

УДК 621.762.242: 669.27

**В. П. Бондаренко**, член.-кор. НАН Украины; **И. В. Андреев**, асп.; **А. Е. Бабенко**, инж.

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев,  
Украина*

## **КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ $H_2WO_4$ В ЗАКРЫТОМ РЕАКТОРЕ**

*The kinetic analysis of process of reduction of tungsten from  $H_2WO_4$  in the closed reactor is carried out. It is shown, that application  $H_2WO_4$  allows to raise homogeneity of process that speaks reduction E-activation.*

В современной практике производства порошков вольфрама наряду с оксидом вольфрама  $WO_3$ , используемым в качестве исходного сырья для восстановления порошка вольфрама, также широко применяется и вольфрамовая кислота  $H_2WO_4$ . Причем порошок вольфрама, получаемый восстановлением из  $H_2WO_4$ , является более мелкозернистым порошком и используется преимущественно для производства мелкозернистых вольфрамовых твердых сплавов [1]. Для получения более крупнозернистых порошков W (размер частиц порядка 5–10 мкм) применяют оксид вольфрама  $WO_3$ , получаемый прокалкой паравольфрамата аммония. В то же время получить более крупнозернистый порошок вольфрама в печах с непрерывным потоком водорода весьма затруднительно. Для получения особокрупнозернистых порошков вольфрама авторами работ [2–4] была применена установка, работающая в режиме закрытого по водороду реактора, благодаря чему удалось повысить концентрацию паров воды в рабочей зоне реактора и интенсифицировать процессы переноса через газовую фазу летучего вольфрамсодержащего вещества, образующегося в результате реакций восстановления вольфрама. Это позволило получить порошки W с размером частиц до 1000 мкм.

Следует отметить, что в работах [2, 4] для исследования особенностей получения особокрупнозернистых порошков вольфрама и кинетических аспектов восстановления вольфрама в качестве исходного сырья применялся оксид вольфрама  $WO_3$ , полученный прокалкой паравольфрамата аммония. Использование этого сырья приводило к получению порошков вольфрама достаточно неравновесной полиэдрической формы с множеством ступенек роста. В вольфрамовой кислоте связанного кислорода значительно больше, чем в порошке  $WO_3$ , поэтому можно было ожидать, что при восстановлении вольфрама из  $H_2WO_4$  процесс восстановления будет претерпевать существенные изменения.

Эта гипотеза была подтверждена в работе [3]. Применение в качестве исходного сырья вольфрамовой кислоты позволило получить в закрытом реакторе весьма крупные частицы вольфрама, но с гладкими гранями без ступенек роста, что, вероятно, обусловлено повышением уровня гомогенности процесса восстановления W из  $H_2WO_4$  по сравнению с восстановлением W из  $WO_3$ . Для проверки этого предположения нами был проведен кинетический анализ процесса восстановления W из  $H_2WO_4$  по методике, аналогичной описанной в работе [4].

Для изучения механизма восстановления вольфрама из  $H_2WO_4$  проводили серию экспериментов восстановления W при температурах 800 – 1100 °С и выдержках от 0 до 8 ч. Навеска порошка  $H_2WO_4$  составляла 7 г.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1. По этим результатам построены кинетические зависимости восстановления W при различных температурах (рис. 1).

Таблица 1. Потеря массы образца  $\Delta m$  (%) при восстановлении W из  $H_2WO_4$  в закрытом реакторе

T, °C	Время выдержки $\tau$ , ч							
	0	0,25	0,5	1	2	4	6	8
800	10,05	11,47	12,86	14,23	14,90	15,00	17,93	21,55
900	10,33	12,79	14,33	15,19	16,00	17,20	20,60	24,80
1000	11,00	13,78	14,99	16,00	16,90	21,97	25,36	26,30
1100	12,50	14,70	15,47	16,36	18,07	24,50	29,18	29,27

