

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 669.273.7. (043)

На правах рукописи

Даулетбакова Аделя Алибековна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

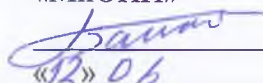
Название диссертации

Исследование и разработка технологии
восстановления оксидов вольфрама

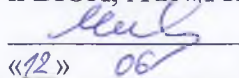
Направление подготовки

7M072 – Производственные и обрабатывающие
отрасли

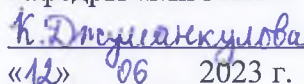
Научный руководитель
к.т.н. доцент, профессор кафедры
«МиОПИ»

 Б.С. Баимбетов
«12» 06 2023 г.

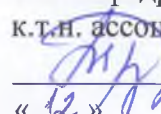
Рецензент
Инженер-технолог цеха
гидрометаллургии
и ВЮХ, АО «ФИК»Алел»

 Курмансейтов М.Б.
«12» 06 2023 г.

Нормоконтроль
PhD, старший преподаватель
кафедры «МиОПИ»

 Джуманкулова С.К.
«12» 06 2023 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой «МиОПИ»
к.т.н. ассон. профессор
 М.Б. Барменшинова
«12» 06 2023 г.

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

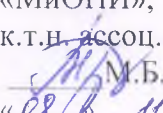
Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

7M07204 - «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«МиОПИ»,

к.т.н., ассоц. профессор

 М.Б. Барменшинова

«08/11» 2022 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Даулетбакова Аделя Алибековна

Тема: Исследование и разработка технологии восстановления оксидов
вольфрама

Утверждена приказом Ректора университета № 1779-М от «02» ноября 2021 г.

Срок сдачи законченной диссертации «15» июня 2023 г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

*Разработка усовершенствованной технологии восстановления оксидов вольфрама
водородом.*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) анализ современного состояния сырьевой базы, добычи и переработки вольфрамовых
руд.

б) совершенствование технологий восстановления оксидов вольфрама водородом.

в) разработка методики и проведение исследований параметров по восстановлению
оксидов вольфрама водородом.

д) приложение

Перечень графического материалов:

представлены ___ слайдов презентационной работы.

Рекомендуемая основная литература:

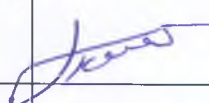
1) Зеликман А. Н., Никитина А. С. Вольфрам. М.: Metallurgy. 1978. — 272 с.

2) В.С. Челноков, Процессы получения и обработки материалов. Получение тугоплавких
соединений. Учебное пособие Москва: Издательский Дом МИСиС, 2017. — 86 с.

3) Л.А. Дунамян, А.Г. Аветисян, А. А. Чатилян, С.Л. Харатян, Кинетика восстановления
трехокси вольфрама метаном. Химический журнал Армении, 69 №1-2, 2016.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень рассматриваемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Критический разбор литературных данных	15.10.22 – 20.05.22	
Разработка и построение методики экспериментов, сборка оборудования и составление плана опытов	21.05.22 – 10.02.23	
Обработка полученных данных, проведения анализов и получения снимков анализируемых проб	20.02.23 – 30.05.23	

Подписи

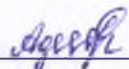
консультантов и нормоконтролера на законченную диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (ученая степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Анализ литературных данных	Б. С. Баимбетов к.т.н. доцент, профессор кафедры «МиОПИ»	21.05.2022	
Экспериментальный раздел	Б. С. Баимбетов к.т.н. доцент, профессор кафедры «МиОПИ»	25.05.2023	
Нормоконтролер	С. К. Джуманкулова PhD, старший преподаватель кафедры «МиОПИ»	12.06.2023	

Научный руководитель



Б.С. Баимбетов

Задание принял к исполнению обучающийся  А. А. Даулетбакова

Дата

« 12 » 06 2023 г.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертационная работа состоит из задания, введения, 3 глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 75 страницах машинописного текста, включает 35 рисунков, 13 таблиц. Список использованной литературы включает 24 наименований.

Объектом исследования являлась разработка усовершенствованной технологии восстановления оксидов вольфрама с использованием вибрации для создания «псевдо-кипящего» слоя в атмосфере водорода.

Цель и задача исследования изучение влияния заданных параметров на процесс восстановления триоксида вольфрама с разработкой методики проведения экспериментов на основе весо-измерительной установки для определения количества образовавшихся паров воды.

В первой части диссертации приводится анализ современного состояния минерально-сырьевой базы вольфрам содержащего сырья, методы переработки вольфрамовых руд, технологии и процессы, позволяющие получить триоксид вольфрама с последующим его восстановлением.

В экспериментальной части приведены данные по термодинамике и кинетике процесса восстановления триоксида вольфрама водородом, собран электролизер для получения водорода, система очистки, весо-измерительная установка, приведены результаты экспериментальных опытов, методика проведения экспериментов, выведены парные зависимости и получены снимки проб на рентгеновском дифрактометре X-ray diffractometer X.

АНДАТПА

Магистрлік диссертация тапсырмадан, кіріспеден, 3 тараудан, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс машинкамен басылған мәтіннің 75 беттерінде көрсетілген, 35 суретті, 13 кестені қамтиды. Пайдаланылған әдебиеттер тізіміне 24 атау кіреді.

Зерттеу нысаны сутегі атмосферасында "жалған қайнаған" кабат жасау үшін дірілді қолдана отырып, вольфрам оксидтерін тотықсыздандырудың жетілдірілген технологиясын жасау болды.

Зерттеудің мақсаты мен міндеті берілген параметрлердің вольфрам триоксидін тотықсыздандыру процесіне әсерін зерттеу, пайда болған су буының мөлшерін анықтау үшін салмақ өлшеу қондырғысы негізінде эксперименттер жүргізу әдістемесін әзірлеу.

Диссертацияның бірінші бөлімінде құрамында шикізаты бар вольфрам минералды-шикізат базасының қазіргі жай-күйіне талдау, вольфрам кендерін өңдеу әдістері, кейіннен оны қалпына келтіре отырып, вольфрам триоксидін алуға мүмкіндік беретін технологиялар мен процестер келтірілген.

Эксперименттік бөлімде вольфрам триоксидін сутегімен тотықсыздандыру процесінің термодинамикасы мен кинетикасы туралы мәліметтер келтірілген, сутекті алу үшін электролизер, тазарту жүйесі, салмақ өлшеу қондырғысы жиналған, эксперименттік тәжірибелердің нәтижелері, эксперименттер жүргізу әдістемесі келтірілген, жұптық тәуелділіктер алынған және X-ray diffractometer X рентгендік дифрактометрінде сынамалардың суреттері алынған.

ANNOTATION

The master's thesis consists of a task, an introduction, 3 chapters, a conclusion and a list of references. The work is presented on 75 pages of typewritten text, includes 35 figures, 13 tables. The list of references includes 24 titles.

The object of the study was the development of an improved technology for the reduction of tungsten oxides using vibration to create a "pseudo-boiling" layer in a hydrogen atmosphere.

The purpose and objective of the study is to study the effect of the specified parameters on the process of reduction of tungsten trioxide with the development of a methodology for conducting experiments based on a weighing and measuring installation to determine the amount of water vapor formed.

The first part of the dissertation provides an analysis of the current state of the mineral resource base of tungsten containing raw materials, methods of processing tungsten ores, technologies and processes that allow obtaining tungsten trioxide with its subsequent recovery.

In the experimental part, data on the thermodynamics and kinetics of the reduction of tungsten trioxide with hydrogen are presented, an electrolyzer for hydrogen production, a purification system, a weighing and measuring unit are assembled, the results of experimental experiments, the method of conducting experiments are presented, paired dependencies are derived and images of samples are obtained on an X-ray diffractometer X-ray diffractometer X.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Анализ современного состояния минерально-сырьевой базы вольфрама, добычи и переработки вольфрам содержащих руд	10
1.1	Запасы, месторождения и добыча вольфрама	10
1.2	Основные свойства вольфрама	12
1.3	Использование вольфрама	14
1.4	Методы получения вольфрама	15
2	Термодинамика и кинетика восстановления триоксида вольфрама	20
3	Лабораторные исследования восстановления триоксида вольфрама водородом в виброкипящем слое	32
3.1	Исходные материалы и реагенты	32
3.2	Оборудование для получения водорода	33
3.2.1	Расчет производительности электролизера и расхода водорода для процесса восстановления	34
3.2.2	Система очистки водорода от примесей	35
3.3	Описание установки восстановления в виброкипящем слое	36
3.4	Методика проведения экспериментов, и обработка данных	40
3.5	Результаты опытов	45
	Заключение	55
	Список использованной литературы	56
	Приложение А	58

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы.

В настоящее время в Казахстане сосредоточены запасы вольфрама составляющие 14,7 % от мировых. В целом по Республике на данный момент существуют около 12-ти месторождений, суммарные запасы оцениваются более чем в 2 млн. тонн триоксида вольфрама. При этом нет предприятий позволяющие переработать вольфрамовую руду до получения триоксида вольфрама с дальнейшим восстановлением до металла.

Восстановление вольфрама проводят в стационарных много трубных электрических печах и, как правило, в две стадии: на первой низкотемпературной (до 750 °C) стадии WO_3 восстанавливается до WO_2 , а во второй стадии при температуре до 900 °C WO_2 восстанавливается до W. В трубчатых вращающихся печах порошок загружают в алундовые лодочки и с помощью толкателей продвигают от загрузочного, к разгрузочному концу и навстречу подают осушенный водород. Однако данный процесс суммарно протекает при продолжительности от 2 до 4 часов для восстановления одной стадии и расходе водорода в 2,5 раза превышающее теоретическое значение.

Разработка усовершенствованной технологии восстановления оксидов вольфрама возможна с использованием вибрации для создания транспортного эффекта и «псевдо-кипящего слоя» в атмосфере водорода, что обеспечивает контакт частиц оксида с водородом в объеме материала, сократит продолжительность процесса и повысит производительность.

Цель работы: Разработка методики проведения экспериментов по методу вероятностно-детерминированное планирование эксперимента и изучение закономерностей процесса восстановления оксидов вольфрама водородом.

Основные задачи работы:

- 1) анализ влияния режимных параметров на степень восстановления вольфрама из его оксидов;
- 2) разработка методики проведения экспериментов по методу вероятностно-детерминированное планирование эксперимента.

Научная новизна работы:

- 1) разработка экспериментальными исследованиями математической модели процесса восстановления оксидов вольфрама водородом в электропечи, позволяющая прогнозировать степень восстановления вольфрама;
- 2) установление влияния заданных параметров: продолжительности опыта, температуры, расхода водорода и напряжения питания на электровибраторе на степень восстановления вольфрама с использованием вибрации для создания транспортного эффекта и «псевдо-кипящего слоя».

Практическая ценность работы:

Практическая значимость заключается в том, что по результатам проведения исследований и анализа:

1) выявлены рациональные режимно-технологические параметры процесса восстановления триоксида вольфрама и дана рекомендация по его аппаратурно-технологическому оформлению;

2) разработка методики весо-измерительной установки для определения количества образовавшихся паров воды.

Публикации: Одна статья по теме диссертации опубликована в сборнике трудов Международной конференции «САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2023» в секции «Научно-инновационная концепция развития горно-металлургического комплекса Казахстана». Одна статья опубликована в сборнике Международной научно-практической конференции «Ұлытау – Қазақстан металлургиясының бесігі» в секции «Металлургия и обогащение полезных ископаемых».

1 Анализ современного состояния минерально-сырьевой базы вольфрама, добычи и переработки вольфрам содержащих руд

1.1 Запасы, месторождения и добыча вольфрама

Вольфрам относится к наиболее тугоплавким металлам, его кларк в земной коре составляет $1,3 \cdot 10^{-4} \%$. Среднее содержание WO_3 около 1 % в крупных месторождениях, в рудах мелких и средних месторождений около 5 %. Основные месторождения вольфрама выявлены и сосредоточены на территории Китая, Южной Кореи, США и Канады. На долю штокверковых месторождений приходится 60 %, пластовых скарновых 35 % и 5 % составляет кварцево-жильные [1]. Рудные формации вольфрамовых месторождений представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Рудные формации вольфрамовых месторождений

Рудные формации	Месторождения
Шеелит-гранат-пироксеновая скарновая	Ингичке (Азия), Плитнинское (Горный Алтай), Арыхское (Саяны), Кинг-Айленд (Тасмания)
Золото-шеелит-кварцевая турмалин-хлоритовая	Урал, Забайкалье, Гленорчи (Новая Зеландия)
Вольфрамит-кварцевая-грейзеновая	Акчатауское (Казахстан), Антоновогорское (Забайкалье), Иультин (Чукотка), Тигриное (Приморье)
Шеелит-кварц-полевошпатовая гумбеитовая	Верхне-Кайрактинское, Батыстау (Казахстан), Урзарсайское (Горный Алтай)
Ферберит-антимонит-халцедоновая аргиллизитовая	Барун-Шивеинское (Забайкалье), Ноцари (Кавказ), Хилгроув (Австралия), Уси, Таоань, Лендяси (Китай)
Шеелит-сульфидно-кварцитовая скарноидная	Багеторп (Швеция), Лагоаса (Португалия) Олимпиадинское (Енисейский кряж.)
Вольфрам-псиломелановая	Тоссор, Аксайское (Азия), Голконда, Содавилл (США), Уисия (Боливия)
Вольфрам-галогенная	Оз. Серлз (США)

В Казахстане выделяются два промышленно-генетических типа вольфрамовых месторождений – штокверковый тип, составляющий 91,3 % балансовых запасов и стратиформный, составляющие запасов, не превышающие 1-2 %. Стратиформные месторождения – новый генетический тип вольфрамовых месторождений, которые сформировались в сложных геологических условиях и отличаются повышенными содержаниями основного полезного компонента. В советские годы промышленная добыча вольфрама далеко не соответствовала имеющимся минеральным ресурсам и составляла не более 5-6 % от суммарной добычи государств СНГ и не более 1-2 % от мировой добычи. На тот период в Казахстане работал основанный в 1958 году Акчатауский горно-обогатительный комбинат, который выпускал

вольфрамовые, молибденовые, висмутовые, оловянные, свинцовые, цинковые и баритовые концентраты и обрабатывал два средних по масштабу кварцевожильно-грейзеновых месторождения – Акчатау и Караобинское. К настоящему времени они практически отработаны [2].

В целом по Республике на данный момент разведаны около 12-ти месторождений, суммарные запасы оцениваются более чем в 2 млн тонн триоксида вольфрама. Наиболее крупными и перспективными оказались месторождения в Карагандинской области – Верхне-Кайрактинское и находящееся в 20-ти километрах от него месторождение Северный Катпар.

Казахстан входит в число наиболее обеспеченных ресурсами вольфрама стран: Китай, США, Россия, Канада, Киргизия, Боливия, Австралия, в недрах которых сосредоточены почти 80 % мировых ресурсов вольфрама, из них на долю Казахстана приходится около 15 %.

Основные мировые запасы вольфрама сосредоточены в Китае, которые насчитывают 225 месторождений. Данные по мировой добыче вольфрама на 2019 год представлены в таблице 2 [3].

Таблица 2 – Добыча вольфрама на 2019 год

Страна	Добыча, тонн	Доля, %	Запасы, тонн
Китай	70 000	82,7	1 900 000
Вьетнам	4 800	5,7	95 000
Монголия	1 900	2,2	н/д
Россия	1 500	1,8	240 000
Боливия	1 200	1,4	н/д
КНДР	1 100	1,3	29 000
Руанда	1 100	1,3	н/д
Австрия	940	1,1	10 000
Португалия	700	0,8	3 100
Испания	500	0,6	54 000
Остальные	900	1,1	820 000
Мировые запасы	84 640		

Помимо вольфрамовых месторождений вольфрам присутствует в рудах других металлов – Sn, Mo, Be, Au, Hg, Sb, Zn, Pb. Оловянно-вольфрамовые и молибден-вольфрамовые являются самыми распространенными.

Главным полезным компонентом в рудах является вольфрам, концентрирующийся в шеелите, попутный компонент – висмут, образующий собственно висмутовые минералы, а также рассеивающийся в сульфидах. К вредным примесям в рудах относятся сера (0,67 %), мышьяк (0,013 %) и фосфор (0,14 %) [2].

Наиболее важные минералы, определяющие два типа промышленно используемых руд, - минералы группы вольфраматов железа и марганца (гюбнерит ($MnWO_3$), вольфрамит $[(Fe,Mn) WO_4]$, ферберит ($FeWO_4$)) и вольфрамат кальция – шеелит ($CaWO_4$). К другим минералам вольфрама, не

имеющим промышленного значения, относятся: тунгстит или вольфрамовая охра $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; купротунгстит $\text{CuWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, штольцит PbWO_4 ; чиллагит $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$; ферритунгстит $\text{Fe}_2\text{WO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; тунгстенит WS_2 [4].

1.2 Основные свойства вольфрама

Вольфрам – W – металл серого цвета, не встречающийся в самородном виде, имеющий плотность $19,3 \text{ г/см}^3$ и температуру плавления – 3422°C , температура кипения – 5555°C . Его порядковый номер в таблице Д.И. Менделеева – 74, атомная масса – 183,84. Распределение электронов – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$.

Вольфрам имеет твердость по Моосу 7,5 и является вторым после хрома по твердости среди чистых металлов. Один из наиболее тяжелых, твердых, и самых тугоплавких металлов. Коэффициент сжимаемости наименьший среди всех металлов, при температуре около 1600°C хорошо поддается ковке и может быть вытянут в тонкую нить, обладает высокой устойчивостью в вакууме [4-5].

Основные химические свойства вольфрама [4-7]:

- обладает высокой коррозионной стойкостью: при температуре красного каления медленно окисляется в оксид вольфрама (VI). Однако восстановленный тонкодисперсный порошок склонен к пирофорности – способности твердого мелкодисперсного материала к самовоспламенению на воздухе при отсутствии нагрева;

- при нормальных условиях не реагирует с кислородом, при нагревании до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ вступает в реакцию с кислородом, по мере повышении температуры образуется желтый оксид вольфрама (VI):



- получают желтый оксид вольфрама (VI) также нагревом металла до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ и подводом к нему паров воды:



- вступает в реакцию с азотом при высоких температурах (2000°C) образуя нитриды вольфрама WN ;

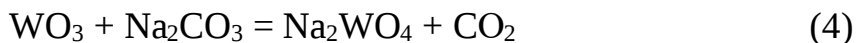
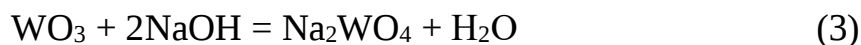
- в ряду напряжений стоит сразу после водорода, с водородом образует гидриды вольфрама в интервале температур близких к температуре плавления металла;

- в соляной, разбавленной серной и плавиковой кислотах почти нерастворим;

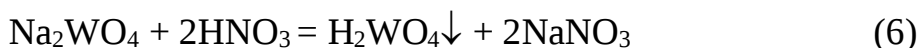
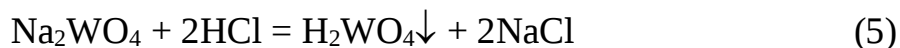
- при нагревании с хлором при температуре 800°C образуются хлориды вольфрама (WCl_6 , WCl_5 , WCl_4) и окси-хлориды вольфрама (WOCl_4 , WO_2Cl_2);

– с бромом и йодом вольфрам образует не летучие галогениды (Wl_2 , WBr);

– азотной кислоте царской воде окисляется с поверхности, растворяясь в щелочах образует вольфраматы:



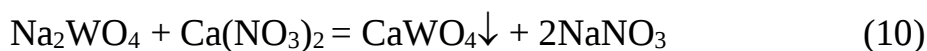
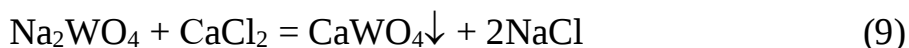
– существует два вида вольфрамовой кислоты – желтого (H_2WO_4) и белого цвета ($H_2O \cdot WO_3$). Вольфрамовая кислота желтого цвета образуется при взаимодействии нагретого вольфрамата натрия с растворами кислот. Для получения вольфрамовой кислоты белого цвета при нормальных условиях смешивают вольфрамат натрия с растворами кислот:



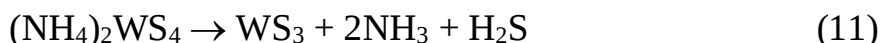
– паровольфрамат натрия образуется при постепенной нейтрализации до $pH = 6$ раствора вольфрамата и сопровождается реакциями:



– реакция между вольфраматом натрия и хлоридом кальция сопровождается образованием вольфрамата кальция:



– сульфиды вольфрама (WS_2, WS_3) – первый WS_2 существует в природе в виде минерала, второй WS_3 получают по реакции:



– с углеродом и его соединениями вольфрам вступает в реакцию при температурах 800-1000 °C образуя карбиды вольфрама (WC, WC_2).

1.3 Использование вольфрама

В современной технике вольфрам играет исключительно важную роль. Вольфрам также обладает хорошей электро- и теплопроводностью, малым коэффициентом расширения и другими характеристиками, поэтому он широко используется в сплавах, электронике, химической промышленности и других областях, среди которых цементированный карбид является основной областью потребления вольфрама [9].

Около 70 % всего добываемого вольфрама идет на производство ферровольфрама, в виде которого он вводится в сталь. В наиболее богатых вольфрамом наиболее распространенных вольфрамовых сталях (в быстрорежущих) вольфрам образует сложные вольфрамсодержащие карбиды, увеличивающие твердость, стали, в особенности при повышенных температурах (красностойкость). Известно, что введение в практику работы металлообрабатывающих заводов резцов из стали, содержащей вольфрам, позволило во много раз увеличить скорости резания. В настоящее время резцы из быстрорежущей стали уступают место резцам из металлокерамических твердых сплавов, изготавливаемых на основе карбида вольфрама с добавлением цементирующей добавки. В некоторые твердые сплавы вводятся также карбиды титана, тантала и ниобия. Сплавы вольфрама с другими металлами имеют разнообразное применение: никель-вольфрам-хромовый сплав отличается кислотоупорными свойствами, добавка 1 % Nb, Ta, Mo, образующих с W твердый раствор, повышает температуру плавления металла выше 3300 °С, тогда как добавка 1 % Fe, весьма мало растворимого в вольфраме, понижает температуру плавления до 1640 °С [16].

Металлический вольфрам находит разнообразное применение в электро- и рентгентехнике:

- нити накала электрических ламп благодаря большой тугоплавкости и очень маленькой летучести: при температурах порядка 2500 °С, при этих температурах работают нити накала, упругость паров вольфрама не достигает 1 мм рт. ст.;
- нагреватели для электрических печей, выдерживающие температуры до 3000 °С;
- применяется для антикатодов рентгеновских трубок, для различных деталей электровакуумной аппаратуры, для радиоприборов, выпрямителей тока;
- вольфрамовые электроды и прутки используются в качестве электродов при дуговой сварке;
- нити вольфрама используются для хирургических целей, из металлического вольфрама изготавливаются спиральные пружины, а также детали, для которых требуется материал, устойчивый по отношению к различным химическим воздействиям;
- чистые вольфрамовые препараты применяются в химическом анализе как реактивы на алкалоиды и катализаторы.

