



CO-CO₂混合气体还原WO₃至WO_{2.72}的反应行为

李梦超¹, 王璐^{1,2}, 杨帆³, 薛正良^{1,2}

(1. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2. 武汉科技大学 钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室, 武汉 430081;

3. 佛山(华南)新材料研究院, 佛山 528200)

摘 要: 紫钨(WO_{2.72})是三氧化钨(WO₃)还原制备碳化钨(WC)催化剂的重要中间产物, 系统分析WO₃至WO_{2.72}的反应行为对后期高效制备优质WC具有重要意义。本文以CO-15%CO₂混合气体为还原剂, 结合模型拟合法、TG-DTA、XRD、FE-SEM和热力学计算等方法对其还原WO₃制备WO_{2.72}的反应机理和动力学进行分析。结果表明: 1015~1131 K范围内, WO₃与CO-15%CO₂混合气体的还原反应主要由两步过程组成, 首先WO₃被还原为WO_{2.9}, 而后WO_{2.9}继续被还原为WO_{2.72}, 即WO₃→WO_{2.9}→WO_{2.72}, 两者相互分开, 依次进行。动力学分析结果表明: WO₃被还原至WO_{2.9}和WO_{2.9}被还原至WO_{2.72}均由界面化学反应控制, 求取的表观活化能分别为142.182 kJ/mol和128.235 kJ/mol; 该模型对变温还原动力学的分析同样适用, 此时表观活化能为124.638 kJ/mol, 与恒温实验所得结果相符。添加一定含量(质量分数)的Nb₂O₅(0~0.5%)有利于反应速率的提高, 然而Nb₂O₅含量过高(>0.5%)时反应速率反而下降。结合产物形貌演变和物相转变规律, 本文得出了CO-15%CO₂混合气体还原WO₃至WO_{2.72}的可能反应机理。

关键词: WO₃; WO_{2.72}; CO-15%CO₂混合气体; 动力学; 反应机理

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0866-17

中图分类号: TF841

文献标志码: A

引文格式: 李梦超, 王璐, 杨帆, 等. CO-CO₂混合气体还原WO₃至WO_{2.72}的反应行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 866-882. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42255

LI Meng-chao, WANG-Lu, YANG-Fan, et al. Reaction behavior of reduction of WO₃ to WO_{2.72} under CO-CO₂ mixed gases[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 866-882. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42255

钨的氧化物种类极多, 其中紫钨具有针状或杆状形态特征, 易形成相互错落的搭桥结构, 在还原过程中有利于反应气体的进入和产物气体的溢出; 与蓝钨^[1]、黄钨^[2]相比, 紫钨化学反应活性高^[3-4], 是制备纳米钨粉和优质碳化钨(WC)的绝佳材料^[5]。研究表明, 氢气还原紫钨可避免WO₂的生成进而

直接制出金属钨^[6]; 用紫钨制出的碳化钨粉体粒度细小、颗粒均匀且无结构性聚集团块^[7]。因此, 研发快速、高效、简单便捷的紫钨制备新途径受到了研究者的广泛关注。

目前, 文献报道的紫钨制备方法众多, 如溶液法(偏钨酸铵、硝酸铵和辅助剂按照一定比例配成

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52104310); 广东省基础与应用基础研究基金资助项目(2021AYF25006, 2019A1515110361)

收稿日期: 2021-08-29; **修订日期:** 2021-09-29

通信作者: 王璐, 讲师, 博士; 电话: 15600563937; E-mail: wanglu@wust.edu.cn

溶液,经加热、蒸发、浓缩形成胶状物质而后进行分解^[8]、球磨-煅烧法(偏钨酸铵与葡萄糖通过研磨混匀而后煅烧)^[9]、水热合成法(WC₁₆与异丙醇混合并在453 K反应釜中进行恒温反应)^[10]以及氨气还原法(以仲钨酸铵为原料在回转炉中通入氨气还原煅烧)^[3,6]等。氢气是金属钨工业化和规模化生产的主要还原剂,然而由于氢气还原能力较强,在反应过程中速率极快,导致WO_{2.72}在较高温度下很难制取^[11]。CO气体作为一种新的还原气体,不仅可以各类钨钼中间氧化物进行可控制备^[12-13],而且还在金属碳化物的制备方面展现出良好特性^[14-15]。本文作者在前期工作^[16]中曾采用不同体积分数的CO-CO₂混合气体对氧化钨进行了恒温反应,结果发现,当采用高纯CO气体作为还原剂时,在反应后期析碳反应(见式(1))无法避免,以致所得产物自由碳沉积较多;当采用添加CO₂体积分数为15%的CO-15%CO₂混合气体时,在反应后期能够有效避免自由碳的析出;然而继续增加CO₂体积分数时,反应速率会明显下降,并且很难制得所需产物。为了抑制自由碳的析出,同时又不至于反应速率太

慢,本文选取CO₂体积分数为15%的CO-15%CO₂的混合气体作为研究气氛。在前期制备MoO₂工作^[12]的引导下,本文以WO₃为钨源、CO-15%CO₂混合气体为还原剂尝试制备WO_{2.72}并系统分析其还原动力学和反应机理,探究不同参数如反应温度、升温速率以及添加剂用量等对其反应行为的影响机制,以期为后期钨粉和碳化钨的制备提供理论指导和新的思路。



1 实验

1.1 实验原料

实验所用高纯WO₃(99.99%)购自天津市欧博凯化工有限公司,XRD谱显示其物相组成主要为WO₃,FE-SEM结果显示其形貌呈颗粒团块状,粒径粗大,如图1(a)和(b)所示。所用添加剂为高纯Nb₂O₅(99.99%;购自国药集团化学试剂有限公司),物相主要为Nb₂O₅,颗粒细小,如图1(c)和(d)所示。CO-15%CO₂混合气体为订制的含CO₂体积分数为

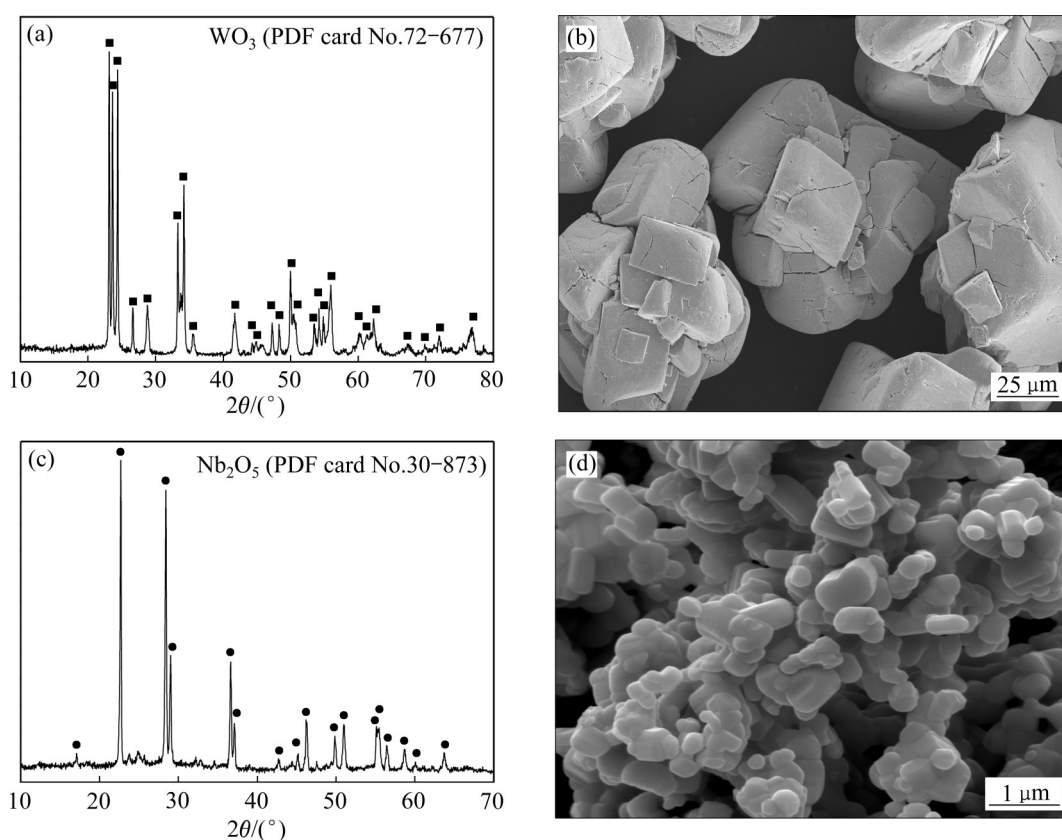


图1 实验所用原料的物相和FE-SEM形貌

Fig. 1 XRD patterns and FE-SEM morphologies of raw materials: (a), (b) WO₃; (c), (d) Nb₂O₅

15%、CO 体积分数为 85% 的特殊气体; 混合之前, 所用 CO 和 CO₂ 均为高纯气体, 纯度为 99.999%。

1.2 实验步骤

为了探究 CO-15%CO₂ 混合气体还原 WO₃ 至 WO_{2.72} 的反应动力学和还原机理, 有必要获取反应过程中样品质量随时间的变化关系。本文所用实验设备为购自北京恒久科技有限公司生产的 HTC-3 热重分析仪, 如图 2 所示, 它的质量精度为 $\pm 0.1 \mu\text{g}$, 数据记录频率为 1/s, 升温速率为 0.1~80 K/min, 最高加热温度可达 1723 K。实验装置气密性检查完好之后, 变温实验优先进行, 具体的实验步骤简述如下: 首先称取大约 120 mg 的 WO₃ 放入坩埚(7)中, 然后将校准用的坩埚(6)和已经装好样品的坩埚(7)同时放至样品支架上。待天平示数稳定之后合上炉盖并通入 CO-15%CO₂ 混合气体, 之后将设备以一定的加热速率(5、10 和 15 K/min)从室温升至 1550 K。当温度达到指定数值时, 在相同气氛(CO-15%CO₂ 混合气体)下将样品逐渐冷却至室温。

根据上述变温实验的结果, 经过分析从中选取适宜的温度进行恒温实验。实验过程中, 首先称取大约 120 mg 的 WO₃ 至氧化铝坩埚(7)中, 待设备组装完好后合上炉盖通入 Ar 气体, 然后将仪器从室

温以 10 K/min 的升温速率加热至所需温度(根据变温实验结果, 本文选取的恒温实验温度设为 1015、1053、1093 和 1131 K)。当达到指定温度时, 将 Ar 气体切换成 CO-15%CO₂ 混合气体并开始进行反应。待样品反应完全曲线达到平台后, 产物在相同气氛下逐渐冷却至室温, 同时收集样品做进一步检测。