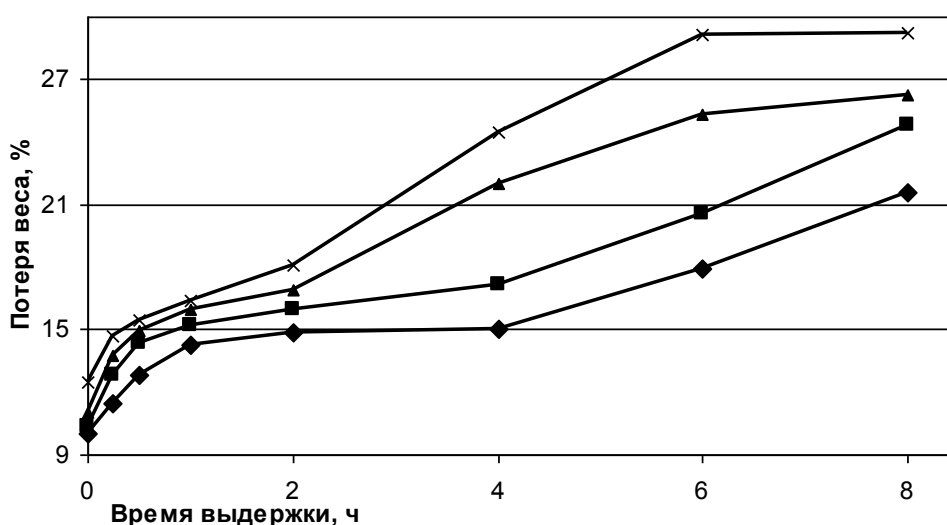


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления вольфрама из  $H_2WO_4$  в зависимости от времени выдержки и температуры: 800 (◆); 900 (■); 1000 (▲); 1100 (×) °C.

Известно, что в процессе восстановления W из  $H_2WO_4$  при температурах выше 200 °С вольфрамовая кислота разлагается на  $WO_3$  и  $H_2O$  по реакции



При этом потеря массы навеской теоретически должна составлять 7,2 %, а прокалка  $\text{H}_2\text{WO}_4$  в нейтральной среде составила 8,6 %. Далее процесс восстановления должен проходить по суммарной реакции



через образование промежуточных оксидов  $\text{WO}_{2,90}$ ;  $\text{WO}_{2,72}$ ;  $\text{WO}_2$ .

В связи с этим анализ кинетических параметров восстановления W из  $\text{H}_2\text{WO}_4$  целесообразно проводить с учетом реакции разложения вольфрамовой кислоты по формуле (1), т.е. практически процесс восстановления идет от  $\text{WO}_3$  до W при повышенной влажности газовой среды ( $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ ) в результате дегидратации вольфрамовой кислоты.

Из рис. 1 достаточно четко видна стадийность процесса восстановления W из  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . На первой стадии происходит стремительная дегидратация  $\text{H}_2\text{WO}_4$  и восстановление  $\text{WO}_3$  до коричневого оксида  $\text{WO}_2$ . Это подтверждается соответствующей потерей массы образца.

Уже при нулевой выдержке при 800 °C потеря массы за счет дегидратации составляет 10,05 %. С повышением температуры восстановления до 1100 °C потеря массы увеличивается до 12,5 %. Суммарная потеря массы за счет дегидратации и восстановления  $\text{WO}_3$  до  $\text{WO}_2$  составляет 15,5 %. Поэтому можно считать, что первый этап процесса, состоящий из стадий дегидратации и восстановления  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2,90} \rightarrow \text{WO}_{2,72} \rightarrow \text{WO}_2$  полностью заканчивается при 800 °C за 4 – 5 ч; 900 °C за 1,5 ч; 1000 °C за 0,45 ч; 1100 °C за 0,5 ч. Это подтверждается исследованием на РЭМ продукта восстановления, полученного при разных температурах и выдержках. Различие имеется только в размере частиц получаемого  $\text{WO}_2$  (рис. 2).

