

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.786 + 542.941

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХОКСИ ВОЛЬФРАМА МЕТАНОМ

Լ. Ա. ԴՆԱՄԱԼՅԱՆ^{1,2}, Ա. Գ. ԱՎԵՏԻՅԱՆ¹, Ա. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ¹ և Տ. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ^{1,2}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

²Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: lil.dunik@mail.ru

Поступило 15 II 2016

Электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности восстановления трехокси вольфрама метаном в температурном интервале 950-1150°C при давлении газа $P=10-300$ Торр. Рентгенофазовым анализом установлено, что восстановление вольфрама из ангидрида протекает через образование промежуточных оксидных фаз ($W_{18}O_{49}$, WO_2), а конечным продуктом восстановления является карбид вольфрама WC. Образования металлической фазы вольфрама на промежуточных стадиях восстановления не замечено. Показано, что зависимость степени превращения от времени представляет собой S-образную кривую с характерным индукционным периодом. Обработка полученных данных показала, что они с достаточной точностью описываются моделью трехмерного зародышеобразования и роста (уравнение Авраами-Ерофеева). Определены значения кинетических параметров.

Рис. 8, табл. 1, библиографические ссылки 26.

Восстановление оксида вольфрама (VI) представляет большой практический интерес для извлечения металла из руд, а также для ряда применений, в частности в катализе (W , W_2C , WC). В работах [1-4] кинетика восстановления трехокси вольфрама исследована углеродом, а в [5] — монооксидом углерода. Показано, что процесс восстановления имеет многостадийный характер и протекает через образование промежуточных оксидных фаз вольфрама. Конечным продуктом карботермического

восстановления является металлический вольфрам, либо карбид состава WC.

Для восстановления оксида вольфрама и получения относительно чистого металла в ряде работ использовался водород [6-10]. Последний часто получают из метана и он является дорогим восстановителем. В последнее время большое внимание как восстановитель привлекает метан. В литературе имеется ряд публикаций [11-19], в которых метан был использован для прямого восстановления оксидов железа [12], хрома [13], кобальта [14], цинка [15], никеля [16,17], вольфрама [18,19]. При этом следует иметь ввиду, что состав продуктов восстановления оксидов металлов метаном зависит от того, образует ли данный металл карбид или нет. Так, в вышеперечисленных случаях в результате взаимодействия оксидов металлов с метаном конечными продуктами являлись металлический кобальт, никель, цинк, карбиды железа (Fe_3C), хрома (Cr_3C_2), вольфрама (W_2C или WC). Применительно к восстановлению WO_3 [18,19] нужно отметить, что кинетика процесса исследована при относительно низких температурах (до $950^\circ C$) в узком температурном интервале. Между тем, знание кинетических особенностей восстановления оксида вольфрама при относительно высоких температурах необходимо для синтеза вольфрамсодержащих материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС процесс) [20].

В настоящей работе электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности восстановления WO_3 метаном при $950-1150^\circ C$ и вариации давления метана от 10 до 300 *Торр*.

Методика эксперимента

Исследования кинетики восстановления триоксида вольфрама метаном проводились электротермографическим методом [21,22]. Подробное описание методики эксперимента, способа приготовления исходных образцов и их исследование различными методами анализа приведены в [23].

В настоящей работе использованы вольфрамовые нити марки ВА-I-A (диаметр 100 *мкм*, рабочая длина 8.5 *см*), которые были предварительно окислены на воздухе при $950^\circ C$ и времени окисления 14 *с*. При этом прирост массы образца (Δm_0) составил 0.24 *мг*. Рентгенофазовым анализом (дифрактометр "ДРОН-3.0") было установлено, что образовавшийся слой представляет собой оксид WO_3 (рис. 1), толщина которого составляла 7-8 *мкм*.