借助添加剂如 Y(NO₃)₃ 和 Fe 等辅助还原钨氧化物、控制合成所需产物的研究已有文献报道^[17-18], 然而对 WO_{2.72} 的控制合成研究相对缺乏。与此同时, 采用氧化物 Nb₂O₅ 作为添加剂的研究未见报道。为了探究添加剂对 CO-15%CO₂ 混合气体还原 WO₃ 制备 WO_{2.72} 的形貌和反应速率的影响, 本文选取 Nb₂O₅ 作为目标添加剂, 研究不同添加剂含量(0.1%、0.5%、1% 和 2%)等对其反应行为的影响。将不同含量的 Nb₂O₅ 与 WO₃ 研磨 30 min 进行充分混匀, 之后以上述相同的步骤进行恒温实验。

在上述实验过程中, Ar 气体和 CO-15%CO₂ 混合气体均保持恒定的流速(100 mL/min), 并由流量计(4)进行调控(Allicant Scientific, Tucson, AZ; Model MC-500SCCM-D, USA)。实验结束之后, 采用 X 射线衍射分析仪(XRD; D8 Advance, AXS Corporation, Bruker, German; 工作电压为 30 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描速度为 20 (°)/min)分析样品物相转变规律。样品的形貌演变行为则由场发射

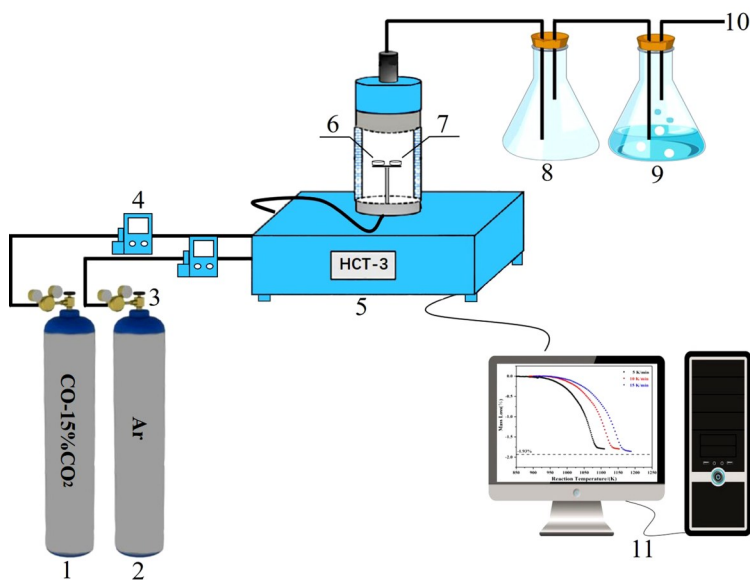


图2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for experiment: 1—CO-15% mixed gases; 2—Ar gas; 3—Gas pressure reducer; 4—Gas flow meter; 5—HCT-3 TG analyzer; 6—Calibrated alumina crucible; 7—Experimental alumina crucible; 8—Empty beaker flask; 9—Beaker flask with water; 10—Exhaust gases; 11—Data collector

扫描电子显微镜(FE-SEM; Nova 400 NanoSEM, FEI Corporation, American; 工作电压为15 kV)进行观察。与此同时,本文还借助软件FactSage 7.3进行相应的热力学计算。

2 实验结果

2.1 热重-差热分析

还原过程中,样品质量在不断减少。根据实验结果,本文按式(2)对样品的瞬时质量损失率(W_t)进行计算:

$$W_t = -\frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 和 m_t 分别为样品的初始质量和反应一段时间 t 后剩余的质量,mg。

样品的反应进度 α 定义为瞬时质量损失率(W_t)与最大质量损失率($W_{\max}$)之比,如式(3)所示:

$$\alpha = \frac{W_t}{W_{\max}} \times 100\% \quad (3)$$

2.1.1 变温实验

在升温速率为5 K/min时CO-15%CO₂混合气体还原高纯WO₃的TG-DTA曲线如图3所示。在室温

至1550 K之间,三个明显不同的反应阶段清晰可见:首先,样品质量随着温度的升高不断减少,在质量损失率为1.73%时达到第一个平台,该值与WO₃被还原至WO_{2.72}的理论质量损失率(1.93%)相吻合,如式(4)所示;随着温度的继续升高,样品质量不断减少,在质量损失率为6.82%时又达到第二个平台,这与WO₃被还原至WO₂的理论质量损失率(6.90%)相吻合,如式(5)所示;继续升高反应温度,样品质量继续降低,在质量损失率为20.91%时又达到第三个平台,该值与WO₃被完全还原至金属W的理论质量损失率(20.70%)相吻合,对应的方程如式(6)所示。DTA曲线结果表明,在WO₃被还原至金属W的反应过程中存在三个明显的放热峰,即峰1、峰2和峰3,如图3粉色曲线所示。结合TG曲线结果可知,峰1、峰2和峰3分别对应着WO₃至WO_{2.72}、WO_{2.72}至WO₂以及WO₂至W的放热峰,相应的峰值温度分别为1050、1210和1498 K。值得注意的是,WO₃的挥发特性与其本征属性,如粒径大小等密切相关。小尺寸的WO₃在低温下更易挥发,大尺寸的WO₃挥发温度相应会有所提高。本文所用高纯WO₃尺寸较大,如图1

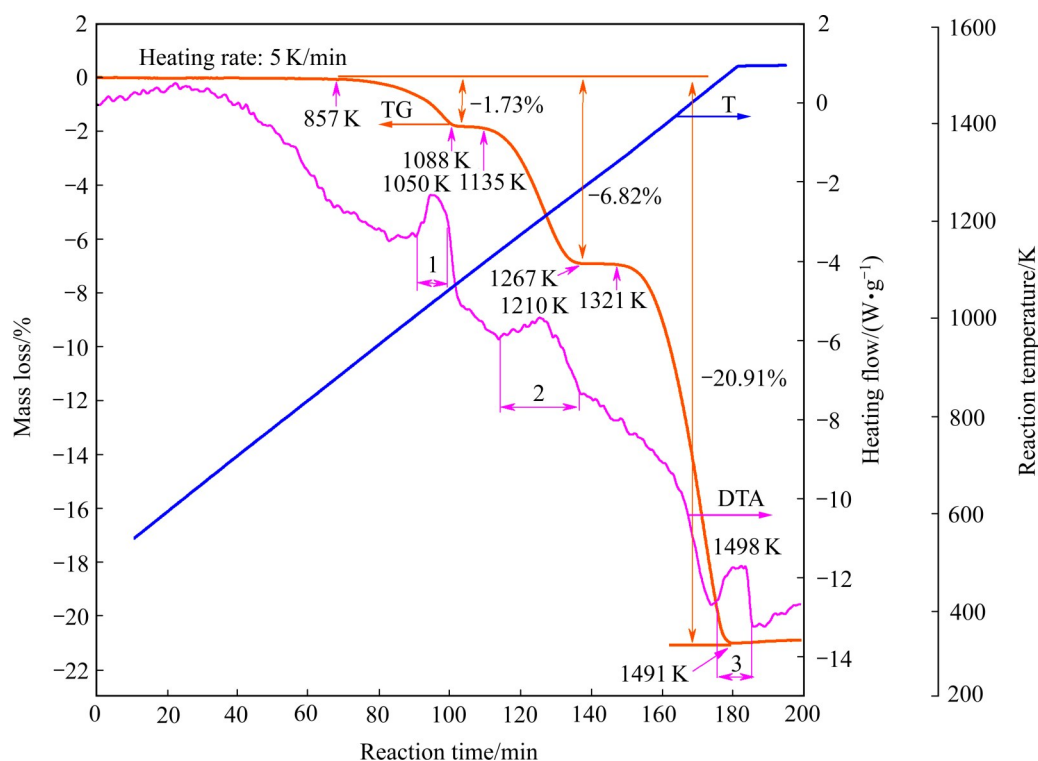


图3 CO-15%CO₂混合气体在升温速率为5 K/min时由室温至1550 K下还原高纯WO₃的TG-DTA曲线

Fig. 3 TG-DTA curves for reduction reaction of WO₃ by CO-15%CO₂ mixed gases from room temperature to 1550 K with heating rate of 5 K/min

(b)所示, 因此其在低温下的挥发速率相应会有所减弱。另外, 根据图3所示实验结果, 原料在857 K之前质量始终不变, 表明在此温度范围内原料不会挥发或者挥发极小。随着温度的继续升高, 还原反应随即发生, 此后 WO_3 逐渐被还原, 由 WO_3 挥发造成的质量损失可以进一步忽略不计。因此, 本文认为实验所得的质量损失均由 WO_3 被还原所致。

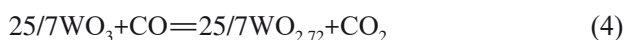


图4所示为 WO_3 在不同升温速率下经 $\text{CO-15\%CO}_2$ 混合气体于第一阶段($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.72}$)的还原动力学曲线图。由图4可以看出, 升温速率越快, 样品达到失重平台所需温度越高, 如升温速率为5、10和15 K/min时, 达到平台时的温度分别为1110、1152和1187 K。样品开始反应温度(开始失重温度)

随着升温速率的提高同样有所增加, 如升温速率为5、10和15 K/min时, 样品开始反应温度分别为857、888和901 K。然而, 不同升温速率对样品的最终质量损失率影响较小, 均接近其理论质量损失率, 如图4(a)所示。为便于后期反应动力学分析, 本文将图4(a)所示样品质量损失率与温度的关系转换成反应进度与温度的关系, 如图4(b)所示。图4(b)同样表明, 升温速率越小, $\text{CO-15\%CO}_2$ 混合气体还原 WO_3 的开始反应温度越低; 并且, 随着升温速率的提高, 各动力学曲线之间的间距越小, 表明升温速率对该反应的作用有所减弱。

2.1.2 恒温实验

图5所示为 $\text{CO-15\%CO}_2$ 混合气体在1015、1053、1093和1131 K时还原高纯 WO_3 所得恒温实验结果。由图5可以看出, 温度对反应速率影响巨

