

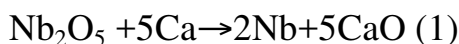
О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОННО-ОПОСРЕДОВАННОЙ РЕАКЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КАЛЬЦИЯ

В.Н. Колосов*, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Обычное представление о протекании реакции металлотермического восстановления основано на том, что взаимодействие происходит путем прямого физического контакта между реагентами. Т. Окабе и др. [1-3] показали, что процесс металлотермического восстановления может протекать без непосредственного контакта по механизму электронно-опосредованной реакции (ЭОР). Основной принцип этого механизма иллюстрируется авторами на примере реакции кальциетермического восстановления пентаоксида ниобия [2]:



На рисунке 1а представлена схема, соответствующая общепринятому представлению процесса восстановления Nb_2O_5 кальцием на основе физического контакта между нейтральными частицами. Согласно концепции ЭОР, реакция (1) может быть представлена в виде двух электрохимических реакций:

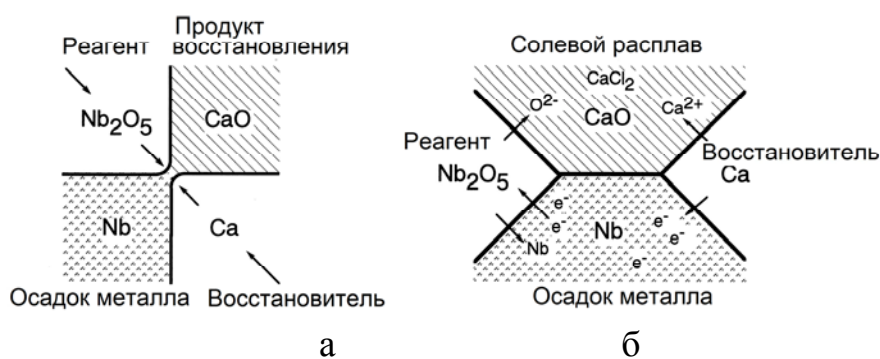
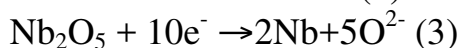
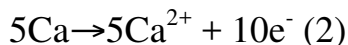


Рисунок 1. Схемы металлотермического восстановления: а – традиционная, б – согласно концепции электронно-опосредованной реакции через границу раздела металл/соль [2].

Когда имеется электропроводящая среда, замкнутая внешняя цепь, чтобы обеспечить перенос электронов, и выполняются локальные условия электронейтральности, реакции (2) и (3) могут, в принципе, протекать в разных местах, как показано на рисунке 1б. Для поддержания нейтральности заряда в двух местах диффузия ионов Ca^{2+} и/или O^{2-} происходит в электролите, в качестве которого служит расплавленный CaCl_2 . Сумма электрохимических

реакций непосредственно дает уравнение (1). Таким образом, общая реакция идентична обычному представлению при металлотермическом процессе с использованием нейтральных частиц. Что касается пути переноса электронов, ЭОР можно разделить на два типа: дальний тип, где электрон транспортируется через металл, такой как стенка реактора или металлический осадок; и ближний тип, в котором электронно-проводящая «расплавленная соль» [2] передает электроны между реакционными участками. Авторы показали, что, создавая условия для реализации ЭОР, можно управлять морфологией, крупностью и содержанием примесей в получаемых материалах [1].

В настоящей работе сделана попытка объяснения аномального явления по разделению продуктов восстановления оксидных соединений вольфрама и молибдена парами кальция протеканием электронно-опосредованной реакции.

Прекурсорами для восстановления служили $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgWO_4$, $CaWO_4$, которые являются смешанными электронно-ионными проводниками [4]. Их в виде порошков синтезировали методом спекания $CaCO_3$ («чда») или $Mg_5(CO_3)(OH)_2(H_2O)_2$ («чда») с MoO_3 («ч») или WO_3 («ч»). Аппаратура, методика проведения экспериментов и исследования характеристик полученных порошков аналогичны использованным ранее [5, 6]. Процесс вели в атмосфере паров кальция («ч») и аргона («ВЧ»). Емкость с кальцием устанавливали на дно реактора. Навески оксидов загружали в металлические тигли, которые помещали в стальной контейнер, устанавливаемый над емкостью с кальцием. Над тиглями устанавливали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 27-30 мм. Процесс вели при температуре 860 °С и остаточном давлении аргона 5-10 кПа.