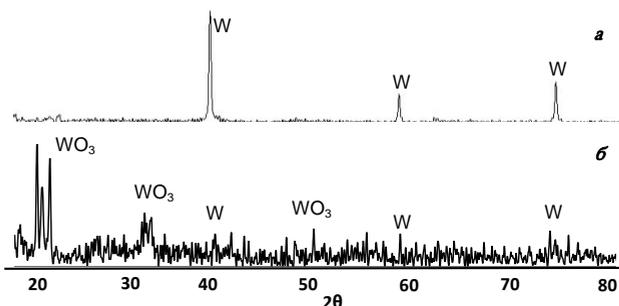


Рис. 1. Дифрактограммы исходной (а) и окисленной (б) вольфрамовых нитей.

Полученные этим способом образцы в дальнейшем нагревались в среде метана. Верхняя граница по температуре и нижняя граница по давлению метана для проведения кинетических исследований определялись при условии, чтобы скорость испарения WO_3 была незначительной. Это проверялось взвешиванием образцов до и после нагрева в инертной среде. Для определения степени восстановления (α) все образцы были взвешены до и после опытов на разных этапах взаимодействия. Гравиметрические измерения проводились с помощью аналитических весов марки "ВЛР-20 г" с точностью взвешивания 10^{-5} г, при массе образцов $\sim 10^{-2}$ г. Значение α определялось с помощью выражения:

$$\alpha = \frac{(m_1 - m_t)}{(m_1 - m_0)},$$

где m_1 — масса окисленной вольфрамовой нити, $m(t)$ — масса вольфрамовой нити в момент t , m_0 — масса полностью восстановленной вольфрамовой нити ($m_1 - m_0 \equiv \Delta m_0 = 0.24$ мг). Для проведения металлографических исследований изготавливались поперечные микрошлифы образцов. Исследование поперечного сечения и поверхности реагировавших образцов проводились микроскопическими методами с помощью оптического ("Jenavert", Carl Zeiss Yena) и сканирующего электронного ("СЭМ BS-300", Tesla) микроскопов. Температура нагретой вольфрамовой нити определялась теплофизическим методом, подробно описанным в [23].

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что при окислении вольфрама вокруг металлической сердцевинки формируется симметрично расположенный и достаточно пористый оксидный слой WO_3 (рис. 2). Пористая структура оксидного слоя позволяет предположить, что процесс восстановления может происходить по всему объему оксидного слоя одновременно.

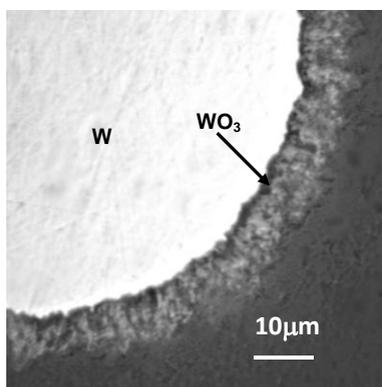


Рис. 2. Микрофотография поперечного сечения вольфрамовой проволоки (фрагмент), окисленной при 950°C, t=14 с.

Рентгенофазовым анализом образцов, полученных на различных этапах развития процесса, установлено, что, как и в случае восстановления водородом [23], образование конечного продукта протекает через формирование промежуточных фаз $W_{18}O_{49}$, WO_2 . Однако, в отличие от водородного восстановления, в данном случае конечным продуктом является карбидная фаза WC (рис. 3).

