

О механизме регенерации вольфрама из композиционных материалов, содержащих медь, свинец и углерод

В. С. Зенков, В. В. Пасичный, Н. И. Малов

Рассмотрен механизм взаимодействия композиционного материала, содержащего вольфрам, медь, свинец, с кислородом воздуха при температуре до 1000 °С при поверхностном нагреве с использованием концентратора солнечной энергии. Определена многостадийность окислительного процесса. Показано вероятное образование поверхностных вольфраматов металлов, которые блокируют поверхность композита и лимитируют дальнейшее разрушение композита.

Ключевые слова: вольфрам, регенерация, механизм, композит, окисление.

Редкоземельные элементы, в том числе и вольфрам, являются дорогостоящими материалами. Регенерация их из использованных материалов и отходов производства изделий из них является важнейшей экономической задачей. Актуальна также переработка вольфрамсодержащих композитов, в частности материала состава (% (мас.)) 20W—64Cu—14,4Pb—1,6C. Как известно [1], отходы металлического вольфрама (вольфрамовый скрап) в виде слитков, прутков порошков и т. д. перерабатываются разными методами, включающими окисление скрапа до триоксида в струе воздуха. Реакция экзотермична (~195 ккал/г-ат. W), поэтому значительное количество тепла необходимо подводить в начале процесса (шихту нагревают до 1000 °С) и небольшое — для поддержания процесса. Представлялось интересным провести исследование возможности отделения вольфрама из смеси элементов, используя термический метод окисления вольфрама до высшего оксида в воздушной среде и сублимации его из многокомпонентного состава. При этом важным является выяснение возможных взаимодействий сопутствующих элементов, определение фазового и химического состава после термообработки с применением концентраторов солнечной энергии, позволяющих экономить тепло в процессе переработки оксидов.

Составляющие композит элементы отличаются по физическим и химическим свойствам. Окисление вольфрама [2—4] в интервале температур 350—500 °С протекает с малой скоростью — металл покрывается тонкой защитной пленкой WO₂. В интервале температур 500—1000 °С скорость окисления быстро растет с повышением температуры. Образующаяся оксидная оболочка состоит из двух слоёв: тонкого плотного защитного слоя, связанного с металлом (по всей вероятности, это низшие оксиды — WO₂ и др.), и желтого рыхлого слоя триоксида вольфрама. При температурах выше 1000 °С существенное влияние на окисление вольфрама оказывает испарение WO₃.

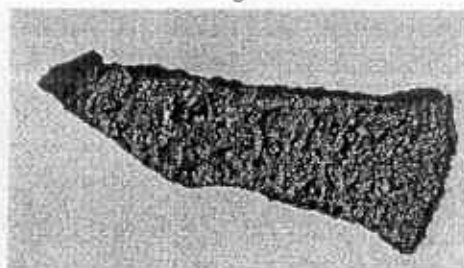
Свинец, входящий в состав композита, плавится при температуре 327,3 °С. Оксид PbO (свинцовый глёт) представляет собой желтый порошок,



a



б



в

Рис. 1. Изменение морфологии поверхности композита по мере протекания физико-химических процессов при $T = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a* — через 20 мин после начала процесса; *б* — 80 мин; *в* — 140 мин.

образующийся при нагревании расплавленного свинца на воздухе. При температуре $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ оксид свинца приобретает красновато-желтый цвет. Температура плавления PbO — $884\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5], а кипения — $1472\text{ }^{\circ}\text{C}$. Свинцовый глёт заметно летуч уже ниже температуры плавления.

Окисление композита приведенного состава в связи с многокомпонентностью является довольно сложным и многовариантным процессом. В нём играют важнейшую роль не только свойства индивидуальных элементов, но и свойства промежуточных соединений и продуктов физических и химических превращений.

