

Исследование кинетики окисления различных по размерам и удельной поверхности частиц металлического вольфрама парами воды в стадии получения водорода

В. С. Зенков, В. В. Пасичный

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: vitaliy.zenkov.43@mail.ru

Получены кинетические данные окислительных процессов различных образцов вольфрама в парах воды и воздушной среде в изотермических и неизотермических условиях при температурах до 800 °С. Исследуемые образцы отличались удельной поверхностью и габаритами частиц. Определены и рекомендованы основные параметры для разработки технологических схем получения водорода вольфрамопаровым методом. Данная информация полезна при создании технологии регенерации вольфрама из вольфрамсодержащих отработанных материалов. Рассмотрен механизм разрушения компактного образца в температурном интервале 400—800 °С.

Ключевые слова: отходы, вольфрам, водопаровое окисление, оксиды вольфрама, кинетика окисления, термодинамический анализ, водород.

Исследованию восстановительных процессов оксидов вольфрама разнообразными восстановителями посвящено довольно много статей и монографий. В литературе рассматривались также вопросы, касающиеся окисления вольфрама на воздухе, в парах воды и других средах [1—4]. В последнее время проявляется интерес к возможности использования вольфрама в металлопаровом процессе получения водорода. Этот процесс включает стадии окисления металлического вольфрама парами воды и стадии восстановления оксидов [5—7]. Вольфрамсодержащие материалы могут обладать различными свойствами, иметь разное содержание вольфрама и других компонентов, а также гранулометрические параметры и геометрические размеры. Как известно, активность, температура начала взаимодействия реагентов, скорость протекания окислительно-восстановительных процессов зависят от реакционной поверхности материалов. Замечено, что реакция вольфрама с кислородом идет особенно легко при нагревании в присутствии паров воды [5—7]. Многочисленными исследованиями установлено, что если вольфрам нагревать на воздухе, то при 400—500 °С на поверхности металла образуется устойчивый в приведенном температурном интервале низший оксид WO_2 , вся поверхность затягивается коричневой пленкой. При более высоких температурах формируются промежуточные оксиды (синий оксид вольфрама W_4O_{11} также обладает плотной структурой и защитными свойствами при протекании окислительного процесса) с последующим образованием триоксида вольфрама лимонно-желтого цвета, который начинает возгоняться при атмосферном давлении и температуре близкой к 923 °С. Показано, что парами воды при температурах выше 600 °С вольфрам также может

окисляться с образованием WO_2 , промежуточных оксидов и высшего оксида WO_3 . Однако в публикациях содержится мало информации о кинетике преобразования порошков вольфрама различной дисперсности, крупногабаритных частиц различных геометрических размеров в парах воды. В связи с этим представлялось интересным изучение влияния размерного фактора на кинетику окислительных процессов в стадиях термохимического разложения воды с образованием газообразного водорода. Определение кинетических параметров окислительных процессов является необходимым условием для анализа возможности применения материалов, содержащих вольфрам, в металлопаровых процессах получения водорода.

В исследованиях окислительных процессов использовали порошок вольфрама марки ПВТ с $S_{уд} = 0,11 \text{ м}^2/\text{г}$ и образцы вольфрамовой проволоки (ТУ 48-9-45-67) диаметрами 0,057 ($S_{уд} = 3,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г}$), 0,1 ($S_{уд} = 5,43 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г}$) и 0,3 мм ($S_{уд} = 8,35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г}$). Для изучения взаимодействия в системе твёрдое тело—газ применялся микровесовой метод. В автоматическом режиме непрерывно определялась не только масса окисляемого в парах воды используемого металла, но и скорость его изменения в ходе процесса. Разработанная методика позволяет изучать кинетику гетерогенных процессов газ—твёрдое тело в широком интервале давлений и интервале температур 20—1100 °С. Чувствительность измерительной системы составляла $1 \cdot 10^{-5}$ г. Масса навесок испытываемых материалов (порошка и образцов проволоки металлического вольфрама) составляла 75—100 мг. Сравнительные окислительные процессы вольфрамового материала проводились в потоке воздуха и в насыщенных при температуре 30 °С ($P_{H_2O} = 4,325 \text{ кПа}$) парах воды в потоке N_2 . Скорость газовых потоков составляла 50 мл/мин.

На рис. 1 представлены кинетические кривые процессов окисления порошка вольфрама в неизотермических условиях на воздухе (кр. 1) и в парах воды (кр. 1а) при повышении температуры (кр. 2) в реакционной системе от комнатной температуры до 700 °С. В неизотермических условиях проявляется S-образный вид кривой. Окисление порошка вольфрама в

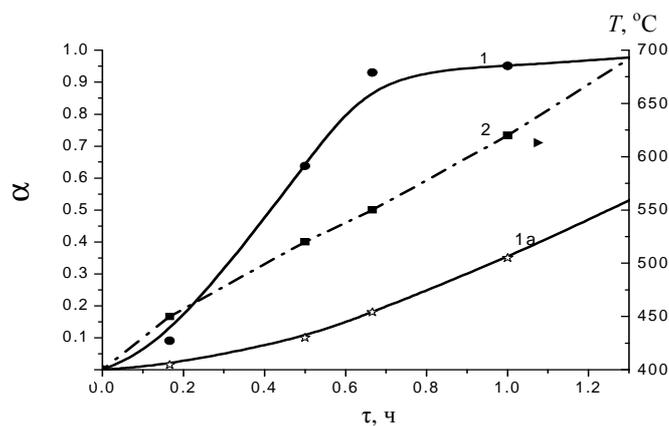


Рис. 1. Зависимости степени окисления α порошка вольфрама марки ПВТ от времени в неизотермическом режиме: 1 — в воздушной среде; 1а — в парах воды при $P_{H_2O} = 4,325 \text{ кПа}$; 2 — кривая поднятия температуры.

