- машиностроении и литейном производстве» (Чебоксары 22-24 октября 2015 г.): под ред. д.т.н., проф. И. Е. Илларионова. – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-та, 2015. -416 с., с. 326-331.
8. Шалунов Е.П., Матросов А.Л. Нанокompозиты: гранулированные композиционные материалы с механохимически синтезированными упрочняющими наночастицами // Нанотехнологии - производству-2006: Тез. докл. конф., Фрязино, 29-30 ноября 2006г. - М.: «Янус-К», 2006. - с.113-114.
  9. Шалунов Е.П., Матросов А.Л., Казаков Д.В. Влияние степени выдержки при горячем прессовании прутков из дисперсно-упрочненного композиционного материала Cu-Al-C-O на их структуру и свойства//Материаловедение и металлургия Тр. Нижегородс. Гос. Техн. ун-та. – т. 57. – Нижний Новгород: НГТУ, 2006, с. 163-169.
  10. Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Воронцовская Л.Я. Псевдосплавы сталь-медный сплава антифрикционного назначения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докладов 10-й международной науч.-техн. конф. Минск, 12-14 сентября 2012 г., Минск, 2012 – с.52-54.
  11. Звонарев Е.В. Инфильтрованные материалы и их применение / Е.В. Звонарев, Л.Н. Дьячкова, В.М. Шенкина, Г.А. Миронович // Порошковая металлургия. Минск, 2004, № 27, с. 95-99.
  12. Dyachkova L.N. Effect of Steel Skeleton composition on the triboengineering properties of steel copper pseudo alloys produced by infiltration / L.N. Dyachkova, L.F. Kerzentseva, P.A. Vityaz //Jornal of Friction and wear. 2010, Vol 31, №4, - p. 270-275.

Ноздрин И.В., Шагиев Э.Р., Баротов Ф.Б., Гизатулин Р.А.

Термодинамические особенности карботермического восстановления оксида вольфрама(VI) в плазменном потоке азота

*Сибирский государственный индустриальный университет
(Россия, Новокузнецк)*

doi: 10.18411/sr-10-04-2021-35

Аннотация

Выполнен анализ термодинамических расчетов восстановления оксида вольфрама (VI) метаном в плазменном потоке азота. Установлена возможность 100 %-го восстановления WO_3 до конденсированного вольфрама в диапазоне температур 1600 – 4800 К при стехиометрическом соотношении компонентов. При снижении температуры от 1600 К до 950 К наиболее термодинамически вероятной становится реакция образования карбида WC.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, термодинамический анализ, оксид вольфрама, вольфрам, карбид вольфрама, «константный» метод.

Термодинамические исследования восстановления различных соединений вольфрама в литературе описаны достаточно подробно. Однако большинство результатов применимо к условиям традиционных процессов порошковой металлургии. Термодинамическое моделирование взаимодействий в экстремальных процессах, например, для условий струйных плазменных реакторов весьма немногочисленны и разрознены. В большинстве случаев полученные данные описывают восстановление хлоридов и оксидов вольфрама водородом в аргоновой и водородной плазмах [1-6]. В работе [7] проведены результаты термодинамической оценки взаимодействия оксида вольфрама с конверсированным газом в интервале температур 400 – 5000 К в водородной плазме, свидетельствующая о возможности получения как металлического вольфрама, так и его карбидных фаз. Однако для азотной плазмы таких исследований практически не проводилось.

В связи с этим целью настоящей работы является проведение термодинамических расчетов карботермического восстановления WO_3 метаном, как основной составляющей природного газа, в потоке азотной плазмы для

прогнозирования оптимальных параметров получения вольфрама и его карбидов (соотношения компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в металл, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы образования вольфрамсодержащих продуктов газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазмометаллургических технологий эффективную переработку дисперсного сырья. Результаты расчетов позволяют, с определенной степенью вероятности, прогнозировать составы продуктов синтеза и способы управления их составами.

Плазменные струйные процессы получения тугоплавких металлов и их соединений как объекты термодинамического моделирования по сравнению с традиционными имеют ряд характерных особенностей: быстротечность процессов взаимодействия, что позволяет ряду исследователей ставить под сомнение возможность достижения термодинамического равновесия; возможность достижения высокого выхода продуктов только в условиях, обеспечивающих газофазный характер реакций образования. Целесообразность выполнения термодинамических расчетов равновесных составов металлообразующих систем при различных параметрах синтеза обусловлена недостаточностью информации для описания с необходимой точностью и достоверностью кинетики и механизма процессов образования металлов и их соединений. С учетом отмеченных особенностей результаты термодинамического моделирования процессов образования тугоплавких металлов и их соединений следует рассматривать с одной стороны, как прогнозные, требующие экспериментального подтверждения, а с другой – как технологические ориентиры и показатели совершенства реакторов и уровня организации в них процессов тепло- и массообмена [4,7 - 8].

Объектом термодинамического моделирования являлась система W–O–C–H–N. Учитывалась возможность образования следующих компонентов: (газообразные) O, C, H, O₂, N₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, NO, NO₂, H₂O, CN, HCN, CO, CO₂, W, WO, WO₂, WO₃, WC, W₂C, WN, W₂N. При этом учитывалась возможность образования в конденсированном состоянии следующих фаз: W, WO₂, WO₃, W₂C, WC, W₂N, WN. Соотношения компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Соотношение исходных компонентов, г-ат.

