

УДК 669.85.86

## Восстановление синего оксида вольфрама водородом

Л.П. Колмакова\*,  
Н.Н. Довженко, О.Н. Ковтун  
Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 31.01.2012, received in revised form 10.04.2012, accepted 30.10.2012

*Изучены механизм и кинетика восстановления синего оксида вольфрама водородом и параметры получения вольфрамового порошка с удельной поверхностью, обеспечивающей производство невисающей вольфрамовой проволоки.*

*Ключевые слова: синий оксид вольфрама, восстановление, водород, механизм, катализ, кинетика, технологические параметры.*

### Введение

Свойства синего оксида вольфрама (СОВ), полученного прокаливанием паравольфрамата аммония (ПВА) в «автогенной» атмосфере, отличаются по химическому составу от  $WO_{2,9}$  – промежуточного соединения процесса восстановления  $WO_3$  до металла. В гексагональных туннельных каналах и на поверхности СОВ содержатся  $NH_3$ ,  $H_2O$  и присадочные компоненты [15]. СОВ при температурах ( $500 \div 575$ ) °С и минимальной влажности водорода может восстанавливаться в одну стадию до вольфрама [6]. Все это обуславливает особенности механизма и кинетики восстановления СОВ водородом.

Удельная скорость восстановления водородом промышленного синего оксида вольфрама (ПСОВ) с кислым алюмосиликагелем, определенная в ходе полупромышленных испытаний, составляет  $11,2 \text{ г/м}^2\cdot\text{с}$  [5, 7]. Это значение в 178 раз больше удельной скорости восстановления желтого оксида вольфрама ( $WO_3$ ) водородом без присадок и в 67 раз выше удельной скорости при восстановлении  $WO_3$  активированным водородом [8]. Такое увеличение удельной скорости восстановления ПСОВ водородом может быть объяснено каталитическими процессами в системе ПСОВ – алюмосиликагель – водород.

Вольфрамовые ангидриды ( $WO_3$ ,  $WO_{2,9}$ ) являются катализаторами разложения аммиака на азот и водород [5], на гранях (100) кристаллической решетки вольфрама происходит каталитическая диссоциация молекулярных водорода и азота до атомарного состояния [9]. Адсорбированный на поверхности ПСОВ алюмосиликагель состоит из  $SiO_2 \cdot nH_2O$ ,  $AlCl_3$ ,  $HCl$ ,  $KCl$  [7]. Алюмосиликагель хорошо поглощает аммиак и воду [10, 11], что может сдвинуть

гать процессы восстановления вольфрамовых оксидов в сторону образования конечных продуктов.

В российской и зарубежной литературе подробно описаны механизм и кинетика восстановления водородом желтого оксида вольфрама, но отсутствуют сведения о закономерностях восстановления ПСОВ, влиянии  $WO_{2,9}$  и присадочных компонентов на этот процесс.

В данной статье на основании системного анализа термодинамических, химических, графических, математических моделей, литературных сведений и экспериментальных исследований представлены физико-химические закономерности восстановления ПСОВ водородом и рекомендованы оптимальные параметры и режимы этого процесса.

### Физико-химические закономерности восстановления ПСОВ водородом в присутствии алюмосиликагеля

Промышленный синий оксид вольфрама после прокалики ПВА в «автогенной» атмосфере содержит, %: 22,7  $WO_{2,9}$ , 76,8  $WO_3$  и небольшое количество (~0,5 %) аммиака [4, 12]. Кристаллы опытной партии ПСОВ имеют четко очерченную форму неправильных многогранников с трещинками (рис. 1). Удельная поверхность ПСОВ составляла 0,688 м<sup>2</sup>/г.

Перед восстановлением водородом ПСОВ пропитывался кислым раствором присадочных компонентов [7] в количестве на вольфрам, %: 0,3  $K_2O$ ; 0,45  $SiO_2$ ; 0,03  $Al_2O_3$ . Алюминий в кислом растворе присадочных компонентов находился в виде  $AlCl_3$ . После сушки пропитанного ПСОВ при температуре (180±10) °С на его поверхности, в порах и в гексагональных каналах СОВ адгезионно закреплялся алюмокремнекалиевый силикагель.

Нагревание исходного материала до заданной температуры и при определенном составе газовой фазы приводит к восстановлению  $WO_{2,9}$  до металла молекулярным водородом [6]:

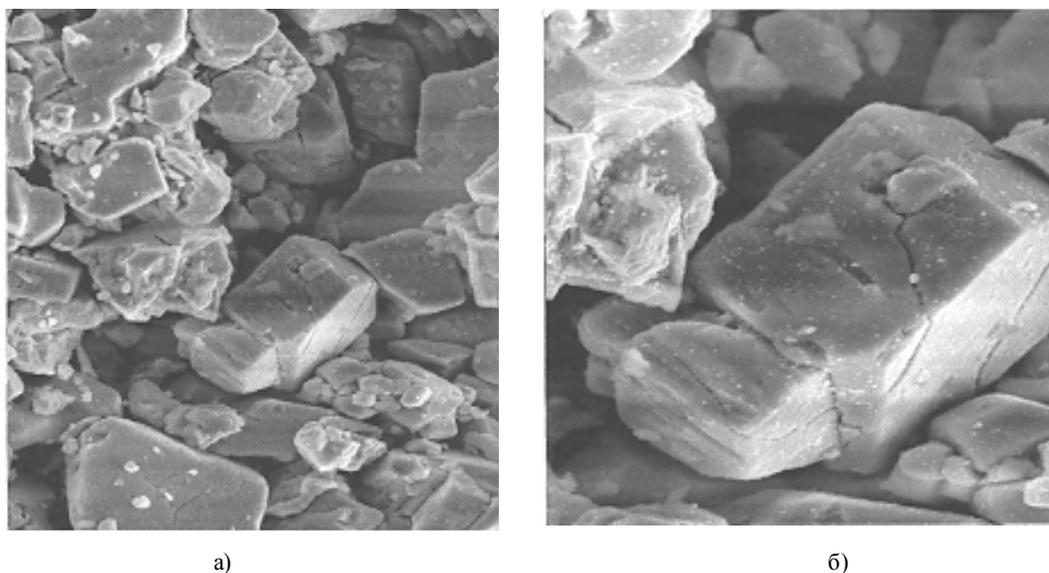


Рис. 1. Кристаллы ПСОВ опытной промышленной партии, полученные прокаливанием ПВА в «автогенной» атмосфере при увеличении, крат: а – 1500; б – 3500



Желтый оксид вольфрама может при этом восстанавливаться до  $\text{WO}_{2,9}$  также молекулярным водородом:



Восстановление СОВ до металла происходит в первую очередь под слоем алюмосиликагеля (рис. 2а), который хорошо пропускает молекулярный водород и поглощает воду [13], образуящуюся по реакции (1). Вывод воды из зоны восстановления  $\text{WO}_{2,9}$  сдвигает равновесие реакции (1) вправо и делает ее практически необратимой.

Константы равновесия и парциальные давления паров воды и водорода этих процессов очень зависят от температуры (табл. 1), а возможность осуществления реакций (1, 2) определяется составом газовой фазы, которая формируется в трубчатой печи при восстановлении вольфрамовых ангидридов.

Восстановление оксидов  $\text{WO}_{2,9}$  и  $\text{WO}_3$  молекулярным водородом возможно, когда отношение парциального давления паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) к парциальному давлению водорода ( $P_{\text{H}_2}$ ) в газовой фазе будет меньше констант равновесия реакций (1, 2):

$$(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})_{\text{г.ф.}} < K_p \quad (3)$$

Состав газовой фазы  $(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})_{\text{г.ф.}}$  в печи восстановления зависит от расхода водорода, массы загружаемого ПСОВ, его влажности, концентрации  $\text{WO}_{2,9}$  в ПСОВ и продолжительности процесса в соответствии с уравнением

$$(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})_{\text{г.ф.}} = \frac{1,244 \cdot 10^{-3} (0,2629 - 0,0062 \cdot C_{\text{WO}_{2,9}}) \cdot m}{R_{\text{H}_2} \cdot \tau} \quad (4)$$

где  $(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})_{\text{г.ф.}}$  – отношение парциальных давлений паров воды и водорода в печи;  $C_{\text{WO}_{2,9}}$  – концентрация синего оксида вольфрама в ПСОВ, доли единиц;  $m$  – масса ПСОВ в трубе

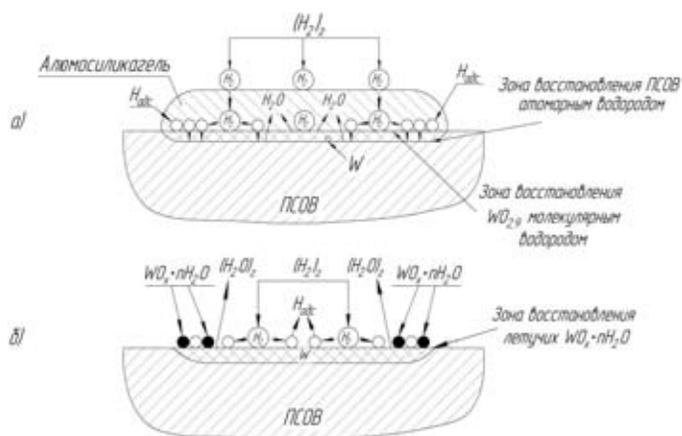


Рис. 2. Графические модели восстановления промышленного синего оксида вольфрама водородом: а – восстановление  $\text{WO}_{2,9}$  молекулярным водородом под слоем алюмосиликагеля; б – восстановление летучих гидратов вольфрама атомарным водородом

Таблица 1. Значения констант равновесия (Кр), парциальных давлений паров воды ( $P_{H_2O}$ ) и водорода ( $P_{H_2}$ ) для реакций (1,2) при различных температурах

Температура, °С	Реакция (1)			Реакция (2)		
	Кр	( $P_{H_2O}$ ) <sub>равн</sub> , кПа	( $P_{H_2}$ ) <sub>равн</sub> , кПа	Кр	( $P_{H_2O}$ ) <sub>равн</sub> , кПа	( $P_{H_2}$ ) <sub>равн</sub> , кПа
500	0,023	2,28	99,05	0,834	46,07	55,25
600	0,103	9,46	91,86	3,04	76,25	25,08
650	0,195	16,54	84,79	5,23	85,06	16,26
700	0,346	26,05	75,27	8,50	90,66	10,67
760	0,640	39,54	61,79	13,05	94,11	7,21
800	0,926	48,72	52,61	13,47	94,32	7,00

восстановления, г (влажность материала принята 3 %);  $R_{H_2}$  – расход водорода на одну трубу, м<sup>3</sup>/ч;  $\tau$  – продолжительность нахождения лодочки с материалом в трубе восстановления, ч.