1.4 Методы получения вольфрама

Товарными продуктами вольфрама являются сырьевые вольфрамовые руды и концентраты, промежуточные продукты: паравольфрамат аммония, вольфрамовый ангидрид и ферровольфрам, и конечные продукты: металлический вольфрам и карбид вольфрама [7]. В литературе авторами упоминаются прогрессивные и новые способы переработки вольфрамового сырья [8]:

- сплавление с сульфатом натрия и углем с образованием вольфрамата натрия или сульфосолей вольфрама;
- восстановительная плавка хвостов вольфрамового производства с добавлением в шихту CaO и Fe с образованием металлического расплава;
- хлорирование вольфрамового сырья с образованием летучих хлоридов и оксихлоридов вольфрама, которые легко разлагаются водой с образованием вольфрамовой кислоты;
- разложение вольфрамитовых концентратов растворами соды в автоклавах при повышенных температуре и давлении;
- спекание вольфрамитов с известью с целью превращения вольфрамита в шеелит с последующей его кислотной переработкой в паравольфрамат аммония;
- электролитическое восстановление вольфрам-содержащих продуктов и концентратов с получением металлического вольфрама технического качества;
- щелочное доизвлечение вольфрама из кеков кислотного разложения шеелитовых концентратов.

Вольфрамит имеет высокую плотность, поэтому гравитационное разделение является одним из основных методов обогащения вольфрама. Оборудование для обогащения вольфрамита в основном состоит из дробилки, кругового вибрационного грохота, стержневой мельницы, питателя, приспособление обезвоживания и конвейера.

В КНР используется промышленная технология переработки вольфрамового сырья [9] в которой процесс гравитационного разделения вольфрама включает многоступенчатое измельчение, несколько стадий отсадки, централизованную обработку мелкодисперсного шлама для получения концентрата и вывода большого количества хвостов в отдельную переработку. Крупные и средние хвосты отсадки направляются в стержневую мельницу для дальнейшего измельчения, а продукты измельчения возвращаются на вибросито образуя замкнутый контур. Вибросито обычно имеет две стадии сепарации, фракции с крупными и средними зернами возвращаются в циркуляционный контур, а шлам обрабатывается отдельно, а выход отвальных хвостов может достигать 45-55 %.

В настоящее время в Китае в основном перерабатывают вольфрамитовые, а также шеелитовые руды. Запасов богатой шеелитовой руды немного, поэтому на объем добычи приходится лишь около 10 % этого

сырья. Хотя запасов вольфрамитa меньше, чем шеелита, вольфрамитовая руда более богатая, ее легко добывать и обогащать, и общий объем добычи составляет более 90 %. Методы обогащения вольфрама в основном включают следующие виды:

- гравитационное разделение – в определенной среде или воде, на основе разницы в плотности минералов. Преимущества метода в простой конструкции оборудования и низкой себестоимости. Процессы гравитационного обогащения включают сепарацию в плотной среде, отсадочную сепарацию, сепарацию в желобах, центробежную сепарацию;

- флотация наиболее широко используемый метод обогащения, подходит для мелкозернистых материалов, а также для частиц руды размером менее 10 мкм, которые трудно извлечь другими методами обогащения.

- магнитная сепарация – метод удаления примесей магнитных металлов в масле с помощью магнитной силы.

United Carbide Corporation в США [12] разработала «известковый метод» для флотации шеелита и некоторые заводы также используют метод флотации для шеелита. Собирателями, обычно используемыми при флотации вольфрамитa, являются олеиновая кислота, сульфосукцинамид, фениларсиновая кислота и фосфоновая кислота. Салицилгидроксамовая кислота также является многообещающим собирателем вольфрамитa. Олеиновая кислота обладает сильной улавливающей способностью, но плохой селективностью.

Авторы работ Зеликман А. Н., Никитина Л.С., Лосева С. С., Цейтина Н. Я. исследовали [7,13] способы по получению конечного продукта переработки вольфрамового сырья - паравольфрамата аммония или вольфрамовая кислота, при термическом разложении которых получают триоксид вольфрама.

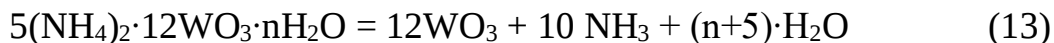
Способы разложения вольфрамового концентрата делятся на три группы и включают в себя процессы:

- спекание (сплавление) с содой (добавка SiO_2 для шеелита), выщелачивание, фильтрация, промывка, результат разложения раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 содержащий примеси F, P, As, Si, (отвалы) направляется на очистку (CaCl_2) с образованием CaWO_4 , разложение CaWO_4 с образованием H_2WO_4 , растворение, выпарка и кристаллизация паравольфрамата аммония (ПВА), попутно получая осадок MoS_3 ;

- разложение растворами соды в автоклавах и едкого натра (для вольфрамата), фильтрация и промывка, результат разложения раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 , очистка от примесей, экстракция аминами, реэкстракция $\text{NH}_{3\text{aq}}$, образование раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, выпарка и кристаллизация паравольфрамата аммония (ПВА);

- разложение кислотами (HCl , HNO_3), получение технической вольфрамовой кислоты H_2WO_4 , растворение $\text{NH}_{3\text{aq}}$ с образованием раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, выпарка и кристаллизация паравольфрамата аммония (ПВА).

Триоксид вольфрама получают прокаливанием вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония:



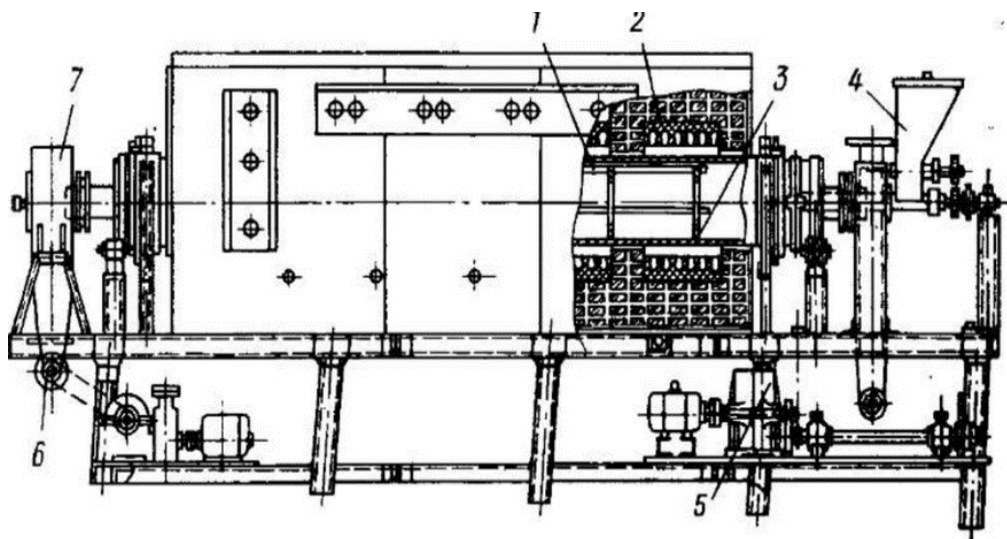
Вода полностью выпаривается из вольфрамовой кислоты при температуре 500 °С, а паравольфрабат аммония разлагается при 250 °С.

Известны способы получения вольфрама из соединений [4]:

- восстановление WO_3 водородом;
- восстановление WO_3 или CaWO_4 углеродом;
- восстановление галогенидов (WF_6 , WCl_6) водородом;
- металлотермическое восстановление оксидов или вольфраматов (магнием, алюминием и др.)
- термическая диссоциация карбонила вольфрама;
- электрическое получение вольфрама в расплавленных средах.

Для большинства способов получения вольфрама используют пирометаллургический процесс восстановления металла из его оксидов газообразным восстановителем водородом.

На первой стадии восстановления из ангидрида вольфрама образуется диоксид, из которого получают чистый вольфрамовый порошок. Восстановление проводят в трубчатых печах (рисунок 1), обогреваемых сразу несколько труб из жаростойкой стали электрическим током или газом.



1 – стальная труба; 2 – корпус и электронагреватель; 3 – стальные дырчатые диски, замедляющие продвижение материала; 4 – загрузочный бункер; 5 – привод; 6 – разгрузочное устройство; 7 – камера подачи водорода.

Рисунок 1 – Трубчатая вращающаяся печь для восстановления вольфрамового ангидрида водородом [11]

Вольфрамовый ангидрид помещают в никелевые лодочки, постепенно продвигаемые навстречу току водорода. Лодочка последовательно попадает в зоны все более высоких температур и более сухого водорода, а затем постепенно остывает. Для окончательного охлаждения служит холодильник в разгрузочном конце трубы. Передел имеет одну или две стадии и проводится в одной или двух последовательно действующих печах: окислы сначала нагревают до 750°C , а затем до 900°C . Двустадийное восстановление менее производительно и сопровождается большими механическими потерями, но позволяет точнее регулировать крупность [4,11].

Примесь кислорода восстанавливают при температуре 350°C , пропуская газ над катализатором из медной губки, смеси ее с порошками железа и никеля или над палладием. Для увеличения поверхности катализатор наносят на инертную прокладку из асбеста или шамота. Пары воды улавливают силикагелем - гранулами сухой кремнекислоты или цеолитом - алюмосиликатом натрия. Поглотитель периодически регенерируют сушкой, включая электронагреватель. Избыток водорода при восстановлении в 8-10 раз больше необходимого расхода. После выхода из печей его оборачивают, предварительно удалив основную массу влаги в холодильнике, а остаток ее в осушителе. При небольшом размере печи (внутренний диаметр трубы из хромистой стали равен 60 мм, длина нагреваемой зоны 4 м), ее производительность составляет до 15-25 кг/сутки в зависимости от требуемой зернистости вольфрамового порошка.

Температура восстановления равна 850°C , скорость водорода 800 л/час, т. е. в 2-2,5 раза больше теоретически необходимой. Скорость вращения 2-3 оборота в минуту [11].

На практике до настоящего времени используется технология восстановления триоксида вольфрама водородом в трубчатых печах, в которых слой материала является неподвижным. Недостатками такой технологии являются:

- сложность конструкции печи с герметизирующими загрузочным и разгрузочным тамбурами;
- использование механических толкателей лодочек;
- диффузия водорода через толстый слой порошка, снижающая производительность печи восстановления.

Восстановление триоксида вольфрама водородом с получением вольфрамового порошка является традиционной технологией массового производства. На одном из заводов КНР [14] процесс восстановления триоксида вольфрама водородом проводят в две стадии:

- засыпают порошок нанотриоксида вольфрама в трубчатую водородную печь, устанавливают условия и подают водород, процесс проводится при температуре 580°C в течение 1 часа;
- вторая стадия поднимают температуру до 800°C и восстанавливают в течение 1 часа, после получившийся порошок оставляют остывать в защищенной потоком водорода печи.

С целью развития технологии восстановления в работе изучалось влияние температуры, продолжительности, расхода водорода на степень восстановления триоксида вольфрама с использованием перемешивания за счет создания виброкипящего (псевдоожиженного) слоя.

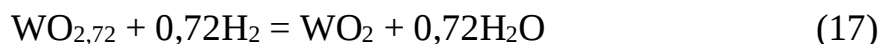
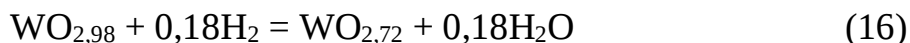
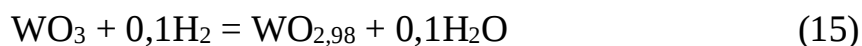
2 Термодинамика и кинетика восстановления триоксида вольфрама

Восстановление трехвалентного оксида вольфрама водородом ведут вплоть до температуры плавления. Отмечается вероятность что водород растворяется в вольфраме. По исследованиям ученых Нибура и Фухса [11] при спекании вольфрамового штабика с водородом при $T = 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержание газа в металле составляет около 2 см^3 на 100 г металла.

Реакция образования вольфрама из его высшего оксида при восстановлении водородом может быть описана уравнением:



Существование промежуточных оксидов в действительности делает выше представленную реакцию более сложной, протекающей в несколько стадий в соответствии с существованием четырех оксидов вольфрама:



Важным показателем, по которому можно судить о характере реакции, являются условия ее равновесия. При каждой температуре существует определенные равновесные условия, характеризующиеся константой равновесия. Если условно принять, что оксиды вольфрама не образуют между собой твердые растворы в твердом состоянии (отсутствие взаимной растворимости), тогда константа равновесия для каждой реакции выражается отношением равновесных парциальных давлений паров воды и водорода:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \quad (19)$$

Температурная зависимость констант равновесия реакций (13-16) по данным авторов работы Васильевой И. А., Герасимова Я. И. и Симанова Ю. П. [15] представлена на рисунке 2 и описывается уравнениями (19-22):

$$\lg K_{p1} = - 3792/T + 4,8268 \quad (20)$$

$$\lg K_{p2} = - 1442,5/T + 1,684 \quad (21)$$

$$\lg K_{p3} = - 801,7/T + 0,8615 \quad (22)$$

$$\lg K_{p4} = - 2219/T + 1,5809 \quad (23)$$

Прямые, соответствующие второй и третьей реакциями восстановления на рисунке 2, пересекаются при 858 °С. Следовательно, ниже этой температуры оксид $WO_{2,9}$ восстанавливается до WO_2 , минуя стадию образования $WO_{2,72}$. Все реакции восстановления – эндотермические, поэтому константы равновесия увеличиваются с ростом температуры. Для последней стадии константа равновесия имеет низкие значения, что свидетельствует о том, что в условиях, близких к равновесным, реакция протекает медленно.

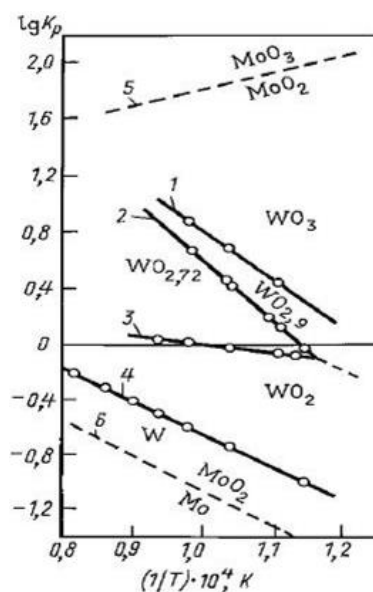


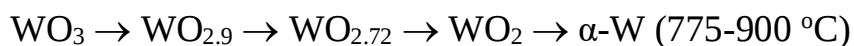
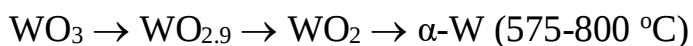
Рисунок 2 – Зависимость константы равновесия от температуры для реакций восстановления оксидов вольфрама и молибдена водородом.

Экспериментально установлено, что оксиды заметно возгоняются при достижении температур: 800 °С – WO_3 , 1000 °С – WO_2 . В связи с этим на практике обычно изменяют состав газовой смеси (влажность водорода), а не температуру, тем более что это технологически легче сделать.

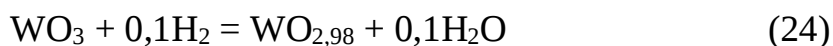
В условиях, близких к равновесным, реакции идут медленно и для их ускорения в производственных условиях создают 8-10-кратный избыток водорода в газовой смеси (за счет скорости подачи водорода в муфель в печи). С этой же целью водород перед подачей в печь подвергают очистке от примесей кислорода и влаги (регенерация). Колебания в содержании влаги в водороде нежелательно еще и в связи с тем, что это существенно влияет на величину зерна вольфрамового порошка и нарушает тем самым стандартность его свойств. Несмотря на то что повышение температуры ускоряет процесс восстановления, на практике ее ограничивают из-за изменения зернистости

порошка. На первой стадии восстановления от WO_3 до WO_2 температуру выдерживают в пределах 750-800 °С, а на стадии WO_2 до W в пределах 850-900 °С. Только при получении особо крупнозернистого вольфрама температуру восстановления выдерживают 1200 °С. Из-за большой удельной поверхности порошка вольфрама на его поверхности образуется оксидная пленка, поэтому содержание кислорода в порошке вольфрама не удается получить менее 0,2 %.

Кинетику и механизм восстановления WO_3 водородом, авторы работы [15] изучали, используя методы непрерывной гравиметрии, газового анализа, термографии в сочетании с рентгенофазовым анализом продуктов восстановления. Опыты проводили с заданной скоростью и влажностью в токе водорода, припускаясь над тонким слоем порошка триоксида, исключая внешне-диффузионное торможение. Выводы большинства исследователей совпадают, согласно которым восстановление WO_3 может протекать тремя способами:



Температурные границы зависят от влажности водорода. Изучение процесса восстановления с помощью термовесовой установки, на которых определяли потерю массы навески WO_3 при пропускании водорода, позволило установить, что взаимодействие WO_3 с водородом начинается при температуре 390 °С. В интервале 380-440 °С образуется пирофорный оксид вольфрама по обратимой реакции:



При 440-630 °С протекает обратимая реакция превращения $WO_{2,9}$ непосредственно в металлический пирофорный оксид вольфрама. Такая же реакция протекает выше 630 °С, но уже с образованием $\alpha-W$. Вольфрам может также образовываться непосредственно из других промежуточных оксидов. В промежуточных условиях, когда высота засыпки WO_3 в лодку более 25 мм, скорость восстановления на стадиях $WO_3 \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow WO_2$ и $WO_3 \rightarrow W$ в значительной мере контролируется диффузией паров воды через слой порошка к его поверхности.

Согласно исследованиям, Г. А. Меерсона росту частиц при переносе через газовую фазу способствуют следующие факторы: высокая температура восстановления и быстрый подъем ее по длине печи, высокий слой WO_3 в лодочке, повышенная влажность водорода, малая скорость подачи водорода в печь, быстрое продвижение лодочек с WO_3 к высокотемпературной зоне печи.

Все эти условия, за исключением температуры, задерживают процесс восстановления WO_3 . Прямых доказательств летучести в атмосфере водорода оксидов вольфрама во времена Г. А. Меерсона не было. Позже это было подтверждено в работах Глезера, им было обнаружено соединение $\text{WO}_2(\text{OH}_2)$, образующееся при взаимодействии WO_3 с парами воды и устойчивое только при высоких температурах

При восстановлении оксидов вольфрама углеродом процесс осуществляется путем одновременного протекания двух реакций:



Восстановление углеродом при температурах 900-1000 °С с лимитирующим звеном является реакция (25), а выше 1000 °С лимитирующей становится реакция (24) с учетом реакционной диффузии ионов металла и кислорода [15].

Для установления форм существования вольфрама в системе W-O-H выполнили термодинамический анализ с помощью диаграмм $\log p\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ - $\log p\text{H}_2(\text{g})$ (рисунок 3), построенных в программе HSC Chemistry 8 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

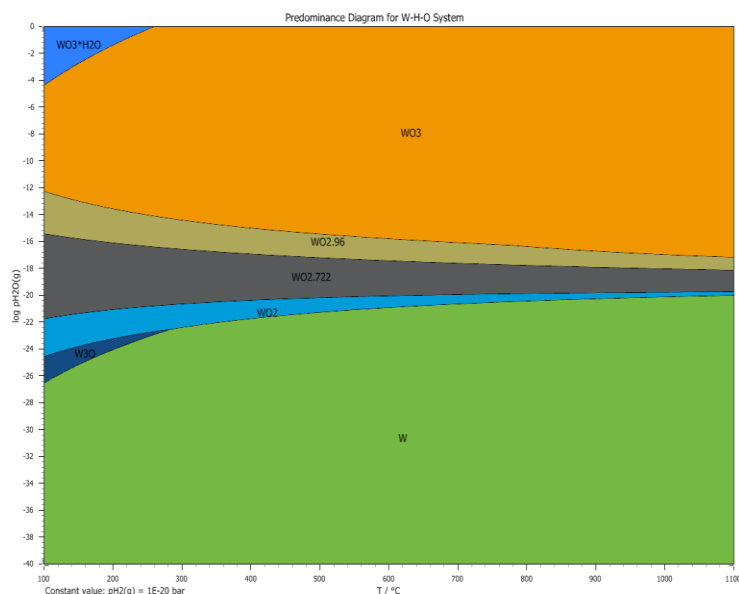


Рисунок 3 - Диаграмма парциальных давлений системы W-O-H

Термодинамический анализ системы W-O-H показал существование фаз оксида вольфрама и подтвердил возможные стадии восстановления по выше представленным реакциям (15-18).

В программе HSC Chemistry 8 были получены термодинамические характеристики: энтальпия ΔH , энтропия ΔS , энергия Гиббса ΔG , константа

равновесия $\log K$ для реакций (15-18) данные по восстановлению WO_3 водородом представлены в таблицах (3-6).

Таблица 3 – Термодинамические характеристики реакции
 $25WO_3 + H_2(g) = 25WO_{2.96} + H_2O(g)$

Reaction Equation							
25WO ₃ + H ₂ (g) = 25WO _{2.96} + H ₂ O(g)							
Reaction Data							
T °C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K		Log K	
0,000	-42,416	35,398	-52,085	9,141E+009		9,961	
50,000	-43,527	31,620	-53,745	4,877E+008		8,688	
100,000	-43,945	30,399	-55,288	5,497E+007		7,740	
150,000	-44,005	30,241	-56,802	1,029E+007		7,012	
200,000	-43,906	30,461	-58,319	2,747E+006		6,439	
250,000	-43,770	30,735	-59,849	9,467E+005		5,976	
300,000	-43,677	30,905	-61,390	3,939E+005		5,595	
350,000	-43,682	30,898	-62,936	1,888E+005		5,276	
400,000	-43,823	30,682	-64,477	1,008E+005		5,004	
450,000	-44,126	30,249	-66,001	5,858E+004		4,768	
500,000	-44,613	29,599	-67,498	3,636E+004		4,561	
550,000	-45,299	28,741	-68,957	2,378E+004		4,376	
600,000	-46,195	27,686	-70,369	1,622E+004		4,210	
650,000	-47,311	26,444	-71,723	1,145E+004		4,059	
700,000	-48,653	25,029	-73,010	8,303E+003		3,919	
750,000	-50,229	23,451	-74,223	6,160E+003		3,790	
800,000	-86,320	-10,943	-74,576	4,268E+003		3,630	
850,000	-82,091	-7,092	-74,126	2,804E+003		3,448	
900,000	-77,965	-3,496	-73,863	1,945E+003		3,289	
950,000	-73,963	-0,155	-73,773	1,415E+003		3,151	
1000,000	-70,105	2,936	-73,843	1,071E+003		3,030	
Species Data							
Formula	M	Conc.	Input Amounts				Extrapolated From T(K)
	g/mol	wt-%	mol	g	Volume	Unit	
WO3	231,838	99,965	25,000	5795,955	809,491	ml	-
H2(g)	2,016	0,035	1,000	2,016	22,414	l	-
WO2.96	231,198	99,689	25,000	5779,956	0,000	ml	-
H2O(g)	18.015	0.311	1,000	18.015	22.414	l	-

По данным таблицы 3 видно, что значение энергии Гиббса ΔG реакции (15) при повышении температуры до 850 °C (рисунок 4) закономерно приобретает отрицательное значение и показывает термодинамическую возможность протекания реакции. С повышением температуры величина

константы равновесия реакции восстановления снижается, что свидетельствует о необходимости повышения парциального давления водорода и снижения парциального давления паров воды.