Реакция	W : O : C : H : N
$WO_3 + 3CH_4 = W + 3CO + 6H_2$	0,5 : 1,5 : 1,5 : 6 : 22
$WO_3 + 4CH_4 = WC + 3CO + 8H_2$	0,5 : 1,5 : 2 : 8 : 22

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным методом» Расчеты выполнялись с использованием разработанной в ИХТТМ СО РАН программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» с вложенной базой данных термодинамических свойств индивидуальных веществ в области температур 500 – 5900 К при общем давлении в системе 0,1 Мпа. Программа основана на «константном» методе [8 - 9], предполагающем совместное решение уравнений закона действующих масс, материального баланса, постоянства суммарного числа молей газовой смеси и закона Дальтона. Недостающие данные рассчитывались по приближенным методикам [10-11].

Результаты расчета равновесных составов системы W–O–C–H–N представлены на рисунках 1(а,б).

а) равновесный состав системы W-O-C-H-N при соотношении

$$W : O : C : H : N = 0,5 : 1,5 : 1,5 : 6 : 22 ;$$

б) равновесный состав системы W-O-C-H-N при соотношении

$$W : O : C : H : N = 0,5 : 1,5 : 2 : 8 : 22.$$

Рисунок 1. Результаты термодинамических расчетов системы W-O-C-H-N

Установлено, что в условиях термодинамического равновесия при рассматриваемых условиях возможно существование только трех продуктов восстановления оксида вольфрама(VI) – W, W₂C и WC. Образование вольфрама и его карбидов W₂C и WC наблюдается уже при соотношении реагентов равным стехиометрическому для получения вольфрама (рисунок 1а) и обусловлено возможностью конденсации вольфрама при температуре ниже 4800 К и образования карбидов W₂C и WC ниже 1600 °К за счет протекания следующих реакций:

Однако выход монокарбида вольфрама в этих условиях не превышает 48,0 мол %.

Выход монокарбида вольфрама в диапазоне температур 1600 – 950 °К близок к 100%. Учитывая, что температура конденсации вольфрама выше температурной области существования карбидных фаз можно предположить, что в реальном процессе плазмохимического синтеза возможность образования карбидов вольфрама будет связана с кинетикой науглероживания конденсированных частиц вольфрама твердым углеродом термодинамически допустимой области температур. Поскольку время преобразования реагентов в плазмохимическом реакторе считается – 0,02с, то наиболее реальным представляется образование вольфрам-углеродной смеси со стехиометрическим для получения монокарбида соотношением компонентов 93,8 мас % W и 6,2, мол % C.

Увеличение количества восстановителя до стехиометрически необходимого для получения монокарбида приводит к расширению температурной области существовавших карбидных фаз (рисунок 1б): карбид W₂C образуется при температуре 2600 – 2150 °К, а карбид WC – при температуре 2150 – 950 °К. В качестве карбидизатора в этом случае выступает ацетилен:

Однако в интервале температур 2150 – 950 °K конденсированных продуктах восстановления наряду с монокарбидом присутствует свободный углерод, образующийся при разложении ацетилена при температуре ниже 2150 K:

В связи с этим в равновесных условиях монокарбид вольфрама может быть получен лишь в смеси со свободным углеродом. Можно также, по-видимому, ожидать вследствие малого времени карбидизации образования дефектных по углероду фаз $\beta - \text{WC}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,4$).

Таким образом для экспериментального исследования процесса плазменного восстановительного синтеза оксида вольфрама можно рекомендовать соотношение исходных компонентов равным стехиометрическому, обеспечивающему достаточно большую температурную область существования вольфрама и его карбидов.

***

1. E. Lassner. Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds / E. Lassner and W.D. Schubert // Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York – 2009.
2. Ильин А.П. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников / А.П. Ильин [и др.]. // Известия Томского политехнического университета, 2004. - № 4. – С. 68-70.
3. Лыков А.М. Термодинамический анализ процессов получения карбидов из хлоридов металлов / А.М.Лыков, А.Л.Сурис, С.Н. Шорин. – В кн.: II Всесоюзный симпозиума по плазмохимии: Тез. докл. Рига: Зи-натне, 1985, т.2, с.182-185.
4. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник /А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
5. Shapoval V.L. Thermodynamics basis of electrochemical synthesis of tungsten, molybdenum and boron carbides / V.L. Shapoval, Kh.B. Kushkhov, I.A. Navoselova // Inst. Obshchej i Neorganicheskoy Khimi, Ukraine – 2004.
6. Bikhan G. Zur gleichzeitigen Bildung von Blausaure und Acetylen im Stickstoffplasmastrahl / G. Bikhan, H.J. Spangenberg // Chem. Technik. – 1975. –№12. – P. 736-738.
7. Цветков Ю.В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю.В. Цветков, С.А. Панфилов – М.: Наука, 1980 – 240 с.
8. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах /Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
9. Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. –264 с.
10. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций/ Л.П. Владимиров.– М.: Металлургия, 1970.– 528 с.
11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций./ В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.