Уравнение (4) в сочетании с данными табл. 1 позволяет теоретически определить основные параметры и режимы осуществления реакций (1, 2), а следовательно, и всего процесса одностадийного восстановления ПСОВ.

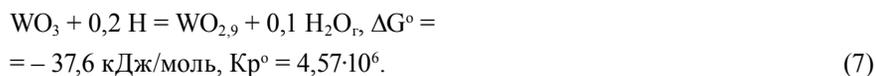
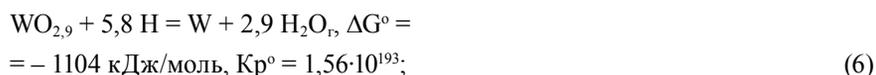
Небольшие значения константы равновесия реакции (1) обуславливают необходимость контроля парциального давления паров воды в газовой фазе печи и поддержания температуры процесса более (650 ÷ 720) °С. Повышение содержания  $WO_{2,9}$  в исходном ПСОВ снижает долю восстанавливаемого  $WO_3$  по реакции (2), что способствует получению вольфрама в одну стадию, минуя образование диоксида вольфрама  $WO_2$  и медленное его восстановление до вольфрама W ( $K_p = 1,37 \cdot 10^{-6}$  при  $t = 25$  °С [6]). Поэтому зарубежные предприятия для производства вольфрамовой проволоки используют ПСОВ, содержащий более (60 ÷ 65) %  $WO_{2,9}$  [14, 15].

Содержащийся в тригональных и гексагональных каналах СОВ аммиак (0,5 %) при температуре ~ 680 °С [4] диссоциирует на азот и водород и восстанавливает  $WO_3$  до  $WO_{2,9}$  по реакции (2).

Металлический вольфрам, образующийся по реакции (1), хорошо адсорбирует молекулярный водород из газовой фазы, и на его гранях (100) происходит диссоциативная адсорбция [9]:



Атомарный водород мигрирует по поверхности вольфрама к зоне реакции (рис. 2а) и активно восстанавливает оксиды вольфрама до металла по уравнениям (расчет термодинамических значений  $\Delta G^\circ$  и  $K_p^\circ$  реакций (6, 7) осуществлен с использованием справочных данных [18, 19, 24] при стандартных условиях):



Образующиеся при температурах (600 ÷ 800) °С во влажном водороде летучие гидраты вольфрама  $WO_x \cdot nH_2O$  [6] могут диффундировать к поверхности металлического вольфрама и взаимодействовать с адсорбированным атомарным водородом по реакциям (6, 7) (рис. 2б). Малый радиус атома водорода (0,79 Å) и его инертность к присадочным компонентам ( $SiO_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $KCl$ ,  $K_2O$ ) обеспечивают его диффузию в тригональные и гексагональные туннельные каналы СОВ и его восстановление по всему объему.

В соответствии с химической и графической моделями и общими принципами функционирования химического процесса [18, 19] восстановление ПСОВ состоит из следующих основных элементарных стадий:

- подвод газообразного водорода конвекцией к поверхности ПСОВ;
- адсорбция молекулярного водорода на оксидах вольфрама и восстановление  $WO_{2,9}$  до металла;
- каталитическая диссоциативная адсорбция водорода на свежесформированных кристаллах вольфрама до атомарного состояния;
- взаимодействие атомарного водорода с вольфрамовыми ангидридами с образованием вольфрама;
- диффузия паров воды из зоны восстановления в газовую фазу.

Небольшие значения  $K_p$  реакций (1, 2) (табл. 1) и высокая экспериментальная энергия активации восстановления  $WO_3$  до  $WO_{2,9}$  водородом, равная 455 кДж/моль [4], каталитический процесс разложения аммиака на поверхности  $WO_x$  [20] свидетельствуют о кинетической области протекания этих реакций. В этом случае скорость реакций (1,2) будет описываться следующим уравнением формальной кинетики [18]:

$$J_{кин} = K \cdot e^{-E/RT} \cdot P_{H_2}, \quad (8)$$

где  $K$  – константы скорости реакций (1, 2);  $E$  – энергия активации процесса;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода в газовой фазе печи.

Учитывая большое влияние температуры на скорость реакций (1, 2) и каталитическую диссоциацию  $NH_3$ , содержащуюся в СОВ, процесс восстановления ПСОВ должен начинаться при температурах  $\geq 680$  °С.

Диссоциация молекулярного водорода характеризуется также высокой энергией активации 431 кДж/моль [9, 21], протекает на развитой поверхности вольфрама, поэтому для описания скорости этого процесса можно воспользоваться уравнением, аналогичным (8):

$$J_{кат} = K_1 \cdot e^{-E/RT} \cdot S_w, \quad (9)$$

где  $S_w$  – поверхность металлического вольфрама;  $K_1$  – константа скорости каталитической диссоциации молекулярного водорода.