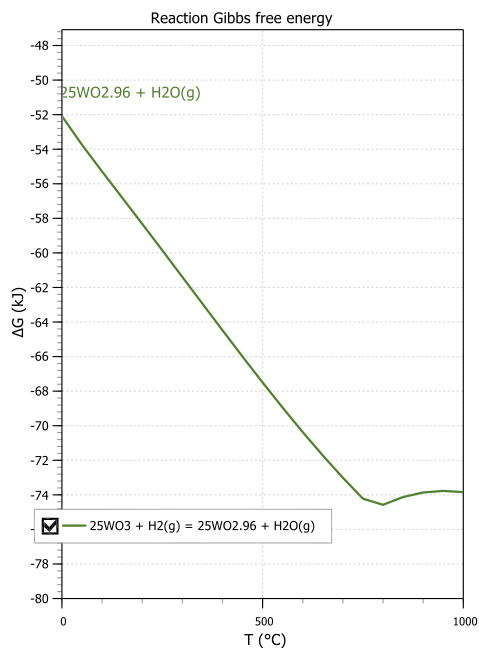


Рисунок 4 – График зависимости энергии Гиббса ΔG от температуры
 $25\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 25\text{WO}_{2.96} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

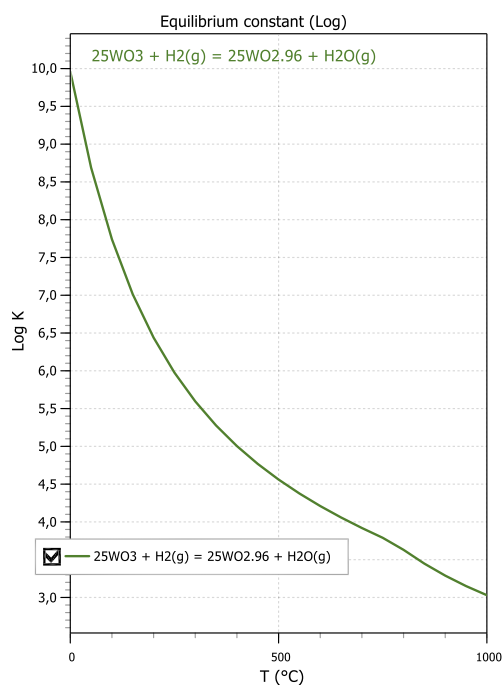


Рисунок 5 – График зависимости константы равновесия $\log K$ от температуры
 $25\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 25\text{WO}_{2.96} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Таблица 4 – Термодинамические характеристики реакции
 $3,571\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 3,571\text{WO}_{2,72} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Reaction Equation							
3.571WO ₃ + H ₂ (g) = 3.571WO _{2.72} + H ₂ O(g)							
Reaction Data							
T °C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K		Log K	
0,000	-20,969	32,552	-29,861	5,138E+005		5,711	
50,000	-21,626	30,346	-31,432	1,206E+005		5,081	
100,000	-22,271	28,488	-32,902	4,037E+004		4,606	
150,000	-22,909	26,884	-34,285	1,708E+004		4,233	
200,000	-23,545	25,463	-35,593	8,506E+003		3,930	
250,000	-24,185	24,178	-36,834	4,764E+003		3,678	
300,000	-24,830	23,000	-38,013	2,915E+003		3,465	
350,000	-25,484	21,907	-39,135	1,909E+003		3,281	
400,000	-26,147	20,884	-40,205	1,318E+003		3,120	
450,000	-26,820	19,920	-41,224	9,505E+002		2,978	
500,000	-27,503	19,006	-42,197	7,098E+002		2,851	
550,000	-28,198	18,135	-43,126	5,456E+002		2,737	
600,000	-28,904	17,303	-44,011	4,297E+002		2,633	
650,000	-29,621	16,504	-44,856	3,454E+002		2,538	
700,000	-30,350	15,735	-45,662	2,826E+002		2,451	
750,000	-31,091	14,993	-46,430	2,347E+002		2,371	
800,000	-36,739	9,609	-47,051	1,951E+002		2,290	
850,000	-36,605	9,731	-47,535	1,625E+002		2,211	
900,000	-36,462	9,856	-48,024	1,376E+002		2,138	
950,000	-36,314	9,980	-48,520	1,181E+002		2,072	
1000,000	-36,163	10,100	-49,022	1,027E+002		2,011	
Species Data							
Formula	M g/mol	Conc. wt-%	Input Amounts				Extrapolated From T(K)
			mol	g	Volume	Unit	
WO3	231,838	99,757	3,571	827,894	115,628	ml	-
H2(g)	2,016	0,243	1,000	2,016	22,414	l	-
WO2.72	227,358	97,829	3,571	811,897	0,000	ml	-
H2O(g)	18,015	2,171	1,000	18,015	22,414	l	-

По данным таблицы 4 можно сделать вывод что величина энергии Гиббса ΔG второй стадии восстановления реакции (16) также закономерно снижается (рисунок 6) и показывает возможность протекания химической реакции. С повышением температуры величина константы равновесия реакции восстановления снижается, что свидетельствует о необходимости

повышения парциального давления водорода и снижения парциального давления паров воды.

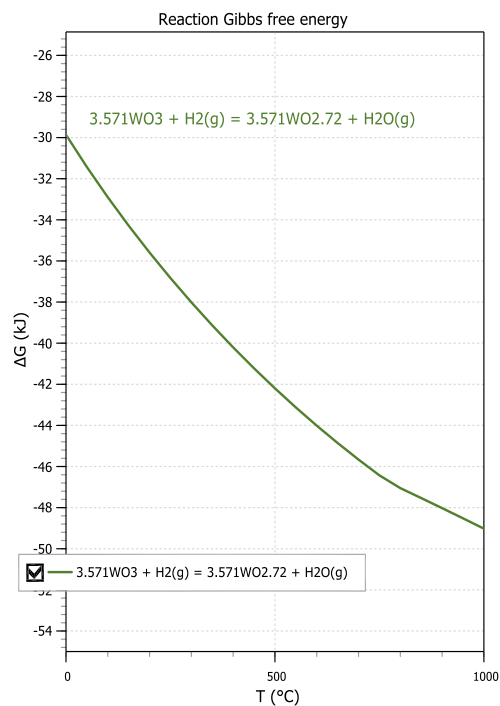


Рисунок 6 - График зависимости энергии Гиббса ΔG от температуры реакции
 $3,571\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 3,571\text{WO}_{2,72} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

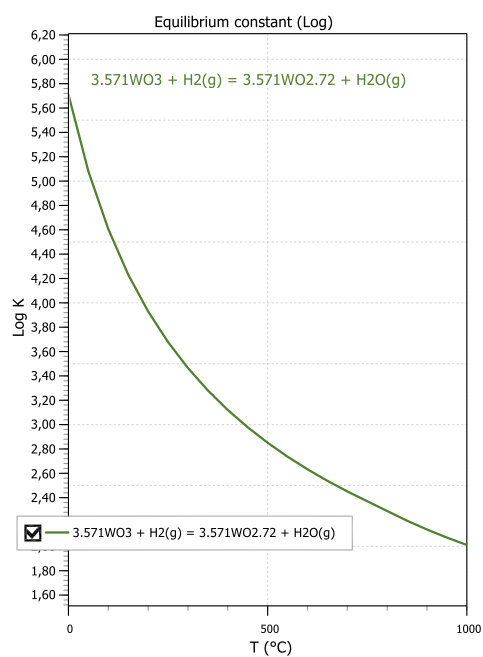


Рисунок 7 – График зависимости константы равновесия $\log K$ от температуры
 $3,571\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = 3,571\text{WO}_{2,72} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Таблица 5 – Термодинамические характеристики реакции
 $\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Reaction Equation							
WO3 + H2(g) = WO2 + H2O(g)							
Reaction Data							
T °C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K	Log K		
0,000	11,412	33,805	2,178	3,833E-001	-0,416		
50,000	10,800	31,753	0,539	8,183E-001	-0,087		
100,000	10,126	29,817	-1,000	1,380E+000	0,140		
150,000	9,429	28,063	-2,446	2,004E+000	0,302		
200,000	8,722	26,484	-3,809	2,634E+000	0,421		
250,000	8,014	25,062	-5,097	3,228E+000	0,509		
300,000	7,309	23,775	-6,318	3,765E+000	0,576		
350,000	6,610	22,606	-7,477	4,234E+000	0,627		
400,000	5,919	21,539	-8,580	4,633E+000	0,666		
450,000	5,236	20,559	-9,632	4,964E+000	0,696		
500,000	4,560	19,656	-10,637	5,232E+000	0,719		
550,000	3,891	18,817	-11,599	5,446E+000	0,736		
600,000	3,228	18,036	-12,520	5,611E+000	0,749		
650,000	2,571	17,304	-13,403	5,734E+000	0,758		
700,000	1,917	16,614	-14,251	5,821E+000	0,765		
750,000	1,266	15,962	-15,065	5,877E+000	0,769		
800,000	-0,755	14,035	-15,816	5,887E+000	0,770		
850,000	-1,153	13,672	-16,509	5,859E+000	0,768		
900,000	-1,548	13,329	-17,184	5,823E+000	0,765		
950,000	-1,942	12,999	-17,842	5,781E+000	0,762		
1000,000	-2,338	12,682	-18,484	5,734E+000	0,758		
Species Data							
Formula	M g/mol	Conc. wt-%	Input Amounts				Extrapolated From T(K)
			mol	g	Volume	Unit	
WO3	231,838	99,138	1,000	231,838	32,380	ml	-
H2(g)	2,016	0,862	1,000	2,016	22,414	l	-
WO2	215,839	92,296	1,000	215,839	19,985	ml	-
H2O(g)	18,015	7,704	1,000	18,015	22,414	l	-

По данным таблицы 5 можно сделать вывод что величина энергии Гиббса ΔG третьей стадии восстановления реакции (17) также закономерно снижается (рисунок 8) и показывает возможность протекания химической реакции. С повышением температуры величина константы равновесия реакции восстановления приобретает положительное значение, что свидетельствует о снижении парциального водорода.

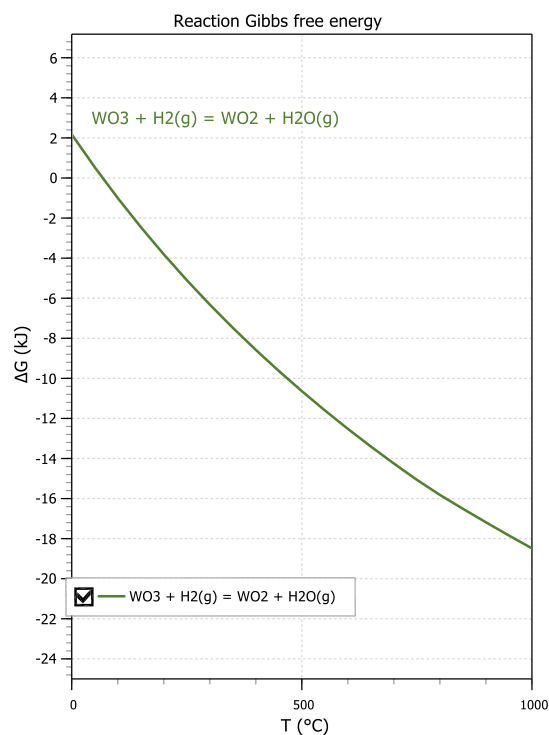


Рисунок 8 - График зависимости энергии Гиббса ΔG от температуры реакции $\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

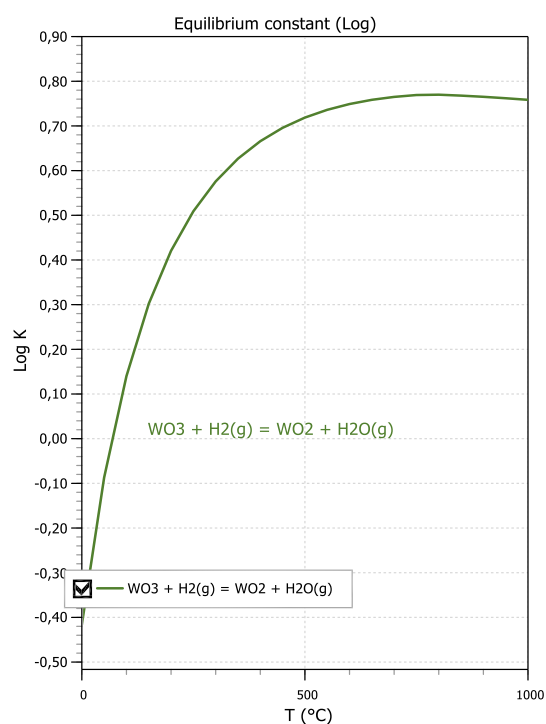


Рисунок 9 - График зависимости константы равновесия $\log K$ от температуры $\text{WO}_3 + \text{H}_2(\text{g}) = \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Таблица 6 – Термодинамические характеристики реакции
 $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Reaction Equation							
WO3 + 3H2(g) = W + 3H2O(g)							
Reaction Data							
T °C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K	Log K		
0,000	118,232	133,983	81,634	2,442E-016	-15,612		
50,000	116,529	128,276	75,076	7,303E-013	-12,137		
100,000	114,579	122,673	68,804	2,332E-010	-9,632		
150,000	112,503	117,453	62,803	1,765E-008	-7,753		
200,000	110,348	112,641	57,052	5,024E-007	-6,299		
250,000	108,146	108,218	51,532	7,150E-006	-5,146		
300,000	105,920	104,153	46,224	6,123E-005	-4,213		
350,000	103,682	100,411	41,111	3,578E-004	-3,446		
400,000	101,446	96,958	36,178	1,558E-003	-2,808		
450,000	99,216	93,764	31,411	5,382E-003	-2,269		
500,000	97,001	90,802	26,798	1,547E-002	-1,811		
550,000	94,804	88,048	22,327	3,829E-002	-1,417		
600,000	92,629	85,483	17,990	8,389E-002	-1,076		
650,000	90,480	83,089	13,776	1,661E-001	-0,780		
700,000	88,357	80,850	9,679	3,023E-001	-0,520		
750,000	86,265	78,753	5,689	5,123E-001	-0,290		
800,000	82,833	75,480	1,832	8,144E-001	-0,089		
850,000	81,058	73,862	-1,901	1,226E+000	0,088		
900,000	79,324	72,352	-5,556	1,768E+000	0,247		
950,000	77,630	70,938	-9,138	2,456E+000	0,390		
1000,000	75,971	69,609	-12,651	3,304E+000	0,519		
Species Data							
Formula	M g/mol	Conc. wt-%	Input Amounts				Extrapolated From T(K)
			mol	g	Volume	Unit	
WO3	231,838	97,458	1,000	231,838	32,380	ml	-
H2(g)	2,016	2,542	3,000	6,048	67,241	l	-
W	183,840	77,281	1,000	183,840	9,525	ml	-
H2O(g)	18,015	22,719	3,000	54,046	67,241	l	-

По данным таблицы 6 можно сделать вывод что величина энергии Гиббса ΔG четвертой стадии восстановления реакции (18) также закономерно снижается (рисунок 10) и показывает возможность протекания химической реакции.

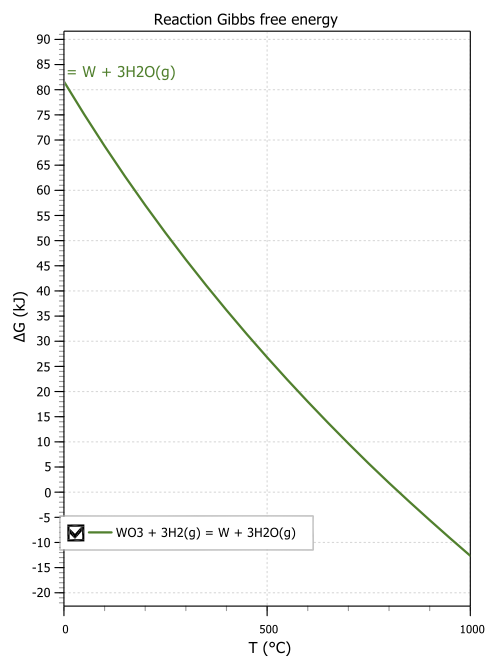


Рисунок 10 - График зависимости энергии Гиббса ΔG от температуры реакции $WO_3 + 3H_2(g) = W + 3H_2O(g)$

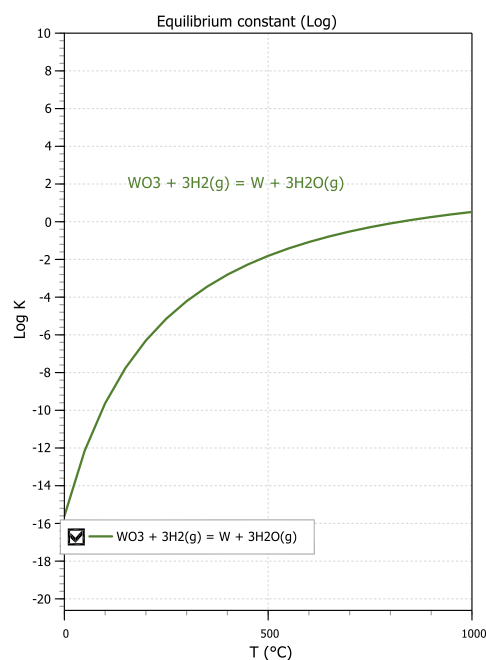


Рисунок 11 - График зависимости константы равновесия $\log K$ от температуры $WO_3 + 3H_2(g) = W + 3H_2O(g)$

С повышением температуры величина константы равновесия реакции восстановления растет, что свидетельствует о снижении парциального водорода.

3 Лабораторные исследования восстановления триоксида вольфрама водородом в виброкипящем слое

3.1 Исходные материалы и реактивы

Перечень химических реактивов и веществ, использованных при выполнении исследовательской работы представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Перечень химических реагентов и веществ

Наименование	Химическая формула	Соответствие качеству	Назначение
Вольфрам (VI) окись для спектрального анализа	WO ₃	ТУ 6-094236-76	Исходная проба
Гидроокись калия	KOH	СТ СЕВ 1439-78	Раствор электролита (12%), для проведения процесса электролиза
Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	ГОСТ 1942-63	Постройка электролизера, для получения водорода
Органическое стекло	-	ГОСТ 17622-72	
Силикагель	SiO ₂	ГОСТ 3956-76	Осушитель от влаги
Хлорид кальция	CaCl ₂	ГОСТ 450-77	Осушитель от влаги

Для проведения исследования и разработки технологии восстановления вольфрама газообразным восстановителем нужно было провести ряд подготовительных работ: собрать установку для проведения процесса электролиза и получения газообразного восстановителя (водорода), подготовить и отработать методику очистки водорода от нежелательных примесей, продумать и собрать установку реактора, подготовить необходимую химическую посуду и реагенты.

Материалы, использованные в ходе эксперимента:

- мерные широкодонные колбы V = 1 л;
- корундовые (алундовые) одноканальные и двухканальные трубки;
- склянка Тищенко для твердых веществ;
- корундовые (алундовые) тигли;
- соединительные силиконовые трубки;
- технические весы.

В качестве исходной пробы был взят порошок WO₃ светло-зеленого цвета, соответствующие ТУ 6-094236-76 (рисунок 12). С целью получения количественного состава пробы нанопорошка был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) рисунок 13.

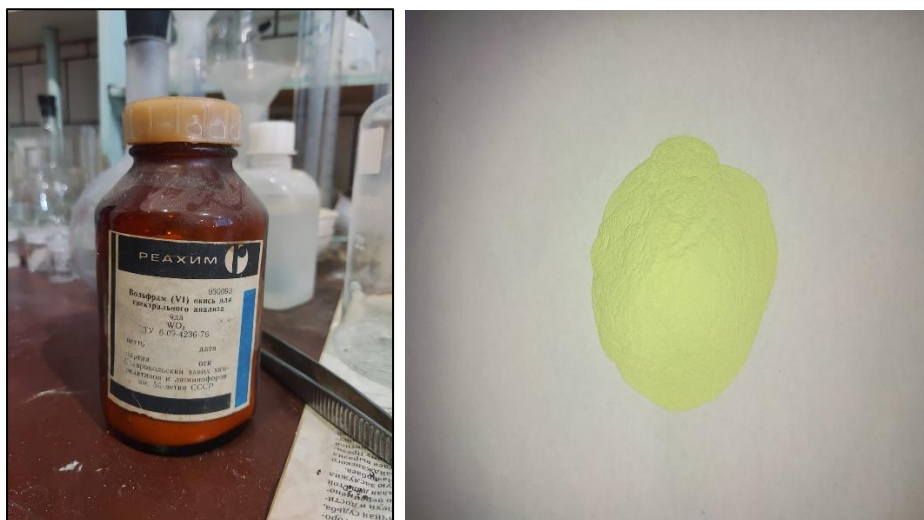


Рисунок 12 – Исходный порошок WO_3



Рисунок 13 – Дифрактограмма порошка WO_3

Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Анализ пробы подтвердил, что порошок оксида вольфрама технологический чистый и не содержит явных примесей.

3.2 Оборудование для получения водорода

Известно, что наиболее совершенный метод получения водорода – электролитический. Для проведения лабораторных опытов в соответствии с методикой А. И. Левина и А. В. Помосова [17] смонтирован электролизер (рисунок 14) для получения водорода. Водородные электролизеры удобны особенно в тех случаях, когда требуется постоянный ток водорода в течение длительного времени.



Рисунок 14 – Лабораторные электролизеры для получения водорода

Установка, состояла из широкодонной стеклянной колбы, наполненной 12 % раствором гидроокиси калия и погруженной в нее трубкой диаметром 34 мм, внутри которой находился электрод (анод), а второй электрод (катод) был прикреплен вдоль трубки и контактировал с раствором.