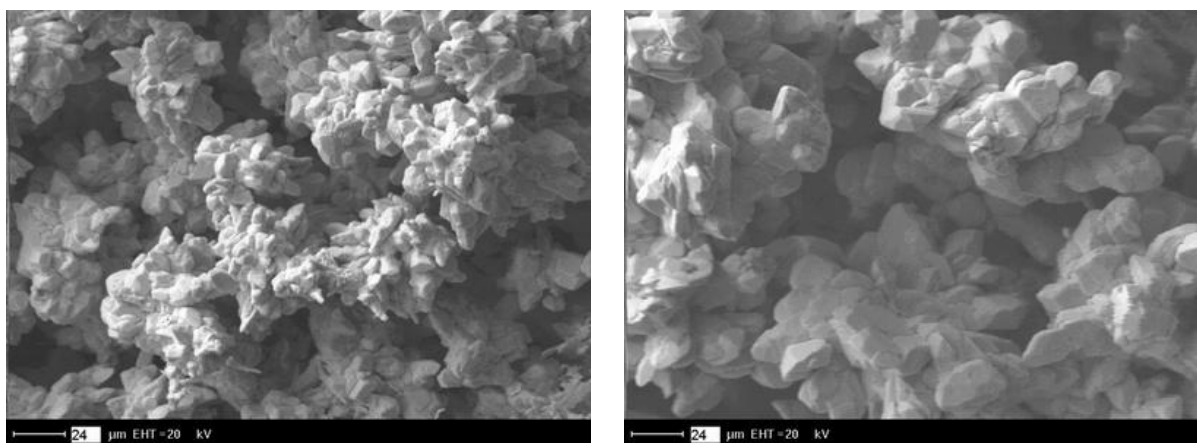
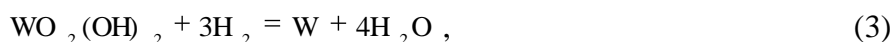


Рис. 2. Порошок  $WO_2$ , полученный при 800 °С, выдержке 4 ч (а) и 900 °С, 2 ч (б).

Второй этап характеризуется небольшой скоростью и протекает до тех пор, пока не появятся первые кристаллы вольфрама. Такое замедление реакции практически не наблюдалось при использовании в качестве сырья  $WO_3$ . Уменьшение скорости восстановления на этом этапе можно пояснить следующим образом. После завершения первого этапа в системе находятся  $WO_2$  и  $H_2$ , обогащенный паром  $H_2O$ . Молекулы  $H_2O$ , взаимодействуя с  $WO_2$ , образуют гидроксид  $WO_2(OH)_2$ . Образование гидроксида идет до тех пор, пока не установится равновесная концентрация его над  $WO_2$ . Поэтому скорость восстановления W из  $WO_2$  уменьшается, и мы видим на рис. 1 замедление восстановления при всех исследуемых температурах на втором этапе. При достижении концентрации  $WO_2(OH)_2$  достаточной для протекания реакции



в системе начинается выделение кристалликов W. Это приводит к уменьшению концентрации  $WO_2(OH)_2$  над  $WO_2$ , и реакция образования гидроксида возобновляется. Постепенно весь  $WO_2$  будет восстановлен до W (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что процесс восстановления W из  $H_2WO_4$  в закрытом реакторе за 8 ч завершается полностью только при температурах 1000 и 1100 °С. Дальнейшая перекристаллизация частиц вольфрама, которая проявляется при этих температурах, в увеличении их размеров обусловлена тем, что равновесное давление над маленькими частицами W больше чем над большими. Поэтому после завершения восстановления  $WO_2$  процесс роста частиц W идет практически без потери массы.