Для устранения лимитирующей стадии восстановления  $WO_{2,9}$  до вольфрама водородом (реакция 1) можно рекомендовать загрузку мелкой фракции вольфрамового порошка на поверхность ПСОВ в лодочке. В этом случае восстановление оксидов вольфрама сразу будет осуществляться атомарным водородом, образующимся по реакции (5).

Водород в процессе получения вольфрамовых порошков из вольфрамовых ангидридов выполняет не только роль восстановителя, но он является также «носителем» паров воды. Сте-

пень использования водорода на восстановительные процессы на практике не превышает 10 % [6], а остальной водород обычно сжигают при выходе его из трубы восстановления. При использовании вольфрамового порошка в качестве катализатора диссоциации молекулярного водорода константы равновесия восстановительных реакций (6, 7) возрастают в  $10^6 \div 10^{15}$  раз, что теоретически позволяет снизить парциальное давление водорода в газовой атмосфере трубной печи до 0,1 Па. При этом в качестве носителя паров воды можно использовать азот. Азотно-водородная смесь газов широко используется в качестве восстановителя на зарубежных заводах в производстве синего оксида вольфрама из ПВА [14, 22]. В производственных условиях эффективно использовать газовую фазу, состоящую из 75 %  $N_2$  и 25 %  $H_2$  [12, 13]. При этом степень использования водорода на восстановительные процессы приближается к (80÷90) %.

### Механизм восстановления ПСОВ водородом в слое порошкообразного материала

В промышленности восстановление вольфрамовых оксидов водородом осуществляется в трубчатых печах при непрерывном продвижении лодочек с толщиной материала (20 ÷ 50) мм вдоль труб печи. Восстановление  $WO_3$  водородом без присадок ( $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ) в лодочке происходит послойно: сначала образуется слой  $WO_{2,9}$ ,  $WO_{2,72}$ , а затем –  $WO_2$ . В последнюю очередь на поверхности материала появляется слой металлического вольфрамового порошка, который с течением времени достигает дна лодочки. Такой механизм восстановления вольфрамового ангидрида ( $WO_3$ ) водородом объясняется равновесной концентрацией паров воды на границе слоев, так как константы равновесия восстановления оксидов вольфрама  $WO_x$  имеют малые значения [6].

Присутствие  $WO_{2,9}$  в ПСОВ и алюмосиликагеля на его поверхности существенно меняет механизм процесса восстановления в слое порошкообразного материала (рис. 3).

За счет наличия синего оксида вольфрама ( $WO_{2,9}$ ) в поверхностном слое, где материал нагревается быстрее до температуры газовой фазы печи, происходит восстановление СОВ до вольфрама в одну стадию по уравнению (1). Образование металлического вольфрама быстро осуществляется и под слоем алюмосиликагеля, так как он хорошо поглощает пары воды и они не достигают равновесного значения и не тормозят подвод молекулярного водорода к поверхности СОВ. На свежесформированных кристаллах вольфрама происходит каталитическая диссоциация молекулярного водорода и последующее восстановление оксидов вольфрама осуществляется атомарным водородом с большой скоростью по реакциям (6, 7). Слой вольфрамового

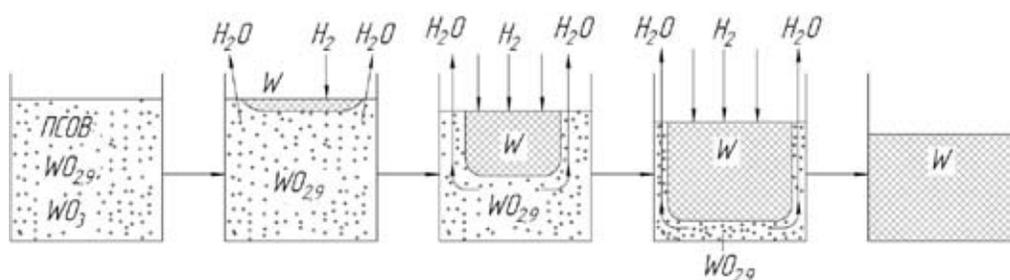


Рис. 3. Схема развития процесса восстановления ПСОВ водородом в насыпном слое высотой 20-50 мм

порошка увеличивается сверху вниз, что подтверждается визуальным наблюдением при «разрезе» материала в лодочке. При больших константах равновесия ( $\geq 10^6$ ) восстановления  $WO_x$  атомарным водородом парциальные равновесные давления паров реакций (6, 7) составляют более 100 кПа. Величины ( $P_{H_2O}$ ) в газовой фазе печи и в слое материала не достигают таких значений, и процесс восстановления  $WO_{2,9}$  до W протекает без затруднений сверху вниз.