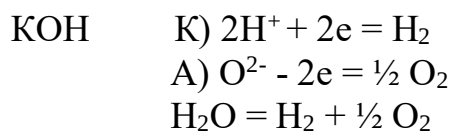
Для проведения опыта был приготовлен раствор гидроокиси калия концентрацией 12 %. На технических весах взвесили 260 г КОН и развели на 2 л воды.

$$C = \frac{m_{\text{раст. вещества}}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{260}{2260} = 12 \%$$

Все детали электролизера крепились на эмалит, клей для органического стекла.

3.2.1 Расчет производительности электролизера и расхода водорода для процесса восстановления

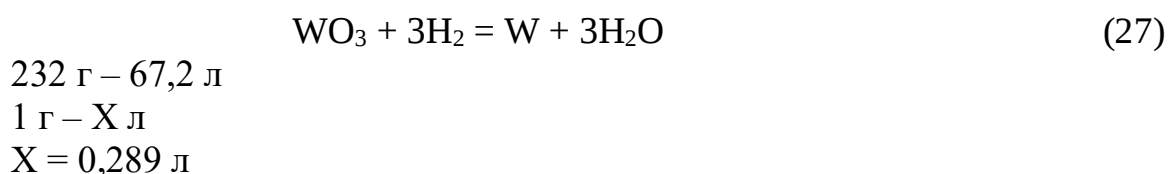
Согласно второму закону Фарадея при одинаковом количестве электричества масса вещества, выделившегося в результате электролиза различных электролитов, пропорциональна отношению молярной массы к валентности. Так же известно, что потребуется 96500 Кл = 26,8 А/час на восстановление 1 г/экв вещества.



$$\begin{array}{ll} 1 \text{ г/экв } \text{H}_2 = 1 \text{ г} & 22,4 \text{ л } \text{H}_2 - 26,8 \text{ А/ч} \\ 1 \text{ г/экв } \text{O}_2 = 16 \text{ г} & \text{У} - 3,03 \text{ А} \\ 1 \text{ г/моль} - 22,4 \text{ л} & \text{У} = 2,5 \text{ л/час} \end{array}$$

Из этого следует что производительность водородного электролизера при силе тока 3,03 А и напряжении 0,7 В составит 2,5 л H_2 .

Для реакции восстановления триоксида вольфрама водородом теоретический расход водорода составит:



Расход водорода по закону Фарадея рассчитывается как:

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2} * 0,92$$

Для реакции восстановления навески триоксида вольфрама по 5,0 грамм теоретический расход водорода составляет $\text{X} = 1,45 \text{ л}$.

По литературным источникам [15] практический расход водорода на восстановление триоксида вольфрама превышает теоретическое значение в 2,5-4 раза.

3.2.2 Система очистки водорода от примесей

Как правило водород, применяемый для восстановления оксидов вольфрама должен быть тщательно очищен от кислорода. Полученный водород согласно методике, А. И. Левина и А. В. Помосова [17] очищают, пропуская через склянки Тищенко, наполненные растворами: первая – щелочным 5 % раствором перманганата, вторая – щелочным раствором пирогаллола (KOH:пирогаллол:вода 1:1:4), третья водой. После третьей склянки полезно ставить хлоркальциевую трубку, наполненную ватой.

Система очистки водорода (рисунок 15) включает в себя склянку Тищенко для твердых веществ наполненную силикагелем и стеклянной колбы наполненной гранулами хлорида кальция (CaCl_2).



Рисунок 15 – Система очистки водорода

Водород пропускали, для очистки от тумана щелочи, кислорода и паров воды, через склянки, и для проведения опытов накапливали в емкости из полиэтиленовых камер.

3.3 Описание установки восстановления в виброкипящем слое

Для проведения исследований восстановления вольфрама водородом была собрана установка, представленная на рисунке 16.



Рисунок 16 – Лабораторное оборудование процесса восстановления оксида вольфрама водородом

Схема экспериментальной установки (рисунок 17), включает: электролизер, подключенный к выпрямителю; систему очистки состоящую из

склянки Тищенко наполненной осушителем силикагелем и колбой с хлоридом кальция (CaCl_2); микрокомпрессора для подачи очищенного от влаги водорода из газгольдера в хроматограф (рисунок 18), ротаметр расхода водорода и электропечь с реактором (рисунок 19), весо-измерительную установку для определения количества образовавшихся паров воды.

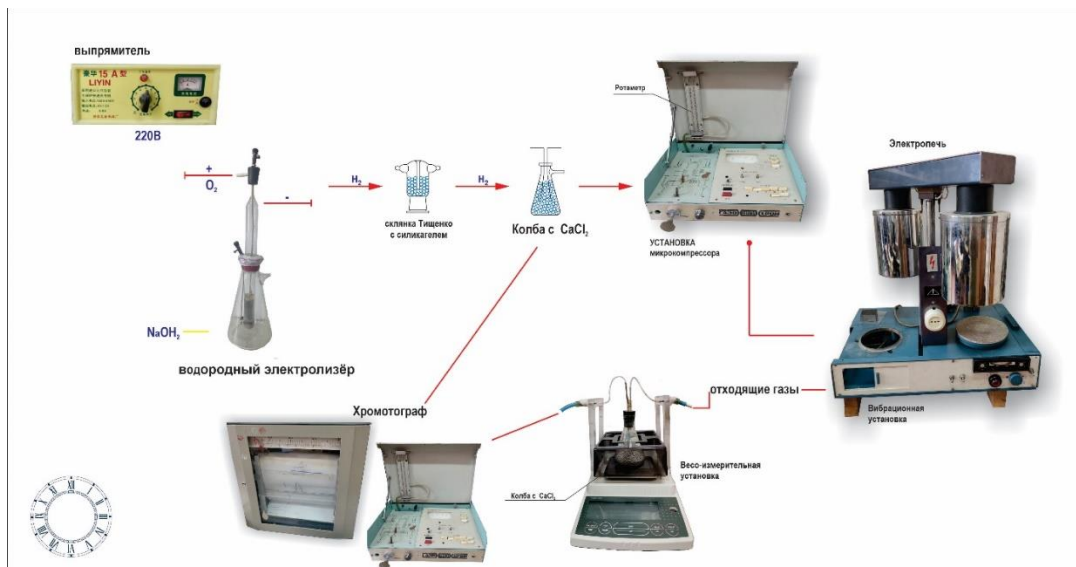


Рисунок 17 – Схема лабораторного оборудования процесса восстановления оксида вольфрама водородом

Согласно схеме, образовавшиеся пары воды направляются обратно на систему очистки и процесс становится цикличным.



Рисунок 18 – Аналитический прибор для хроматографического анализа

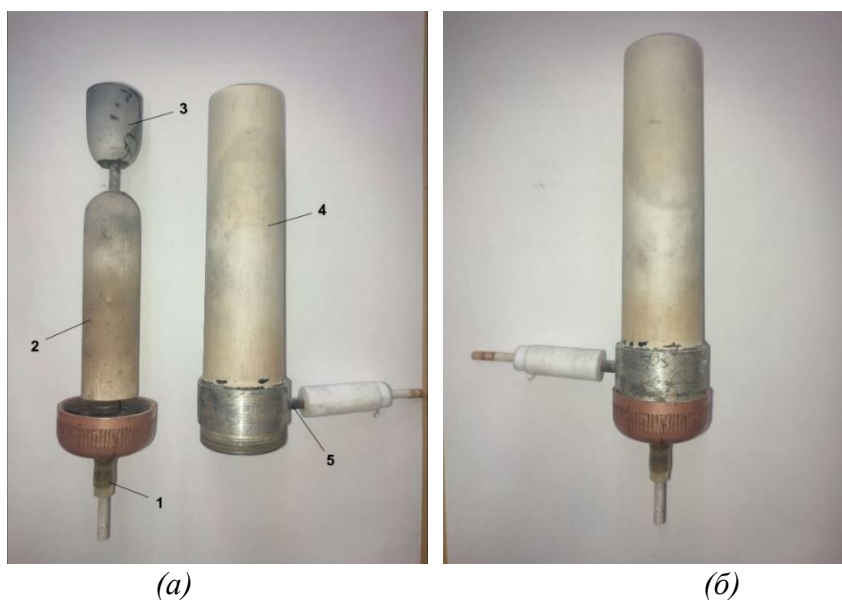
Водород подавали в реактор печи микрокомпрессором, находящимся в корпусе хроматографа.

Практический расход водорода измерялся с помощью ротаметров и по плану экспериментов составлял от 1,9 до 6,56 л/ч. Калибровка ротаметра производилась с помощью пенного расходомера.

Опыты по восстановлению проводили в герметичном реакторе с алундовым корпусом, приведенном на рисунке 20.

Реактор для восстановления приведенный на рисунке 19 помещали в электропечь с диапазоном нагрева от 100 до 1000 °С (рисунок 20). Исходная проба в тигле заранее помещена в реактор, разогретый до нужной температуры. Перед подачей водорода в разогретый реактор, систему предварительно промывали водородом при комнатной температуре. Содержание кислорода на выходе реактора определяли на хроматографе.

К реактору подключена вибрационная установка, создающая «псевдо-кипящий» слой.



(а) – разобранный реактор: 1 – трубка для подачи водорода в реактор; 2 – теплоизолирующая вставка из огнеупорного материала; 3 – тигель с исходной навеской; 4 – внешний корпус реактора; 5 – трубка отвода отходящих газов;
(б) – собранный реактор.

Рисунок 19 – Устройство реактора для помещения навески



Рисунок 20 – Электродпечь с герметичным реактором, подключенным к установке вибрации

Для создания псевдо-кипящего слоя в внутренняя трубка подачи водорода через отрезок силиконового шланга соединена с электромагнитным вибратором. Снизу печи, через алундовую трубку, вибратор подключен к реактору (тигель), в который помещается навеска исходной пробы. Амплитуда вибрации составляет от 0,1-1,0 мм при напряжении питания электровибратора 40-55 вольт. Порошок перемешивается, что обеспечивает контакт водорода с частицами оксида в слое восстанавливаемой навески, при этом вынос порошка за пределы тигля не наблюдается.

Подача водорода в реактор осуществляется с помощью микрокомпрессора и его расход измеряется поплавковым ротаметром. Температура в электродпечи измеряется Pt-PtRh термопарой и регулируется электронным блоком.

Для изучения восстановления оксидов вольфрама авторы применяли термографические методы [18], основанные на физико-химическом нагревании и охлаждении. Определяли степень восстановления путем взвешивания исходной навески до начала опыта и конце [19].

В настоящей работе отходящие газы, содержащие пары воды в результате протекания реакций восстановления оксидов вольфрама, направляются на измерительную установку (рисунок 21), состоящую из лабораторных весов с точностью измерения 0,001 грамма и установленную на весах колбу с хлоридом кальция. Изменение веса образовавшейся влаги фиксировалось через каждые 5 минут.

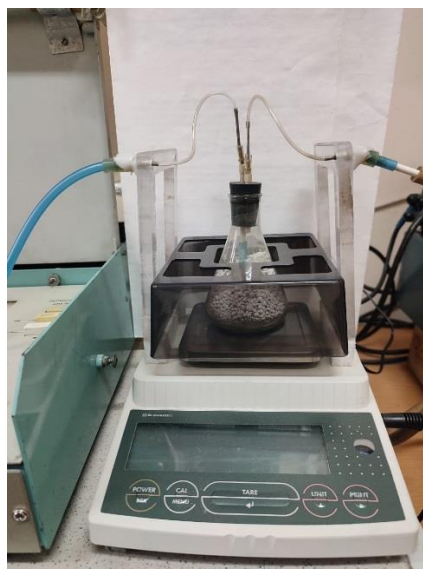


Рисунок 21 – Весо-измерительная установка

Выявлено что подача водорода через реактор и гибкие трубки не влияют на показания лабораторных весов. При появлении в газах паров воды в колбе происходит их поглощение предварительно осушенным хлоридом кальция. Перед началом опыта показания весо-измерительной установки устанавливаются на нулевое значение с учетом веса колбы и хлорида кальция (учет тары).

Далее в ходе процесса восстановления пары воды улавливаются в колбе с хлоридом кальция, что непрерывно отражается показаниями электронных весов.

3.4 Методика проведения экспериментов и обработки данных

Эксперименты проводили по методу В.П.Малышева «Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента и обработки данных» [23-24].

Основными факторами, влияющими на степень восстановления оксида вольфрама, являются: температура, продолжительность, расход водорода и интенсивность вибрации, зависящая от напряжения питания. План эксперимента составлен по программе «Вероятностно-детерминированного планирования экспериментов», интерфейс которой приведен на рисунке 23.

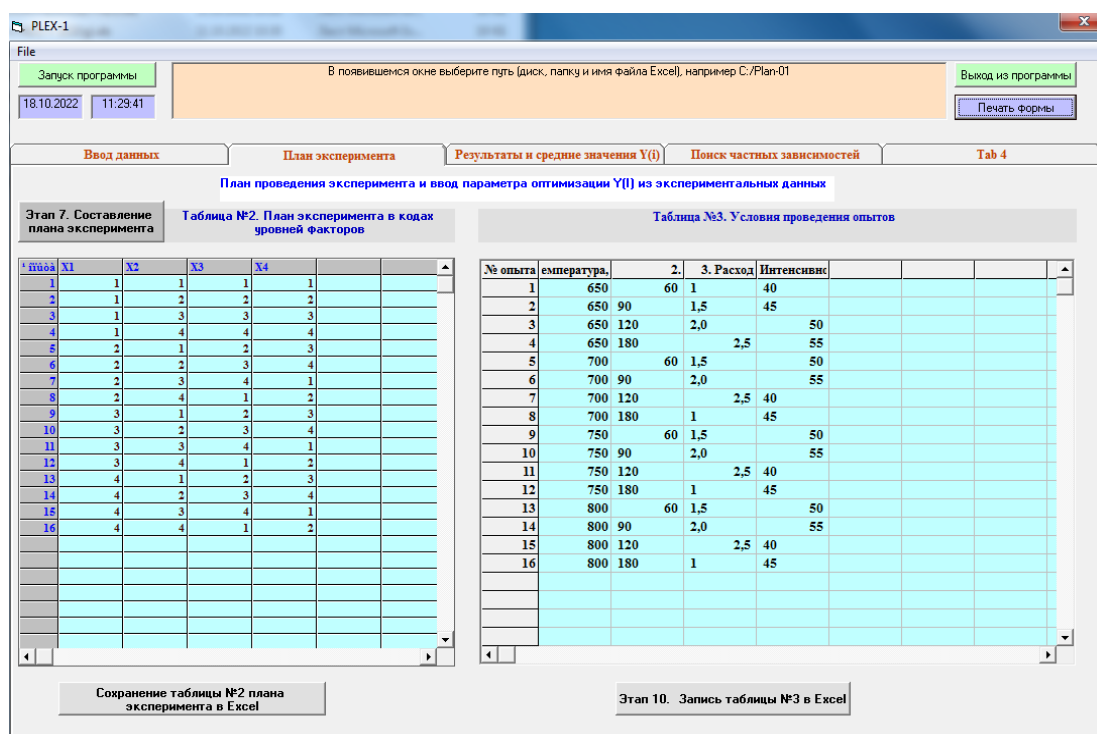


Рисунок 22 – Интерфейс программы планирования эксперимента

Расход водорода в рисунке 22 указан по программе как показатели делений ротаметра, соответствующие значения от 1,0 до 2,5. В таблице 8 представлен расход водорода в единице измерения л/час.

Таблица 8 – Условия проведения опытов по плану эксперимента с расходом водорода в л/час

№ опыта	Температура, °C	Продолжительность, мин	Расход H ₂ , л/час	Напряжение питания электровибратора, Вт
1	650	60	3,79	40
2	650	90	4,22	45
3	650	120	4,66	50
4	650	180	6,56	55
5	700	60	4,22	50
6	700	90	4,66	55
7	700	120	6,56	40
8	700	180	3,79	45
9	750	60	4,22	50
10	750	90	4,66	55
11	750	120	6,56	40
12	750	180	3,79	45
13	800	60	4,22	50
14	800	90	4,66	55
15	800	120	6,56	40
16	800	180	3,79	45

Эксперименты по плану опытов проводили на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 23.

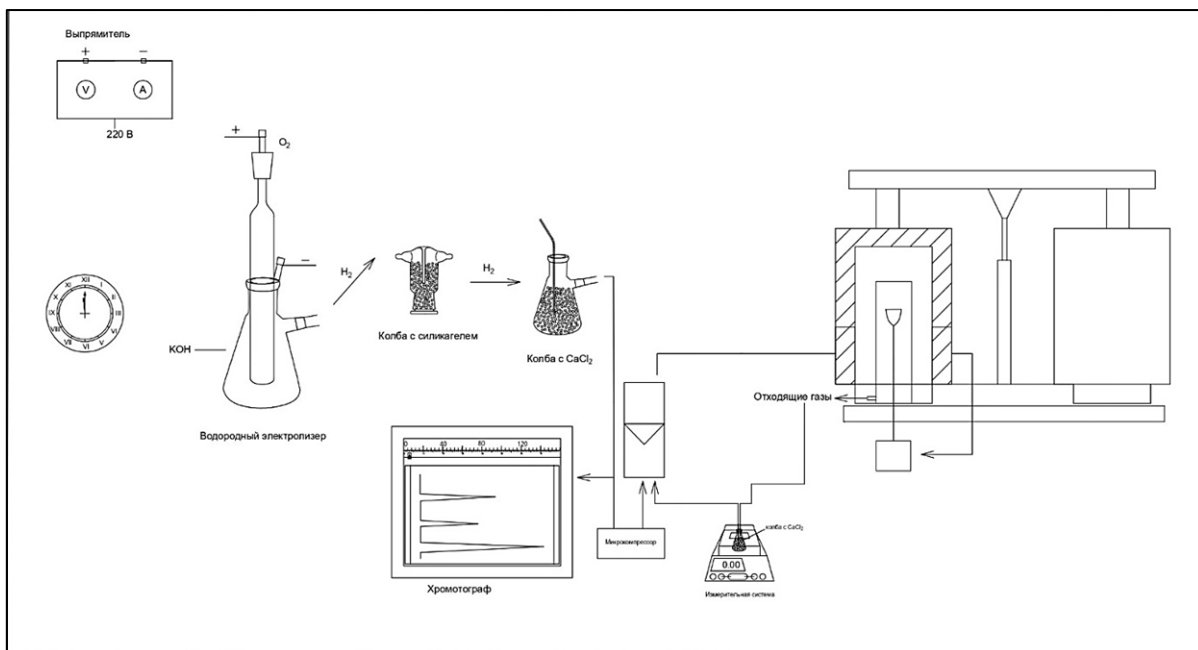


Рисунок 23 – Технологическая схема процесса восстановления оксида вольфрама

Перед проведением эксперимента навеска WO_3 массой 5 г помещалась в алундовый тигель, который загружался в реактор печи.

Согласно реакции (28) масса полностью восстановившегося вольфрама составляет:



$$232 \text{ г } \text{WO}_3 - 184 \text{ г } \text{W}$$

$$5 \text{ г } \text{WO}_3 - x \text{ г } \text{W}$$

$$X = 3,96 \text{ г}$$

Содержание кислорода в этой навеске составляет $5 - 3,96 = 1,04 \text{ г } \text{O}_2$ или в пересчете на массу образующихся паров воды 1,163 г, что используется при определении степени восстановления на представленной весовой установке.

Данные по первому опыту согласно плану эксперимента, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Данные по первому опыту восстановления WO_3

Продолжи- тельность, мин	Температура	P_{H_2O}	Y , ед.	Скорость восстановления
0	650	0	0,0000	0,0000
5	650	0,008	0,0072	0,0014
10	650	0,027	0,0229	0,0031
15	650	0,029	0,0255	0,0005
20	650	0,032	0,0274	0,0004
25	650	0,035	0,0301	0,0005
30	650	0,038	0,0333	0,0007
35	650	0,045	0,0386	0,0010
40	650	0,052	0,0444	0,0012
45	650	0,062	0,0536	0,0018
50	650	0,085	0,0732	0,0039
55	650	0,088	0,0758	0,0005
60	650	0,152	0,1307	0,0110

$Q(H_2) = 3,79$ л/час

Масса порошка после восстановления $m_{кон} = 4,78$ г.

$m_{нач} - m_{кон} = 5 - 4,78 = 0,22$ г

Степень восстановления по кислороду: $V_{ст} = 0,22 / 1,04 * 100 = 21 \%$

Порошок после восстановления изменил цвет от светло-зеленого на коричневый рисунок 24.

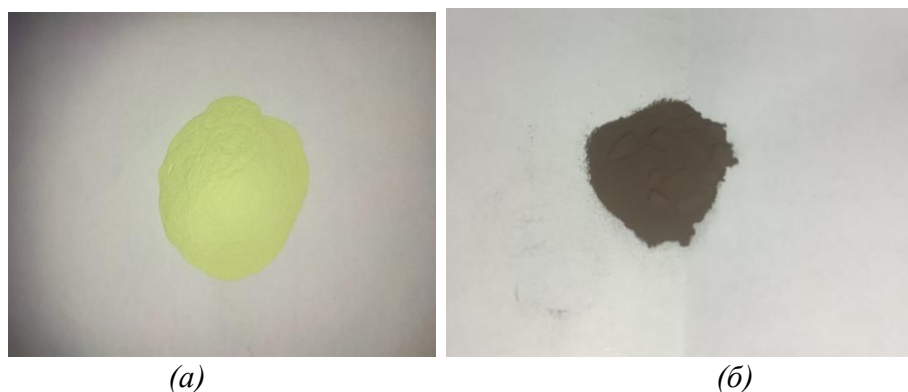


Рисунок 24 – Порошок до (а) и после (б) восстановления

Степень восстановления по водороду (Y_1) вычисляется по формуле:

232 г WO_3 – 54 г H_2O

5 г WO_3 – x г

$X = 1,163$ г

1,163 г H₂O – 100 %

P_{H₂O} – x

$$X = (P_{H_2O} * 100) / 1,163$$

Остальные 15 опытов проводились и рассчитывались согласно методике, представленной выше. Снимки полученных проб показаны на рисунке 25.



Рисунок 25 – Снимки полученных 16 проб после процесса восстановления

Полученные данные по степени восстановления сводились в таблицу 10.