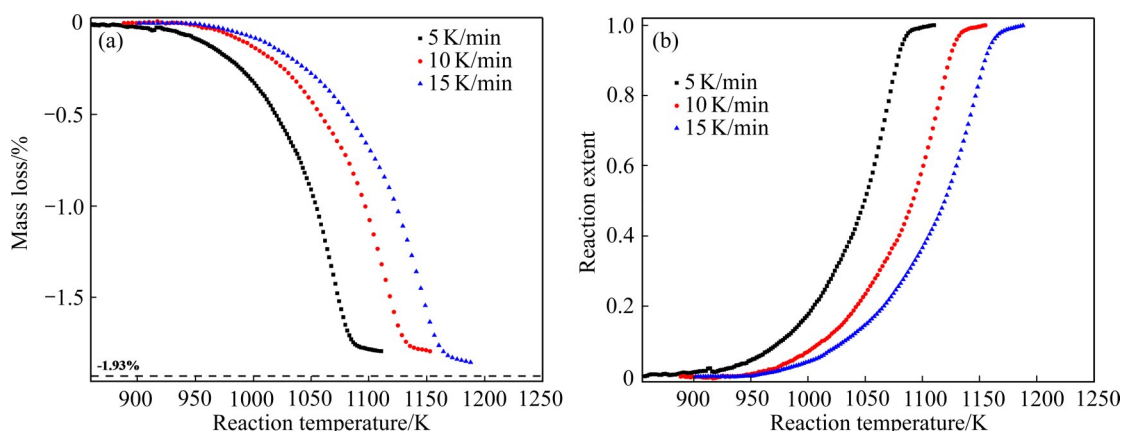


图4 $\text{CO-15\%CO}_2$ 混合气体在第一阶段还原 WO_3 至 $\text{WO}_{2.72}$ 的变温动力学曲线

Fig. 4 Non-isothermal kinetic curves of reducing WO_3 to $\text{WO}_{2.72}$ with $\text{CO-15\%CO}_2$ mixed gases at different heating rates (5, 10, 15 K/min): (a) Mass loss vs reaction temperature; (b) Reaction extent vs reaction temperature

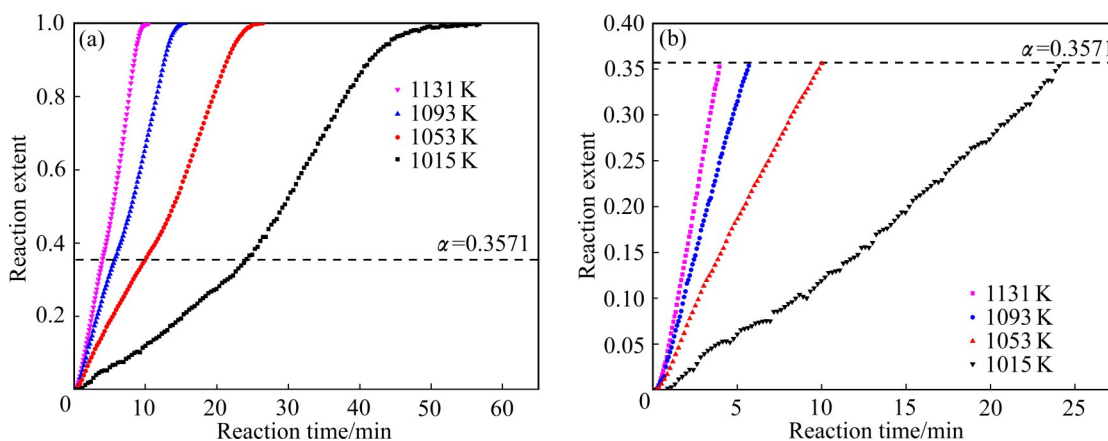


图5 不同温度下 $\text{CO-15\%CO}_2$ 混合气体还原 WO_3 至 $\text{WO}_{2.72}$ 的反应动力学曲线

Fig. 5 Isothermal kinetic curves of reducing WO_3 to $\text{WO}_{2.72}$ with $\text{CO-15\%CO}_2$ mixed gases at different temperatures: (a) Total reaction extent vs reaction time; (b) Enlargement part of reaction extent in range from 0 to 0.3571

大, 温度越高, 反应速率越快, 样品完全还原所用时间越短; 如温度为 1015、1053、1093 和 1131 K 时, 样品完全反应所用时间分别为 57、25、15 和 10 min。在反应进度 α 为 0.3571 左右时, 4 条曲线均出现了明显拐点, 说明该阶段反应由两步过程组成。反应进度为 0.3571 时与 WO₃ 被还原至 WO_{2.9} 时所得理论值十分相符, 如式(7)所示(第一阶段恒温反应, 当 WO₃ 被完全还原至 WO_{2.72} 时反应进度定为 1), 即第一步过程为 WO₃→WO_{2.9}; 之后紧接着进行第二步过程, 即 WO_{2.9}→WO_{2.72}, 如式(8)所示, 这在接下来的 XRD 衍射结果中可以得到进一步验证。此外, 反应进度和反应时间在这两步反应过程中均呈现明显的线性关系, 并且反应进度为 0~0.3571 之间的坡度变化比反应进度为 0.3571~1 之间的坡度变化更为敏感, 说明温度对第一步反应 (WO₃→WO_{2.9}) 速率的提高效果比对第二步反应 (WO_{2.9}→WO_{2.72}) 速率的提高效果更为明显。

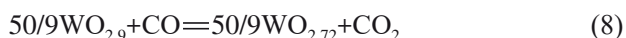


图 6 所示为在 1093 K 时含不同添加剂含量 (0%、0.1%、0.5%、1% 和 2%) 的混合样品在 CO-

15%CO₂ 混合气体下的还原动力学曲线。由图 6 可见, 当添加剂含量介于 0~0.5% 之间时, 随着添加剂含量的增加, 反应速率明显加快, 表明添加一定含量的添加剂有助于反应速率的提高; 然而当添加剂含量继续增加, 如在 0.5%~2% 之间时, 反应速率随着添加剂含量的增加反而减缓, 但仍大于高纯 WO₃ 时的反应速率。可以预见, 如添加剂含量进一步增加, 混合样品的反应速率仍会不断减慢, 甚至低于高纯 WO₃ 时的反应速率。由此不难发现, 如果要提高反应速率, 在本文实验条件下所需的最佳添加剂含量为 0.5%。

2.2 XRD 物相检测

图 7 所示为在 1015、1053、1093 和 1131 K 时 CO-15%CO₂ 混合气体完全还原高纯 WO₃ 所得产物的 XRD 谱。由图 7 可见, 产物的 XRD 衍射峰均与 WO_{2.72} (PDF 标准卡片编号: 71-450) 高度相符, 没有其他杂质峰出现, 表明不同温度下所得产物均为单相 WO_{2.72}, 该结果与图 5 所示动力学曲线相符。

为了更好地揭示反应过程中的物相转变规律, 本文以 1093 K 为例分别检测了样品在不同反应进

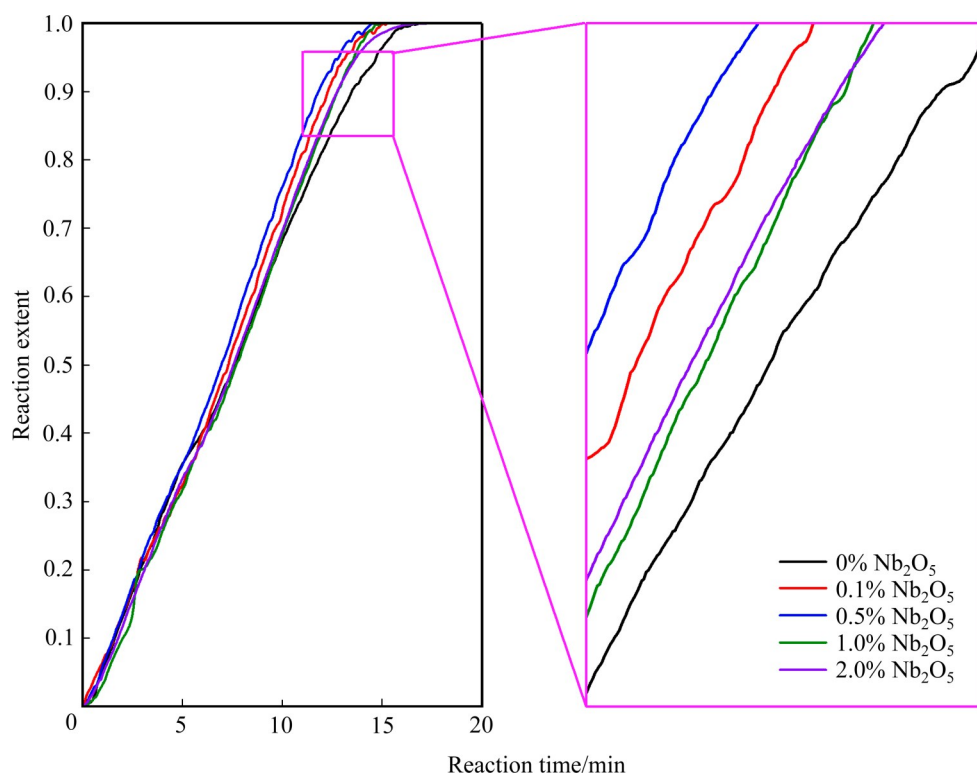


图 6 在 1093 K 时不同添加剂含量对 CO-15%CO₂ 混合气体还原 WO₃ 至 WO_{2.72} 的动力学曲线

Fig. 6 Isothermal kinetic curves of samples mixed with different contents of Nb₂O₅ (0%, 0.1%, 0.5%, 1% and 2%) under CO-15% CO₂ mixed gases at 1093 K

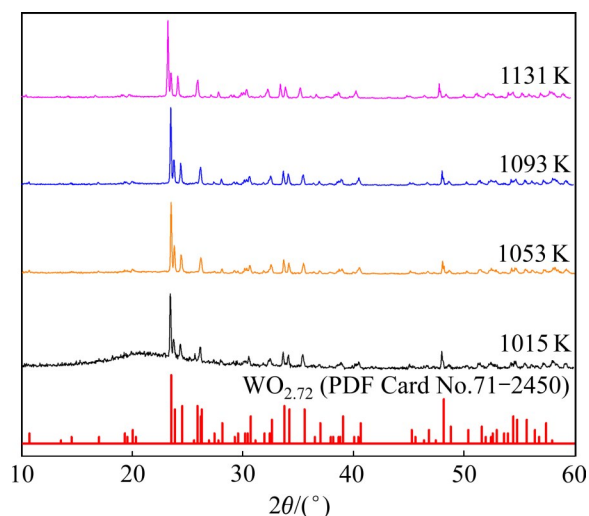


图7 不同温度下CO-15%CO₂混合气体完全还原WO₃至WO_{2.72}所得产物的XRD谱

Fig. 7 XRD patterns of reaction products obtained by complete reduction of high-purity WO₃ to WO_{2.72} with CO-15%CO₂ mixed gases at different temperatures

度(α 为0.3352、0.4522、0.7515和1)下的存在物相,结果如图8所示。当反应进度 $\alpha_1=0.3352$ 时,大部分WO₃已被还原成WO_{2.9},如图8(a)所示;随着反应的进行,在 $\alpha_2=0.4522$ 时,WO₃完全消失,产物主要由WO_{2.9}和少量的WO_{2.72}组成;当 $\alpha_3=0.7515$ 时,产物则主要由WO_{2.72}和少量的WO_{2.9}组成。然而,当原料被完全还原,即 $\alpha_4=1$ 时,最终产物全为WO_{2.72}。结合图5、8可知,WO₃在被还原成WO_{2.72}的过程中伴随着中间产物WO_{2.9}的生成,WO₃优先被还原成WO_{2.9},然后WO_{2.9}再继续被还原转变成WO_{2.72}。根据图3所示结果可知,WO₃完全被还原为WO_{2.72}时的温度为1088 K,并且生成的WO_{2.72}在1088~1135 K范围能够稳定存在而不被进一步还原。当温度继续升高,WO_{2.72}才开始进一步的还原反应,被完全还原生成WO₂和W所需温度分别为1267 K和1491 K,远大于本文研究温度1131 K。因此,在本文研究温度范围内WO₂和金属W不会生成。