Вольфрамовый порошок, образующийся на поверхности ПСОВ, имеет большой насыпной вес, обладает меньшей пористостью и газопроницаемостью, чем вольфрамовые ангидриды [223]. В процессе восстановления летучих гидратов вольфрама  $WO_x \cdot nH_2O$  порошок вольфрама превращается в спеченную губку с диаметром пор от 2 нм до 10 нм (рис. 4). Учитывая, что эти поры заполнены прочно адсорбированным атомарным водородом (энтальпия десорбции атома водорода с поверхности вольфрама  $\sim 96,48$  кДж/моль [10]) на вольфраме, а пары воды на ниж-

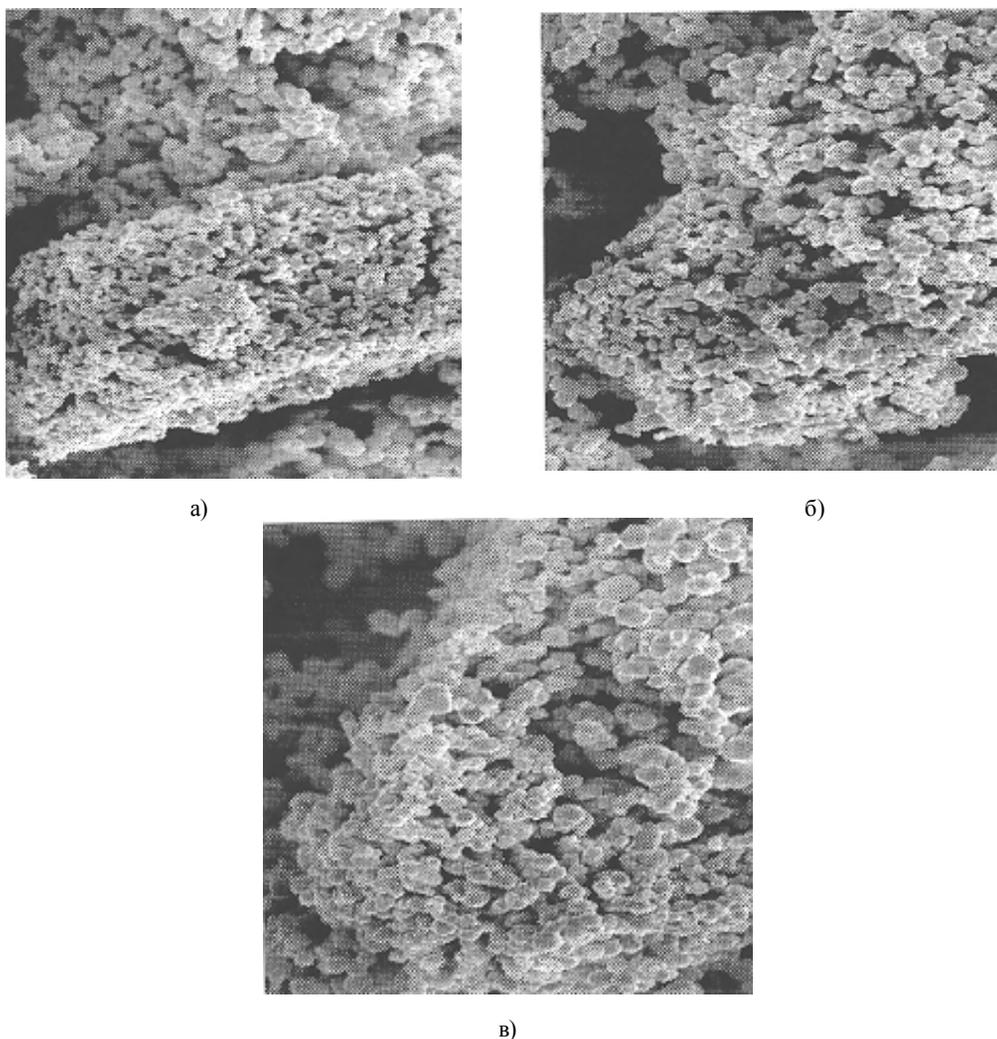


Рис. 4. Структура вольфрамового порошка (увеличение  $\times 3500$ ), полученного восстановлением ПСОВ в одну стадию при температуре процесса  $760$  °С, расходе водорода  $2,5$  м<sup>3</sup>/ч, продолжительности 180 мин и массе исходного материала в лодочке, г: а – 180; б – 200; в – 220

ней границе металла образуют летучие соединения  $WO_x \cdot nH_2O$ , вольфрамовый порошок-губка начинает работать как «односторонний» фильтр. Вольфрамовый порошок пропускает водород сверху вниз, а пары воды не могут пройти снизу.

Материал, расположенный вдоль боковых стенок лодочки, нагревается значительно дольше, и здесь не происходит восстановление  $WO_{2,9}$  до металла. Порошки оксидов вольфрама пористые и более крупные, чем вольфрам (рис. 1, 3), обладают малым аэродинамическим сопротивлением, и пары воды устремляются вдоль боковых стенок вверх, в атмосферу трубной печи. Движение паров воды вдоль боковых стенок лодочки препятствует подводу водорода к  $WO_x$ , и области эвакуации  $H_2O_{\text{пар}}$  не зарастают металлическим вольфрамом до окончания процесса.

Таким образом, металлический вольфрамовый порошок, полученный из СОВ восстановлением или загруженный на поверхность ПСОВ, катализирует диссоциацию водорода до атомарного состояния и образует упорядоченное движение водорода и паров воды в слое ПСОВ. Все это позволяет увеличить скорость восстановления ПСОВ водородом по сравнению с желтым оксидом вольфрама в 178 раз.