Вид тиглей после восстановления $MgMoO_4$ и $MgWO_4$ приведен на рисунке 1. На поверхностях реакционной массы, на стенках тигля выше уровня загрузки и на поверхности экрана отчетливо проявляются отложения вещества белого цвета.

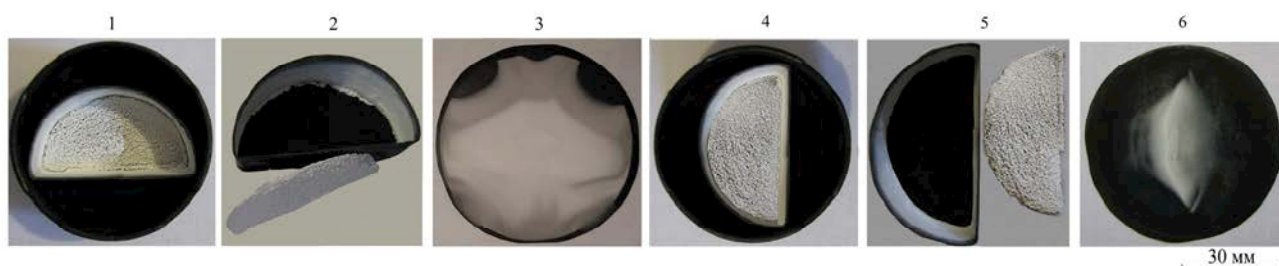


Рисунок 2. Тигли с продуктами реакции после восстановления $MgMoO_4$ (1), $MgWO_4$ (4) и после удаления белых корок с их поверхности (2, 5), соответствующие экраны (3, 6).

Как видно из рисунков 2(2) и 2(5) белые корки на поверхности реакционной массы являются тонкими и достаточно прочными (не рассыпаются при извлечении из тигля). Согласно данным РФА отложения на внутренних стенках тиглей и на поверхностях экранов представляют собой чистый оксид кальция. В то же время, белая корка на поверхности реакционной массы после

восстановления MgMoO_4 или MgWO_4 представляла смесь CaO и MgO примерно в равном массовом отношении (рисунок 3 дифрактограммы 3 и 7). Под корками находился однородный порошок черного цвета молибдена или вольфрама с небольшой примесью CaO и MgO (рисунок 3, дифрактограммы 4 и 8).

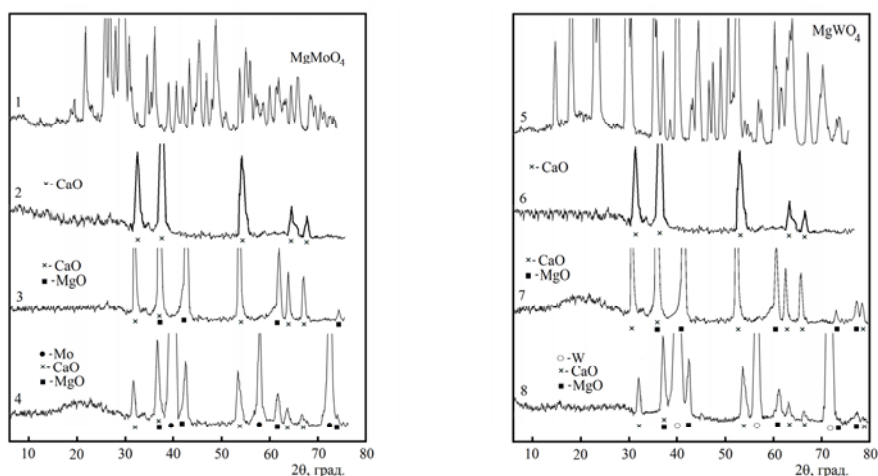


Рисунок 3. Дифрактограммы исходных двойных оксидов и продуктов их восстановления; время восстановления 5 ч, остаточное давление в реакторе: 2, 3, 4 – 10 кПа, 6, 7, 8 – 5 кПа.