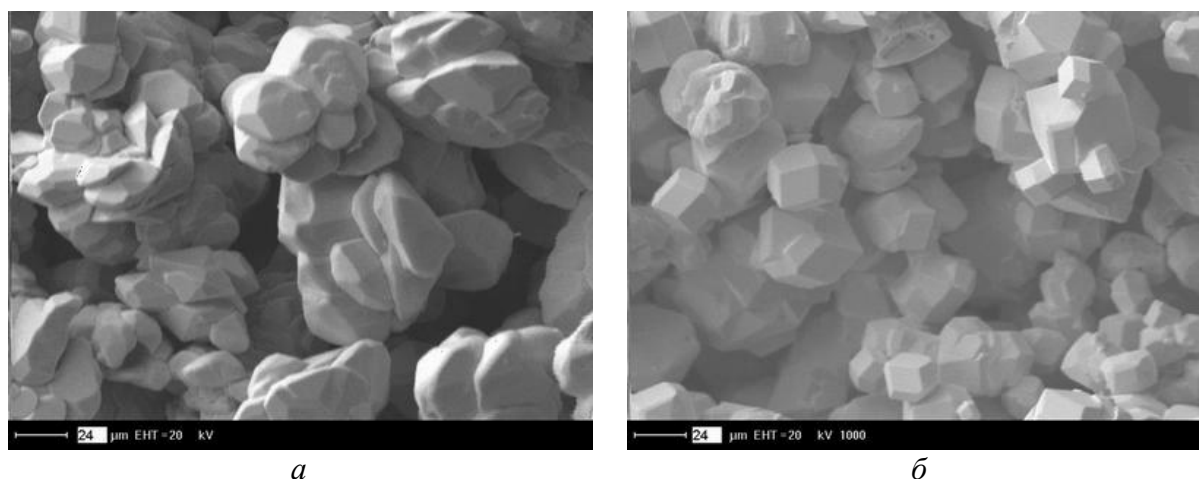


Рис. 3. Образование первых кристаллов W,  $\tau$  – 2 ч (а) и практически полное восстановление  $WO_2$  до W,  $\tau$  – 6 ч (б) при  $T$  – 1000 °С.

Обработка приведенных выше экспериментальных данных показала, что кинетика восстановления W из  $H_2WO_4$ , как и в работе [4], хорошо описывается уравнением первого порядка (рис. 4), но в данном случае процесс восстановления имеет четко выраженную стадийность. При всех температурах восстановления, использованных в настоящей работе, четко видно замедление процесса восстановления на стадии образования  $WO_2$ .

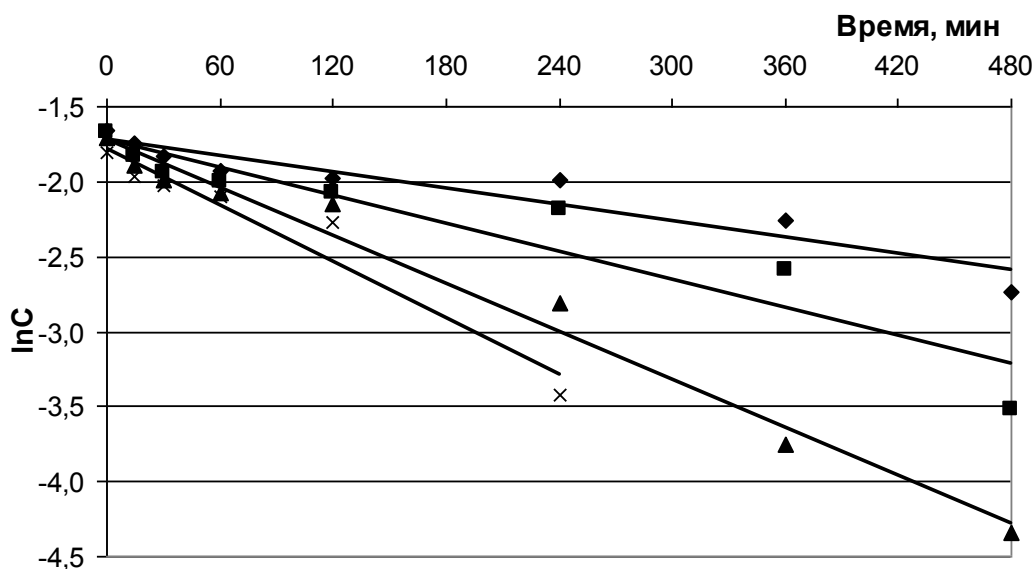


Рис. 4. Зависимость логарифма текущей концентрации кислорода в образце от времени выдержки при температурах 800 (◆), 900 (■), 1000 (▲), 1100 (×) °С. (Экспериментальные данные обработаны по методу наименьших квадратов).