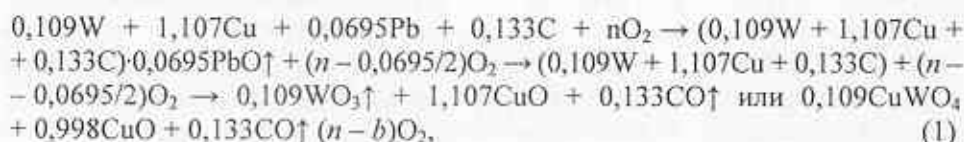
В начале нагрева происходит выпотевание свинца на поверхность композита при $T \geq 327,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данный эффект гипотетически виден на рис. 1, *a*. Происходит вздутие довольно гладкой поверхности исходного образца, образование рельефа за счет жидкой свинцовой фазы. Выпотевание Pb блокирует поверхность вольфрама от воздействия кислорода воздуха. Поверхностный расплавленный свинец легко окисляется до PbO , который замедляет окисление металлического свинца. Для освобождения поверхности составляющих элементов W , Cu и углерода необходимо удаление свинца. Оксид свинца летуч при температурах ниже температуры плавления — $884\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. В связи с этим использовалось свойство сублимации его оксида в воздушной среде, которая происходит при поверхностном нагреве композиционного материала в реакционном объёме с применением солнечного концентратора энергии мощностью 10 кВт . По мере удаления Pb освобождается реакционная поверхность W , Cu и углерода для доступа кислорода воздуха. Рис. 1 (*б*, *в*) подтверждает эти явления. Наблюдается выравнивание рельефа за счет удаления свинца.

Медь плавится при $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нагревание меди до температуры красного каления на воздухе приводит к образованию CuO . Оксид меди является катализатором окислительных процессов за счет увеличения концентрации активного кислорода уже при температуре ниже $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и способствует образованию оксида вольфрама сразу после освобождения реакционной поверхности от свинца.



Рис. 2. Изменение морфологии поверхности композита по мере протекания физико-химических процессов при $T = 900-970^\circ\text{C}$: а — через 20 мин после начала процесса; б — 60 мин; в — 200 мин.

Скорости протекаемых процессов окисления и сублимации зависят от температуры. Как видно на рис. 2, а, выпотевание наблюдается в начальной стадии процесса (через 20 мин нагрева) и при температурах, близких к 1000°C . Даже при повышенной температуре (рис. 2, б) удаление оксида свинца может занять время более 40 мин. При условии достаточно полного удаления оксида свинца на освобожденной реакционной поверхности вольфрама могут образовываться как высший оксид вольфрама, так и вольфрамат меди CuWO_4 . Происходят объёмные преобразования. В этой стадии образец становится непрочным, хрупким, появляются трещины и элементы рассыпания (рис. 2, в). Взаимодействие композита с кислородом воздуха, состав которого выражен в молях, исходя из изложенного, может пойти по следующему маршруту:



где b — кислород, пошедший на окисление элементов.

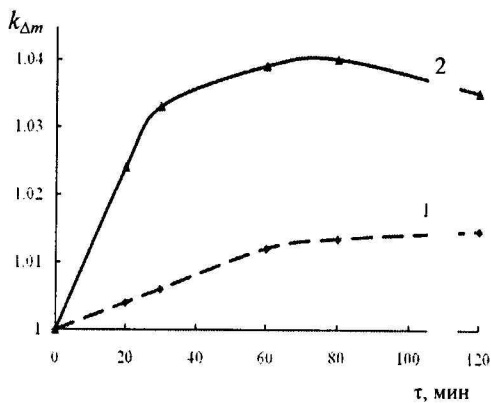
Концентрация получаемых продуктов реакции (фаз) может зависеть от скоростей образования вольфрамата меди и сублимации WO_3 . Данные процессы лимитируются кинетикой этих стадий. В зависимости от получаемых продуктов масса преобразуемого вещества может уменьшаться в связи с удалением оксидов свинца и вольфрама или стабилизироваться при приведенных температурах из-за образования вольфраматов, которые блокируют реакционную поверхность.