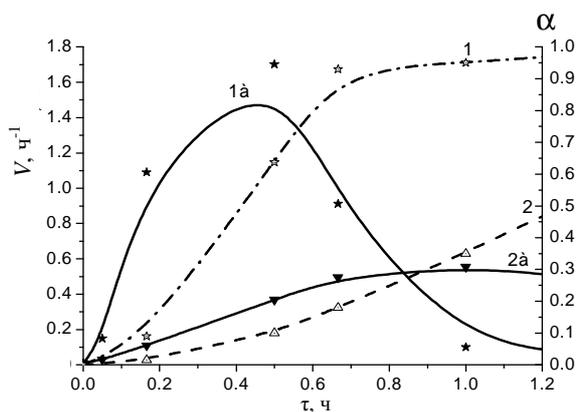


Рис. 2. Зависимости степени (1, 2) и скорости (1а, 2а) окисления порошка вольфрама от времени в неизотермическом режиме в воздушной среде (1, 1а) и парах воды (2, 2а).

потоке воздуха регистрируется при температуре 400 °С, а в парах воды, содержащихся в потоке азота, — при температуре

близкой к 450 °С. Степень окисления α порошка вольфрама на воздухе приближается к единице за 0,8 ч протекания неизотермического процесса при достижении температуры 550 °С, а в парах воды за 1,3 ч α достигает значения 0,51 при температуре близкой к 700 °С. Из полученных экспериментальных данных видно, что активность кислорода воздуха выше активности связанного кислорода воды.

На рис. 2 представлены зависимости скорости и степени окисления α порошка вольфрама парах воды и кислородом воздуха в неизотермичном процессе (рис. 1, кр. 2) при повышении температуры до 700 °С. Видно, что максимальная скорость окисления порошка металлического вольфрама кислородом воздуха ($V \approx 1,5 \text{ ч}^{-1}$) в неизотермическом режиме достигалась в течение 0,45 ч и при температуре, приближающейся к 525 °С. При этом степень окисления вольфрама составляла 0,55. Максимальная скорость окисления вольфрама парах воды ($V \approx 0,51 \text{ ч}^{-1}$, рис. 2, кр. 2а) достигалась в течение 0,8 ч. Степень окисления α в этом интервале времени составляла 0,25 (рис. 2, кр. 2). Даже в начальный период, когда степени окисления имеют невысокие значения и процесс протекает во внешней кинетической области взаимодействия реагентов, скорость реакции вольфрама с парах воды ниже, чем с кислородом воздушной среды. Это свидетельствует о более низкой химической активности кислорода воды в окислительном процессе в сравнении с активностью кислорода воздуха. Скорость окисления в потоке воздуха начинает интенсивно уменьшаться при достижении $\alpha \approx 0,6$. В системе с парах воды максимальная скорость неизотермического процесса окисления наблюдается при достижении $\alpha \sim 0,3$.

Термодинамические показатели исследуемых процессов также могут оказывать влияние на кинетику окисления в разных окислительных газообразных средах. Из приведённых реакций видно, что энтальпии реакций с участием паров воды значительно меньше энтальпий реакций с участием кислорода воздуха. Особенно заметно различие энтальпий окислительных реакций в стадии окисления парах воды диоксида в триоксид вольфрама:

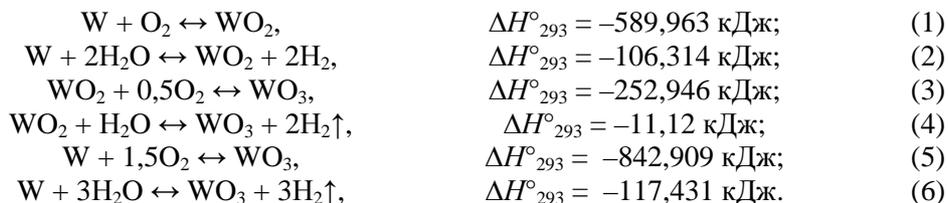
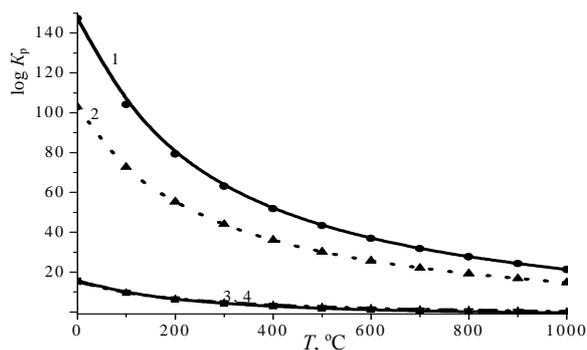


Рис. 3. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры реакций окисления вольфрама кислородом и парами воды: 1 — $W + 1,5O_2 \leftrightarrow WO_3$; 2 — $W + O_2 \leftrightarrow WO_2$; 3 — $W + 2H_2O_{(газ)} \leftrightarrow WO_2 + 2H_2\uparrow$; 4 — $W + 3H_2O_{(газ)} \leftrightarrow WO_3 + 3H_2\uparrow$.