Таблица 10 – Данные по степени восстановления 16 опытов

№ опыта	Температура, °С	Продолжительность, мин	Расход H ₂ , л/час	Напряжение питания электровибратора, Вт	Y(I) эксп.
1	650	60	3,79	40	0,132
2	650	90	4,22	45	0,271
3	650	120	4,66	50	0,295
4	650	180	6,56	55	0,321
5	700	60	4,22	50	0,271
6	700	90	4,66	55	0,28
7	700	120	6,56	40	0,293
8	700	180	3,79	45	0,301
9	750	60	4,22	50	0,35
10	750	90	4,66	55	0,356
11	750	120	6,56	40	0,365
12	750	180	3,79	45	0,37
13	800	60	4,22	50	0,542
14	800	90	4,66	55	0,55
15	800	120	6,56	40	0,562
16	800	180	3,79	45	0,573

3.5 Результаты опытов

В результате обработки данных получены следующие парные зависимости. Данные по выборке парных зависимостей представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Данные по выборке парных зависимостей

Фактор	Уровни	SY(J,L)	X(J,L)	YE(J,L)
Температура	1	0,989	650	0,254
Температура	2	0,815	700	0,286
Температура	3	1,1	750	0,36
Температура	4	1,975	800	0,554
Продолжительность	1	1,16	60	0,319
Продолжительность	2	1,363	90	0,361
Продолжительность	3	0,981	120	0,379
Продолжительность	4	1,375	180	0,396
Расход водорода	1	1,226	1	0,349
Расход водорода	2	1,283	1,5	0,353
Расход водорода	3	1,269	2,0	0,367
Расход водорода	4	1,101	2,5	0,385
Напряжение питания электровибратора	1	0,952	40	0,338
Напряжение питания электровибратора	2	1,349	45	0,378
Напряжение питания электровибратора	3	1,189	50	0,365
Напряжение питания электровибратора	4	1,389	55	0,373

На основании данных таблицы 10 были построены графики парных зависимостей степени восстановления WO_3 (рисунки 26-29).

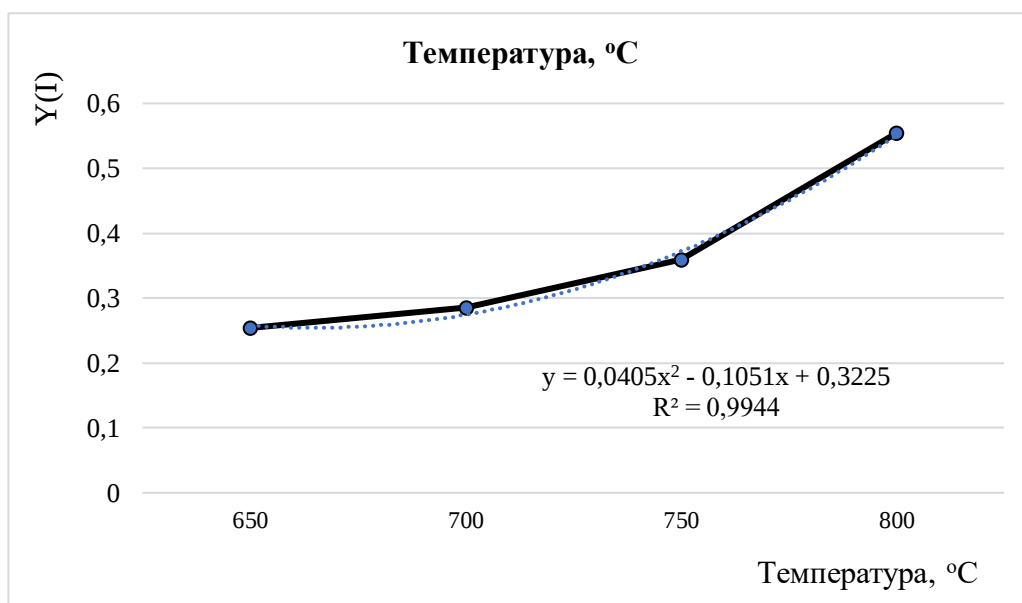


Рисунок 26 – График парной зависимости степени восстановления Y(I) от температуры

На рисунке 26 представлена зависимость степени восстановления от температуры проведения процесса. С увеличением температуры процесса наблюдается увеличение степени восстановления оксида вольфрама. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, чем больше температура восстановления, тем больше степень восстановления.

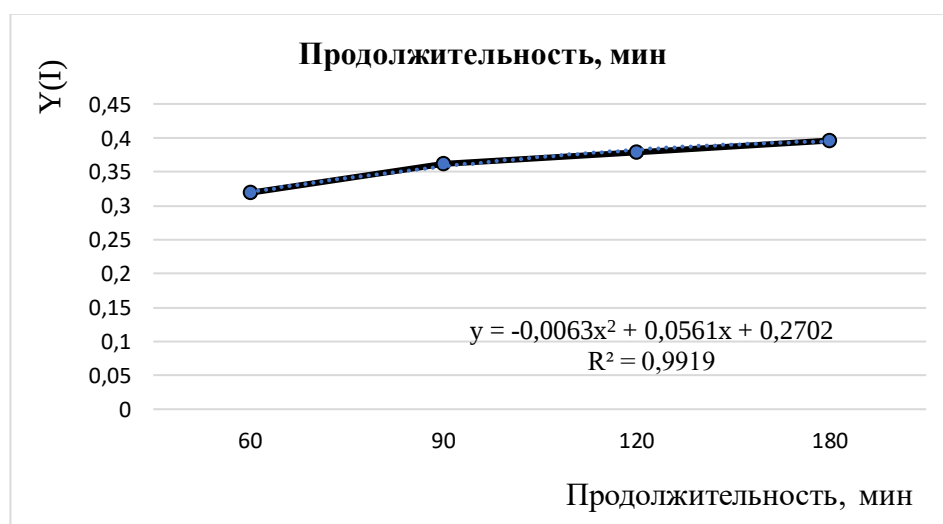


Рисунок 27 – График парной зависимости степени восстановления Y(I) от продолжительности

На рисунке 27 представлена зависимость степени восстановления от продолжительности процесса. С увеличением продолжительности процесса степень восстановления закономерно повышается. Исходя из полученных

данных можно сделать вывод, что увеличение продолжительность процесса положительно влияет на степень восстановления.

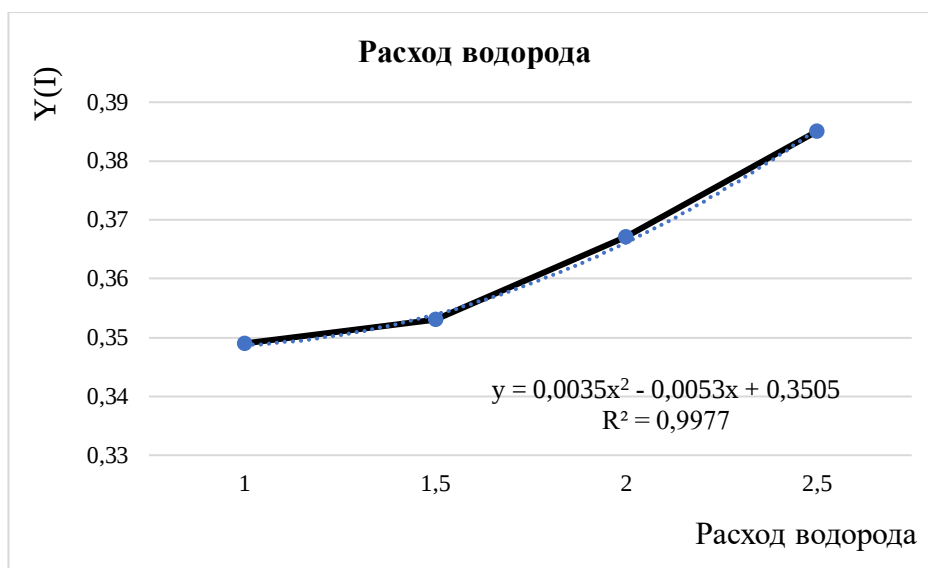


Рисунок 28 – График парной зависимости степени восстановления Y(I) от расхода водорода

На рисунке 28 показана зависимость степени восстановления от расхода водорода. При повышении расхода водорода степень восстановления нелинейно возрастает. Исходя из полученных данных можно сделать вывод что увеличение расхода водорода позволяет увеличить степень восстановления.

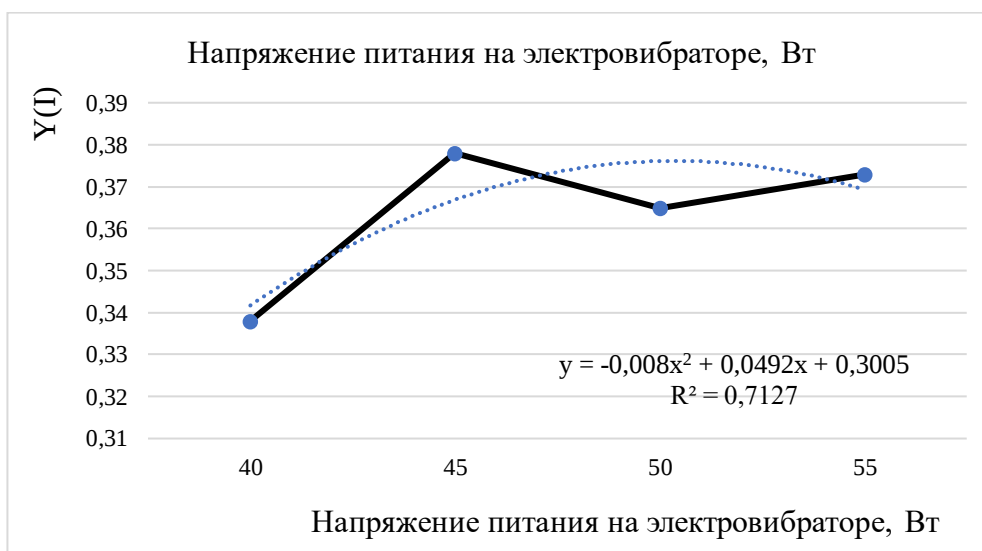


Рисунок 29 – График парной зависимости степени восстановления Y(I) от напряжения питания на электровибраторе

Данный график показывает зависимость степени восстановления от величины амплитуды вибрации (напряжение питания на электровибраторе) и носит нелинейный характер по причине нестабильности напряжения в электрической сети. Теоретически эта зависимость должна закономерно повышаться.

Полученные зависимости отражают результаты опытов по восстановлению триоксида вольфрама водородом, который содержал примесь кислорода. По данным холостого опыта без навески триоксида вольфрама количество образовавшихся паров воды за счет примеси кислорода приведено в таблице 12. Это количество воды было учтено в результатах приведенных опытов.

Таблица 12 – Данные холостого опыта без навески

Продолжительность	Температура	$P_{H_2O \text{ х.о}}$
0	800	0,000
5	800	0,006
10	800	0,011
15	800	0,019
20	800	0,026
25	800	0,031
30	800	0,036
35	800	0,047
40	800	0,058
45	800	0,071
50	800	0,083
55	800	0,098
60	800	0,112
65	800	0,136
70	800	0,160
75	800	0,174
80	800	0,187
85	800	0,200
90	800	0,212
95	800	0,225
100	800	0,238
105	800	0,247
110	800	0,256
115	800	0,269
120	800	0,282
125	800	0,300
130	800	0,319
135	800	0,333

Продолжение таблицы 12

Продолжительность	Температура	$P_{H_2O \text{ х.о}}$
140	800	0,347
145	800	0,362
150	800	0,376
155	800	0,391
160	800	0,406
165	800	0,419
170	800	0,431
175	800	0,446
180	800	0,460

Можно прогнозировать, что при практически полной очистке водорода от кислорода и паров воды данные по степени восстановления будут выше и составят величины, приведенные в таблице 13.

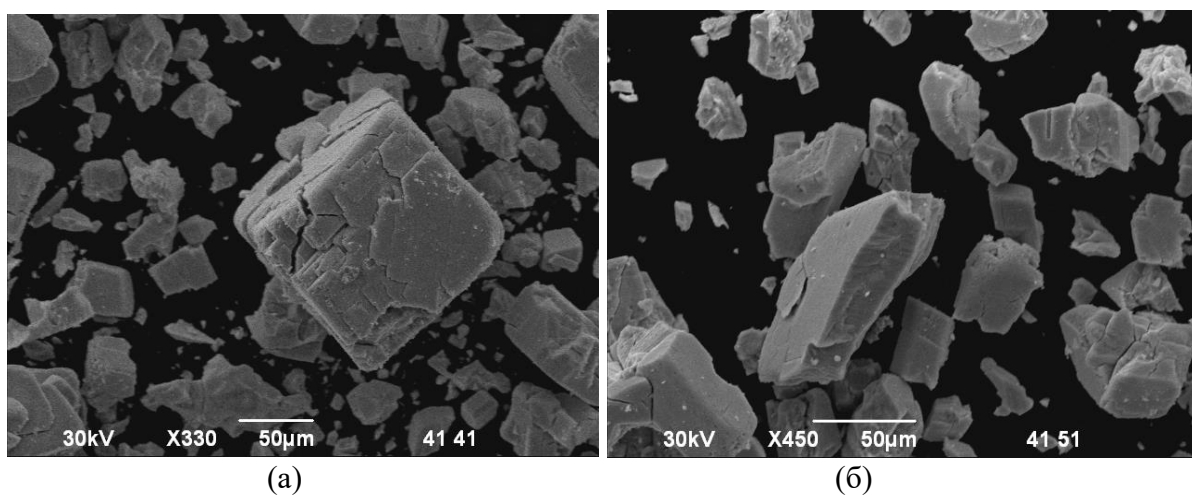
Таблица 13 – Прогнозные данные по степени восстановления водородом глубокой степени очистки.

№ опыта	Температура, °С	Продолжительность, мин	Расход H_2 , л/час	Напряжение питания электровибратора, Вт	$Y(I)$ эксп.
1	650	60	3,79	40	0,552
2	650	90	4,22	45	0,691
3	650	120	4,66	50	0,715
4	650	180	6,56	55	0,741
5	700	60	4,22	50	0,691
6	700	90	4,66	55	0,7
7	700	120	6,56	40	0,713
8	700	180	3,79	45	0,721
9	750	60	4,22	50	0,77
10	750	90	4,66	55	0,776
11	750	120	6,56	40	0,785
12	750	180	3,79	45	0,79
13	800	60	4,22	50	0,962
14	800	90	4,66	55	0,97
15	800	120	6,56	40	0,982
16	800	180	3,79	45	0,993

На рентгеновском дифрактометре X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical) (рисунок 30) проводились снимки исходной пробы (рисунок 31) и проб после процесса восстановления (рисунки 32-35).



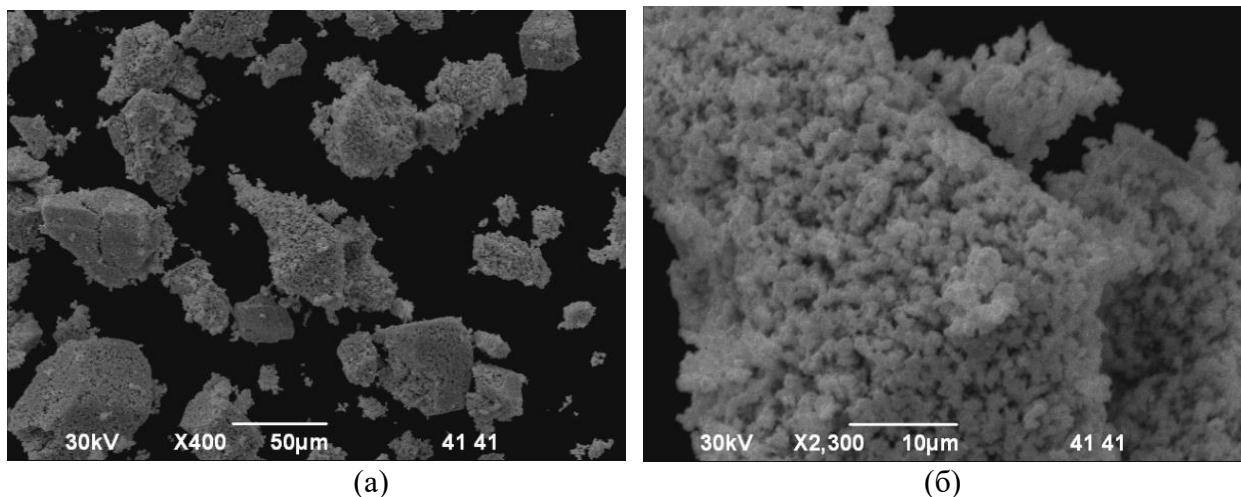
Рисунок 30 - Рентгеновский дифрактометр X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical)



(a) – X330; (б) – X450.

Рисунок 31 – Снимки исходной пробы WO_3 полученные на установке X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical)

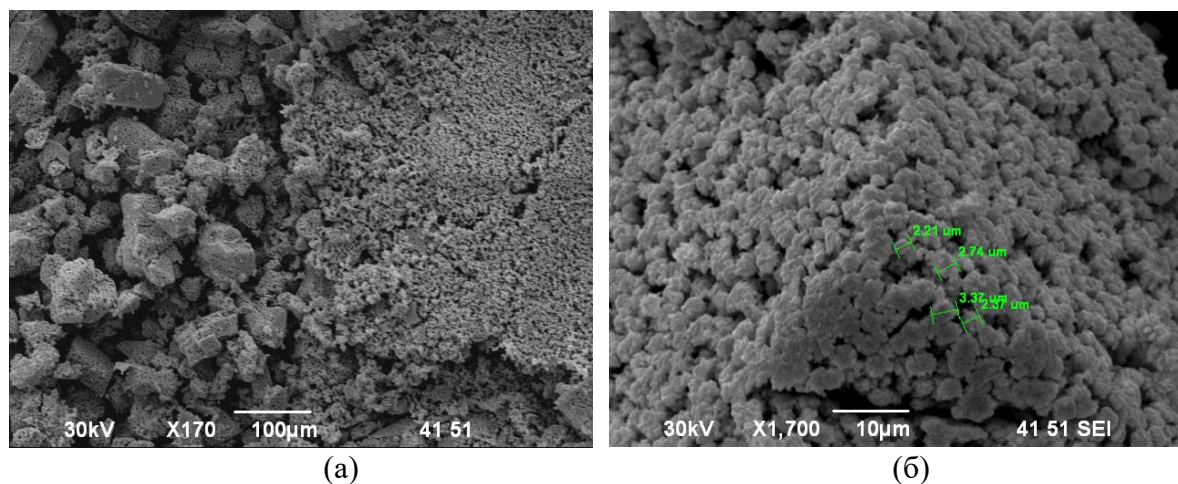
На этих снимках видно частицы триоксида вольфрама в исходной пробе, которые представлены явно выраженными кристаллами октаэдрической формы.



(a) – X400; (б) – X2300.

Рисунок 32 – Снимки порошка WO_3 полученные на установке X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical) опыта №2 при температуре восстановления $650\text{ }^\circ\text{C}$

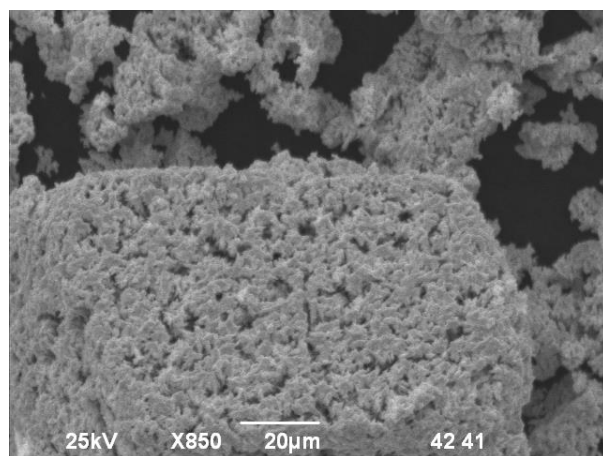
На рисунке 32 видно, что частицы порошка WO_3 под воздействием водорода при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ приобретают промежуточную (пористую) форму стадии восстановления WO_2 .



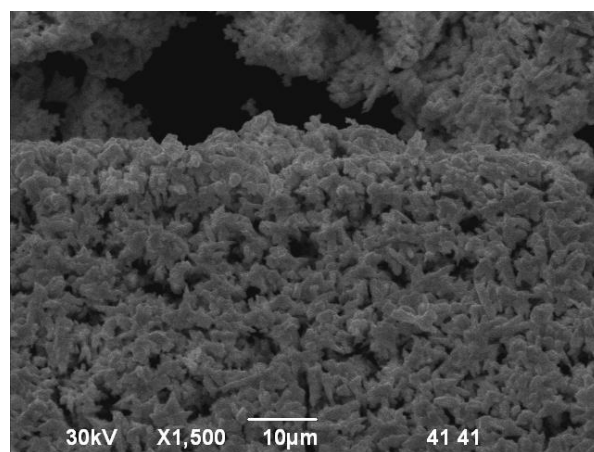
(a) – X170; (б) – X1700 с размерами.

Рисунок 33 – Снимки порошка WO_3 полученные на установке X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical) опыта №7 при температуре восстановления $700\text{ }^\circ\text{C}$

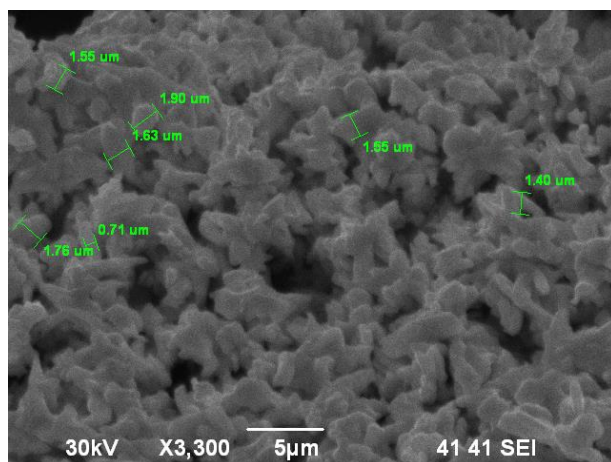
На рисунке 33 видно, что частицы порошка WO_3 под воздействием водорода при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ приобретают промежуточную (губчатую) форму стадии восстановления WO_2 .