Этого при прочих равных условиях практически не наблюдалось в случае использования в качестве исходного сырья  $WO_3$ . Анализируя кинетические кривые восстановления W из  $H_2WO_4$ , можно определить интервалы прохождения этапов реакции при всех исследуемых температурах восстановления (табл. 2), а также определить порядок реакции для каждого этапа. Первый и второй этапы подчиняются преимущественно первому порядку реакции (размерность  $мин^{-1}$ ), третья стадия относится к нулевому порядку (размерность  $\frac{моль}{м^3 \cdot мин}$ ). Значения константы скорости K для суммарной реакции определили из рис. 2, а для отдельных этапов – путем выделения и обработки соответствующих частей кривых восстановления (рис. 1), учитывая при этом порядок реакции. Значения K для разных стадий приведены в табл. 3.

Таблица 2. Интервалы прохождения этапов реакций восстановления W из  $H_2WO_4$

T, °C	Интервал этапов реакции, ч		
	1-й	2-й	3-й
800	0–1	1–4	4–8
900	0–0,5	0,5–4	4–8
1000	0–0,5	0,5–2	2–8
1100	0–0,25	0,25–2	2–6

Таблица 3. Константы скорости реакции восстановления W из H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Константа скорости реакции, K				T, °C
Этапы реакции			Суммарная реакция	
1	2	3		
$4,54 \cdot 10^{-03}$	$2,94 \cdot 10^{-04}$	$2,99 \cdot 10^{-04}$	$1,82 \cdot 10^{-03}$	800
$8,84 \cdot 10^{-03}$	$1,11 \cdot 10^{-03}$	$3,46 \cdot 10^{-04}$	$3,11 \cdot 10^{-03}$	900
$9,23 \cdot 10^{-03}$	$1,77 \cdot 10^{-03}$	$2,88 \cdot 10^{-04}$	$5,35 \cdot 10^{-03}$	1000
$1,06 \cdot 10^{-02}$	$2,84 \cdot 10^{-03}$	$5,86 \cdot 10^{-04}$	$6,29 \cdot 10^{-03}$	1100

Графическим методом (рис. 5) из зависимости  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  определили эффективную энергию активации E для каждого этапа реакции восстановления, а также суммарную эффективную энергию активации процесса восстановления W из H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Значения соответствующих энергий активации приведены в табл. 4.