На рис. 3 представлены зависимости логарифма константы равновесия реакций от температуры окисления металлического вольфрама в среде кислорода и парах воды до дву- и триоксида вольфрама. В среде кислорода (рис. 3, кр. 1) энергетически предпочтительна реакция окисления до WO_3 . Константа равновесия реакции окисления металлического вольфрама в кислороде до WO_2 (кр. 2) также имеет высокое значение и подтверждает возможность протекания стадийного процесса $W \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_3$ [1, 3]. Следует учитывать, что вероятность образования фиксированных оксидных фаз зависит от кинетических параметров протекания исследуемых реакций, скорости процесса формирования фаз и их устойчивости при определённых основных термодинамических параметрах. Приведенные на рис. 3 зависимости реакций окисления вольфрама парами воды до WO_2 и WO_3 близки по числовым значениям (кр. 3, 4). Однако константы равновесия реакции с образованием диоксида вольфрама при температурах выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ имеют большее значение ($\log K_p$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ равен 1,825) по сравнению с константами равновесия окисления вольфрама до WO_3 ($\log K_p = 1,076$). Из этого можно предположить, что в начальной стадии окислительного процесса предпочтительнее образование диоксида вольфрама. Следует отметить большое различие в значениях констант равновесия для реакций окисления с кислородом и парами воды. Величины значений K_p могут оказывать значительное влияние на ход процесса в тех случаях, когда протекают реакции, лимитирующей стадией которых является внутренне диффузионная область доставки газообразного реагента. Это может происходить в результате блокировки поверхности пор адсорбированными молекулами воды. В подобных случаях вероятно образование застойной локальной реакционной зоны на границе зёрен. При этом затрудняется доставка окисляющего реагента в глубину слоя порошка к частицам твердой фазы или к реакционному фронту через окисленный поверхностный слой частицы. В этих реакционных зонах может формироваться квазиравновесная область, влияющая на кинетические показатели протекающих физико-химических процессов.

На рис. 4 приведена диаграмма равновесного состояния системы $W-O_2-H_2$, в которой протекает реакция (6) окисления металлического вольфрама парами воды. Расчет реакции, проведенный с помощью термодинамической программы HSC 5.1, показал, что в равновесном состоянии содержится примерно 0,9 моля WO_2 и только 0,1 моля WO_3 . Наблюдается

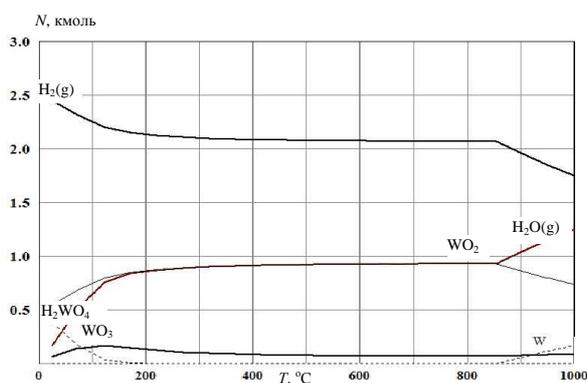


Рис. 4. Диаграмма равновесного состояния системы W—O₂—H₂ в зависимости от температуры для реакции $W + 3H_2O \leftrightarrow WO_3 + 3H_2\uparrow$.

логическое соответствие термодинамических данных, приведённых на рис. 3 и 4, свидетельствующих о предпочтительном образовании

диоксида вольфрама в равновесной системе. При температуре выше 850 °С вероятно протекание обратной восстановительной реакции. Водород системы начинает реагировать с оксидами вольфрама. Образуется металлический вольфрам и увеличивается содержание воды.

Как правило, процессы получения водорода металлопаровым методом проводятся с избытком окислителя для сдвига равновесия реакции в сторону образования продуктов. В связи с этим представлялось интересным получить информацию о влиянии избытка воды на увеличение коэффициента полезного действия реакции в стадии получения водорода. Повышение концентрации воды (рис. 5) приводит к незначительному увеличению равновесного содержания водорода и диоксида вольфрама. В рассматриваемой равновесной системе возможно образование 0,8 кмоль диоксида вольфрама и 0,2 кмоль триоксида вольфрама. Увеличение концентрации воды позволяет при высоких температурах исключить протекание обратной восстановительной реакции.

Следует отметить, что большой избыток воды является технологически и экономически невыгодным, поскольку значительно увеличивает потребление энергии реакционной системы, идущей на нагревание балластного избытка воды. В рассматриваемой системе в интервале температур 0—200 °С вероятно образование вольфрамовой кислоты, что согласуется с литературными данными — вольфрамовая кислота термодинамически устойчива до 188 °С. Проявляется зависимость температуры разложения вольфрамовой кислоты от избыточной концентрации воды. Из изложенного следует, что образование диоксида вольфрама вероятно и при низких, и при высоких температурах. Необходимо учитывать, что эта фаза оказывает существенное влияние на кинетику окислительных процессов металлического вольфрама [3, 4].