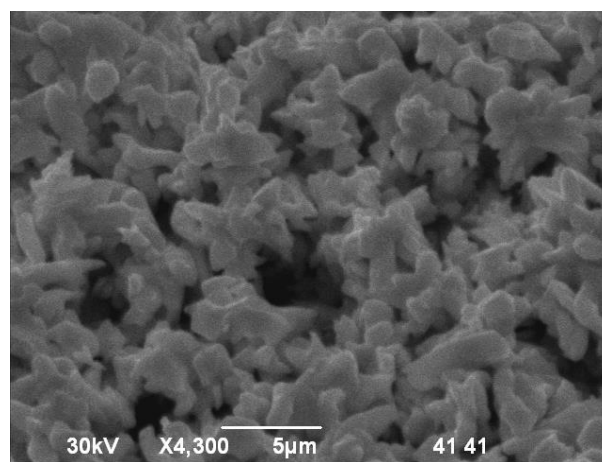
(a)



(б)



(в)

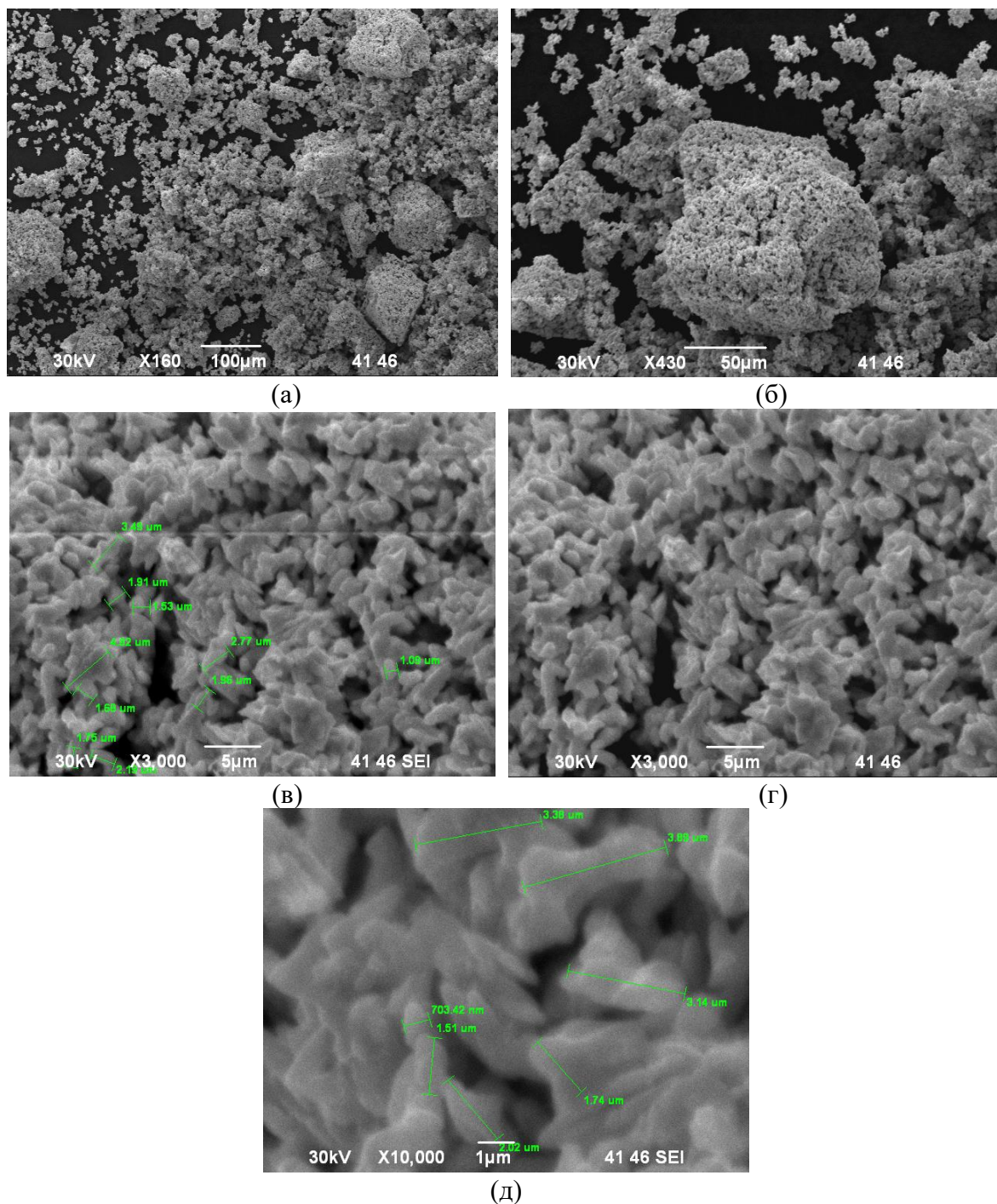


(г)

(a) – X850; (б) – X1500;
(в) – X3300 с размерами; (г) – X4300.

Рисунок 34 – Снимки порошка WO_3 полученные на установке X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical) опыта №10 при температуре восстановления 750°C

На рисунке 34 видно, что частицы порошка WO_3 под воздействием водорода при температуре 750°C приобретают промежуточную (пористую) форму стадии восстановления WO_2 .



(а) – X160; (б) – X430;
 (в) – X3000 с размерами; (г) – X3000;
 (д) – X10000 с размерами.

Рисунок 35 – Снимки порошка WO_3 полученные на установке X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical) опыта №16 при температуре восстановления $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 35 видно, что частицы порошка WO_3 под воздействием водорода при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ приобретают промежуточную (губчатую) форму стадии восстановления $WO_2 \rightarrow W$.

Выводы по разделу 3.5

1 Разработана методика по методу В.П.Малышева Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента и обработки данных. Основными факторами, влияющими на степень восстановления оксида вольфрама, являются: температура, продолжительность, расход водорода и интенсивность вибрации, зависящая от напряжения питания.

2 Был разработан и сконструирован лабораторный электролизер для получения водорода. Установка включала: систему очистки водорода, состоящую из склянки Тищенко для твердых веществ наполненная силикагелем и стеклянной колбы наполненной гранулами хлорида кальция (CaCl_2); микрокомпрессор для подачи очищенного от влаги водорода из газгольдера в хроматограф, ротаметр расхода водорода и электропечь с реактором, весо-измерительную установку для определения количества образовавшихся паров воды.

3 Составлен и реализован план эксперимента по программе «Вероятностно-детерминированного планирования экспериментов»

4 На основании результатов по степени восстановления WO_3 получены графики парных зависимостей. С повышением режимных параметров таких как температура, продолжительность опыта и расход водорода степень восстановления возрастает, влияние вибрации носит нелинейный характер по причине нестабильности напряжения в электрической сети. Теоретический эта зависимость должна закономерно повышаться.

5 Снимки исходной пробы и проб после восстановления заметно отличаются. В исходной пробе частицы порошка WO_3 при нормальных условиях представлены явно выраженными кристаллами октаэдрической формы. Тогда как, пробы после восстановления под воздействием водорода в температурном интервале от 650 до 800 °С приобретают промежуточную (губчатую) форму стадии восстановления WO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге проведенных в диссертации исследований можно сформулировать следующие основные результаты и выводы по работе:

1 Выполнен анализ современного состояния производства, добычи вольфрамовой руды. Приведены основные свойства, методы и технологии получения и применения вольфрама. Изучены существующие технологии по процессу восстановления оксидов вольфрама.

2 Исследована кинетика и термодинамика процесса восстановления триоксида вольфрама водородом. Исследованы и получены термодинамические характеристики, подтверждающие возможность восстановления триоксида вольфрама в две стадии.

3 Доработана лабораторная установка процесса восстановления оксидов вольфрама путем разработки весо-измерительного способа определения количества образующихся паров воды при восстановлении оксидов металлов.

4. Изучено влияние режимных параметров таких как температура, продолжительность опыта, напряжение питания на электровибраторе и расход водорода на степень восстановления триоксида вольфрама.

5. Достигнуты основные цели исследования – изучены закономерности процесса восстановления триоксида вольфрама водородом и доказано воздействие псевдо-кипящего слоя на процесс восстановления порошка триоксида вольфрама путем исключения внешней диффузии на поверхности восстанавливаемого материала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Денисенко В. К.. Месторождения вольфрама. М., «Недра», 1978. 143 с.
- 2 Губайдулин Ф. Г. Промышленно-генетические типы вольфрамовых месторождений Казахстана, Изв. НАН РК, сер. геол. 2008, с. 18-26.
- 3 Какие страны являются лидерами по добыче вольфрама. – Электронный ресурс: https://dzen.ru/media/statistical_look/kakie-strany-ivliaiutsia-liderami-po-dobyche-volframa-5e6de1b579f890242d5d84ff? Дата обращения к сайту: 02.02.2023.
- 4 Зеликман А. Н., Никитина А. С. Вольфрам. М.: Металлургия. 1978. – 272 с.
- 5 Tungsten: physical properties. - Электронный ресурс: <https://www.webelements.com/tungsten/> Дата обращения к сайту: 25.01. 2023.
- 6 Morcom W. R., Worrell W. L., Sell H. G., Kaplan H. I. The preparation and characterization of beta-tungsten, a metastable tungsten phase // Metallurgical Transactions. – 1974. - Vol. 5, no. 1. ISSN 0026-086X. doi:10.1007/BF02642939.
- 7 Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1986.
- 8 Хатьков В. Ю., Боярко Г. Ю. Современное состояние вольфрамовой промышленности России, Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2019. - Т. 330. - №2. – С. 124-137.
- 9 Tungsten one beneficiation line. – Электронный ресурс: <http://www.hnksjx.com/product/129.html> Дата обращения к сайту: 02.02.2023.
- 10 Иванов С. И., Литвинцев Э. Г., Петкевич Д. Г. Проблемы создания современных экологически малонапряженных технологий переработки комплексных вольфрамовых руд и пути их решения // Научные и технические аспекты охраны среды. Обзорная информация. – М.: Изд-во ВИНТИ, 2013. – Вып. 3. – С. 1-138.
- 11 Fuchs A., Niebuhr. – «J. Arch. Eisenhüttenwesen», 1961, Bd 31, № 11, S. 645-649
- 12 Several methods of beneficiation of tungsten ore. – Электронный ресурс: <https://uwas.org/news/100.html> Дата обращения к сайту: 13.01.2023.
- 13 Зеликман А. Н. Цветные металлы / А. Н. Зеликман, С. С. Лосева, Н. Я. Цейтина. – Москва, 1967. – 44 с.
- 14 Hydrogen reduction of tungsten trioxide. – Электронный ресурс: <http://www.tungsten-powder.com/chinese/tungsten-trioxide-hydrogen-reduction.html> Дата обращения к сайту: 27.01.2023.
- 15 Панов В. С. Технология и свойства спеченных твёрдых сплавов. Курс лекций [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. С. Панов, В. Н. Шуменов. – Электрон. дан. – Москва: МИСИС, 2013. – 144 с.
- 16 Применение вольфрама. - Электронный ресурс: <https://ural-metall.com/primenenie-wolframa.html> Дата обращения к сайту: 27.01.2023.
- 17 Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Металлургия. 1966. – С. 50-52.

18 L.A. Dunamalyan, A.G. Avetisyan, A. A. Chatilian, S.L. Kharatyan (2016). Kinetics of reduction of tungsten trioxide by methane. *Himicheskii Zhurnal Armenii* (Chemical Journal of Armenia), 69 No.1 (in Russ.).

19 I.V. Andreev, I. A. Ignatenko, A.A. Matveychuk, V.P., Bondarenko. (2015). Investigation of hydrogen reduction processes of refractory metals in double and triple oxide systems. *ISM imeni V.N. Bakul, Sbornik nauchnih trudov. (ISM named after V.N. Bakul, Collection of scientific papers)*, issue 18. pp. 413-415. (in Russ.).

20 Determination of moisture by titration. Retrieved from <https://labex.su/kf-titration> (in Russ.).

21 Humidity analyzers. Retrieved from <https://www.pergam.ru/catalog/pci/vlagomer/> (in Russ.).

22 Hygrometers and psychrometers Retrieved from <https://www.yaklass.ru/p/fizika/8-klass/teplovye-iavleniia-chast-2-141552> (in Russ.).

23 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. - Алматы: Наука. – 1981. – 115 с.

24 Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. // В сб. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. - Алматы, 2008. - Т.9 Информационные технологии в минерально-сырьевом комплексе. Глава 8. - С.599-633.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
Kazakh national research technical university named after K.I. Satpaev

Қазақ КСР еңбек сіңірген ғылым қайраткері, Қазақ КСР Ғылым Академиясының
корреспондент-мүшесі, техника ғылымдарының докторы, профессор **Ибрагим Әбілғазыұлы**
ОНАЕВТЫҢ туғанына 110 жыл толуына арналған
«ҰЛЫТАУ-ҚАЗАҚСТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІГІ»
халықаралық ғылыми – практикалық конференциясының
ЕҢБЕКТЕРІ

ТРУДЫ
Международной научно-практической конференции
«ҰЛЫТАУ-ҚАЗАҚСТАН МЕТАЛЛУРГИЯСЫНЫҢ БЕСІГІ»
посвященной к 110-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки Казахской ССР,
члена-корреспондента Академии Наук Казахской ССР, доктора технических наук,
профессора
Ибрагима Абылғазиевича ОНАЕВА

PROCEEDING
International scientific and practical conference
"ULYTAU - CRADLE OF METALLURGY IN KAZAKHSTAN"
dedicated to the 110th anniversary of the birth of the Honored Scientist of the Kazakh SSR,
corresponding member of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Doctor of Technical
Sciences, Professor
Ibrahim Abylgazievich ONAEV

18-19 мамыр 2023 жыл, Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, ТМҒ, Мәжіліс залы
18-19 мая 2023 год, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ГМК, Актовый зал
May 18-19, 2023. KazNRTU named after K.I. Satpaev, Mining and metallurgical building,
Assembly Hall

Алматы, 2023

УДК 622:669
ББК 33:34.3
Ұ46

ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі. Халықаралық ғылыми–практикалық конференциясының еңбектері - Алматы, Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ, 2023,- 343 б.

ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі. Труды международной научно-практической конференции - Алматы, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2023, - 343 с.

Ulytau - cradle of metallurgy in Kazakhstan. Proceeding international scientific and practical conference – Almaty, KazNRTU named after K.I. Satpaev, 2023, - 343 p.

ISBN 978-601-323-370-3

Еңбектерге Қазақстанның тау-кен металлургия кешенінің негізгі проблемаларына арналған мақалалар енгізілді және ишкізатты кешенді пайдалану мен қайта өңдеу, ресурс және энергия үнемдеу мәселелері қамтылды, сервистік технологияларды әзірлеу және енгізу, қоршаған ортаны қорғаудың өзекті мәселелері және тау-кен металлургия саласы үшін отандық білікті кадрларды даярлау мәселелері ерекше орын алды.

В труды включены статьи, посвященные ключевым проблемам горно-металлургического комплекса Казахстана и освещены вопросы комплексного использования и переработки сырья, ресурсо- и энергосбережения, особое место отведено вопросам разработки и внедрения сервисных технологий, актуальным проблемам охраны окружающей среды и подготовки отечественных квалифицированных кадров для горно-металлургической отрасли.

The works include articles on the key problems of the mining and metallurgical complex of Kazakhstan and highlight the issues of integrated use and processing of raw materials, resource and energy saving, a special place is given to the development and implementation of service technologies, topical problems of environmental protection and the training of domestic qualified personnel for mining and metallurgical industry.

ISBN 978-601-323-370-3

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2023

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА

Даулетбакова А. А., Банмбетов Б. С., Таймасова А.Н.

Satbayev University, Қазақстан, Алматы қ.

adel.tabysbaeva@mail.ru

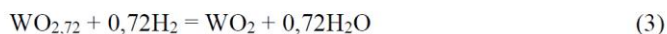
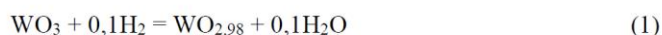
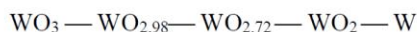
Аннотация. Восстановление вольфрама проводят в стационарных много трубных электрических печах и, как правило, в две стадии: на первой низкотемпературной (до 750 °С) стадии WO_3 восстанавливается до WO_2 , а во второй стадии при температуре до 900 °С WO_2 восстанавливается до W. В трубчатых вращающихся печах порошок загружают в алундовые лодочки и с помощью толкателей продвигают от загрузочного, к разгрузочному концу и навстречу подают осушенный водород. Однако данный процесс суммарно протекает при продолжительности от 4 до 8 часов для восстановления одной стадии и расходе водорода в 2,5 раза превышающее теоретическое значение. Разработка усовершенствованной технологии восстановления оксидов вольфрама возможна с использованием вибрации для создания транспортного эффекта и «псевдокипящего слоя» в атмосфере водорода, что обеспечивает контакт частиц оксида с водородом в объеме материала, сократит продолжительность процесса и повысит производительность.

В работе представлена методика восстановления оксидов вольфрама водородом в виброкипящем слое, получены снимки анализируемых проб с помощью растрового эмиссионного анализа.

Ключевые слова: оксид вольфрама, восстановление водородом, вибрация, планирование эксперимента.

Для большинства способов получения вольфрама используют пирометаллургический процесс восстановления металла из его оксидов газообразным восстановителем водородом. По праву наиболее частыми оказались процессы: получение самого тугоплавкого металла методами порошковой металлургии и рудной плавки, а также различные процессы получения вольфрама и восстановления из них металла, получением трехвалентного оксида и карбидов вольфрама [2].

Процесс восстановления водородом проходит в четыре стадии. Предполагают, что восстановление проходит в данной последовательности и по реакциям [2]:



В работе использованы термодинамический анализ по программе HSC Chemistry-8, пробы оксида вольфрама, водород полученный электролизом из раствора KOH, рентгенофазовый анализ, метод вероятностно-детерминированного планирования экспериментов и весовой метод определения продукта реакции H_2O по поглощению в прокаленном $CaCl_2$.

Термодинамический анализ системы W-O-H (рисунок 1) на базе программы HSC Chemistry-8, показал существование фаз оксида вольфрама и подтвердил возможные стадии восстановления по выше представленным реакциям [3-4].

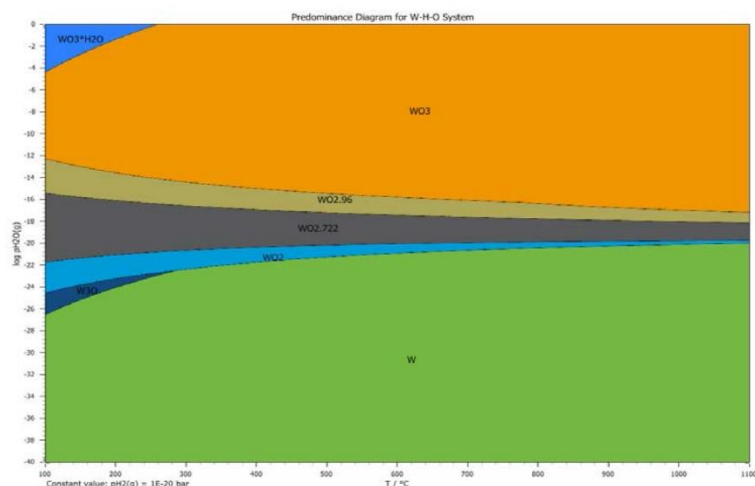
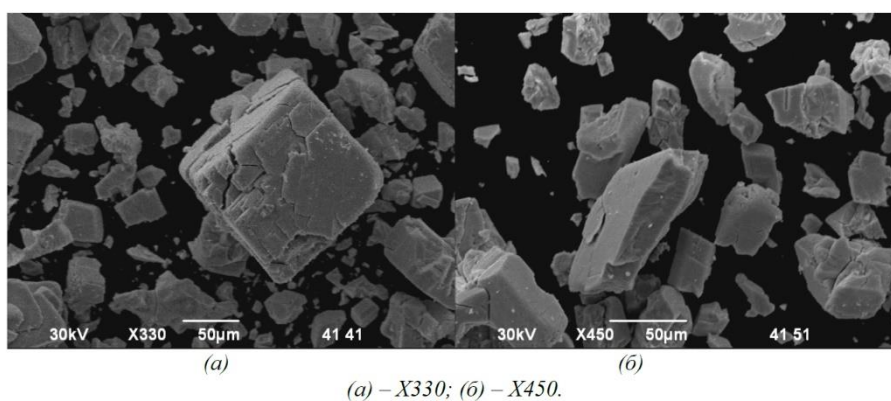


Рисунок 1 – Диаграмма системы W-O-H

По диаграмме парциальных давление можно проследить, что с повышением температуры уменьшается ширина области промежуточных оксидов.

В опытах по восстановлению водородом использован порошок оксида вольфрама WO_3 , соответствующий ТУ 6-094236-76. Снимки исходной пробы проводились на рентгеновском дифрактометре X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical) (рисунок 2).



(a) – X330; (б) – X450.

Рисунок 2 – Снимки исходной пробы WO_3 полученные на установке X-ray diffractometer X, Pert MPD PRO (PANalytical)

Частицы триоксида вольфрама в исходных проба представлены явно выраженными кристаллами октаэдрической формы.

С целью определения количественного состава пробы был проведен рентгенофазовый анализ (РФА), дифрактограмма пробы (рис.3). Съемка производилась на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кв, ток 40 мА.

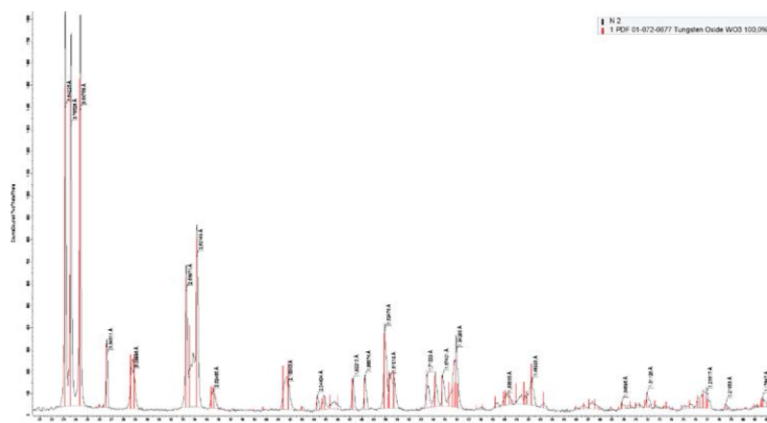


Рисунок 3 – Дифрактограмма исходной пробы порошка WO₃

Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Анализ пробы подтвердил, что порошок оксида вольфрама технологический чистый и не содержит явных примесей.

Перечень химических реактивов и веществ, использованных при выполнении исследовательской работы представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень химических реагентов и веществ

Наименование	Химическая формула	Соответствие качеству	Назначение
Вольфрам (VI) окись для спектрального анализа	WO ₃	ТУ 6-094236-76	Исходная проба
Гидроксид калия	KOH	СТ СЕВ 1439-78	Раствор электролита (12%), для проведения процесса электролиза
Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	ГОСТ 1942-63	Постройка электролизера, для получения водорода
Органическое стекло	-	ГОСТ 17622-72	
Силикагель	SiO ₂	ГОСТ 3956-76	Осушитель от влаги
Хлорид кальция	CaCl ₂	ГОСТ 450-77	Осушитель от влаги

Производительность электролизера при силе тока 3,03 А и напряжении 0,7 В составляла 2,5 л/ч водорода. Водород пропускали для очистки от тумана щелочи через склянки, заполненные силикагелем и хлоридом кальция и для проведения опытов накапливали в емкости из полиэтиленовых камер.