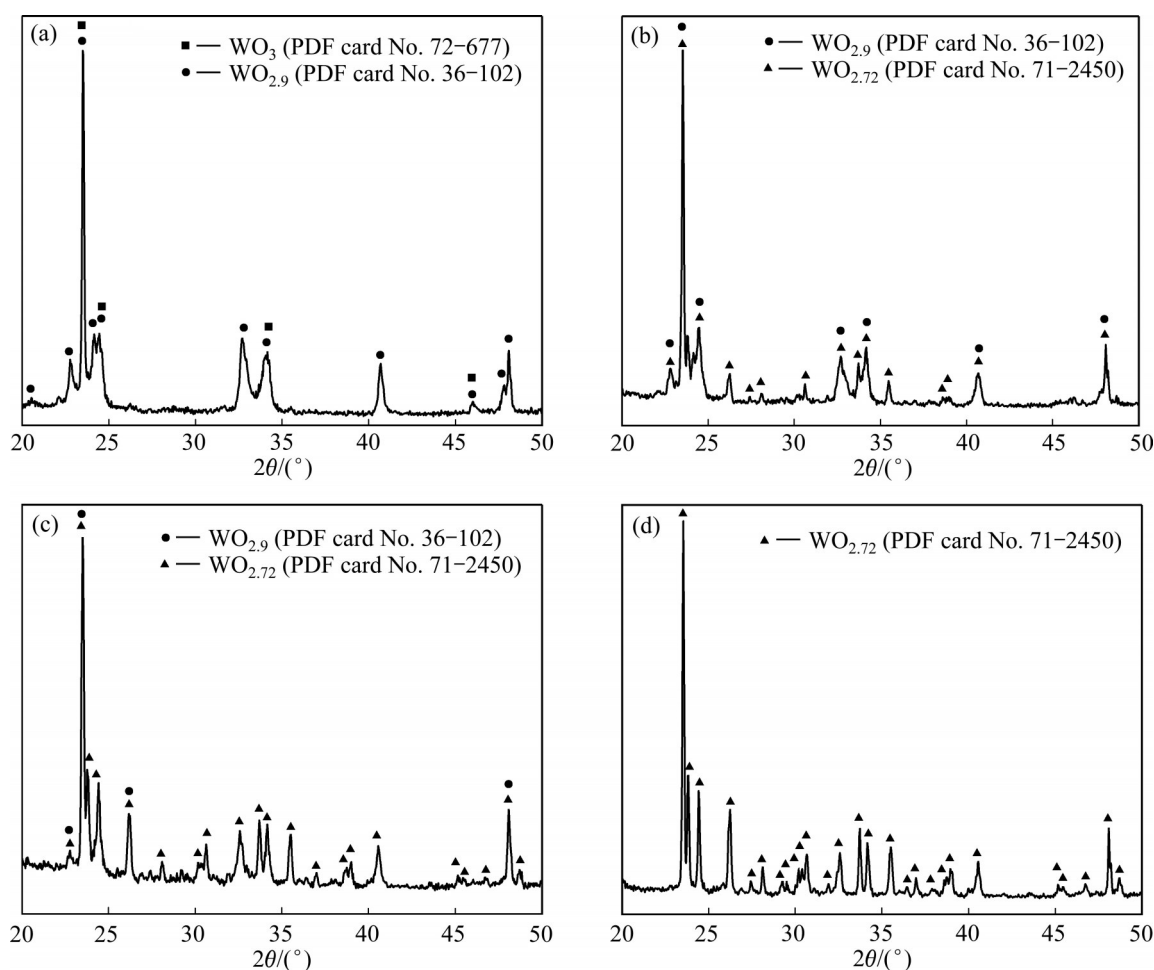


图8 在1093 K时CO-15%CO₂混合气体在不同反应进度下还原高纯WO₃至WO_{2.72}所得产物的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of products obtained by reduction of high-purity WO₃ to WO_{2.72} with CO-15%CO₂ mixed gases at 1093 K for different reaction extents: (a) $\alpha_1=0.3352$; (b) $\alpha_2=0.4522$; (c) $\alpha_3=0.7515$; (d) $\alpha_4=1$

2.3 FE-SEM形貌观察

图9所示为CO-15%CO₂混合气体在不同温度下完全还原高纯WO₃至WO_{2.72}所得产物的FE-SEM形貌。由图9可见,不同温度下所得WO_{2.72}的整体形貌基本相同,均为大块的颗粒形态,如图9(a1)、(b1)、(c1)和(d1)所示,并且与原料相似(见图1(b))。在更大倍率下发现,每个块状颗粒均由细小棒状晶粒组成,温度越高,晶粒尺寸越大,并且也结合得越紧密;与此同时,部分裂纹同样清晰可见,如图9(a3)、(b3)、(c3)和(d3)所示。

图10所示为在1093 K时CO-15%CO₂混合气体还原高纯WO₃在不同反应进度下所得产物的FE-SEM形貌。当反应进度 $\alpha_1=0.3352$ 时,产物保持了原有的块状颗粒,然而颗粒表面由原先的光滑结构变得粗糙,大量的细小突起由底层向外部延伸,如图10(a)所示。当反应进度 $\alpha_2=0.4522$ 时,产物表面

的细小突起逐渐长大。随着反应的继续进行,当反应进度 $\alpha_3=0.7515$ 时,产物表面几乎全由棒状晶粒组成,表明细小突起已然长成棒状晶粒,如图10(c)所示。当反应达到完全还原时,产物表面全由棒状晶粒组成,并且棒状晶粒相比未完全还原时更为粗大,如图10(d)所示。

图11所示为在1093 K时CO-15%CO₂混合气体完全还原WO₃和Nb₂O₅的混合样品所得产物的FE-SEM形貌。由图11可以看出,产物整体形貌仍然保持着WO₃颗粒的块状形态,每个颗粒均由细长的棒状晶粒组成,并且发现添加剂含量的变化对最终产物的形态结构影响不大。为了更好地阐明Nb₂O₅对反应过程的影响机制,本文还观察了掺杂0.5%Nb₂O₅的混合样品在不同反应进度(α 为0、0.321、0.611和1)时所得产物的形貌特征,结果如图12所示。混合原样表面大量细小颗粒清晰可见,

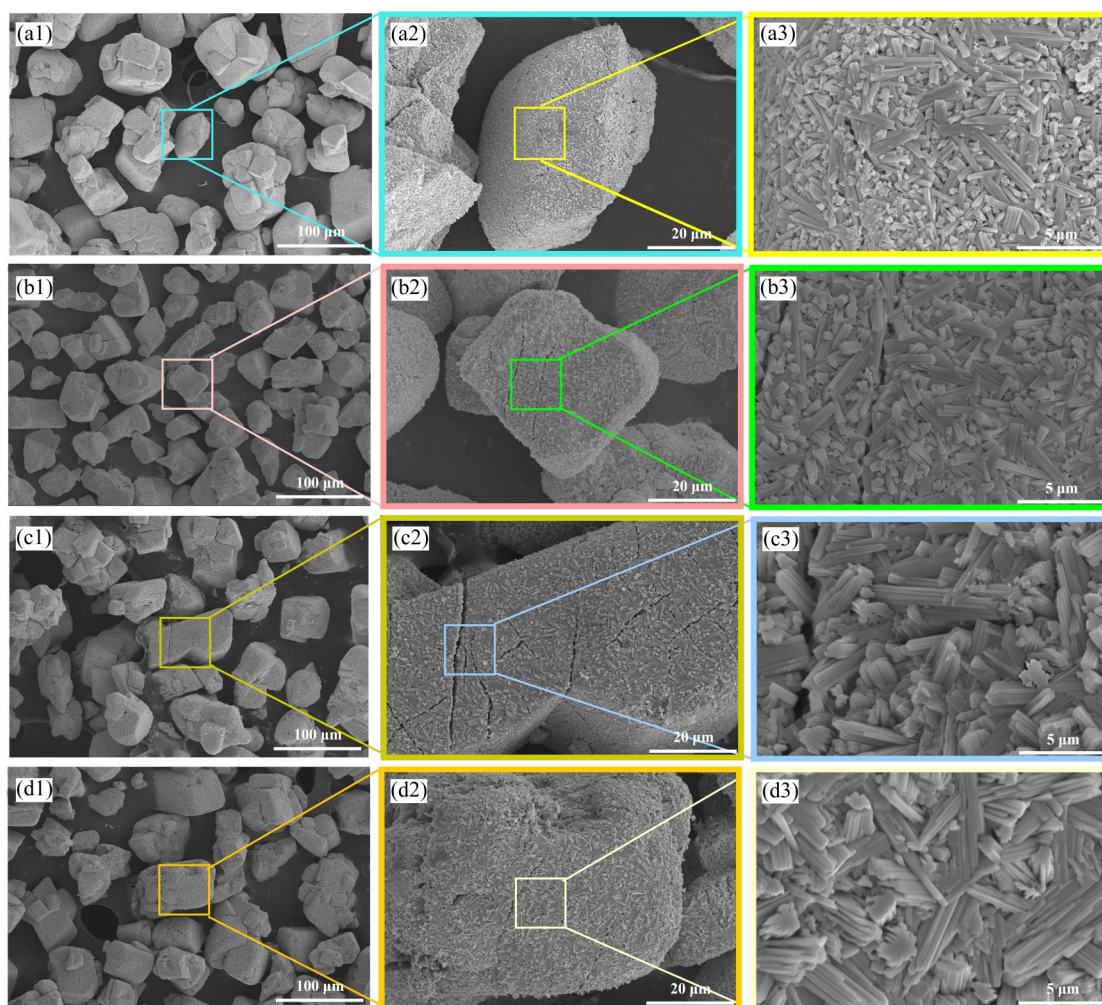


图9 CO-15%CO₂混合气体在不同温度下完全还原WO₃至WO_{2.72}所得产物的FE-SEM形貌

Fig. 9 FE-SEM morphologies of reaction products obtained by complete reduction of high-purity WO₃ to WO_{2.72} with CO-15%CO₂ mixed gases at different temperatures: (a1)–(a3) 1015 K; (b1)–(b3) 1053 K; (c1)–(c3) 1093 K; (d1)–(d3) 1131 K