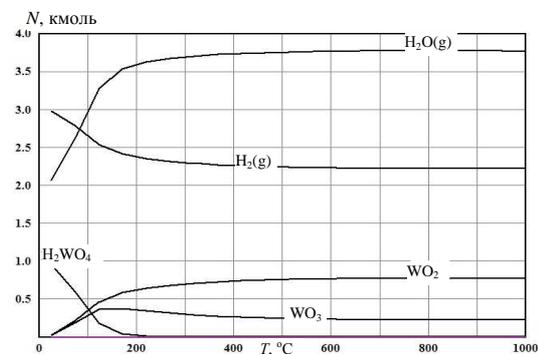
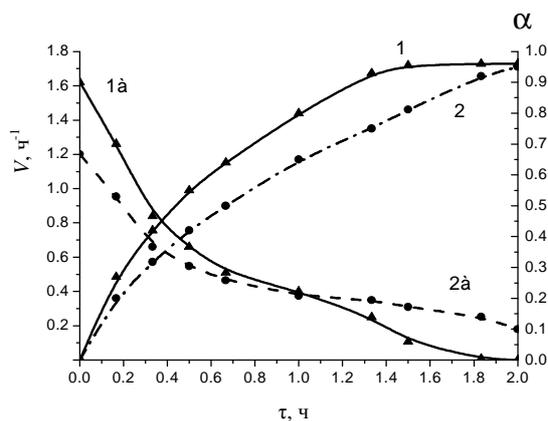


Рис. 5. Диаграмма равновесного состояния системы W—O₂—H₂ для реакции с избытком воды $W + 6H_2O \leftrightarrow WO_3 + 3H_2\uparrow + 3H_2O$ в зависимости от температуры.

Рис. 6. Зависимость степени (1, 2) и скорости (1а, 2а) окисления порошка вольфрама парами воды от времени в изотермическом режиме: при 700 °С (1, 1а) и 600 °С (2 и 2а).



На рис. 6 представлены зависимости степени и скорости окисления порошка вольфрама парами воды от времени в

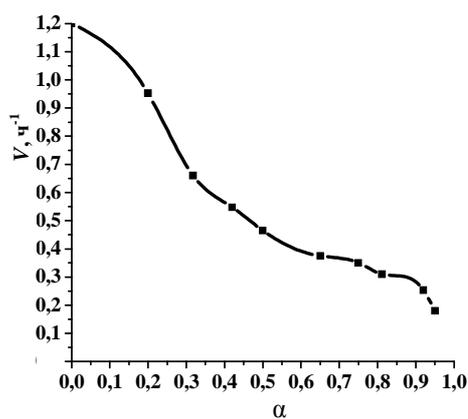
изотермическом режиме при 600 и 700 °С. При заданных температурах в момент напуска паров воды в реакционную систему происходит ударное взаимодействие реагентов с образованием более дефектной оксидной поверхности в сравнении с неизотермическим процессом. Максимальная скорость окисления наблюдается в начале окислительного процесса и при 600 °С составляет $V \approx 1,20 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 6, кр. 2а), а при 700 °С $V = 1,62 \text{ ч}^{-1}$ (кр. 1а). Кривая окисления начинает выходить на плато после 1,4 ч проведения процесса при достижении $\alpha < 0,9$.

На зависимостях $\alpha = f(\tau)$ и $V = f(\alpha)$, представленных на рис. 6 и 7, видно, что в начальной стадии окислительного процесса (до $\alpha \sim 0,3$) проявляется параболическая зависимость. При $\alpha > 0,3$ наблюдается переход параболической зависимости в зависимость, близкую к линейной, что отражает влияние на процесс сложных физико-химических и кристаллографических преобразований.

Исходя из анализа полученных кинетических и термодинамических данных, можно сделать выводы о влиянии на окислительный процесс следующих факторов. Скорость окисления порошка вольфрама кислородом воздуха выше. Это обусловлено тем, что молекулы кислорода легче диффундируют в реакционную область окисляемого слоя порошка и кристаллической частицы. К тому же реакционная способность кислорода, исходя из приведённых термодинамических данных, выше реакционной способности воды. В водосодержащей реакционной системе наблюдались затруднения диффузии молекул воды в глубину слоя окисляемого порошка.

Данное явление может быть вызвано адсорбционно-хемосорбционными процессами, протекающими как на поверхности исходных материалов, так и на образующихся оксидных фазах.

Рис. 7. Зависимость скорости окислительного процесса от степени окисления α порошка вольфрама парами воды ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,325 \text{ кПа}$) при 600 °С.



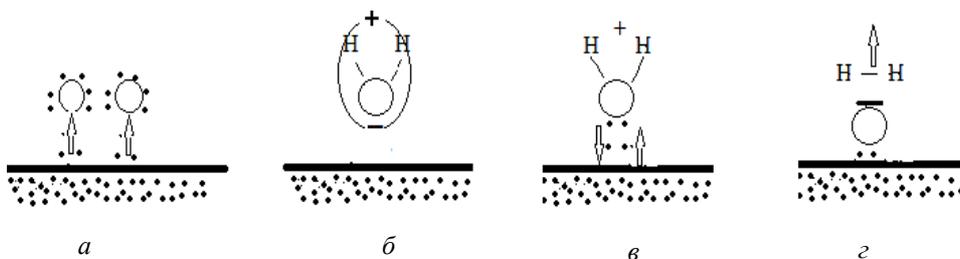
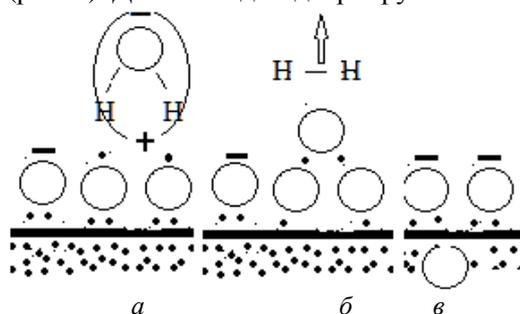


Рис. 8. Схемы адсорбции и хемосорбции молекул кислорода и воды и электронного обмена в процессе их химической адсорбции на чистой поверхности металла: *a* — кислорода [10]; *б–г* — адсорбция, хемосорбция и разложение воды с хемосорбированием атома кислорода.