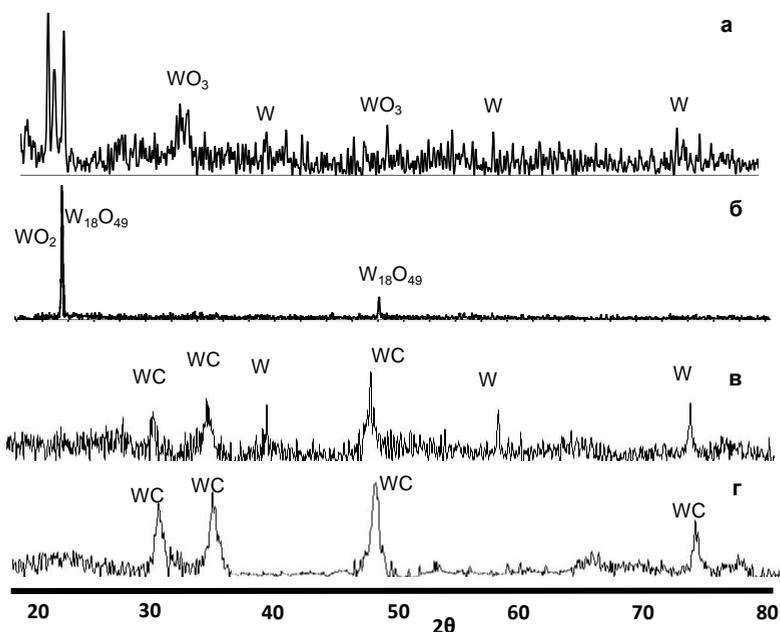


Рис. 3. Дифрактограммы образцов на различных этапах восстановления: T=1150°C, P=300 Torr, а – t= 0; б-12; в – 30; г – 60; д – 100 с.

На основе результатов рентгенофазового анализа восстановление триоксида вольфрама метаном можно представить следующей двухстадийной схемой:



На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности образцов на разных этапах взаимодействия. Видно, что поверхность исходной вольфрамовой проволоки достаточно гладкая (рис. 4 а). С формированием оксидной пленки наблюдается значительное изменение морфологии поверхности (рис. 4 б): на поверхности нити появляются трещины и неровности. Однако, в отличие от процесса восстановления водородом, при котором морфология поверхности образца по мере восстановления становится идентичной исходной (вольфрамовой) поверхности, в данном случае морфология поверхности карбидной фазы (рис. 4 в,г) больше соответствует оксидной фазе.

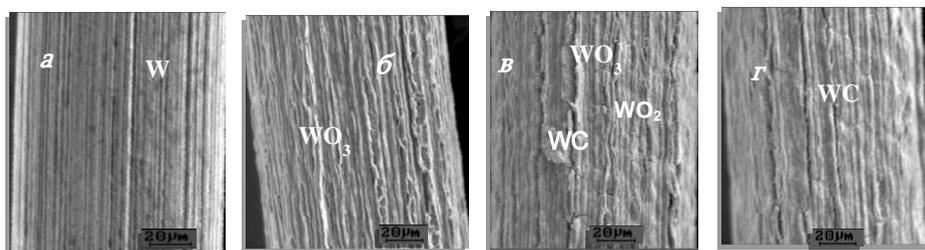


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности вольфрамовой проволоки: а – исходный образец (W); б – окисленный образец; в, г – восстановленные образцы при $T=1150^{\circ}\text{C}$, $P=300 \text{ Torr}$, в – $t=40$, г – 100 с .

На рис. 5 и 6 представлены кинетические кривые восстановления оксида вольфрама (VI) в координатах α - t . Рис. 5 показывает влияние температуры, а рис. 6 – влияние давления на кинетические закономерности процесса восстановления. Пунктирная линия соответствует изменению массы, когда оксидная фаза полностью превращается в карбид состава WC; сплошная линия соответствует изменению массы образца, если конечным продуктом восстановления является металлический вольфрам.

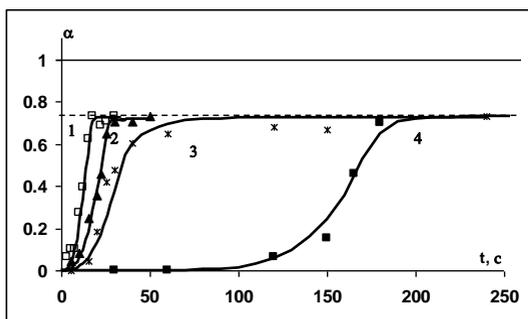


Рис. 5. Кинетические кривые восстановления WO_3 метаном при $P=300 \text{ Torr}$; влияние температуры: 1 – $T=1150$; 2 – 1100 ; 3 – 1050 ; 4 – 950°C .