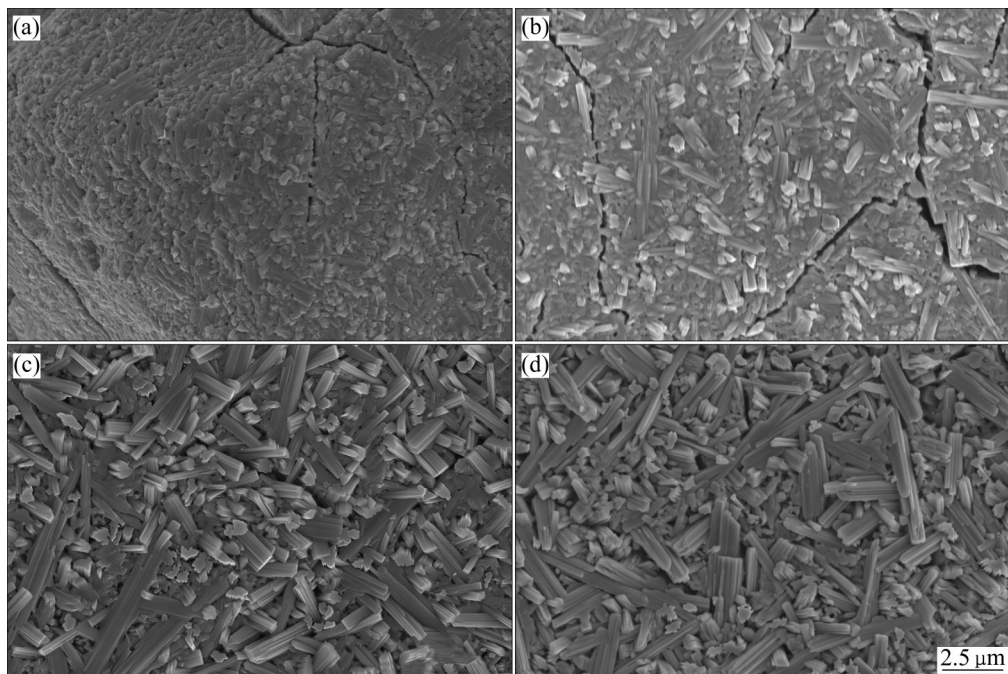


图10 在1093 K时 CO-15%CO₂混合气体还原高纯WO₃在不同反应进度下所得产物的FE-SEM形貌

Fig. 10 FE-SEM morphologies of reactant products obtained by reducing high-purity WO₃ with CO-15%CO₂ mixed gases at 1093 K for different reaction extents: (a) $\alpha_1=0.3352$; (b) $\alpha_2=0.4522$; (c) $\alpha_3=0.7515$; (d) $\alpha_4=1$

这些细小颗粒极有可能是添加的Nb₂O₅,如图12(a)所示;随着反应的进行,当反应进度 $\alpha_2=0.321$ 时,块状产物表面细小颗粒明显增多,可以推测,此时增加的细小颗粒极有可能为新形成的WO_{2.72}核心,如图12(b)所示;当反应进度 $\alpha_3=0.611$ 时,细长的棒状晶粒紧密结合在一起,这些长条状晶粒是由细小颗粒逐渐长大而成;当反应达到完全,所得产物几乎全由棒状颗粒组成,部分从块状大颗粒脱落出来的疏松颗粒清晰可见,如图12(d)所示。

3 讨论

3.1 还原机理

根据以上结果可知,在室温至1550 K范围内以及CO-15%CO₂混合气氛中,WO₃首先被还原生成WO_{2.9},如式(7)所示;随后生成的WO_{2.9}继续被还原生成WO_{2.72},如式(8)所示;继续升高温度,WO_{2.72}进一步被还原生成WO₂和金属W,分别如式(9)和式(10)所示,即整个反应路径可表示成WO₃→WO_{2.9}→WO_{2.72}→WO₂→W。为解释以上现象,本文首先采用热力学软件FactSage 7.3^[19]并结合其他相关文献^[20-21]对WO₃在CO-15%CO₂混合气体还原过

程中发生的一系列中间反应(式(7)~(10))进行热力学计算,求出的标准吉布斯自由能变化结果分别如式(11)~(14)所示:



$$\Delta G_{T(7)}^\ominus = -48476 + 3.718T \quad (11)$$

$$\Delta G_{T(8)}^\ominus = -61404 + 8.528T \quad (12)$$

$$\Delta G_{T(9)}^\ominus = -11996T + 5.547T \quad (13)$$

$$\Delta G_{T(10)}^\ominus = 17430 - 10.425T \quad (14)$$

式中: $\Delta G_T^\ominus$ 为反应过程中的标准吉布斯自由能变化, J/mol; T 为反应温度, K。以 $\Delta G_T^\ominus$ 为纵坐标, T 为横坐标,分别对式(11)~(14)进行绘图,结果如图13(a)所示。由图13(a)可以看出,式(8)所得曲线位于式(7)所得曲线下方,表明反应式(8)相比反应式(7)更易进行,即WO_{2.72}相比WO_{2.9}更易生成。另外,本文对WO₃被直接还原生成WO_{2.72},即反应式(4)的标准吉布斯自由能同样进行了计算(见式(15))并将其进行绘图,所得结果如图13(a)红色圆点曲线所示。结果表明,WO₃生成WO_{2.72}所得曲线在当前所有曲线之中位于最底层,这进一步验证了以上结果。也就是说,从热力学角度分析,WO₃在CO气氛中的还原产物生成顺序为WO₃→WO_{2.72}→

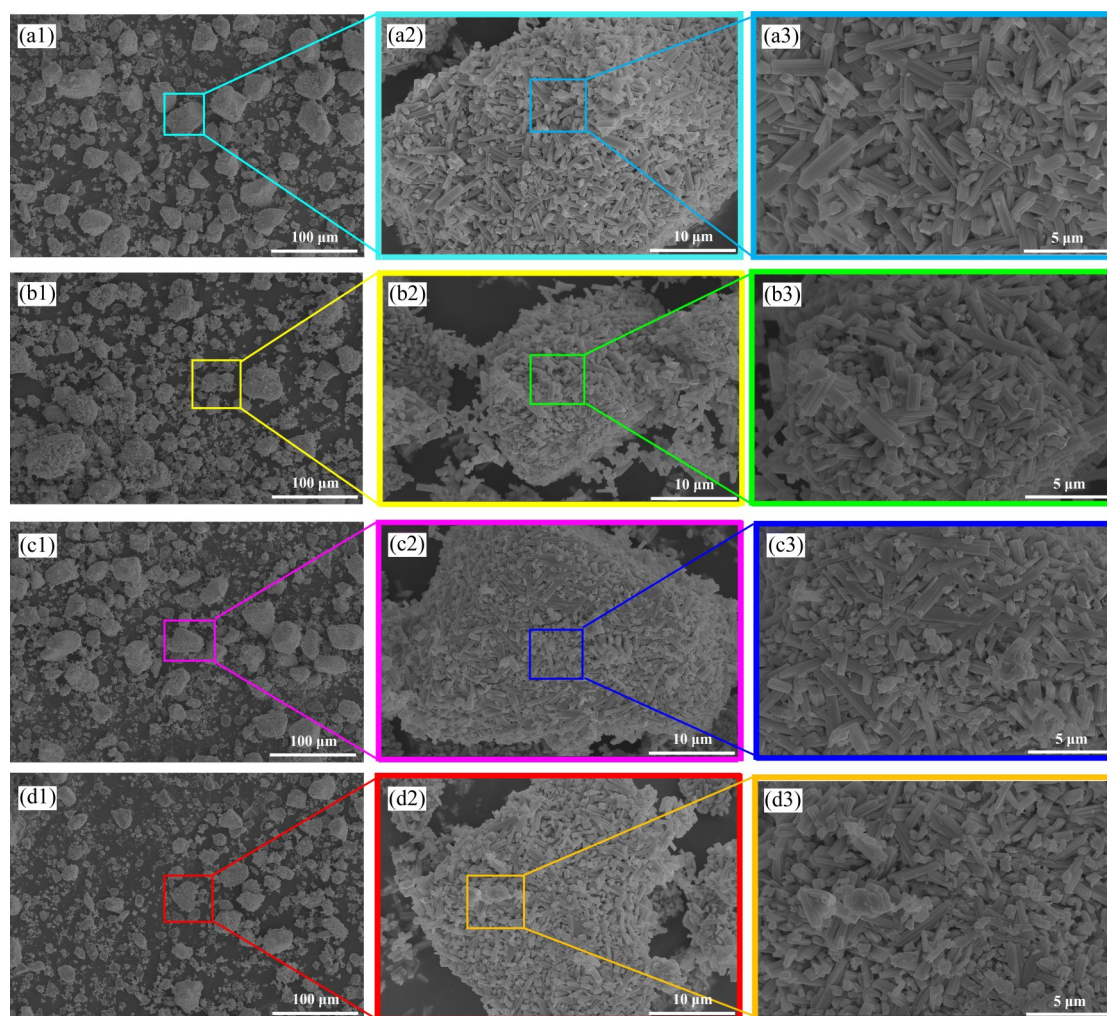


图 11 在 1093 K 时 CO-15%CO₂ 混合气体完全还原 WO₃ 和 Nb₂O₅ 的混合样品所得产物的 FE-SEM 形貌

Fig. 11 FE-SEM morphologies of reaction products obtained by complete reduction of mixture samples between WO₃ and Nb₂O₅ with CO-15%CO₂ mixed gases at 1093 K: (a1)–(a3) 0.1%Nb₂O₅-doped sample; (b1)–(b3) 0.5%Nb₂O₅-doped sample; (c1)–(c3) 1% Nb₂O₅-doped sample; (d1)–(d3) 2%Nb₂O₅-doped sample

WO₂→W, 期间并未生成 WO_{2.9}。该热力学计算与碳还原 WO₃ 所得结果相符^[21], 然而与氢气还原所得结论^[21]以及本文所得结果似乎存在差异(WO₃→WO_{2.9}→WO_{2.72}→WO₂→W)。

$$\Delta G_{T(4)}^{\circ} = -54139 - 6.618T \quad (15)$$

为解释以上差异, 本文对 C 还原 H₂O 生成 CO 和 H₂, 即反应式(16)的标准吉布斯自由能变化同样进行了计算和绘图。由于当温度低于 373 K 时, H₂O 为液态; 当温度高于 373 K 时, H₂O 会发生蒸发成为气态。H₂O 所处的状态不一致, 反应的生成吉布斯自由能变化势必发生变化, 因此该反应吉布斯自由能可分两段表达, 结果如式(17)和图 13(a)中淡蓝色三角曲线所示。虽然该反应发生的最低温度 1142 K 高于本文实验温度, 然而强烈的放热反应本