Естественно, что на кинетику окислительного процесса большое влияние оказывают начальные адсорбционно-хемосорбционные стадии, которые обусловлены энергетическими параметрами диссоциативной активации кислорода и молекул воды на реакционной поверхности вольфрама и образующихся оксидов [8—10]. В работе [10], где приведен достаточно обширный список экспериментальных и теоретических работ по окислению вольфрама, представлена схема хемосорбции кислорода на поверхности металла. Образование адсорбционного слоя обусловлено процессом фиксации атомов кислорода, протекающим благодаря значительной энергии связи с поверхностными атомами металла. После адсорбции кислорода (рис. 8, *a*) происходит передача двух электронов металла атому кислорода с образованием прочной хемосорбированной связи ионного типа. Эта связь образуется во всех случаях, когда адсорбируемое вещество обладает большим сродством к электрону, чем адсорбент. В условиях применения в качестве окислителя паров воды процесс усложняется. Полярная молекула воды адсорбируется благодаря полярно-дисперсионным силам в системе с металлом. Осуществляется физическая адсорбция (рис. 8, *б*). В стадии хемосорбции электроны металла объединяются с электронной оболочкой молекулы воды (рис. 8, *в*). В связи с большим сродством водорода к электрону в сравнении с вольфрамом происходит передача к нему электрона, разрыв связи с кислородом и образование свободных атомов водорода (рис. 8, *г*).

Внутренне диффузионные затруднения проникновения воды в порах материала зависят от взаимодействия хемосорбированного, отрицательно заряженного поверхностного кислорода (ионная связь кислород—вольфрам) с полярной молекулой воды. Процесс можно представить в виде схемы (рис. 9). Диполь воды адсорбируется положительно заряженной стороной на



хемосорбированном кислороде (рис. 9, *a*). Происходит перераспределение и передача

Рис. 9. Схема электронного обмена в процессе химической адсорбции молекулы воды на поверхности металла с хемосорбированным кислородом.

электронов металла атомам водорода (рис. 9, б). Связи водорода с кислородом разрываются. Водород удаляется из адсорбционного слоя. Атомы хемосорбированного кислорода перестраиваются в ходе диффузии их внутрь объема металла (рис. 9, в). В связи с усложнением механизма адсорбции возможна блокировка реакционной поверхности пор окисляемого объекта адсорбированными молекулами воды и смена лимитирующей стадии, влияющей на кинетические параметры окисления.

На рис. 10 приведены кинетические зависимости окисления в неизотермическом режиме металлического порошка вольфрама и компактных образцов из него в виде проволоки диаметрами 0,057; 0,1 и 0,3 мм в воздушной среде. Образцы обладают различной поверхностью — от развитой поверхности порошка до сравнительно небольшой поверхности образцов проволоки вольфрама. Увеличение массы окисляемого порошка вольфрама наблюдалось при температуре близкой к 400 °С, а проволоки вольфрама диаметром 0,057 мм — в интервале 500—550 °С. Порошок вольфрама окисляется до максимального значения степени превращения в течение одного часа.

Максимальная степень окисления образцов проволоки вольфрама различного диаметра с неразвитой, практически геометрической поверхностью достигалась за 1,5—2 ч. Зависимости носят S-образный характер. Наблюдается активационный период, который зависит от размера окисляемого объекта и связанных с ним особенностей развития процесса в неизотермическом режиме. Следует отметить уменьшение скорости окисления в воздушной среде по мере увеличения размера исследуемого материала. На рис. 2 показано, что максимальная скорость окисления порошка в воздухе составляет 1,6 ч⁻¹. Скорость окисления образца проволоки диаметром 0,3 мм в среде воздуха близка к 0,9 ч⁻¹. С увеличением диаметра проволоки вольфрама и относительно незначительного увеличения реакционной поверхности развитие процесса переходит в более высокотемпературную область.

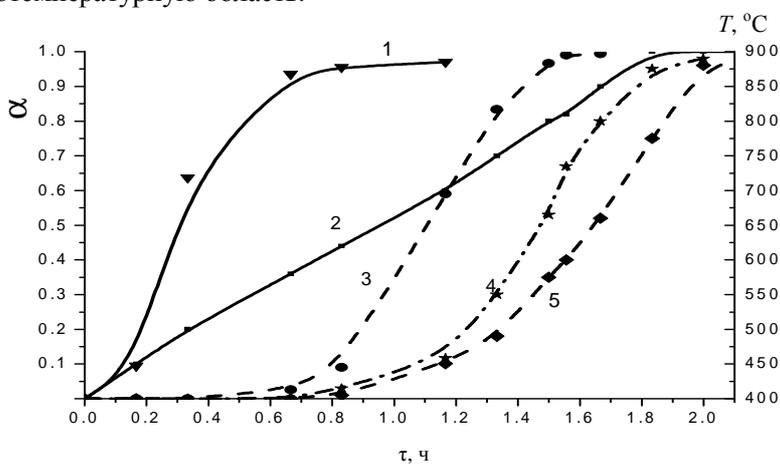


Рис. 10. Зависимости от времени степени окисления металлического порошка вольфрама марки ПВТ (1) и образцов проволоки различного диаметра в воздушной среде и неизотермическом режиме: 2 — изменение температуры во времени; 3—5 — окисление проволоки диаметрами 0,05; 0,1 и 0,3 мм соответственно.