Для реакции восстановления навески триоксида вольфрама по 5,0 грамм теоретический расход водорода составляет X = 1,45 л по реакции:



Практический расход водорода по плану экспериментов составлял от 1,9 до 6,56 л/ч.

Для проведения исследований восстановления вольфрама водородом была собрана установка, представленная на рисунке 4.

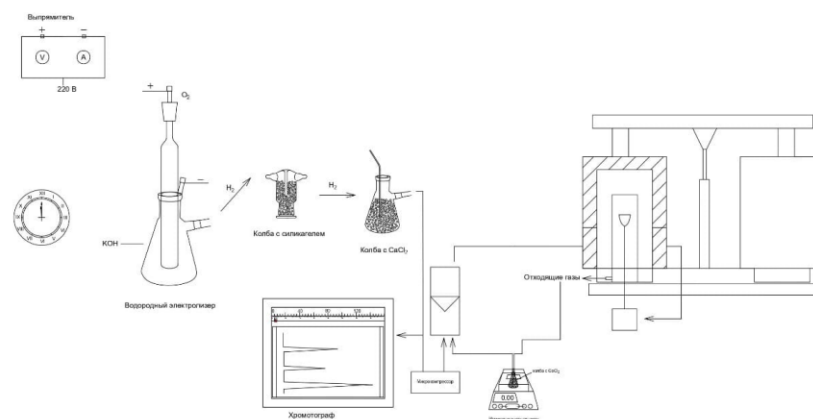


Рисунок 4 – Схема лабораторного оборудования процесса восстановления оксида вольфрама водородом

Схема экспериментальной установки, включает: электролизер, подключенный к выпрямителю; систему очистки состоящую из склянки Тищенко наполненной осушителем силикагелем и колбой с хлоридом кальция (CaCl_2); микрокомпрессора для подачи очищенного от влаги водорода из газгольдера в хроматограф, ротаметр расхода водорода и электропечь с реактором.

Исходная проба в тигле заранее помещена в реактор, разогретый до нужной температуры. Важно отметить что перед подачей водорода в разогретый реактор, нужно промыть систему водородом во избежание взрывной реакции (образование гремучего газа).

К реактору подключена вибрационная установка, создающая «псевдо-кипящий» слой. Отходящие газы содержащие пары воды в результате протекания реакций восстановления оксидов вольфрама во время проведения опыта направляются на измерительную установку, состоящую из лабораторных весов с точностью измерения 0,001 грамма и установленной на весах колбы с хлоридом кальция, позволяющую отследить количество образовавшейся воды за восстановления. Изменение веса образовавшейся влаги фиксировалось через каждые 5 минут.

Заклучение

Опыты, проведенные по плану экспериментов и анализы получаемых продуктов, подтвердили достоверность получаемых данных и соответственно применимость предлагаемой технологии по восстановлению оксидов вольфрама.

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В.С. Челноков, Процессы получения и обработки материалов. Получение тугоплавких соединений. Учебное пособие Москва: Издательский Дом МИСиС, 2017. – 86 с.
- [2] Л.А. Дунамян, А.Г. Аветисян, А. А. Чатилян, С.Л. Харатян, Кинетика восстановления трехоксида вольфрама метаном. Химический журнал Армении, 69 №1-2, 2016.
- [3] И.В. Андреев, И. А. Гнатенко, А.А. Матвийчук, В.П. Бондаренко, Исследование процессов водородного восстановления тугоплавких металлов в двойных и тройных оксидных систем. ИСМ им. В.Н. Бакуля, Сборник научных трудов, Киев 2015, вып. 18. С. 413-415.
- [4] Л.П. Колмакова, Н. Н. Довженко, О.Н. Ковтун. Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии 4 (2013 6) 425-437.

Вольфрам оксидтерін тотыксыздандыру технологиясының зерттелуі мен дамуы Даулетбакова А. А., Банмбетов Б. С., Таймасова А.Н.

Вольфрамды тотыксыздандыру стационарлық құбырлы электр пештерінде жүзеге асырылады және әдетте екі сатыда: бірінші төмен температурада ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$ дейін) WO_3 -тен WO_2 -ге дейін, ал екінші сатыда $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ка дейінгі температурада WO_2 -ден W -ге дейін. Құбырлы айналмалы пештерде ұнтақ алундық қайықтарға салынып, итергіштердің көмегімен жүктемеден, түсіру ұшына және сутегіге дейін жеткізіледі. Алайда, бұл процесс бір кезенді өту үшін 4-тен 8 сағатка дейін созылады және сутегі

шығыны теориялық мәннен 2,5 есе көп. Вольфрам оксидін тотықсыздандыру технологиясын әзірлеу көлік әсерін жасау үшін вибрация және сутегі атмосферасында "қайнаған қабатты" қолдану арқылы мүмкін болады, бұл оксид бөлшектерінің материал көлеміндегі сутегімен жанасуын қамтамасыз етеді, процестің ұзақтығын қысқартады және өнімділікті арттырады.

Жұмыста вольфрам оксидтерін вибрация-қайнаған қабаттағы сутегімен тотықсыздандыру әдістемесі ұсынылған, растрлық эмиссиялық талдау көмегімен талданатын сынамалардың суреттері алынған.

Түйін сөздер: вольфрам оксиді, сутегі тотықсыздануы, вибрация, экспериментті жоспарлау.

Research and development of tungsten oxide reduction technology
Dauletbakova A. A., Baimbetov B. S., Taimassova A.N.

Tungsten reduction is carried out in stationary multi-tube electric furnaces and, as a rule, in two stages: at the first low-temperature (up to 750 °C) stage, WO_3 is restored to WO_2 , and in the second stage, at a temperature of up to 900 °C, WO_2 is restored to W. In tubular rotating furnaces, the powder is loaded into alund boats and, with the help of pushers, it is pushed from the loading end to the unloading end and the drained hydrogen is fed towards it. However, this process takes place in total with a duration of 4 to 8 hours for the recovery of one stage and a hydrogen consumption 2.5 times higher than the theoretical value. The development of an advanced technology for the reduction of tungsten oxides is possible using vibration to create a transport effect and a "boiling layer" in a hydrogen atmosphere, which ensures the contact of oxide particles with hydrogen in the volume of the material, reduces the duration of the process and increases productivity.

The paper presents the methodology of the reduction of tungsten oxides by hydrogen in a vibro-fluidized bed, images of the analyzed samples were obtained using raster emission analysis.

Keywords: tungsten oxide, hydrogen reduction, vibration, experiment planning.

СЕКЦИЯ: МЕТАЛЛУРГИЯ И ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

<i>Абенов А., Малдыбаев Г.К., Шарипов Р.Х.</i> ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ (ЛАТЕРИТНЫХ) РУД.....	67
<i>Абкеева П.Х., Бошкаева Л.Т., Таймасова А.Н., Айдарханов Д.А., Елтай Е.Б.</i> ОБЗОР И АНАЛИЗ ДАННЫХ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ДЕНДРИТОВ И ШИШЕК НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ.....	72
<i>Шевко В.М., Акылбеков Е.Е., Каратаева Г.Е.</i> КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ХРИЗОТИЛ АСБЕСТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	78
<i>Бакиров А.Г., А.К.Жунусов, Н.В.Олейникова</i> ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОСОБА СПЕКАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС.....	83
<i>Даулетбакова А. А., Баимбетов Б. С., Таймасова А.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА.....	88
<i>Дюсенова С.Б., Смолькова А.И., Ахмадиева Н.К., Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А.</i> ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГИБСИТ - КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ	93
<i>Игамбердиев Д.К., Баимбетов Б.С., Байсултанов Р.М.</i> МОЛИБДЕННИҢ МИНЕРАЛДЫ-ШИКІЗАТ БАЗАСЫНЫҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫН ТАЛДАУ.....	97
<i>Кадирова З.Ч., Ш.Ш. Даминова, Б.С.Торамбетов, Д.А. Зиятов, А.Р. Колдаров</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЁРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	104
<i>Куандыков А.Б., Быков П.О., Чайкин В.А.</i> КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАФИНИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	110
<i>Латишин Е.С., Шевченко А.И.</i> ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПУЛЫПЫ ОТ ИНОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СХЕМАХ ОБОГАЩЕНИЯ ТОНКОЗЕРНИСТЫХ СЛАБОМАГНИТНЫХ РУД	116
<i>Медяник Н.Л., Смирнова А.В., Бессонова Ю.А.</i> ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВ.....	121
<i>Миркаев Н.М., Шевко В.М., Лавров Б.А.</i> ТЕХНОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОСИЛИЦИЯ.....	126
<i>Мұхатаев Ә.М.</i> ФЕРРОҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ЭЛЕКТРОТЕРМИЯСЫНА АРНАЛҒАН КӨМІРТЕКТІ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШТАРДЫҢ ЭЛЕКТР КЕДЕРГІСІ.....	131
<i>Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Карингина З.Б., Орынбаев Б.М.</i> КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	136
<i>Нурпеисова А.М., Шевко В.М., Айткулов Д.К.</i> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИСТОГО ФЕРРОСПЛАВА ИЗ КЕКОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНЫХ РУД.....	142
<i>Строкова Е.А., Жолмагамбетов Н. Р., Петрова О.А.</i> ОЦЕНКА РИСКОВ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЧС И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ НА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКЕ.....	147



SATBAYEV
UNIVERSITY



СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫ
САТБАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ
SATBAYEV CONFERENCE

INTERNATIONAL SATBAYEV

CONFERENCE 2023

«Ғылым және технологиялар: идеядан
өндіріске ендіруге дейін» халықаралық
конференцияның еңбектері



Proceedings of the

INTERNATIONAL SATBAYEV

CONFERENCE 2023

«Science and technology:
From idea to implementation»

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023

(Сәтбаев Оқулары-2023).

ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛАР: ИДЕЯДАН

ӨНДІРІСКЕ ЕНДІРУГЕ ДЕЙІН

халықаралық ғылыми – практикалық конференцияның

ЕҢБЕКТЕРІ

12 сәуір 2023 ж.

I Том

ТРУДЫ

Международной научно-практической конференции

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023

(Сатпаевские Чтения – 2023).

НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ: ОТ ИДЕИ ДО ВНЕДРЕНИЯ

12 апреля 2023 г.

Том I

PROCEEDING

International scientific and practical conference

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023

(Satbayev Conference - 2023).

SCIENCE AND TECHNOLOGY: FROM IDEA TO IMPLEMENTATION

12 april 2023

Volume I

Алматы 2023

УДК 001+62
ББК 72+30
I-10

Труды Международной научно-практической конференции «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023 (Сатпаевские Чтения – 2023). Наука и технологии: от идеи до внедрения».

Шокпаров А.Ж.	–	Член Правления - Проректор по науке и международному сотрудничеству, председатель
Бактыгали Ж.К.	–	Директор Департамента науки,
Буршукова Г.А.	–	Руководитель Отдела публикационной активности и научных изданий
Сыздыков А.Х.	–	Директор Института геологии и нефтегазового дела
Рысбеков К.Б.	–	Директор Горно-металлургического института
Ускенбаева Р.К.	–	Директор Института автоматизации и информационных технологий
Елемесов К.К.	–	Директор Института энергетики и машиностроения
Куспангалиев Б.У.	–	Директор Института архитектуры и строительства
Амралинова Б.Б.	–	Директор Института управления проектами
Узбаева Б.Ж.	–	Директор Научной библиотеки

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023 (Сатпаев окулары-2023). Ғылым және технологиялар: идеядан өндіріске ендіруге дейін» = «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023 (Сатпаевские чтения -2023). Наука и технологии: от идеи до внедрения» = «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2023 (Satbayev Conference - 2023). Science and technology: from idea to implementation»: Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазННТУ, 2023.-Том 1.- 291 с. – Англ., каз., рус

ISBN 978-601-323-379-6

В сборнике рассматриваются результаты научных исследований в следующих направлениях: Научно-инновационная концепция развития ГМК Казахстана; Вызовы и возможности трансформации ключевых секторов в новых реалиях; Компьютерные науки, инженерия и информационные технологии: от теории к приложениям; Освоение и внедрение инновационных технологий в строительстве гражданских и транспортных сооружений; Инновационные тенденции развития в области машиностроения и энергетики; Современные тенденции развития социально-гуманитарных и экономических наук.

ISBN 978-601-323-379-6
ISBN 978-601-323-373-4

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева

<https://doi.org/10.51301/ISC.2023.v1.40>

А.А. Даулетбакова, Б.С. Баимбетов
Satbayev University, Алматы, Казахстан
e-mail: adel.tabysbaeva@mail.ru

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ

Аннотация. Восстановление оксидов вольфрама в промышленных условиях проводят в много трубных электрических печах. Лабораторные исследования по восстановлению оксидов водородом также проводятся в трубчатых печах, в которых располагают лодочки с навесками материалов. Авторы работ используют водород, полученный в аппаратах Киппа или в электролизерах из растворов КОН, помимо этих процессов к способам получения водорода можно отнести паровую конверсию CH_4 и природного газа.

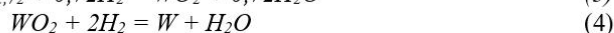
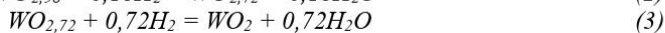
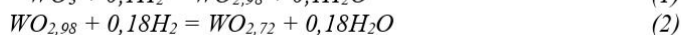
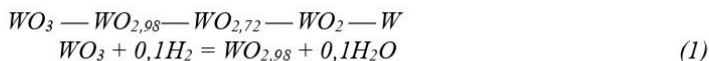
Для изучения восстановления оксидов вольфрама авторы применяли термографические методы, основанные на физико-химическом нагревании и охлаждении. Определяли степень восстановления путем взвешивания исходной навески до начала опыта и конце.

Известны способы определения влаги методом нагрева, диэлектрическим методом, основанным на зависимости диэлектрической проницаемости материала от содержания в нем влаги, методом инфракрасной абсорбции, методом нейронного анализа. Методы титриметрического (от 0,02 до 2,0 %) и гравиметрического (от 0,1 % до 5,0 %), определения влаги заключаются в расчете массовой доли сухого вещества на долю исходного влажного материала. Однако важно отметить что эти методы не могут быть применены в процессах восстановления оксидов водородом.

В данной работе разработана методика восстановления в «вибро-кипящем» слое с определением степени восстановления оксида по количеству образующейся в реакции воды весовым методом, с использованием лабораторных весов при прямом непрерывном определении количества образующейся влаги и точности измерения изменении веса до 0,001 грамма.

Ключевые слова: Оксид вольфрама, восстановление водородом, вибрация, весо-измерительная установка, вибро-кипящий слой.

Введение. Для получения металлического вольфрама используют пирометаллургический процесс восстановления оксидов газообразным водородом или углеродом [1, 2]. При восстановлении водородом протекает реакции образования паров воды.



Для определения степени превращения можно использовать методику определения количества образующейся воды.

Известные методы определения паров воды классифицируют на физические и титриметрические. Волнометрический метод титрования по методу Карла-Фишера заключается в титровании анализируемого раствора реактивом Фишера (йод, имидазол, спирт, двуокись йода), кулонометрическое титрование аналогично данному методу только проводится под действием силы тока. Недостаток данного метода - концентрация титранта неустойчива, и титрант реагирует на изменение температуры [3, 4].

Методы и материалы. Для установления форм существования вольфрама в системе W-O-H выполнили термодинамический анализ с помощью диаграмм $\log p\text{H(g)}-\log p\text{O(g)}$, построенных в программе HSC Chemistry 8 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

В опытах по восстановлению водородом использован порошок оксида вольфрама WO_3 , соответствующий ТУ 6-094236-76.

Водород получали электролизом с последующей очисткой и сушкой в склянке Тищенко с силикагелем и колбе заполненной хлоридом кальция.

Опыты по восстановлению проводили в герметичном реакторе с алундовым корпусом, приведенном на рисунке 1.

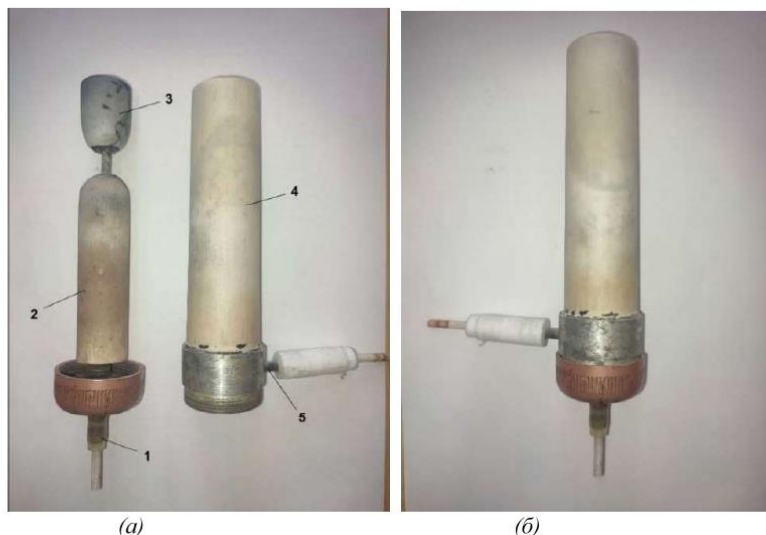


Рисунок 1. Устройство реактора для помещения навески: (а) – *разобранный реактор*: 1 – трубка для подачи водорода в реактор; 2 – теплоизолирующая вставка из огнеупорного материала; 3 – тигель с исходной навеской; 4 – внешний корпус реактора; 5 – трубка отвода отходящих газов; (б) – *собранный реактор*.

Для создания псевдо-кипящего слоя в внутренняя трубка подачи водорода через отрезок силиконового шланга соединена с электромагнитным вибратором (рисунок 2). Снизу печи, через алундовую трубку, вибратор подключен к реактору (тигель), в который помещается навеска исходной пробы. Амплитуда вибрации составляет от 0,1-1,0 мм при напряжении питания электровибратора 40-55 вольт. Порошок перемешивается, что обеспечивает контакт водорода с частицами оксида в слое восстанавливаемой навески, при этом вынос порошка за пределы тигля не наблюдается.

Подача водорода в реактор осуществляется с помощью микрокомпрессора и его расход измеряется поплавковым ротаметром. Температура в электропечи измеряется Pt-PtRh термопарой и регулируется электронным блоком.

В настоящее время промышленностью выпускаются приборы измерения влажности газов влагомеры Panametrics moisture.IQ, Panametrics dew.IQ, газовый влагомер Panametrics VeriDri, Panametrics HygroPro, Panametrics PM880 [5]. Используют также приборы служащие для определения влажности воздуха, основанные на охлаждении термометра испаряющейся жидкостью – гигрометры и психрометры [6].

Нами собрана весо-измерительная установка, позволяющая измерить количество образовавшейся влаги за счет процесса восстановления оксида вольфрама водородом (рисунок 2). В данных исследованиях пары воды, отводимые из реактора направляются в колбу с хлоридом кальция установленную на платформе лабораторных весов с точностью измерения 0,001 грамм. Соединение газохода установки с весо-измерительной системой осуществляется с помощью тонких (диаметр 2 мм) гибких полиэтиленовых трубок.

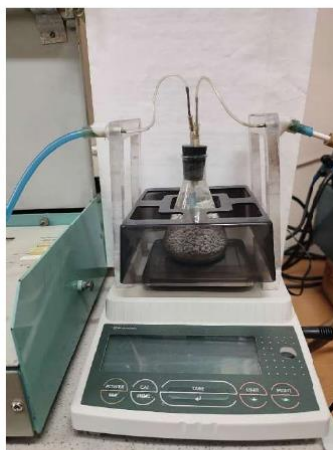


Рисунок 2. Весо-измерительная установка

Выявлено что подача водорода через реактор и гибкие трубки не влияют на показания лабораторных весов. При появлении в газах паров воды в колбе происходит их поглощение предварительно осушенным хлоридом кальция. Перед началом опыта показания весо-измерительной установки устанавливаются на нулевое значение с учетом веса колбы и хлорида кальция (учет тары).

Далее в ходе процесса восстановления пары воды улавливаются в колбе с хлоридом кальция, что непрерывно отражается показаниями электронных весов.

Результаты исследований и их обсуждение. Диаграмма парциальных давлений $\log p_{\text{H}}(\text{g})$ - $\log p_{\text{O}}(\text{g})$ (рисунок 3), показала возможность восстановление оксидов до металлического вольфрама, с переходными стадиями $\text{WO}_{2.96}$ и $\text{WO}_{2.72}$. Переходная стадия $\text{WO}_{2.96}$ – имеет оранжевый окрас, $\text{WO}_{2.72}$ – лилово-малиновый, WO_2 – синий оксид вольфрама [7, 8].

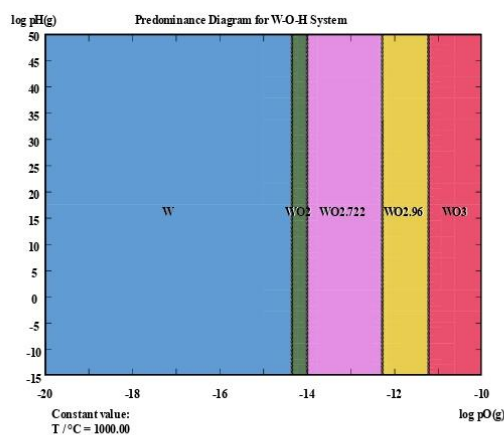


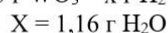
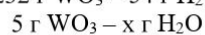
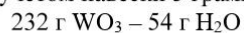
Рисунок 3. Диаграмма парциальных давлений системы W-O-H

В результате измерений на установке получены данные по изменению веса влаги, выделяемой из рабочей навески в реакторе (таблица 1).

Таблица 1. Изменение веса рабочей навески в реакторе при заданных температурах.

Продолжительность, мин	Изменение веса P_{H_2O} , г при температурах			
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,011	0,065	0,034	0,002
10	0,035	0,089	0,035	0,009
15	0,039	0,175	0,049	0,051
20	0,042	0,196	0,098	0,113
25	0,046	0,241	0,154	0,157
30	0,051	0,261	0,212	0,206
35	0,059	0,265	0,227	0,270
40	0,068	0,265	0,275	0,308
45	0,082	0,277	0,324	0,321
50	0,112	0,297	0,337	0,329
55	0,116	0,300	0,343	0,415
60	0,2	0,305	0,359	0,431

По изменению веса хлорида кальция весовой установки рассчитывается степень восстановления оксида вольфрама, с учетом навески 5 грамм:



$$C_{BT} = P_{H_2O} * 100 / 1,163 \quad (5)$$

По данным опытов построены зависимости степени восстановления оксида вольфрама водородом которые показаны на рисунках 4 - 7.