Установлено, что, независимо от давления газа и температуры процесса, кривые зависимости α от времени имеют S-образный вид, что характерно для тодохимических реакций. При этом на начальной стадии

процесса (индукционный период), когда происходит образование зародышей новой фазы, протекает медленная реакция восстановления, которая через определенное время ускоряется и в конечных стадиях выходит на насыщение.

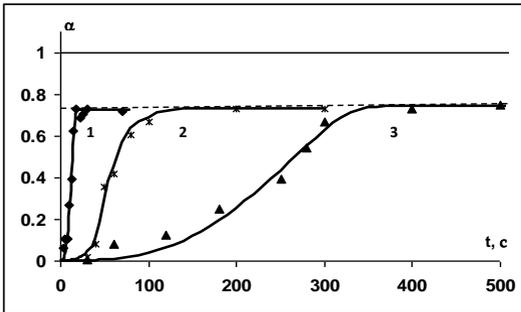


Рис. 6. Кинетические кривые восстановления WO_3 метаном при $T=1150^\circ C$; влияние давления: 1 – $P=300$; 2 – 100 ; 3 – 50 Torr.

Как видно из приведенных данных, увеличение температуры и давления приводит к сокращению индукционного периода и существенно увеличению скорости взаимодействия.

Известно, что кинетика многих твердофазных реакций описывается моделями зародышеобразования, среди которых наиболее известны модели Аврами-Ерофеева [24-26]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n),$$

где α – степень превращения; n – индекс реакции или экспонента Аврами; k – константа скорости реакции.

Обработка полученных в настоящей работе данных показала, что они с достаточной точностью описываются вышеприведенным уравнением. На рис. 7 экспериментальные данные (точки) сопоставлены с расчетными по уравнению Аврами-Ерофеева (сплошная линия). Отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой при полном восстановлении обусловлено образованием карбида вольфрама.

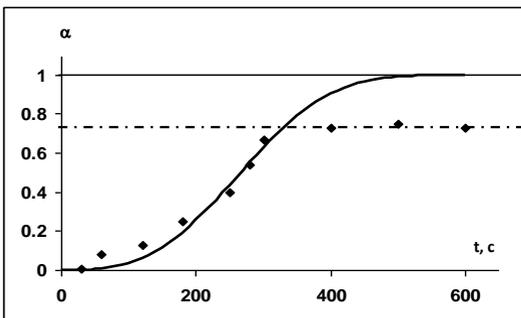


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная линия) данных восстановления WO_3 метаном. $T=1150^\circ C$, $P=50$ Torr.

Обработкой полученных данных по модели Аврами-Ерофеева определены значения параметров k и n . Эти данные приведены в таблице. Выявлено, что наиболее хорошее совпадение наблюдается при значении

$n=3$ (так называемая модель АЕЗ – образование и трехмерный рост зародышей [24]).

На рис. 8 приведены температурные зависимости констант скорости восстановления в координатах Аррениуса для двух значений давления метана. Полученные линейные зависимости свидетельствуют об экспоненциальном характере температурной зависимости констант скорости.

Для температурной зависимости константы скорости получены следующие выражения:

$$P = 300 \text{ Torr } k = 2,8 \cdot 10^{18} \exp(-144 \pm 10/RT), \text{ c}^{-3},$$

$$P = 100 \text{ Torr } k = 3,7 \cdot 10^{17} \exp(-151 \pm 10/RT), \text{ c}^{-3},$$

где значение энергии активации (E) выражено в *ккал/моль*.

Эти значения существенно (1.5-2 раза) превышают приведенные в литературе значения энергий активации низкотемпературного восстановления WO_3 водородом и углеродом.