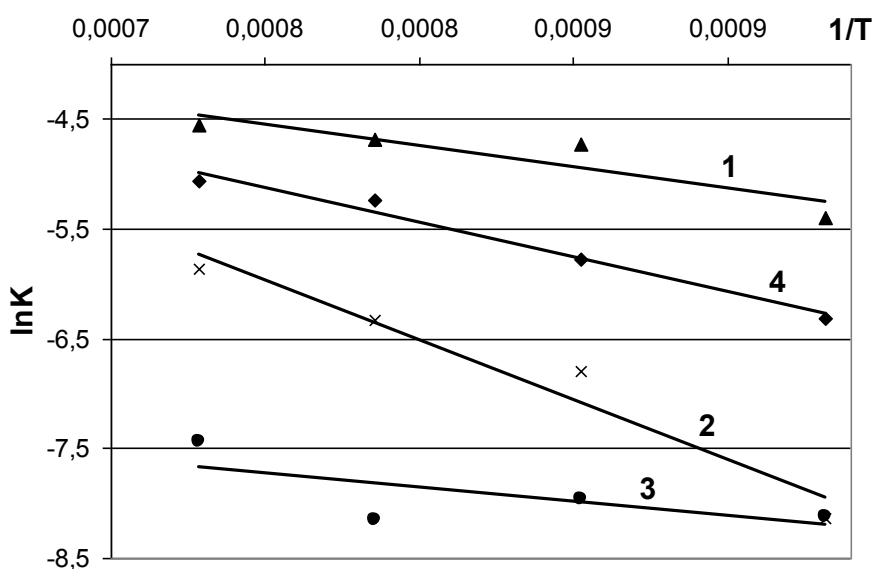


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной величины температуры.

Таблица 4. Энергия активации этапов процесса восстановления W из H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> в закрытом реакторе

E, кДж/моль (ккал/моль)			
Этапы реакции			4 (Суммарная реакция)
1	2	3	
32,5 (7,8)	90,4 (21,6)	21,3 (5,1)	52,8 (12,6)

Примечание. 1–4 – кривые на рис. 5.

Из табл. 4 видно, что при восстановлении W из  $H_2WO_4$  имеет место еще большее уменьшение суммарной энергии активации процесса восстановления по сравнению с данными работы [4], полученными при восстановлении W из  $WO_3$ .

Это может быть обусловлено повышением уровня гомогенности процесса восстановления, что объясняет также изменения и в морфологии кристаллов вольфрама при восстановлении W из  $H_2WO_4$  в закрытом реакторе, наблюдавшихся в работе [3]. Особенно низкое значение  $E$  наблюдается для этапа восстановления W из  $WO_2$ . Это указывает на то, что увеличение концентрации паров  $H_2O$  в  $H_2$ , обусловленное дегидратацией  $H_2WO_4$ , действительно повышает степень гомогенности реакции восстановления W из  $WO_2$ . Относительно небольшое значение  $E$  для первого этапа вероятно обусловлено небольшой теплотой образования оксидов  $WO_{2,90}$  и  $WO_{2,72}$ .

Высокая энергия активации для второго этапа, близкая к  $E$  процесса восстановления в проточном реакторе, свидетельствует о том, что процесс образования  $WO_2(OH)_2$  за счет реакции  $WO_2 + 2H_2O = WO_2(OH)_2 + H_2$  лимитируется какой-то стадией (диффузия  $H_2O$  к поверхности, абсорбция  $H_2O$  на поверхности  $WO_2$ , образование соединения  $WO_2(OH)_2$  с выделением  $H_2$ , десорбция  $H_2$  и  $WO_2(OH)_2$  и т.п.).

В целом же  $E$  для всего процесса ниже, чем при восстановлении W из  $WO_3$ .

### Выводы

Кинетика реакции восстановления W из  $H_2WO_4$  в закрытом реакторе существенно отличается от кинетики восстановления W из  $WO_3$ .

Торможение реакции на втором этапе является лимитирующей стадией в данном процессе.

Повышение температуры восстановления от 800 до 1100 °C существенно (в несколько раз) уменьшает продолжительность лимитирующей стадии.

Уменьшение продолжительности лимитирующей стадии не приводит к изменению морфологии кристаллов W, т.к. рост кристаллов W идет за счет гомогенного процесса на третьей стадии.

### Литература

1. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
2. Бондаренко В. П., Андреев И. В., Савчук И. В. и др. Особенности восстановления вольфрама из его оксида  $WO_3$  в закрытом реакторе // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 2. – С. 35–44.
3. Бондаренко В. П., Андреев И. В., Ващенко А. Н. Влияние состава исходных вольфрамсодержащих соединений на процесс восстановления вольфрама в реакторах разных типов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. – Вып. 8. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 226–230.
4. Бондаренко В. П., Андреев И. В. Кинетический анализ реакций восстановления  $WO_3$  водородом в закрытом реакторе // Сверхтв. материалы. – 2006. – № 2. – С. 43–51.

Поступила 19.07.07.