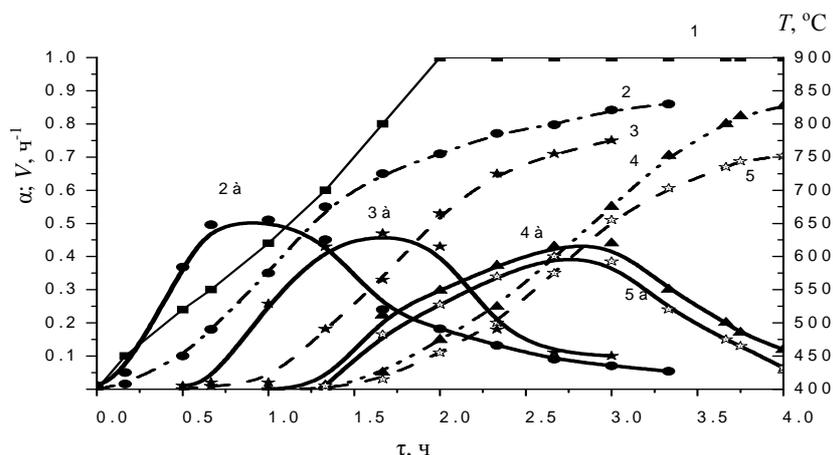


Рис. 11. Зависимости степени окисления парами воды и скорости преобразования металлического порошка вольфрама, образцов проволоки вольфрама различного диаметра в неизотермическом режиме от времени: 1 — изменение температуры во времени; 2, 2а — окисление порошка металлического вольфрама и скорость процесса соответственно; 3, 3а; 4, 4а и 5, 5а — окисление проволоки диаметрами 0,057, 0,1 и 0,3 мм и скорость процесса соответственно.

На рис. 11 приведены кинетические зависимости окисления идентичных объектов парами воды в неизотермическом режиме. Они отличаются от кинетических параметров соответствующих процессов окисления кислородом воздуха. Как видно на рисунке, окисление образцов в парах воды начинается при более высоких температурах по сравнению с воздушной средой. Наблюдается увеличение времени достижения максимальной степени окисления и уменьшение степени завершенности процесса. Так, если при одинаковых температурных режимах в среде воздуха порошок вольфрама окислялся до степени 0,95 за 1 ч, то в парах воды за 3 ч достигалась $\alpha = 0,85$. Степень окисления проволоки диаметром 0,057 мм за 2,75 ч достигала значения 0,75, а диаметром 0,3 мм за 4 ч — приближалась к 0,7. Максимальная скорость окисления порошка вольфрама парами воды ($V = 0,51 \text{ ч}^{-1}$) фиксировалась при температуре немногим выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$, а проволоки диаметром 0,057 мм ($V = 0,45 \text{ ч}^{-1}$) — при $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальная скорость окисления проволоки диаметром 0,3 мм уменьшается с повышением температуры и составляет $0,38 \text{ ч}^{-1}$ при $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Как видно на рис. 11, значения максимальных скоростей окисления проволоки различного диаметра близки. Однако температура их достижения повышается по мере увеличения диаметра объекта от 600 до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Проявляется влияние геометрического размера окисляемого объекта на кинетику и температурный режим его преобразования. Кинетическая стадия, лимитирующаяся физико-химическими и термодинамическими параметрами реакции взаимодействия металла с окислителями, изменяется на лимитирующую стадию, которая определяется кинетикой диффузионных процессов, а также кинетикой развития реакционной поверхности в результате деструкции материала, вызванной кристаллографическим несоответствием фаз, образующихся в ходе окислительного процесса.

На рис. 12 представлены снимки порошка вольфрама с удельной поверхностью $0,11 \text{ м}^2/\text{г}$ в процессе окисления. Брали навеску порошка

50—60 мг, которая покрывала, как видно на рис. 12, *а*, тонким слоем дно кюветы. Доступ паров воды в начальный момент окислительного процесса к поверхности частиц порошка довольно свободный. Слой порошка разбухает (рис. 12, *б*). Данное явление объясняется большим различием объемов одного моля вольфрама и триоксида вольфрама. Так, если один моль вольфрама занимает $9,526 \text{ см}^3$, то 1 моль WO_3 — $32,381 \text{ см}^3$. Как видим, объем увеличивается в 3,399 раза. Фиксируется неоднородность фазового состава по глубине. При достижении степени окисления 0,7 (рис. 12, *б*) в верхних слоях содержится фаза триоксида вольфрама, в более глубоких слоях — фазы диоксида и ряда более высоких оксидов вольфрама. Наблюдается градиентное окисление при проведении процесса в потоке паров воды, когда происходит произвольная диффузия молекул воды из газовой фазы в глубину слоя окисляемого порошка. На рис. 12, *в* приведен снимок окисленного порошка при достижении степени восстановления ~ 97%. Видно значительное увеличение объема порошка. Отмечалось затруднение диффузии паров воды в глубину слоя окисляемого порошка в сравнении с воздушной средой. Здесь, вероятно, проявляется влияние как размера молекул воды, так и их сродства к оксидам вольфрама (подтверждается образованием вольфрамовой кислоты). Этот фактор может влиять на диссоциативную активацию и диффузию кислорода воды в реакционную зону окисляемой индивидуальной частицы. При окислении на воздухе явного послойного градиента оксидных фаз в объеме окисляемого порошка не наблюдалось. Это свидетельствует о меньших диффузионных затруднениях молекул кислорода воздуха в глубину слоя окисляемого порошка через оксидную фазу вольфрама.

