия активации процесса 62,5 кДж/моль).
5. Проведенные термогравиметрические, рентгенографические, термодинамические и кинетические исследования механизма получения СОВ прокалкой ПВА в «автогенной» атмосфере позволили рекомендовать основные параметры ведения процесса: предварительная отгонка воды из структуры ПВА при температурах 200 – 220 °С, температура прокалки 640 – 650 °С, продолжительность нахождения материала в трубной печи ~ 360 мин.

Статья опубликована при поддержке Программы развития Сибирского федерального университета.

Список литературы

1. Бальзовский А.В. Физико-химические основы и технология получения паравольфрамата аммония и синего оксида вольфрама: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 1998. – 18с.
2. Van Put J. W., Duyvesteyn W. P.-C., Luger F. G.-J. // Hydrometallurgy. 1991. V. 26. P. 1 – 18.
3. Neugbauer J., Hegedus A. G., Millener T. // Z. anorg. und allg. Chem. 1959. Bd. 302. S. 50 – 59.
4. Barta L., Kiss A., Neugbauer J., Nemeth T. // High Temp. – High Pressur. 1982. V. 14. P. 1 – 10.
5. Dahl M. // 5th Proc. Eur. Symp. Powder Metallurgy. 1978. V. 2. P. 143 – 148.
6. Kiss A. B. // Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 1970. V. 63. N 3. P. 243 – 256.
7. Kiss A. B., Baend G., Gado P. // 3rd Proc. Annu. Conf. Budapest. 1970. V. 2. P. 311 – 318.
8. Kiss A. B., Chudik-Major L. // Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 1973 V. 78. N 3. P. 237 – 251.
9. Kiss A. B., Nemeth T., Sralanery E. J. // Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 2541 – 2547.
10. Barta L., Gyarmati G., Kiss A. B. et al. // Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 1979. V. 101. N ½. P. 127 – 138.
11. French G. J., Sale F. R. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 3427 – 3436.
12. Краткая химическая энциклопедия / Ред. И.Л.Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1961. Т.1. А-Е. 1262 с.
13. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
14. Зеликман А.Н., Коршунов. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
15. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
16. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1983. 424 с.
17. Довженко Н.Н. Способ получения вольфрамового порошка / Н.Н. Довженко, Л.П. Колмакова, О.Н. Ковтун и др. // RU патент 2362654 – 2008
18. Акимжанов Ж. А. Разработка технологии и непрерывнодействующей аппаратуры для водородного восстановления молибдена и вольфрама из оксидов: Автореферат. Алматы, 1998. – 14с.

**Research of Mechanism and Kinetics
of obtaining Tungsten Blue Oxide
by Ammonium Paratungstate Tempering**

**Ludmila P. Kolmakova,
Olga N. Kovtun and Nikolay N. Dovzhenko**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Mechanism and kinetics of obtaining tungsten blue oxide by ammonium paratungstate tempering in "autogenous" atmosphere are researched. Optimal process characteristics proposed.

Keywords: tungsten blue oxide, tempering, ammonium paratungstate, kinetics.