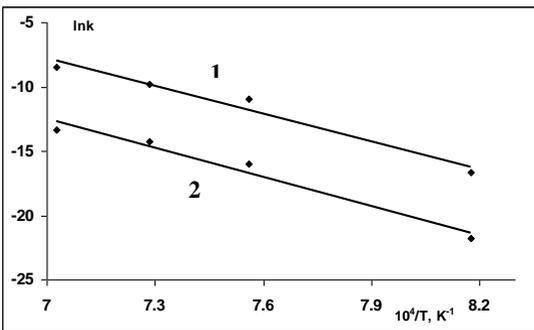


Рис. 8. Температурные зависимости констант скорости восстановления трехоксида вольфрама метаном: 1 – $P=300$; 2 – 100 Torr .

Таблица

Значения кинетических параметров восстановления трехоксида вольфрама метаном

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$P, \text{ Torr}$	n	$t_{\text{инд.}}, \text{ c}$	$k, \text{ c}^{-3}$
950	100	3	400	3.45E-10
	300	3	120	6.1E-08
1050	100	3	100	1.1E-07
	300	3	17	1.7E-05
1100	50	3	200	4.1E-09
	100	3	40	6.4E-07
	300	3	10	7.8E-05
1150	10	3	300	9.7E-11
	50	3	60	3.65E-08
	100	3	40	1.6E-06
	300	3	3	2.14E-04

Таким образом, установлено, что кинетика взаимодействия трехоксида вольфрама с метаном при $T=950-1150^{\circ}\text{C}$ и $P=10-300$ Torr описывается характерной для топохимических реакций S-образной кривой и протекает по следующей схеме: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49}(\text{WO}_2) \rightarrow \text{WC}$. Показано, что экспериментальные данные с достаточной точностью описываются уравнением Аврами-Ерофеева с экспонентой Аврами, равной 3. Скорость восстановления трехоксида вольфрама сильно зависит как от давления метана, так и от температуры, а энергия активации процесса слабо зависит от давления метана.

ՎՈՒՖՐԱՄԻ (VI) ՕՔՍԻԴԻ ՄԵԹԱՆՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Լ. Ա. ԴՈՒՆԱՄԱԼՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ն. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական եղանակով՝ զուգակցված թերմոգրաֆիմետրական չափումների հետ ուսումնասիրվել է մեթանով վոլֆրամի եռօքսիդի վերականգնման կինետիկան $950-1150^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային և մեթանի ճնշման $10-300$ Թորր միջակայքում: Ռենտգենաֆազային անալիզի միջոցով հաստատվել է, որ վոլֆրամի եռօքսիդի վերականգնումն ընթանում է միջանկյալ օքսիդային ֆազերի ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2) առաջացմամբ, իսկ որպես վերականգնման վերջնական արգասիք է հանդիսանում վոլֆրամի կարբիդը, WC : Ցույց է տրվել, որ վերականգնման աստիճանի կախումը ժամանակից ունի S-աձև կորի տեսք՝ հատակ արտահայտված ինդուկցիոն ժամանակով: Բացահայտվել է ջերմաստիճանի և մեթանի ճնշման ուժեղ ազդեցությունը վոլֆրամի վերականգնման կինետիկայի վրա: Ստացված կինետիկական կորերը բավարար ճշտությամբ նկարագրվում են Ավրամի-Երոֆեևի հայտնի հավասարմամբ (AE3 մոդել) ջերմաստիճանի և ճնշման ողջ հետազոտված տիրույթում: Որոշվել են ռեակցիայի կինետիկական պարամետրերի (k , n , E) արժեքները:

KINETICS OF TUNGSTEN (VI) TRIOXIDE REDUCTION BY METHANE

L. A. DUNAMALYAN^{1,2}, A. G. AVETISYAN¹,
H. A. CHATILYAN¹ and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS Republic of Armenia