Вид тиглей после восстановления CaMoO_4 и CaWO_4 приведен на рисунке 4а. После восстановления CaMoO_4 на части поверхности экрана, располагавшегося над ним, на стенках тигля и на поверхности реакционной массы видны отложения белого вещества, которые представляют собой чистый оксид кальция.

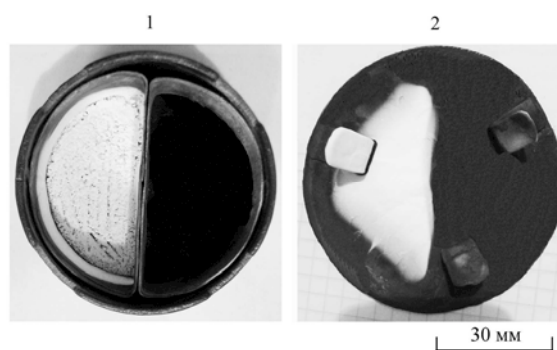


Рисунок 4. Тигли с продуктами реакций после восстановления CaMoO_4 (левый тигель 1), CaWO_4 (правый тигель 1) и соответствующий экран (2).

Под слоем CaO находится однородный порошок молибдена черного цвета с небольшим количеством примеси CaO . В то же время, после восстановления CaWO_4 разделения компонентов продуктов реакций не наблюдалось. Реакционная масса представляла собой однородный темный порошок, содержащий вольфрам и оксид кальция в стехиометрическом отношении соответствующей реакции.

Исследование пористой структуры отмытых порошков вольфрама и молибдена показало, что удельная поверхность, составляющая $14-17 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, практически полностью определяется поверхностью пор. При этом рост поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра. Кривые адсорбции порошков обоих металлов, так же как и при восстановлении двойных оксидов парами магния [7], соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

Наблюдавшееся разделение металлической и оксидной фаз в продуктах восстановления в известной литературе не упоминается. Обычно используемые объяснения такого явления: испарение, сублимация, транспортные реакции и др. в данном случае неприменимы. При температуре процесса упругость паров MgO и CaO не превышает 10^{-17} Па, а их диссоциация превалирует над возгонкой вплоть до $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Поэтому испарение и сублимация MgO и CaO невозможны. Распределение по зонам продуктов реакций восстановления оксидных соединений молибдена и вольфрама также не может быть обусловлено летучестью последних.

Анализ результатов показал, что разделение металлической и оксидной фаз коррелирует с количеством тепла ΔQ , выделяющегося на единицу массы стехиометрической шихты. Имеется пороговое значение ΔQ , ниже которого эффект разделения отсутствует ($\Delta Q=2195 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ для CaWO_4). Возможно, двойные оксиды вольфрама и молибдена, являющиеся смешанными электронно-ионными проводниками, для которых превышено пороговое значение ΔQ , ведут себя как твердые электролиты, создающие условия для осуществления электронно-опосредованной реакции. В результате в процессе металлотермического восстановления в продуктах реакций имеет место разделение металлической и оксидной фаз. Однако для аргументированного доказательства этого утверждения необходимо проведение дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00620).

Список литературы

1. Okabe T.H., Zhu H., Sadoway D.R. Proceedings of the Int. Symp. in honour of Terje Østvold. Eds. H.A. Øye and O. Waernes. Roeros, Norway, 1998, p. 77-88.
2. Okabe T. H., Park I., Waseda J.Y. // J. Alloys Compd. 1999. V. 288. P. 200–210.
3. Park I., Abiko T., Okabe T. H. J. Phys. Chem. Solids 2005. V. P. 410–413.
4. Коньшова Е.Ю., Нейман А.Я. // Электрохимия. 2002. Т. 38. №4. С. 419-427.
5. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №8. С. 945-852.
6. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. // Там же. 2017. Т. 53. №10.
7. Орлов В.М., Колосов В.Н. // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. №3. С. 288-292.
8. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Metallurgia, 1969.