### **Изучение влияния параметров восстановления ПСОВ водородом на удельную поверхность вольфрамового порошка**

При производстве вольфрамовой проволоки для электроламповой промышленности к порошкам вольфрама предъявляются определенные требования к их гранулометрическому составу. В вольфрамовом порошке должны превалировать частицы с диаметром  $(2 \div 3)$  мкм ( $50 \div 70$  %), но необходимы также мелкие ( $d \leq 0,5$  мкм) и крупные ( $d \approx (5 \div 6)$  мкм). Удельная поверхность такого материала находится в пределах  $(0,65 \div 0,75)$  м<sup>2</sup>/г [24]. Порошки, удовлетворяющие этим требованиям, хорошо прессуются в монолитную заготовку (штабик) и после спекания и сварки легко обрабатываются ковкой и волочением. Поэтому определение условий получения вольфрамовых порошков с оптимальным гранулометрическим составом и заданной удельной поверхностью играет большую роль на производстве.

Изучение влияния режимов восстановления ПСОВ водородом на удельную поверхность вольфрамовых порошков осуществляли в полупромышленном масштабе на семитрубных электрических печах длиной 8000 мм с внутренним диаметром трубы 76 мм. Нержавеющие лодочки для транспортировки ПСОВ внутри трубы имели размеры 50x40x200 мм и позволяли загружать в них до 250 г исходного материала. В каждой серии опытов перерабатывали по  $(15 \div 20)$  кг ПСОВ, что позволяло выходить на установившийся режим восстановления. Удельная поверхность исходных материалов определялась с использованием стандартного метода, структуру исходного ПСОВ и вольфрамовых порошков изучали на растровом микроскопе JEOL JSM 7001F с увеличением от  $\times 500$  до  $\times 3500$  и компьютерной обработкой полученных результатов.

Исследовано влияние температуры, расхода водорода, массы загружаемого ПСОВ в лодочку и продолжительности восстановления вольфрамовых оксидов на удельную поверхность вольфрамового порошка. Изучение влияния этих параметров на удельную поверхность вольфрамового порошка проводили при постоянстве других: температуре 760 °С; расходе водорода 2,5 м<sup>3</sup>/ч на одну трубу восстановления; массе ПСОВ в лодочке 200 г (высота слоя 20 мм); продолжительности процесса 3 ч.

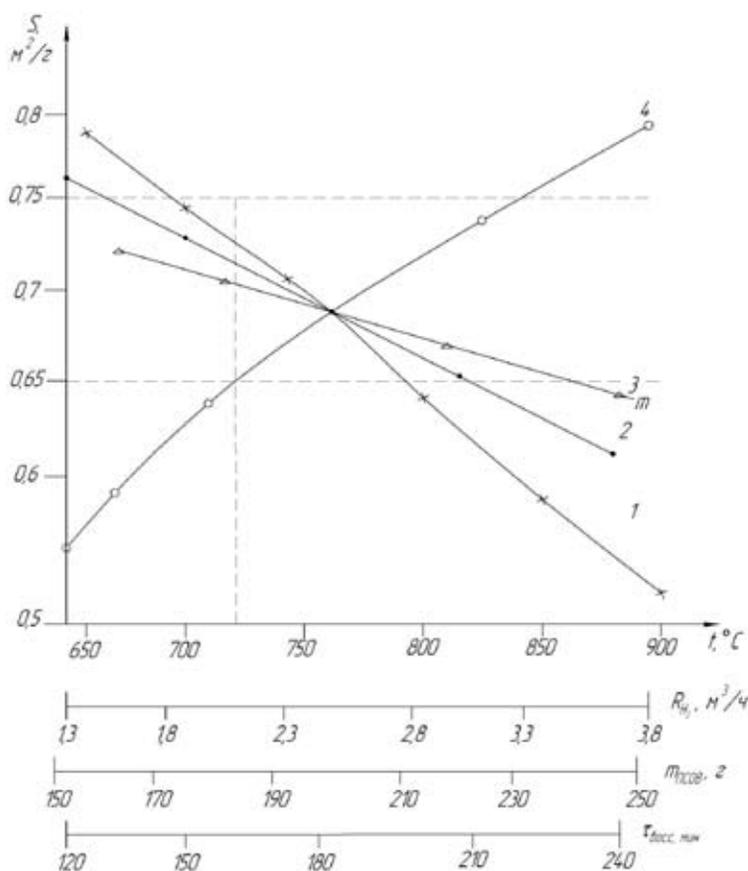


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности вольфрамового порошка ( $S$ ) от температуры (1), продолжительности процесса (2), массы ПСОВ в лодочке (3) и расхода водорода на трубу восстановления (4)

Существенное влияние на удельную поверхность получаемого вольфрамового порошка оказывают температура процесса и расход водорода (рис. 5, кривые 1, 4). Увеличение температуры процесса с 650 до 900  $^{\circ}\text{C}$  приводит к снижению удельной поверхности с 0,788 до 0,530  $\text{м}^2/\text{г}$ . Оптимальный интервал температур, в котором можно получать вольфрамовые порошки с удельной поверхностью (0,65 ÷ 0,75  $\text{м}^2/\text{г}$ ), находится в пределах (700 ÷ 800)  $^{\circ}\text{C}$ , однако с учетом влияния температуры на скорость реакции (1) нижний предел температуры необходимо увеличить до (720 ÷ 725)  $^{\circ}\text{C}$  (рис. 5, вертикальная пунктирная линия).