质(见图 3(a)中 DTA 曲线)可能致使局部温度过高, 因此可以推测式(16)在本文研究温度范围可能发生, 即可推知碳的还原能力要强于 CO 和 H₂, 该结果与文献[22]所述相符。还原能力越强, 反应速率越快, 故碳在还原 WO₃ 过程中极有可能跳过中间产物 WO_{2.9} 直接生成 WO_{2.72}, 亦或是 WO_{2.9} 在碳存在条件下的还原速率远大于其生成速率, 以致其在整个反应过程无法得到积累。相比碳而言, H₂ 的还原能力较弱以致与 WO₃ 反应较为缓慢, 因此 WO_{2.9} 的生成在整个反应过程中极有可能发生。为此, 本文分别对 CO、H₂ 与氧化钨(WO₃ 和 WO_{2.9})的还原反应平衡图进行了分析, 以期揭示 CO 和 H₂ 还原能力的大小关系, 结果如图 13(b)所示。由图 13(b)可知, 高温下 CO 的还原能力要弱于 H₂, 然而在较低温度

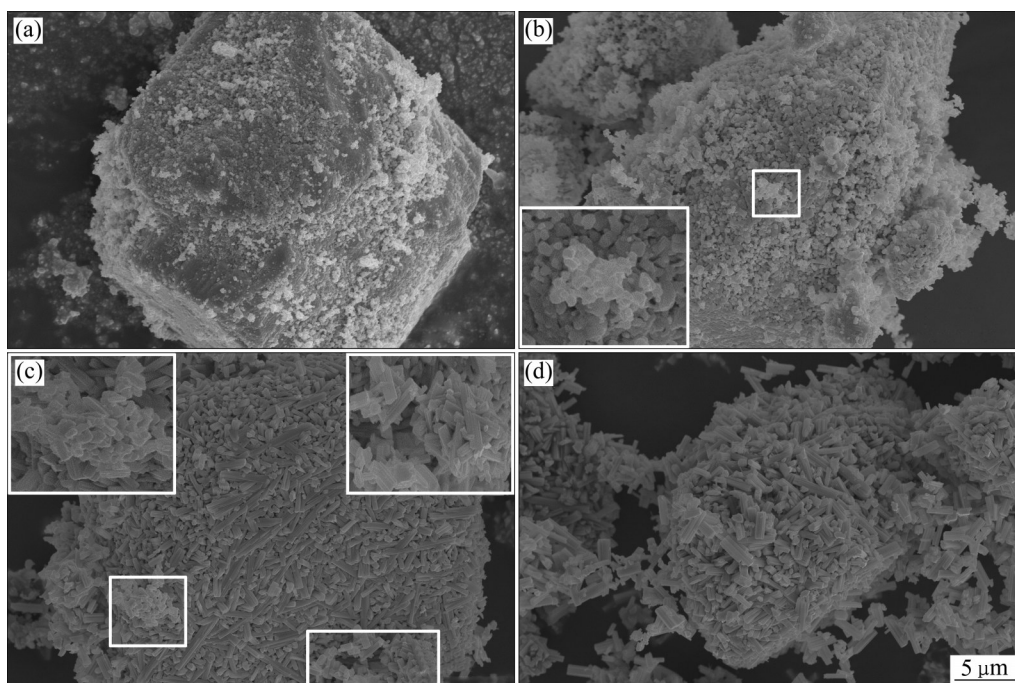


图12 在1093 K时CO-15%CO₂混合气体还原含0.5%Nb₂O₅的混合样品在不同反应进度下所得产物的FE-SEM形貌
Fig. 12 FE-SEM morphologies of reaction products obtained by reduction of 0.5%Nb₂O₅-doped mixture samples with CO-15% CO₂ mixed gases at 1093 K for different reaction extents: (a) $\alpha_1=0$; (b) $\alpha_2=0.321$; (c) $\alpha_3=0.611$; (d) $\alpha_4=1$

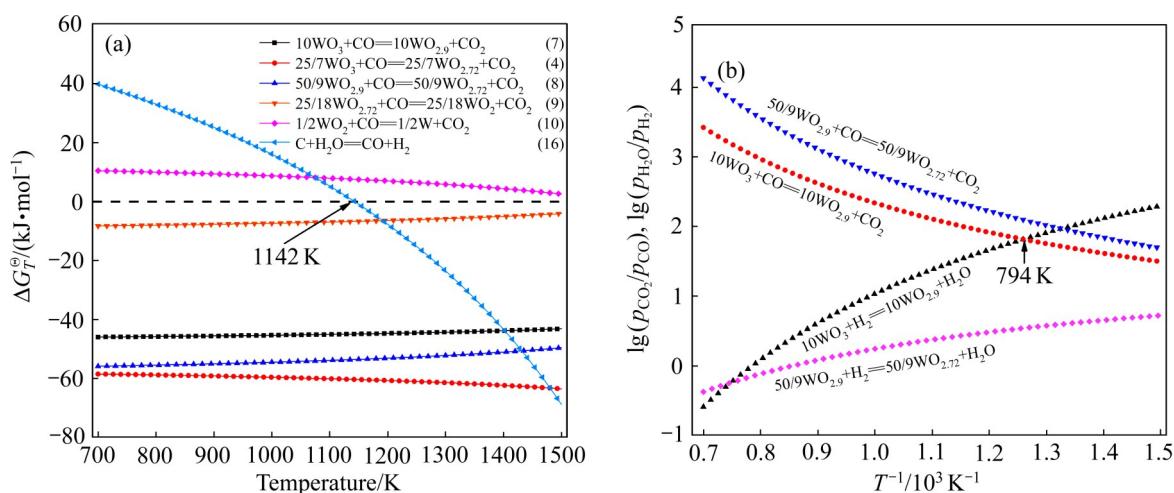


图13 CO还原WO₃过程中发生一系列中间反应的标准吉布斯自由能变化以及CO和H₂还原氧化钨(WO₃和WO_{2.9})的平衡图比较
Fig. 13 Standard Gibbs free energy changes for possible reactions involved during CO reduction of WO₃(a); and comparisons of equilibrium diagram of reduction of tungsten oxides (WO₃ and WO_{2.9}) by CO and H₂ gases(b)

时,如小于794 K,CO还原能力则要更强。图13(b)所示结果与CO、H₂还原铁矿石所示结果^[23]相符。鉴于本文较低的研究温度,可以推知CO的还原能力要强于H₂;还原能力越强,反应越迅速,在整个反应过程中WO_{2.9}就极有可能不会生成,这是图13(a)所示结果产生的可能原因。然而本文研究结果表明,WO_{2.9}在整个反应过程会成为中间产物

而生成,这似乎与图13(a)所示结果不符。值得注意的是,图13(a)所示结果是高纯CO还原钨氧化物所得的数据,然而本文采用的还原气体为含体积分数为15%CO₂的CO-CO₂混合气体,该气体相比高纯CO而言,还原能力必然大幅降低,进而导致其整个反应过程中反应速率减慢,故而WO_{2.9}极有可能生成。



$$\Delta G_{T(16)}^\ominus = \begin{cases} 179070 - 264.52T(0 - 373 \text{ K}) \\ 134996 - 142.68T(373 - 1500 \text{ K}) \end{cases} \quad (17)$$

根据以上分析可知, WO₃还原成 WO_{2.72}为连续反应: 首先 WO₃ 优先被还原生成 WO_{2.9}, 其后 WO_{2.9}进一步被还原生成 WO_{2.72}; 只有 WO₃被完全还原生成 WO_{2.9}时, WO_{2.9}的进一步还原才会发生。根据反应前后产物的形貌特征图还可发现, WO_{2.72}的整体形态与原料基本相同, 然而在组成块状颗粒的细小晶粒的形貌则发生了巨大变化。由于强烈的放热效应, 混合气体在与 WO₃还原的过程中温度逐渐升高, 甚至可能高于 WO₃的升华温度; 升华之后的气态 WO₃随即与混合气体接触发生反应, 生成熔点更高的 WO_{2.9}, 进而被还原生成 WO_{2.72}, 呈固态的 WO_{2.9}或 WO_{2.72}沉积在固体颗粒表面。温度越高, 反应速率越快, 产生的热量越多, 进而温度升高越显著, WO₃越容易挥发升华, 气态 WO₃与块状颗粒之间的距离就会越长, 因此还原过程中生成的片状颗粒尺寸越大。该过程与辉钨精矿的氧化焙烧反应机理相似^[24]。在较低温度下, WO₃的挥发升华受限, 反应速率减慢, 因而更易生成较短的晶粒。然而, 添加一定含量的 Nb₂O₅对反应过程中 WO_{2.9}和 WO_{2.72}的形核具有促进作用, 能够显著降低形核功, 进而提高反应速率。本文研究表明, 在

Nb₂O₅含量为 0~0.5% 的范围内, Nb₂O₅含量越多, 可作为形核剂的数量就越多, 反应速率就越快, 即低温下 Nb₂O₅对产物的成核和长大发挥重要作用; 当 Nb₂O₅含量超过 0.5% 时, 此时过多的添加剂极易与 WO₃原料发生反应生成相应的钨酸盐, 这不仅可以降低晶核的数量, 还极易造成大量低熔点共晶体生成, 进而抑制反应速率的提高。图 14 所示为 CO-15%CO₂混合气体还原 WO₃至 WO_{2.72}过程中可能存在的反应机理。

3.2 动力学分析

根据以上结果可知, 在 1015~1131 K 之间 CO-15%CO₂混合气体与高纯 WO₃的还原反应可由两步反应过程组成, 即反应进度 0~0.3571(WO₃→WO_{2.9}) 和 0.3571~1(WO_{2.9}→WO_{2.72})。接下来的动力学部分则主要采取最佳模型拟合法分别对其以及变温反应进行分析, 应用的气固反应模型方程如参考文献 [25~28]所示。

3.2.1 第一步反应(WO₃→WO_{2.9})

CO-15%CO₂混合气体还原 WO₃过程中, 大量裂纹清晰可见, 颗粒疏松多孔, 如图 10 所示, 这对反应气体的扩散非常有利, 因此扩散不太可能成为第一步反应的速率控制步骤。虽然增加一定含量的 Nb₂O₅有利于反应速率的提高, 然而增幅较小。