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

²Yerevan State University

1, A.Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: lil.dunik@mail.ru

The kinetic features of tungsten (VI) trioxide reduction by methane are studied by electrothermographic method in the temperature range $950-1150^{\circ}\text{C}$ and methane pressure $10-300$ Torr. It was revealed that the reduction of tungsten (VI) trioxide proceeded via formation of intermediate oxide phases, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2 , and the end-product of the reduction was the tungsten carbide, WC. It is shown that the degree of reduction vs time represents the S-shaped curve with the characteristic induction period. It is established that the reduction rate sharply depends on both temperature and methane pressure. The kinetic curves are quite accurately described by the Avrami-Erofeev equation of the third order (model AE3) throughout the studied range of temperature and methane pressure. The values of the reaction kinetic parameters (k , n , E) were determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gyurov S., Georgiev J., Selecká M., Bendereva E., Valov R. // Powder Metallurgy Progress, 2007, v. 7, №4, p. 221.
- [2] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1996, v. 282/283, p. 251.
- [3] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1996, v. 282/283, p. 265.
- [4] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1996, v. 285, p. 361.
- [5] Venables Dean S., Brown M.E. // Thermochemica Acta, 1997, v. 291, p. 131.
- [6] Абашиян Г.И., Погосян Г.М. Технология получения вольфрама и молибдена. М., Металлургиздат, 1960, с. 259.
- [7] Neikov O.D., Naboychenko S.S., Dowson G. // Elsevier, 2009, p. 621.
- [8] Fouad N.E., Attyia K.M.E., Zaki M.I. // Powder Technology, 1993, v. 74, Issue 1, p. 31.
- [9] Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A., Woodhouse J.B. // Metallurgical Transactions, 1976, v. 7, Issue 4, p. 589.
- [10] WU Xiang-wei, LUO Jing-song, LU Bi-zhi, XIE Chen-hui, PI Zhi-ming, HU Mao-zhong, XU Tao, WU Guo-gen, YU Zhi-ming, YI Dan-qing // Nonferrous Met. Soc. China, 2009, v. 19, p. 785.
- [11] Ostrovski O., Zhang G. // AIChE Journal, 2006, v. 52, №1, p. 300.
- [12] Ghosh D., Roy A.K., Ghosh A. // Transactions ISIJ, 1986, v. 26, p. 186.
- [13] Khoshandam B., Kumar R.V., Jamshidi E. // AIChE Journal, March 2006, v. 52, №43, p. 1094.
- [14] Khoshandam B., Kumar R.V., Jamshidi E. // Metallurgical and Materials Transactions B, October 2004, v. 35B, p. 825.
- [15] Ale Ebrahim H., Jamshidi E. // Trans IChemE, 2001, v. 79, Part A, p. 62.
- [16] Alizadeh R., Jamshidi E., Ale-Ebrahim H. // Chem. Eng. Technol., 2007, v. 30, №8, p. 1123.
- [17] Rashidi H., Ale Ebrahim H., Dabir B. // Thermochemica Acta, 2013, v. 561, p. 41.
- [18] Leclercq G., Kamal M., Giraudon J.M., Devassine P., Feigenbaum L., Leclercq L., Frennet A., Bastin J.M., Lofberg A., Decker S., Dufour M. // J. Catal., 1996, v. 158, p. 142.
- [19] Lofberg A., Frennet A., Leclercq G., Leclercq L., Giraudon J.M. // Journal of Catalysis, 2000, v. 189, p. 170.
- [20] Merzhanov A.G. // J. Mater. Process. Technol., 1996, v. 56, p. 222.
- [21] Chatilyan H.A., Kharatyan S.L., Harutyunyan A.B. // Materials Science and Engineering, 2007, A459, p. 227.
- [22] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H. // Mater. Res. Bull., 2008, v. 43, Issue 4, p. 897.
- [23] Дунамалян Л.А., Аветисян А.Г., Чатилиян А.А., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №3, с. 347.
- [24] Avrami M. // J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 177.
- [25] Khawam Ammar, Flanagan Douglas R. // J. Phys. Chem., B, 2006, v. 110, p. 17315.
- [26] Zhou Z., Han Lu, Bollas G. // Intern. Journal of Hydrogen Energy, 2014, v. 39, p. 8535.