На рис. 13 представлены снимки образцов проволоки диаметрами 0,1 и 0,3 мм на разных этапах окислительного процесса в парах воды. Как видно на рис. 13, *а*, исходная проволока вольфрама имеет гладкую с явными металлическими признаками поверхность без каких-либо внешних признаков дефектности структуры. По мере протекания окислительного процесса и достижения степени окисления ~0,4 поверхность приобретает темно-коричневый оттенок, что указывает на наличие фазы WO_2 . Повышение степени окисления приводит к разрушению образца. На рис. 13, *в* наблюдается отслоение внешней оксидной составляющей от основы. Проявляется эффект кристаллографического несоответствия оксидных фаз



Рис. 12. Снимки металлического порошка вольфрама в процессе окисления парами воды: *а* — исходный; *б* — в промежуточном состоянии при достижении степени окисления ~0,7; *в* — при достижении суммарной степени окисления ~0,97.

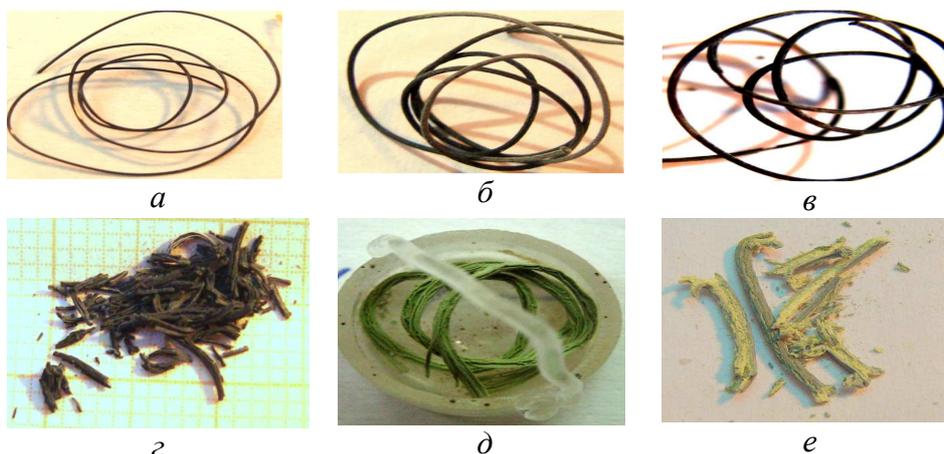


Рис. 12. Стадии преобразования проволоки вольфрама диаметром 0,1 мм в процессе окисления её в парах воды: *a* — исходное состояние; *b* — при $\alpha \sim 0,4$; *в* — 0,55; *д* — окисленная проволока при $\alpha, \sim 0,85$; *e* — при $\alpha \sim 0,95$.

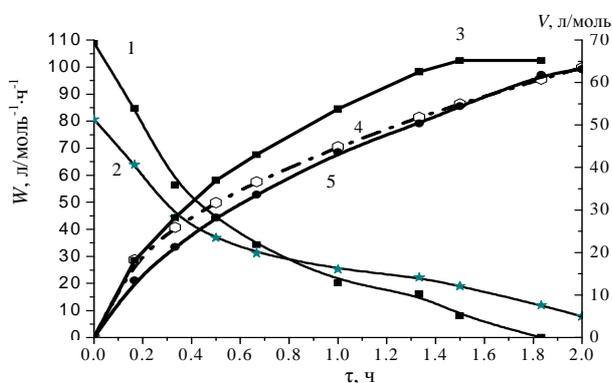


Рис. 13. Зависимости скорости образования (1, 2) и объёма (3, 5) получаемого водорода от времени при 700 (1, 3) и 600 °С (2, 5); 4 — теоретическая кривая, полученная при использовании формулы $V = a(W_{\max}t)^{1/2}$ и исходных параметров в процессе при 600 °С.

фаз с металлом. На рис. 13, *г* представлен образец при степени окисления 0,85. Окисленный образец проволоки становится хрупким, при надавливании он рассыпается. Наблюдается объёмное разрушение исходного образца. При достижении степени окисления вольфрама 0,95 (рис. 13, *д, e*) структура по сечению проволоки разрыхляется и диспергируется при механическом воздействии. Происходит увеличение объёма и дефектности структуры окисляемого образца. Наблюдается эффект накопления критической массы оксидов, при котором (рис. 13, 14) возникающие в результате объёмного несоответствия образующихся фаз внутренние механические напряжения в реакционной зоне приводят к разрыхлению поверхностного слоя оксидов. Механические напряжения зависят от различия удельных объёмов оксидной фазы и металла, а также от физико-механических свойств образующейся и исходной фаз. При разрушении образца большего размера и развитии его реакционной поверхности улучшаются условия взаимодействия молекул воды с реакционно-способной твердой фазой как в кинетической, так и в диффузионных областях исследуемого процесса. Кинетические данные окислительных процессов необходимы для определения технологических параметров в вольфрамопаровом методе получения водорода.

На рис. 14 приведены экспериментально полученные зависимости от времени скорости образования водорода и его объёма при окислении

1 г-моля металлического порошка вольфрама парами воды при 600 и 700 °С, а также теоретическая зависимость образования водорода от времени при 600 °С, полученная при использовании формулы

$$V = a(W_{\max} \tau_i)^{1/2}, \quad (7)$$

где V — объём, л; W_{\max} — максимальная скорость процесса получения водорода, л/ч; τ_i — текущее время, ч; a — коэффициент корреляции теоретической и экспериментальной зависимостей, определяемый видом исследуемого материала.