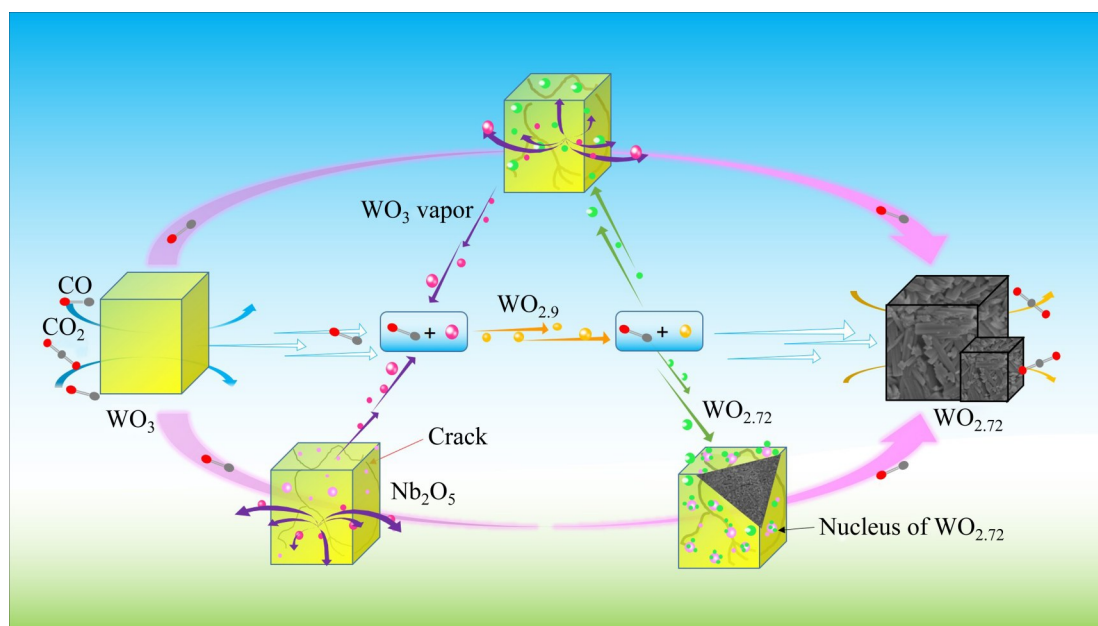


图 14 CO-15%CO₂混合气体还原 WO₃至 WO_{2.72}过程中可能存在的反应机理

Fig. 14 Proposed possible reaction mechanisms for reduction of WO₃ to WO_{2.72} by CO-15%CO₂ mixed gases

鉴于动力学曲线的线性特点, 本文认为反应气体与氧化钨之间的界面化学反应最有可能成为第一步反应的速率控速环节。通过不同动力学模型的多次尝试, 本文发现式(18)能够很好地对实验数据进行表达:

$$\alpha = kt \quad (18)$$

式中: k 为化学反应速率常数, min^{-1} 。

k 可由阿伦尼乌斯方程进行描述, 如式(19)所示:

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (19)$$

式中: A 为指前因子(频率因子), min^{-1} ; ΔE 为表观活化能, J/mol ; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/mol/K ; T 为反应温度, K 。

图 15(a) 所示为采用式(18)进行拟合所得的实验结果, 其中每条曲线的斜率代表对应温度的化学反应速率常数 k 。为计算方便, 将式(19)两边分别取底数为自然常数的对数, 可得式(20)。将不同温度所得的速率常数 k 分别代入式(20)并进行绘图, 结果如图 15(b) 所示。根据斜率和截距可分别求出第一步反应的表观活化能和指前因子, 分别为 148.1821 kJ/mol 和 $6.7 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。该拟合结果相关系数 $r > 0.993$, 表明第一步反应确实符合化学反应模型, 求出的反应进度方程可表达成式(21)。

$$\ln k = -\frac{\Delta E}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A \quad (20)$$

$$\alpha = 6.7 \times 10^5 \exp\left(-\frac{148182}{RT}\right)t \quad (21)$$

3.2.2 第二步反应($\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72}$)

采用最佳模型拟合法, 本文发现式(18)同样可对第二步反应($\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72}$)的实验数据进行表达, 所得结果如图 16(a) 所示, 相关系数 $r > 0.996$, 表明第二步反应同样符合化学反应模型。将不同温度所得的速率常数 k 代入式(20)并进行绘图, 可得图 16(b)。求得的表观活化能和指前因子分别为 128.235 kJ/mol 和 $1.1 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。因此, 第二步反应($\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72}$)的反应进度方程可表示成式(22), 其中 t_0 为不同温度下当反应进度为 0.3571 时所对应的反应时间(当温度为 1015、1053、1093 和 1131 K 时, t_0 分别为 24、10、6 和 4 min)。本课题组前期^[12]曾采用类似的方法对 $\text{CO}-15\%\text{CO}_2$ 混合气体还

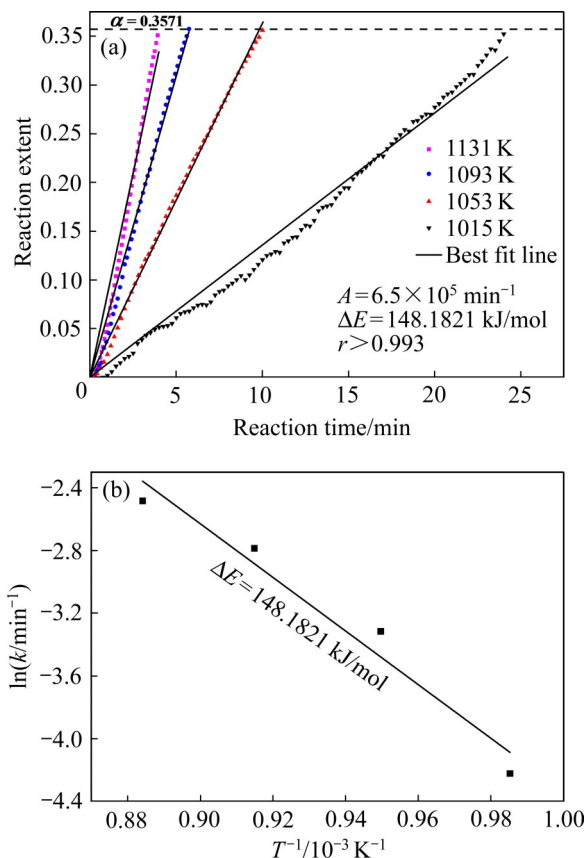


图 15 第一步反应($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$)中恒温条件下所得实验数据的动力学拟合曲线

Fig. 15 Kinetics fitting curves for reduction of WO_3 by $\text{CO}-15\%\text{CO}_2$ mixed gases in reaction extent range of 0–0.3571 ($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$): (a) Plot of reaction extent vs reaction time; (b) Arrhenius plot for reaction process

原 MoO_3 至 MoO_2 的动力学进行了研究, 发现第二步反应($\text{Mo}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{MoO}_2$)同样由界面化学反应控速, 求得的表观活化能为 112.047 kJ/mol , 与本文所得结果相符。

$$\alpha = 0.3571 + 0.6429 \times 1.1 \times$$

$$10^5 \exp\left(-\frac{128235}{RT}\right)(t - t_0) \quad (22)$$

3.2.3 变温反应动力学($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.72}$)

恒温实验结果表明, 不管是第一步反应($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$)还是第二步反应($\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72}$), 界面化学反应均为其速率控制步骤。为进一步验证该模型的合理性和自洽性, 本文采用式(18)继续对变温实验数据进行分析。对于某一升温速率为 β (5、10 和 15 K/min) 的变温反应, 假定其开始反应温度为 T_0 (分别为 857、888 和 901 K), 则从开始反应温度至

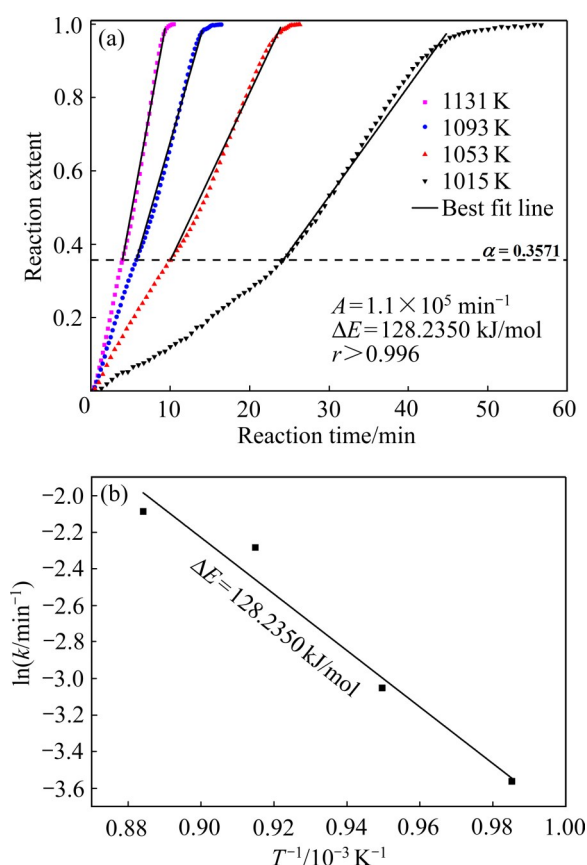


图16 第二步反应(WO_{2.9}→WO_{2.72})中恒温条件下所得实验数据的动力学拟合曲线

Fig. 16 Kinetics fitting curves for reduction of WO₃ by CO-15%CO₂ mixed gases in reaction extent range of 0.3571–1(WO_{2.9}→WO_{2.72}): (a) Plot of reaction extent vs reaction time; (b) Arrhenius plot for reaction process

任一温度所需时间 t 可按式(23)进行求取:

$$t = \frac{T - T_0}{\beta} \quad (23)$$

将式(19)和(23)代入式(18)中,可得:

$$\alpha = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{T - T_0}{\beta} \quad (24)$$

将变温实验数据(见图4(b))采用式(24)进行拟合,结果如图17所示。由图17可以发现,模型拟合结果与实验数据吻合度高达0.997,表明该模型在变温实验动力学分析中同样适用。根据拟合结果,计算的表观活化能和指前因子分别为124.638 kJ/mol和 $2.9 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$ 。因此,变温实验过程中不同升温速率下反应进度与反应温度之间的动力学方程可表示为:

$$\alpha = 2.9 \times 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{124638}{RT}\right) \cdot \frac{T - T_0}{\beta} \quad (25)$$

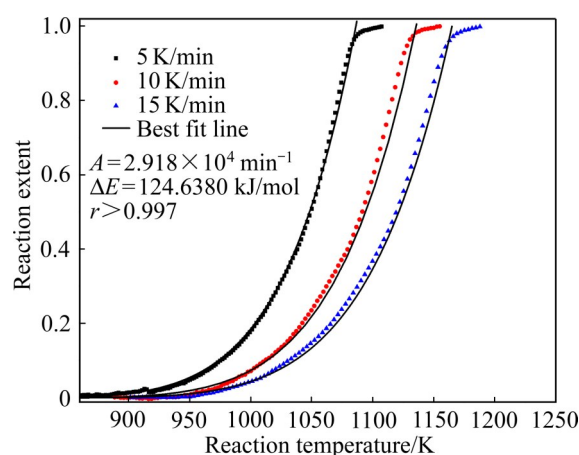


图17 变温实验数据与模型拟合结果对比

Fig. 17 Comparisons of non-isothermal experimental data and fitted results calculated with current models during reduction of WO₃ to WO_{2.72} by CO-15%CO₂ mixed gases

4 结论

1) CO-15% CO₂混合气体恒温还原 WO₃至 WO_{2.72}的过程中伴随着中间产物 WO_{2.9}的生成,两者按 WO₃→WO_{2.9}→WO_{2.72}顺序依次进行。较低的气体还原能力是生成 WO_{2.9}的重要因素。

2) 反应过程中 WO_{2.72}保持着与 WO₃原料相似的整体块状结构;块状颗粒表面晶粒尺寸的大小随着反应温度的升高而逐渐变大,最终形成粗大的片状形貌;添加一定含量的 Nb₂O₅作为形核剂有助于反应速率的提高,但 Nb₂O₅含量超过0.5%时反而对反应有不利影响,抑制反应速率的提高。

3) WO₃还原为 WO_{2.9}与 WO_{2.9}还原为 WO_{2.72}的速率控制步骤均为界面化学反应,求取的表观活化能分别为142.182 kJ/mol和128.235 kJ/mol;变温过程中控速环节依然为界面化学反应,表观活化能为124.638 kJ/mol。

REFERENCES

- [1] 喻相标,肖杰,郭少毓,等. 蓝钨氢还原制备钨粉工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 35–41.
YU Xiang-biao, XIAO Jie, GUO Shao-yu, et al. Study on the preparation of tungsten powder by hydrogen reduction of blue tungsten[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(3): 35–41.