Исходя из уравнения (1), определяем коэффициент изменения массы, зависящий от массообмена при протекании физических и химических процессов:

$$k_{\Delta m} = m_i/m_0, \quad (2)$$

где m_0 — исходная масса исследуемого вещества; m_i — текущая масса окисляемого образца.

Рис. 3. Зависимость коэффициента изменения массы от времени реакции при 700—800 (1) и 950—970 °С (2).



Используя уравнение (2), рассчитываем коэффициент изменения массы преобразуемого вещества, величина которого определяет механизм процесса:

1 — коэффициент изменения массы в случае получения оксидов WO_3 , CuO , PbO в твердой фазе и удаления углерода из объема твердой фазы образца составляет $k_{\Delta m} = m_i/m_0 = 1,21$;

2 — в случае удаления $\text{PbO}\uparrow$ и образования твердых фаз WO_3 , CuO $k_{\Delta m} = 1,051$;

3 — если в том числе удаляется и WO_3 , то $k_{\Delta m} = 0,80$.

На рис. 3 приведены зависимости изменений массы материала в окислительной воздушной среде при 700—800 и 950—970 °С. Как видно на графике, при 700—800 °С значения $k_{\Delta m}$ находятся в температурном интервале окисления свинца. На кинетические параметры коэффициента оказывают влияние компенсирующие эффекты окисления и, по всей вероятности, уноса массы оксида свинца. В дальнейшем масса стабилизируется в связи с блокадой поверхности. При повышении температуры масса образца незначительно увеличивается. Затем происходит уменьшение массы в связи с сублимацией и в результате разрушения образца. Растрескивание и раскрашивание образца представлено на рис. 2, в. При длительном температурном воздействии образец рассыпается. В предположении прохождения процесса по варианту 3, то есть сублимации вольфрама, кривая 2 опускалась бы до значения $k_{\Delta m} = 0,80$.

Таким образом, на основании полученных результатов установлены стадии окислительного процесса: удаление свинца по маршруту его расплавления, окисления и испарения; вероятная частичная сублимация оксида вольфрама. Полного удаления вольфрама посредством его окисления до высшего оксида и сублимации не наблюдается. По всей вероятности, при термообработке происходит образование поверхностных вольфраматов металлов, которые блокируют поверхность композита и лимитируют дальнейшее разрушение композита.

1. Зеликман А. Н., Никитина Л. С. и др. Вольфрам. — М.: Металлургия, 1978. — 272 с.
2. Иванов В. Е., Ничепоренко Е. П., Ефименко Л. Н., Юрченко М. И. Защита вольфрама от окисления при высоких температурах. — М.: Атомиздат, 1968. — 158 с.
3. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. — М.: Мир, 1969. — 390 с.
4. Францевич И. Н., Войтович Р. Ф., Лавренко В. А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. — К.: Гостехиздат УССР, 1963. — 323 с.
5. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1966. — Т. 1. — 824 с.

Про механізм регенерації вольфраму з композиційних матеріалів, що містять мідь, свинець і вуглець

В. С. Зенков, В. В. Пасічний, М. І. Малов

Розглянуто механізм взаємодії композиційного матеріалу, що містить вольфрам, мідь, свинець, з киснем повітря при температурі до 1000 °С при поверхневому нагріванні з використанням концентратора сонячної енергії. Визначено многостадійність окисного процесу. Показано ймовірне утворення поверхневих вольфраматів металів, які блокують поверхню композита і лімітують подальше руйнування композитів.

Ключові слова: вольфрам, регенерація, механізм, композит, окиснення.

On the mechanism of regeneration of the tungsten composite materials containing copper, lead and carbon

V. S. Zenkov, V. V. Pasichnyi, N. I. Malov

The mechanism of the interaction of a composite material containing tungsten, copper, lead, with atmospheric oxygen at temperatures up to 1000 °C at the surface is heated using solar energy concentrator. Determined by the multistage oxidation process. Shows the probability of the formation of surface metal tungstates, which block the surface of the composite and limit the further course of the process of destruction of composites.

Keywords: tungsten, mechanism, oxidation, composite, regeneration.