Параболическая кривая 4, полученная по формуле (7), близка к экспериментальной кривой 5. Небольшое различие объясняется влиянием в начальной стадии окисления линейной составляющей кинетической зависимости полного параболического закона, приведенного в работе [10], которая корректирует экспериментально полученную кривую.

Как видно на рис. 14, с повышением температуры значительно увеличивается скорость реакции. Максимальная скорость образования водорода при 600 °С (кр. 2) составляет 80,6 л/ч с одного моля металлического вольфрама, а при 700 °С (кр. 1) — уже 110 л/ч. За 1,4 ч при 700 °С образуется 65 л водорода. Скорость процесса снижается на порядок и в течение 0,4 ч приближается к нулевой отметке. За это же время при 600 °С образуется 50 л водорода с одного моля металлического вольфрама. На завершение процесса требуется больше времени. В технологических и практических условиях параметры процесса должны быть оптимизированы. Необходимо принять во внимание, что реакция окисления большой массы порошка должна проводиться с учётом дополнительной энергии, поступающей за счёт экзотермического эффекта. Желательно не доводить систему до взрывного состояния, то есть должны учитываться условия тепло- и массообмена в реакторе, где протекает экзотермический процесс. С нашей точки зрения, в целях энергосбережения температура паров воды не должна превышать температуры реакционной системы, в отличие от рекомендаций, предложенных в работе [7]. Следует учитывать и то, что при температуре ~800 °С не происходит потери оксида вольфрама в связи с практическим отсутствием сублимационного эффекта.

Таким образом, изучена кинетика окислительных процессов различных образцов металлического вольфрама в парах воды и воздушной среде с целью использования их при получении водорода. Исследуемые образцы отличались удельными поверхностями и габаритами частиц. Определены и рекомендованы основные параметры для разработки технологических схем получения водорода вольфрамопаровым методом. Данная информация полезна при разработке технологии регенерации вольфрама из вольфрамсодержащих отработанных материалов. Дисперсные порошки вольфрама довольно хорошо окисляются до высоких степеней превращения при относительно низких температурах в интервале 600—800 °С. Из полученных результатов следует, что с энергетической и физико-химической точек зрения получать водород необходимо при использовании порошков вольфрама. Температурный режим не должен превышать 900 °С во избежание сублимации триоксида вольфрама. Температура паров воды также должна соответствовать температуре реакционной зоны реактора.

1. Бенард Ж. Окисление металлов. — М. : Металлургия, 1969. — Т. II. — 447 с.
2. Войтович Р. Ф. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р. Ф. Войтович, Э. И. Головки. — К. : Наук. думка, 1980. — 296 с.
3. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. — М. : Знание, 1978. — 560 с.
4. Зеликман А. Н. Вольфрам / А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина. — М. : Металлургия, 1978. — 272 с.
5. Kodama T. Thermochemical methane reforming using a reactive WO_3/W redox system / [T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto et al.] // Energy. — 2000. — **25**. — P. 411—425.
6. Химическая энциклопедия. — М. : Сов. энциклопедия, 1978. — Т. 1. — 812 с.
7. Пат. 2466927 РФ. Способ получения водорода / А. Д. Кустов, С. В. Кухтецкий, О. Г. Парфёнов. — Оpubл. 28.07. 2011.
8. Спиридонов А. В. Влияние испарения оксидной плёнки и теплообмена излучением на высокотемпературный теплообмен и кинетику окисления вольфрамового проводника. — Одесса : Одесский национальный ун-т им. И. И. Мечникова, 2007. — 16 с.
9. Webb W. W. Oxidation of tungsten / W. W. Webb, J. T. Norton, C. J. Wagner // J. Elektrochem. Soc. — 1956. — **103**. — P. 601.
10. Бенар Ж. Окисление металлов. — М. : Металлургия, 1968. — Т. I. — 186 с.

Дослідження кінетики окиснення різних за розмірами і питомої поверхні частинок металевого вольфраму парами води в стадії отримання водню

В. С. Зенков, В. В. Пасічний

Отримано кінетичні дані окиснювальних процесів різних зразків вольфраму в парах води і повітряному середовищі в ізотермічних і неізотермічних умовах при температурах до 800 °С. Досліджували зразки відрізнялися за питомою поверхнею і габаритами частинок. Визначено і рекомендовано основні параметри для розробки технологічних схем отримання водню вольфрамопаровим методом. Дана інформація корисна при розробці технології регенерації вольфраму з вольфрамівмісних відпрацьованих матеріалів. Розглянуто механізм руйнування компактного зразка в температурному інтервалі 400—800 °С.

Ключові слова: відходи, вольфрам, водопарове окиснення, оксиди вольфраму, кінетика окиснення, термодинамічний аналіз, водень.

Study of water-vapor oxidation kinetics of various sizes and specific surface particles of metal tungsten in the step of the hydrogen production

V. S. Zenkov, V. V. Pasichny

The kinetic data of oxidation processes of different samples of tungsten in the water vapor and in the air at the isothermal and non-isothermal conditions and temperatures up to 800 °C. Test specimens differed in surface area and dimensions of the particles. The basic parameters for the development of technological schemes for the production of hydrogen by tungsten-steam method were identified and recommended. This information is useful for developing of regeneration technology of tungsten from tungsten-containing waste materials. The mechanism of failure of the compact samples in the temperature range of 400—800 °C was analyzed.

Keywords: waste, tungsten, water-vapor oxidation, tungsten oxides, oxidation kinetics, thermodynamic analysis, hydrogen.