Повышение расхода водорода с 1,3 до 3,8  $\text{м}^3/\text{ч}$  снижает крупность вольфрамового порошка: удельная поверхность возрастает с 0,54 до 0,8  $\text{м}^2/\text{г}$ . Минимальное значение расхода водорода определяется стехиометрией восстановительных реакций (1, 2) и парциальным давлением паров воды в газовой фазе печи (если водород выполняет роль носителя  $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ ). Увеличение расхода водорода более 3,0 ÷ 3,3  $\text{м}^3/\text{ч}$  экономически невыгодно и приводит к получению мелкого вольфрамового порошка. Оптимальное значение расхода водорода находится в интервале от 2,0 до 3,3  $\text{м}^3/\text{ч}$  (рис. 5, кривая 4).

Продолжительность процесса и масса загружаемого в лодочку ПСОВ оказывают несущественное влияние на крупность вольфрамового порошка. Увеличение этих параметров

снижает удельную поверхность в соответствии с эмпирическими уравнениями (рис. 5, кривые 2 и 3):

$$S = \text{const} - 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot m, m = [\text{г}]; \quad (10)$$

$$S = \text{const} - 8,02 \cdot 10^{-4} \cdot \tau, \tau = [\text{мин}]. \quad (11)$$

С учетом влияния температуры процесса и расхода водорода оптимальная область продолжительности восстановления ПСОВ водородом составляет (160 ÷ 200) мин, а масса загружаемого материала при этом должна находиться в пределах (180 ÷ 215) г.

Незначительное влияние массы ПСОВ в лодочке на крупность получаемого вольфрамового порошка подтверждается фотографиями образцов при загрузке 180, 200, 220 г ПСОВ в лодочки (рис. 4).

Загрузка на поверхность ПСОВ свежеполученного вольфрамового порошка ускорит примерно в  $10^6$  раз скорость восстановительных процессов, что может существенно изменить влияние исследованных факторов на удельную поверхность получаемого продукта.

Осуществление процесса одностадийного восстановления ПСОВ водородом в полупромышленном масштабе (118 кг ПСОВ) в восьмиметровой семитрубной печи при расходе водорода  $2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$  на каждую трубу, массе загружаемого ПСОВ в лодочку 200 г, толщине слоя материала 20 мм, продолжительности восстановления 180 мин, концентрации  $\text{WO}_{2,9}$  в ПСОВ 22,7 %, с пятью температурными зонами в печи, °С: 650-750-760-750-620 позволило получить вольфрамовый порошок с удельной поверхностью  $0,69 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 5). Из этого порошка были изготовлены вольфрамовые штабики с общим извлечением вольфрама из ПВА 92,2 %, что на 5,61 % выше, чем при двухстадийной технологии восстановления желтого оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ . Одностадийный процесс восстановления ПСОВ водородом обеспечивает снижение расхода водорода на 27,2 %, повышение производительности оборудования в 2,4 раза и экономию электроэнергии на (35 ÷ 40) % по сравнению с действующей технологией получения вольфрамового порошка.

### Заключение

Изучение термодинамических, графических и физико-химических моделей взаимодействия промышленного синего оксида вольфрама с водородом в сочетании с экспериментальными исследованиями и полупромышленными испытаниями позволило установить оптимальные параметры одностадийного восстановления ПСОВ:

1. Для восстановления  $\text{WO}_{2,9}$  до вольфрама, играющего роль катализатора диссоциации молекулярного водорода, необходимо в первоначальный момент поддерживать в газовой атмосфере печи минимальное значение парциального давления паров воды и температуру  $\sim 720$  °С.
2. Загрузка ПСОВ в лодочки должна составлять (180 ÷ 215) г, толщина слоя материала (18 ÷ 22) мм.
3. Расход водорода на каждую трубу восстановления находится в пределах (2,0 ÷ 3,3)  $\text{м}^3/\text{ч}$ .
4. Продолжительность процесса составляет (160 ÷ 200) мин.
5. Исходный ПСОВ должен иметь удельную поверхность (0,65 ÷ 0,75)  $\text{м}^2/\text{г}$ , а концентрация  $\text{WO}_{2,9}$  в нем не менее (20 ÷ 25) %.

### Выводы

1. Присутствие  $WO_{2,9}$  и алюмосиликагеля в промышленном синем оксиде вольфрама обуславливает восстановление его молекулярным водородом в одну стадию при температуре более  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Алюмосиликагель в этом процессе выполняет роль поглотителя паров воды и защищает металл от окисления.

2. Ускорение процесса восстановления водородом ПСОВ с алюмосиликагелем в 178 раз по сравнению с  $WO_3$  может быть объяснено каталитической диссоциацией молекулярного водорода на металлическом вольфраме до атомарного состояния и восстановлением оксидов вольфрама атомарным водородом с большими скоростями.

3. Анализ термодинамических, химических и графических моделей, экспериментальных и литературных данных позволил предложить механизм водородного восстановления ПСОВ и выявить медленные стадии процесса. Лимитирующими процессами выступают образование металлического вольфрама из  $WO_{2,9}$  и каталитическая диссоциация молекулярного водорода на вольфраме, протекающие в кинетическом режиме. Для ускорения этих процессов необходимо поддерживать высокую температуру ( $680 \div 800$ )  $^{\circ}\text{C}$ . Загрузка небольших порций свежевосстановленного вольфрамового порошка на поверхность ПСОВ может устранить лимитирующую стадию восстановления  $WO_{2,9}$  до вольфрама.