Рисунок 4. График зависимости степени восстановления оксида вольфрама водородом от продолжительности при 650°C

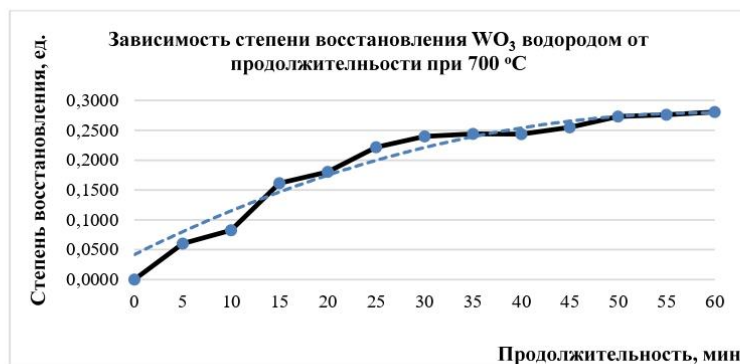


Рисунок 5. График зависимости степени восстановления оксида вольфрама водородом от продолжительности при 700°C

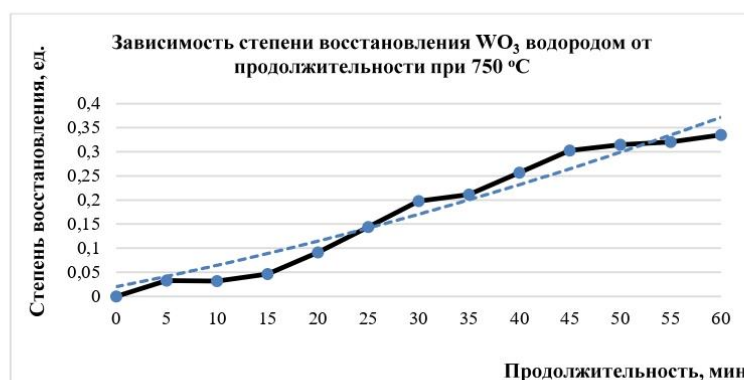


Рисунок 6. График зависимости степени восстановления оксида вольфрама водородом от продолжительности при 750°C

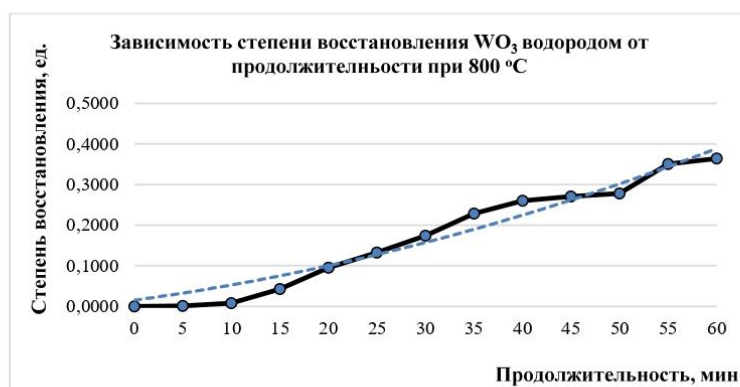


Рисунок 7. График зависимости степени восстановления оксида вольфрама водородом от продолжительности при 800°C

В эксперименте степень восстановления триоксида вольфрама водородом не превышала 10-40% при продолжительности до 60 минут. Приведенные данные характеризуют восстановление WO_3 через промежуточные оксиды до WO_2 .

Закключение. Опыты, проведенные по плану экспериментов и анализы получаемых продуктов, подтвердили достоверность получаемых данных и соответственно применимость предлагаемой весо-измерительной установки для исследования подобных процессов сопровождающихся выделением паров воды.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- [1] Chelnokov V.S. (2017). The processes of obtaining and processing materials. Production of refractory compounds. Textbook Moscow: MISIS Publishing House, 86 p. (In Russ.).
- [2] L.A. Dunamalyan, A.G. Avetisyan, A. A. Chatilian, S.L. Kharatyan (2016). Kinetics of reduction of tungsten trioxide by methane. Himicheskii Zhurnal Armenii (Chemical Journal of Armenia), 69 No.1 (in Russ.).
- [3] I.V. Andreev, I. A. Ignatenko, A.A. Matveychuk, V.P., Bondarenko. (2015). Investigation of hydrogen reduction processes of refractory metals in double and triple oxide systems. ISM imeni V.N. Bakul, Sbornik nauchnih trudov. (ISM named after V.N. Bakul, Collection of scientific papers), issue 18. pp. 413-415. (in Russ.).
- [4] Determination of moisture by titration. Retrieved from <https://labex.su/kf-titration> (in Russ.).
- [5] Humidity analyzers. Retrieved from <https://www.pergam.ru/catalog/pci/vlagomer/> (in Russ.).
- [6] Hygrometers and psychrometers Retrieved from <https://www.yaklass.ru/p/fizika/8-klass/teplovyie-iavleniia-chast-2-141552> (in Russ.).
- [7] L. P. Kolmakova, N. N. Dovzhenko, O. N. Kovtun. (2013). Zhurnal Sibirskogo Federalnogo Universiteta (Journal. Sib. Fed. Uni. Technology and Technology), 4 425-437. (in Russ.).
- [8] Zelikman A. N., Nikitina A. S. (1978). Wolfram. M.: Metallurgy. (in Russ.).

А. А. Даулетбакова, Б. С. Баимбетов

Satbayev University, Алматы, Қазақстан

e-mail: adel.tabysbaeva@mail.ru

ВОЛЬФРАМ ОКСИДТЕРІНІҢ СУТЕГІМЕН ТОТЫҚСЫЗДАНУЫН ЗЕРТТЕУ ӘДІСІ

Аннотация. Өндіріс жағдайында вольфрам оксидтерін тотықсыздандыру көп құбырлы электр пештерінде жүргізіледі, Оксидтерді сутегімен тотықсыздандыру бойынша зертханалық зерттеу жұмыстары да материалдар үлгілері жүктелген қайықшалары бар құбырлы пештерде жүргізіледі. Жұмыс авторлары Кипп аппараттарында немесе КОН ерітінділерінен алынған электролизерлерде алынған сутекті пайдаланады, бұл процестерден басқа, сутекті алу әдістеріне CH_4 және табиғи газдың бу конверсиясы жатады.

Вольфрам оксидтерінің тотықсыздануын зерттеу үшін авторлар физикалық-химиялық жылыту мен салқындатуға негізделген термографиялық әдістерді қолданды. Тәжірибе басталғанға дейін және аяқталғанға дейін бастапқы ілмекті өлшеу арқылы қалпына келтіру дәрежесі анықталды.

Ылғалды жылыту әдісімен, материалдың диэлектрлік өткізгіштігінің ондағы ылғал құрамына тәуелділігіне негізделген диэлектрлік әдіспен, инфрақызыл сіңіру әдісімен, нейрондық талдау әдісімен анықтау әдістері белгілі. Титриметриялық (0,02-ден 2,0% - ға дейін) және гравиметриялық (0,1% - дан 5,0% - ға дейін), ылғалды анықтау әдістері бастапқы ылғалды материалдың үлесіне құрғақ заттың массалық үлесін есептеу болып табылады. Алайда бұл әдістерді сутегі тотықсыздану процестерінде қолдану мүмкін еместігін ескеру маңызды.

Бұл жұмыста алынған ылғалдың мөлшерін және салмақтың 0,001 грамға дейін өзгеруін өлшеу дәлдігін тікелей үздіксіз анықтау кезінде зертханалық таразыларды қолдана отырып, су реакциясында пайда болатын салмақ әдісімен тотықсыздану дәрежесін анықтай отырып, "вибро-қайнаған" қабатта тотықсыздану әдістемесі әзірленді.

Негізгі сөздер: Вольфрам оксиді, сутекті қалпына келтіру, вибрация, таразылау қондырғысы, вибро-қайнау қабаты.

A. A. Dauletbakova, B. S. Baimbetov
Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: adel.tabysbaeva@mail.ru

METHOD OF INVESTIGATION OF REDUCTION OF TUNGSTEN OXIDES BY HYDROGEN

Abstract. The recovery of tungsten oxides in industrial conditions is carried out in multi-tube electric furnaces. In the publications, laboratory studies on the reduction of hydrogen oxides are also carried out in tubular furnaces in which boats with attachments of materials are located. The authors of the works use hydrogen obtained in Kipp devices or in electrolyzers from KOH solutions, in addition to these processes, steam conversion of CH₄ and natural gas can be attributed to the methods of hydrogen production.

To study the reduction of tungsten oxides, the authors used thermographic methods based on physicochemical heating and cooling. The degree of recovery was determined by weighing the initial sample before the beginning of the experiment and at the end.

There are known methods for determining moisture by heating, by the dielectric method based on the dependence of the dielectric permittivity of the material on the moisture content in it, by infrared absorption, by the method of neural analysis. The methods of titrimetric (from 0.02 to 2.0%) and gravimetric (from 0.1% to 5.0%) determination of moisture consist in calculating the mass fraction of dry matter per fraction of the initial wet material. However, it is important to note that these methods cannot be applied in the processes of reduction of oxides with hydrogen.

In this work, a method of reduction in a “vibro-fluidized” bed is developed with the determination of the degree of oxide reduction by the amount of water formed in the reaction by the gravimetric method, using laboratory scales with direct continuous determination of the amount of moisture formed and the measurement accuracy of weight change up to 0.001 gram.

Keywords: Tungsten oxide, hydrogen reduction, vibration, weighing system, vibrating boiling layer.

<i>Берлібек А.М., Буркурманов Б.Ш., Сұлтанбаева А.Б., Алтмышбаева Ә.Ж., Байқоңурова А.О.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ УРАНА НА АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ.....	251
<i>Даулетбакова А.А., Баимбетов Б.С.</i> МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ.....	256
<i>Алдакова М.Д., Нурмакова С.М., Тусупова Б.Х., Кезембаева Г.Б., Абдрахманова Ж.Б.</i> РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЖАНБАС.....	263
<i>Нұрәлі А.Б., Суримбаев Б.Н., Көныратбекова С.С., Шопанбек Ж.</i> ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ.....	270
<i>Еламан Г.Р., Мамырбаева К.К., Тулепбергенов А.К., Куандыкова А.Н.</i> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ ИЗ БЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	274

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую работу

(наименование вида работы)

Даулетбакова Аделя Алибековна

(Ф.И.О. обучающегося)

7M07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

(шифр и наименование ОП)

На тему: Исследование и разработка технологии восстановления оксидов вольфрама

Выполнено:

а) графическая часть на ____ листах

б) пояснительная записка на ____ страницах

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ:

1. Соответствие работы специальности и отрасли науки:

Представленная для рецензирования магистерская работа соответствует специальности 7M07204 – «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» и посвящена исследованию технологии восстановления оксидов вольфрама и дальнейшей разработке методики по процессу восстановления с использованием вибрации для создания подвижного слоя.

2. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники)

Казахстан входит в число стран, наиболее обеспеченных ресурсами вольфрама. На данный момент процесс восстановления триоксида вольфрама до получения чистого металла не теряет своей актуальности. В трубчатых вращающихся печах порошок загружают в алундовые лодочки и с помощью толкателей продвигают от загрузочного, к разгрузочному концу и навстречу подают осушенный водород. Разработка усовершенствованной технологии восстановления оксидов вольфрама возможна с использованием вибрации для создания транспортного эффекта и «псевдо-кипящего слоя» в атмосфере водорода, что обеспечивает контакт частиц оксида с водородом в объеме материала, сократит продолжительность процесса и повысит производительность. В связи с этим, тема диссертационной работы, представленная на рецензию, несомненно, является актуальной и практически значимой.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), выводов и заключений, сформулированных в магистерской диссертации

Результаты, выводы и заключения, представленные в магистерской работе, достаточно обоснованы и достоверны, поскольку в работе использованы стандартные методы исследования и анализов, такие как рентгенофазовый и рентгеновская дифрактометрия. Помимо этого, достоверность результатов подтверждена соблюдением требований к выполнению исследовательских работ.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводы, заключение, сформулированные в диссертации

Магистерская диссертационная работа посвящена изучению процесса восстановления триоксида вольфрама водородом. Исходным сырьем для данного исследования послужил порошок триоксида вольфрама, водород получали процессом электролиза. Автор проводил теоретическое и экспериментальное исследования по проведению процесса восстановления триоксида вольфрама с использованием вибрации, продумал систему очистки водорода от паров воды, построил весо-измерительную установку, позволяющую установить количество образовавшихся паров воды до точности 0,001 грамм. На основании литературного обзора, термодинамических и экспериментальных исследований определены оптимальные параметры процесса восстановления триоксида вольфрама водородом. Показано влияние различных параметров на процесс восстановления WO_3 .

5. Оценка внутреннего единства и направленности полученных результатов на решение соответствующей актуальной проблемы теоретической или прикладной задачи

Представленная для оппонирования работа отличается внутренним единством и направленностью исследований на решение поставленной актуальной научной и прикладной – исследования и разработки улучшенной технологии восстановления триоксида вольфрама является пригодной для дальнейшего получения вольфрама.

6. Подтверждение достаточной полноты публикаций основных положений, результатов, выводов диссертации

По теме работы опубликованы 2 статьи, материалы которых охватывают наиболее важные результаты исследовательской работы, соответствующие выводам диссертации. Количество работ является достаточным для соискателей академической степени – магистра технических наук со сроком 2,0 года.

7. Замечания к работе

По представленной для рецензирования работе имеются следующие замечания и пожелания:

1 В работе недостаточно полно сделаны выводы по каждому разделу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОЦЕНКА РАБОТЫ

Несмотря на указанные замечания и недостатки, считаю, что диссертационная работа Даулетбаковой А. А, соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и может быть оценена на «отлично» (98 %), а автор заслуживает присуждения ему академической степени магистра технических наук по специальности 7М07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals.

РЕЦЕНЗЕНТ

Инженер-технолог цеха
ВЮХ и гидрометаллургии,
АО «ФИК» Алел»

Курмансейтов М.Б.

«__» «АЛЕЛ» 2023 г

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию
Даулетбакова Аделя Алибековна
по специальности 7М07204 – Metallургия и обогащение полезных
ископаемых
на тему: «Исследования и разработка технологии восстановления оксидов
вольфрама»

В магистерской диссертации в достаточном объеме выполнен анализ современного состояния минерально-сырьевой базы вольфрама, добычи и технологии переработки вольфрам содержащих руд в странах ближнего и дальнего зарубежья. На основании литературного обзора выполнена грамотная постановка задач исследований.

Магистерская диссертационная работа посвящена изучению процесса восстановления триоксида вольфрама водородом. В работе проведены экспериментальные исследования процесса восстановления триоксида вольфрама с использованием вибрации, разработана весо-измерительная установка, позволяющая определять количество образующихся паров воды с точностью до 0,001 грамм.

На основаниях литературного обзора, термодинамических и экспериментальных данных изучены основные параметры процесса восстановления триоксида вольфрама водородом.

Все вопросы, поставленные в магистерской диссертации, решены с достаточной полнотой и на основании этого магистерскую диссертацию можно, считать законченной научно-исследовательской работой.

Основные результаты работы опубликованы в научных журналах.

По совокупности признаков магистерская диссертация магистранта Даулетбаковой Адели Алибековны соответствует предъявляемым требованиям, а автор заслуживает оценки «отлично» - 98 % и присуждения ей степени магистра по специальности 7М07204 – Metallургия и обогащение полезных ископаемых.

Научный руководитель
к.т.н. доцент, профессор

Б.С. Баимбетов

«12» 06 2023 г.



REVIEW

**of the master's thesis by A.A. Dauletbakova
on the topic "Research and development of technology
for the reduction of tungsten oxides"**

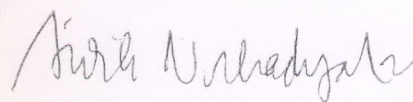
The master's thesis of A. A. Dauletbakova is devoted to the research and development of tungsten reduction technology, the essence of which is the improvement of technology and refinement of the technique for the reduction of WO_3 (tungsten trioxide) by a gaseous reducing agent. H_2 , CH_4 can be used as a gaseous reducing agent. Historically, hydrogen reduction is mainly used, a moving container (boat) with tungsten trioxide is fed into the furnace, the temperature rises along the way, hydrogen is supplied towards it.

The relevance of the work is that the technology of reducing tungsten trioxide with a gaseous reducing agent in tubular furnaces with mechanical movement of boats is used in practice, however, as science and technology progress, it has become possible to create new technologies. The possibility of using vibration as a technological parameter to create a "pseudo-fluidized bed" in a hydrogen atmosphere makes it possible for hydrogen to interact in the volume of the recovered material, shorten the duration of the process and increase productivity.

The work submitted for review is of a scientific nature.

The article is well structured, written in a clear and understandable language, the conclusions are logical, the list of information sources corresponds to the stated topic.

Professor of Department of
Mechanical Engineering
Education, Faculty of Engineering,
Universitas Negeri Yogyakarta,
Prof. Dr. Eng.



Didik Nurhadiyanto

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Даулетбакова Аделя Алибековна

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование и разработка технологии восстановления оксидов вольфрама

Научный руководитель: Болотпай Баимбетов

Коэффициент Подобия 1: 0.9

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 48

Знаки из других алфавитов: 30

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата

08.06.2023 г.

Заведующий кафедрой

Миоше
Берменшиев М.Б.


Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Даулетбакова Аделя Алибековна

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование и разработка технологии восстановления оксидов вольфрама

Научный руководитель: Болотпай Баимбетов

Коэффициент Подобия 1: 0.9

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 48

Знаки из других алфавитов: 30

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- ☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- ☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- ☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- ☐ Обоснование:

Дата

08.06.2023 г.



Тажиев С. Б.
проверяющий эксперт



Метаданные

Название

Исследование и разработка технологии восстановления оксидов вольфрама

Автор

Даулетбакова Аделя Алибековна

Научный руководитель / Эксперт

Болотпай Баимбетов

Подразделение

Г_М_И

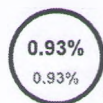
Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		30
Интервалы		0
Микропробелы		48
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		1

Объем найденных подоби

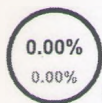
Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



КП1

25

Длина фразы для коэффициента подобия 2



КП2

4187

Количество слов



КЦ

27724

Количество символов

Подобия по списку источников

Просмотрите список и проанализируйте, в особенности, те фрагменты, которые превышают КП №2 (выделенные жирным шрифтом). Используйте ссылку «Обозначить фрагмент» и обратите внимание на то, являются ли выделенные фрагменты повторяющимися короткими фразами, разбросанными в документе (совпадающие сходства), многочисленными короткими фразами расположенными рядом друг с другом (парафразирование) или обширными фрагментами без указания источника ("криптоцитаты").

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	Цвет текста
1	https://ppt-online.org/1291200	18	0.43 %
2	https://auezov.edu.kz/media/attachments/2022/11/04/abstract_rus.pdf	14	0.33 %
3	https://ppt-online.org/1291200	7	0.17 %

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из домашней базы данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из программы обмена базами данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из интернета (0.93 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	
1	https://ppt-online.org/1291200	25 (2)	0.60 %
2	https://auezov.edu.kz/media/attachments/2022/11/04/abstract_rus.pdf	14 (1)	0.33 %

Список принятых фрагментов (нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	------------	---



UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA

Jl. Colombo Yogyakarta No.1, Karang Malang, Caturtunggal,
Kec. Depok, Kabupaten Sleman, Daerah Istimewa Yogyakarta 55281 INDONESIA

CERTIFICATE

Number: 13/UN34/PM.00.05/2023

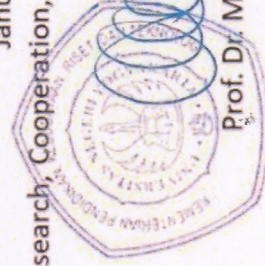
This is to certify that

Dauletbakova Adelya

has participated in the seminar "Optimization of corrugated metal gasket and its application"
and "Smart material from ramie fiber as a bulletproof panel"
conducted by Prof. Dr.Eng. Didik Nurhadiyanto
from Department of Mechanical Engineering Education, Faculty of Engineering, Universitas Negeri Yogyakarta
during his visit to Satpayev University 18.11.2022 - 18.12.2022.

January, 23rd 2023

Vice Rector for Research, Cooperation, Information System, and Entrepreneurship Affairs



Prof. Dr. Margana, M.Hum., M.A.



Уральский федеральный университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов
и технологий**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ).
Институт новых материалов и технологий.

ул. Мира, 28, Екатеринбург, Россия, 620002,
тел./факс: +7 (343) 374-53-35, 375-44-39
e-mail: inmt@urfu.ru, www.urfu.ru

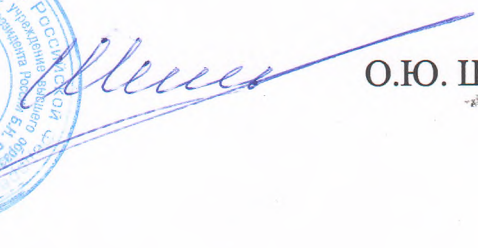
20.03.2023 № 33.20-32/53
На № _____ от _____

СЕРТИФИКАТ

Выдан магистранту 2 курса специальности «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» Казахского Национального Исследовательского университета им. К.И. Сатпаева Даулетбаковой Аделе Алибековне о прохождении зарубежной научно-исследовательской стажировки с 13 по 24 марта 2023 года на базе Института новых материалов и технологий, на кафедре «Металлургия цветных металлов», Уральского федерального университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина в г. Екатеринбурге.

Директор института новых
материалов и технологий УрФУ,
проф., д.т.н.



 О.Ю. Шешуков

Исп.: Мамяченков С.В.
+7 (343) 375-95-71



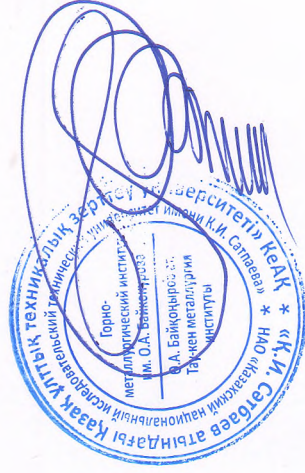
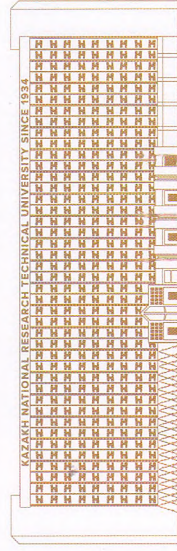
SATBAYEV
UNIVERSITY

СЕРТИФИКАТ

«ҰЛЫТАУ – Қазақстан металлургиясының бесігі»
Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияға

А.А. Даулетбакова, Б.С. Баимбетов

«Исследование и разработка технологии восстановления оксидов вольфрама»
тақырыбында баяндама ұсынғаны үшін беріледі



ТКМИ директоры
Қ.Б. Рысбеков

2023