- [2] 黄 帅, 张华民. 球形黄钨制备超细碳化钨粉性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(6): 41–45.
HUANG Shuai, ZHANG Hua-min. Study on properties of ultra-fine WC powder prepared with spherical yellow tungsten[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(6): 41–45.
- [3] 张永会, 傅声华, 李 飞. 紫色氧化钨的制备及工艺研究[J]. 中国钨业, 2011, 26(3): 47–49.
ZHANG Yong-hui, FU Sheng-hua, LI Fei. The production technology of purple tungsten oxide[J]. China Tungsten Industry, 2011, 26(3): 47–49.
- [4] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
ZHANG Qi-xiu, ZHAO Qin-sheng. Molybdenum metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [5] 谢中华, 余春荣, 汪壮瀚, 等. 高纯均相针状紫色氧化钨制备工艺研究[J]. 中国钨业, 2019, 34(5): 71–76.
XIE Zhong-hua, YU Chun-rong, WANG Zhuang-han, et al. Study on the preparation technology of high purity homogeneous needle-like purple tungsten oxide[J]. China Tungsten Industry, 2019, 34(5): 71–76.
- [6] 彭泽辉, 李 玲. 紫色氧化钨制取工艺的研究及其应用[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(2): 8–11, 30.
PENG Ze-hui, LI Ling. Study and application of technology for violet tungstic oxide preparation[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2003, 31(2): 8–11, 30.
- [7] 孙亚丽. 以紫钨为原料制备超细WC-Co硬质合金[J]. 中国钨业, 2007, 22(5): 27–29.
SUN Ya-li. On ultrafine cemented carbide manufacture by using purple tungsten oxide as raw material[J]. China Tungsten Industry, 2007, 22(5): 27–29.
- [8] 秦明礼, 陈鹏启, 陈 铮, 等. 一种制备纳米针状紫钨粉末的方法: 中国, 201510127999.0[P]. 2015–08–19.
QIN Ming-li, CHEN Peng-qi, CHEN Zheng, et al. A method for preparing nano-needle-shaped purple tungsten powder: China, 201510127999.0[P]. 2015–08–19.
- [9] 牟婉君, 李兴亮, 唐 惠, 等. 一种六方相氧化钨球的制备方法: CN103318964A [P]. 2013–09–25.
MOU Wan-jun, LI Xing-liang, TANG Hui, et al. Preparation of hexagonal phase tungsten oxide spheres: CN103318964A [P]. 2013–09–05.
- [10] 介燕妮, 海国娟, 黄剑锋, 等. 溶剂热法制备 $W_{18}O_{49}$ 纳米粉体及其光催化性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2016, 34(2): 69–73.
JIE Yan-ni, HAI Guo-juan, HUANG Jan-feng, et al. Study on the solvothermal synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanopowder and its photocatalytic properties[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2016, 34(2): 69–73.
- [11] 阮建明, 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012: 37–44.
RUAN Jian-ming, HUANG Pei-yun. Powder metallurgy principle[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 37–44.
- [12] WANG L, XUE Z L, HUANG A, et al. Mechanism and kinetic study of reducing MoO_3 to MoO_2 with CO-15vol% CO_2 mixed gases[J]. ACS Omega, 2019, 4(22): 20036–20047.
- [13] WANG L, BU C Y, ZHANG G H, et al. Study of the reduction of industrial grade MoO_3 powders with CO or CO- CO_2 gases to prepare MoO_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(4): 2047–2056.
- [14] LV Z P, WU Y J, DANG J, et al. Effect of yttrium on morphologies and size of tungsten carbide particles prepared through CO reduction[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 10166–10174.
- [15] 宋成民, 张国华, 周国治. CO气基还原 MoO_3 制备MoC[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 906–911.
SONG Cheng-min, ZHANG Guo-hua, ZHOU Guo-zhi. Preparation of MoC by reducing MoO_3 with CO gas[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 906–911.
- [16] WANG L, ZHANG G H, CHOU K C. Preparation of Mo_2C by reducing ultrafine spherical β - MoO_3 powders with CO or CO- CO_2 gases[J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2018, 54: 97–107.
- [17] LV Z P, LIU D, WU Y J, et al. Effect of $Y(NO_3)_3$ additive on morphologies and size of metallic W particles produced by hydrogen reduction[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(11): 2768–2778.
- [18] 陈树群, 胡海栋, 周文元, 等. 微量Fe元素对氧化钨粉还原过程的影响[J]. 粉末冶金技术, 2021, 39(3): 209–215.
CHEN Shu-qun, HU Hai-dong, ZHOU Wen-yuan, et al. Effect of trace Fe doping on the hydrogen reduction behaviors of WO_3 powders[J]. Powder Metallurgy Technology, 2021, 39(3): 209–215.
- [19] BALE C W, BÉLISLE E, CHARTRAND P, et al. FactSage thermochemical software and databases—recent developments[J]. Calphad, 2009, 33(2): 295–311. BALE C W, CHARTRAND P, DEGTEROV S A, et al. FactSage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189–228.
- [20] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 216–542.
YE Da-lun. Practical thermodynamic data book for inorganic substances[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981:

- 216-542.
- [21] 叶楠. 碳氢协同还原制备纳米W粉的机理及其在制备纳米WC粉和超细晶WC-Co硬质合金中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- YE Nan. Mechanism of W nano-powders prepared by carbon-hydrogen Co-reduction and application in preparing WC nano-powders and ultrafine grained WC-Co cemented carbide[D]. Nanchang: Nanchang University, 2016.
- [22] 吴桐, 唐建成, 叶楠, 等. 碳辅助氢还原制备纳米钨粉的工艺及机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1027-1033.
- WU Tong, TANG Jian-cheng, YE Nan, et al. Preparation technology and mechanism of tungsten nano-powders by carbon assisting hydrogen reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 1027-1033.
- [23] 郭学益, 陈远林, 田庆华, 等. 氢冶金理论与方法研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1891-1906.
- GUO Xue-yi, CHEN Yuan-lin, TIAN Qing-hua, et al. Research progress on hydrogen metallurgy theory and method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1891-1906.
- [24] 王璐, 李梦超, 阙标华, 等. 辉钼精矿的氧化焙烧[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1952-1964.
- WANG Lu, LI Meng-chao, QUE Biao-hua, et al. Oxidation roasting of molybdenite concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1952-1964.
- [25] DANG J, ZHANG G H, CHOU K C, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of MoO₃ to MoO₂[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41: 216-223.
- [26] EBRAHIMI KAHRIZSANGI R, ABBASI M H, SAIDI A. Model-fitting approach to kinetic analysis of non-isothermal oxidation of molybdenite[J]. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2007, 26(2): 119-123.
- [27] ALMAZROUEI M, JANAJREH I. Model-fitting approach to kinetic analysis of non-isothermal pyrolysis of pure and crude glycerol[J]. Renewable Energy, 2020, 145: 1693-1708.
- [28] WANG L, ZHANG G H, CHOU K C. Mechanism and kinetic study of hydrogen reduction of ultra-fine spherical MoO₃ to MoO₂[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 54: 342-350.

Reaction behavior of reduction of WO_3 to $\text{WO}_{2.72}$ under CO-CO_2 mixed gases

LI Meng-chao¹, WANG-Lu^{1,2}, YANG-Fan³, XUE Zheng-liang^{1,2}

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Ironmaking and Steelmaking,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

3. Foshan (South China) Institute for New Materials, Foshan 528200, China)

Abstract: Purple tungsten oxide ($\text{WO}_{2.72}$) is an important intermediate product during the reduction of WO_3 to tungsten carbide (WC) catalysts, and the systematic analysis of the reaction behavior of WO_3 to $\text{WO}_{2.72}$ is an essential step for the efficient preparation of high-quality WC. In this work, the reaction mechanism and kinetics of the reduction of WO_3 to $\text{WO}_{2.72}$ by $\text{CO-15\%CO}_2$ mixed gases were analyzed with the adaptation of model fitting, TG-DTA, XRD, FE-SEM and thermodynamic calculations methods. The results show that the reaction of WO_3 with $\text{CO-15\% CO}_2$ mixed gases is consisted of two steps in the temperature range from 1015 K to 1131 K: the first step is the reduction of WO_3 to $\text{WO}_{2.9}$, and the second step is the reduction of $\text{WO}_{2.9}$ to $\text{WO}_{2.72}$, i.e., $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72}$, which are proceeded independently. The kinetic analysis results show that the reductions of WO_3 to $\text{WO}_{2.9}$ and $\text{WO}_{2.9}$ to $\text{WO}_{2.72}$ are both controlled by the interfacial chemical reactions with the extracted apparent activation energies of 142.182 kJ/mol and 128.235 kJ/mol, respectively. The current model is also suitable to analyze the kinetics of the non-isothermal reaction, and its apparent activation energies is extracted to be 124.638 kJ/mol, which is in good agreement with the isothermal experimental results. Adding a certain content of Nb_2O_5 (0~0.5%) is beneficial for the increase of the reaction rate, however, the reaction rate will be decreased when the content is beyond the limitation(>0.5%). Combining the phase transition and morphology evolution law of the reaction products during the reaction process, the possible reaction mechanism of the reduction of WO_3 to $\text{WO}_{2.72}$ by $\text{CO-15\%CO}_2$ mixed gases is proposed.

Key words: WO_3 ; $\text{WO}_{2.72}$; $\text{CO-15\%CO}_2$ mixed gases; kinetics; reaction mechanism

Foundation item: Project(52104310) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (2021AYF25006, 2019A1515110361) supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China

Received date: 2021-08-29; **Accepted date:** 2021-09-29

Corresponding author: WANG Lu; Tel: +86-15600563937; E-mail: wanglu@wust.edu.cn

(编辑 何学锋)