4. На основании математического анализа факторов, влияющих на формирование состава газовой фазы в трубной печи, предложено теоретическое уравнение, позволяющее определять отношение парциальных давлений воды и водорода в газовой фазе  $(P_{H_2O}/P_{H_2})_{г.ф}$  в зависимости от расхода водорода, массы и влажности загружаемого ПСОВ, концентрации  $WO_{2,9}$  в исходном сырье и продолжительности процесса. Данное уравнение совместно с величинами констант равновесия реакций восстановления оксидов вольфрама дает возможность устанавливать основные параметры и режимы всего процесса.

5. Образование металлического вольфрама на поверхности ПСОВ существенно меняет механизм восстановления  $WO_x$  водородом в насыпном слое: вольфрамовый порошок не пропускает пары воды, а только молекулярный водород из газовой фазы печи в толщу материала. Образуется «односторонний» вольфрамовый фильтр, который разделяет потоки водорода и паров воды в пространстве, что обеспечивает высокие скорости транспортных операций (подвод водорода и отвод продуктов реакции). Образование вольфрамового порошка идет в одну стадию без образования промежуточных оксидов непрерывно сверху вниз.

6. Исследования в полупромышленном масштабе влияния различных параметров на процесс восстановления ПСОВ водородом позволили определить условия получения вольфрамового порошка с удельной поверхностью ( $0,65 \div 0,75$ )  $\text{м}^2/\text{г}$ , пригодного для последующих операций производства непровисающей вольфрамовой проволоки: температура процесса может варьироваться от  $720$  до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; расход водорода на трубу восстановления от  $2,0$  до  $3,3\text{ м}^3/\text{ч}$ ; высота слоя ПСОВ в лодочке ( $18 \div 22$ ) мм; продолжительность процесса ( $160 \div 200$ ) мин. Осуществление процесса восстановления ПСОВ водородом в одну стадию при оптимальных параметрах дает возможность снизить расход водорода на  $27,2\%$ , повысить производительность оборудования в  $2,4$  раза и снизить расход электроэнергии на ( $35 \div 40$ ) %.

Статья является продолжением статей по технологии производства непровисающей вольфрамовой проволоки из промежуточного соединения – синего оксида вольфрама.

*Статья опубликована при поддержке программы развития Сибирского федерального университета.*

### Список литературы

- [1] *Gier T.E., Pease D.C., Sleight A.W., Bither T.A.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 1646–1647.
- [2] *Dickens P.G., Halliwell A.C., Murphy D.J., Wittingham M.S.* // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 794–800.
- [3] *Lunk H.-J., Salmen M., Heidemann D.* // Proc. 14th Intern. Plansee Seminar'97. Reutte (Austria), 1997. V. 1. RM 14. P. 111–127.
- [4] *Колмакова Л.П., Ковтун О.Н., Довженко Н.Н.* // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии 3 (2010 3) 293–304.
- [5] *Колмакова Л.П., Ковтун О.Н., Довженко Н.Н.* // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии 4 (2012 5) 472–483.
- [6] *Зеликман А.Н.* *Металлургия тугоплавких редких металлов.* М.: Metallurgy, 1986. 440 с.
- [7] Пат. 2361315 РФ (2008) // Бюлл. № 19 (2009).
- [8] *Акимжанов Ж. А.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алматы, 1998. 14 с.
- [9] *Шиврин Г.Н.* *Прикладная квантовая химия.* Рязань: НП «Голос губернии», 2009. 314 с.
- [10] *Краткая химическая энциклопедия / ред. кол. И.Л. Кнунянц.* М.: Советская энциклопедия, 1963. Т. II. 1086 с.
- [11] *Айлер Р.К.* *Химия кремнезема.* М.: Мир, 1982. Ч. I. 416 с.
- [12] Патент № 2362654 РФ (2008) // Бюлл. № 21 (2009).
- [13] *Лайнер А.Н., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З.* *Производство глинозема.* М.: Metallurgy, 1978. 344 с.
- [14] *Скорород В. В.* // Порошковая металлургия, 1985. № 10. С. 10–24.
- [15] *Дигонский С.В.* // Технология металлов, 2008. № 4. С. 2–14.
- [16] *Карапетьянци М.Х., Карапетьянци М.Л.* *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ.* М.: Химия, 1968. 472 с.
- [17] *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* *Справочник термодинамических величин.* М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- [18] *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В.* *Теория гидрометаллургических процессов.* М.: Metallurgy, 1983. 424 с.
- [19] *Каковский И.А., Набойченко С.С.* *Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов.* Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.
- [20] *Киреев В.А.* *Курс физической химии.* М.: Химия, 1975. 776 с.
- [21] *Краткая химическая энциклопедия.* М.: Советская энциклопедия, 1961. Т. 1. 1262 с.
- [22] *Вольдман Г.М.* // Цветные металлы, 1998. № 9. С.54–60.
- [23] *Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П.* *Химия и технология редких и рассеянных элементов.* М.: Высшая школа, 1996. 320 с.

## **Restore Blue Tungsten Oxide with Hydrogen**

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

---

*Studied the mechanism and kinetics of tungsten oxide recovery blue hydrogen and tungsten powder with options for unit surface for production of high quality tungsten wire.*

*Keywords: blue tungsten oxide, restoration, hydrogen, mechanism, catalysis, kinetics, technological parameters.*

---