

Теплофизические основы энергетических процессов

УДК 544.344.3/.4

Бондаренко В.П., чл.-корр. НАН Украины, докт. техн. наук, проф.,
Матвейчук А.А.

Институт сверхтвёрдых материалов НАН Украины, Киев

ул. Автозаводская, 2, 04074 Киев, Украина, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua,
matviichuk@ism.kiev.ua

Компьютерное моделирование химических равновесий в системе WO_3-H_2O

Проведены детальные исследования равновесия химических реакций в системе WO_3-H_2O с помощью компьютерной программы FactSage с целью установления влияния температуры и количества воды на образование соединений H_2WO_4 и $WO_2(OH)_2$, а также сопутствующих им соединений, продуктов испарения, разложения и диссоциации, которые содержатся в базе данных этой программы. Расчеты проводили в температурном интервале от 100 до 3000 °С. Количество молей воды, добавляемой к 1 молю WO_3 , изменяли от 0 до 27. Установлено, что полученные данные по температуре плавления и испарения однофазного WO_3 хорошо совпадают со справочными данными и дополнительно дают детальную информацию о составе газовой фазы.

Показано, что при нагреве 1 моля однофазного WO_3 до 3000 °С преимущественным оксидом, который находится в газовой фазе, является $(WO_3)_2$. Предложены реакции его образования из других оксидов: $(WO_3)_3$ и $(WO_3)_4$. Установлено, что соединение H_2WO_4 стабильное, но уже при 121 °С распадается на WO_3 и H_2O . Гидроксид $WO_2(OH)_2$ впервые появляется при 500 °С и существует до 3000 °С. Увеличение количества H_2O в системе приводит к снижению температуры перехода WO_3 в жидкую и газовую фазы. Установлено, что при добавлении к 1 молю WO_3 26 молей H_2O удастся получить максимальное (0,9044–0,9171 молей) количество $WO_2(OH)_2$ при температурах 1400–1600 °С, минуя при этом стадию плавления WO_3 .

Полученные данные позволили утверждать, что от 121 до 400 °С разрез WO_3-H_2O в тройной системе O–W–H является частично квазибинарным, так как при этих температурах в системе присутствуют только WO_3 и H_2O . При более высоких температурах он становится неквазибинарным, так как в продуктах реакции WO_3 с H_2O , кроме WO_3 и H_2O , присутствуют заметные количества $WO_2(OH)_2$, $(WO_3)_2$, $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$ и в небольшом количестве другие соединения и атомы. *Библ. 12, рис. 6, табл. 5*

Ключевые слова: $WO_2(OH)_2$, система WO_3-H_2O , равновесное состояние, квазибинарный разрез.

В тройной системе W–O–H разрез WO_3 – H_2O занимает особое место, так как известны два тройных соединения: H_2WO_4 и $WO_2(OH)_2$, различающиеся только структурной формулой [1, 2] и температурным интервалом существования.

В работе [1] указывается, что соединение H_2WO_4 , называемое вольфрамовой кислотой, получается осаждением из водного раствора ее солей. При нагревании вольфрамовая кислота разлагается на WO_3 и H_2O . Процесс разложения вольфрамовой кислоты заканчивается при температуре не выше $400\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, по данным [1], часть H_2WO_4 остается до более высоких температур (до 0,5 % при 500 – $600\text{ }^\circ\text{C}$ и меньше 0,1 % при 700 – $750\text{ }^\circ\text{C}$). Эти данные указывают, что процесс разложения H_2WO_4 в экспериментах обычно не доводится до равновесного состояния.

В работах [2, 3] указывается, что гидроксид вольфрама $WO_2(OH)_2$ существует при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Предельная температура существования $WO_2(OH)_2$ не известна.

H_2WO_4 и $WO_2(OH)_2$ довольно часто используются в технологических процессах получения порошков вольфрама разной зернистости [1–7]. Однако термодинамические условия существования этих соединений изучены не полностью. Это не позволяет научно обоснованно управлять многими процессами, в которых они принимают участие.

Цель настоящей работы – более подробно изучить систему WO_3 – H_2O .

Исследование проводилось методом компьютерного моделирования с использованием программы FactSage [8]. Изучали влияние температуры в пределах 100 – $3000\text{ }^\circ\text{C}$ и добавок H_2O к кристаллическому WO_3 (cWO_3) в пределах $0,05$ – 27 моля на образование соединений H_2WO_4 и $WO_2(OH)_2$, а также сопутствующих им продуктов испарения, разложения и диссоциации, имеющих в базе данных указанной выше программы. При этом принимались во внимание лишь те вещества, содержание которых в газовой фазе было больше $1 \cdot 10^{-11}$ моль. Для обеспечения идентичности описания процессов, происходящих в среде, состоящей из cWO_3 и H_2O , с процессами поведения при нагреве исходных cWO_3 и H_2O расчеты выполняли также для однофазных cWO_3 и H_2O .

Анализ влияния температуры на состояние cWO_3

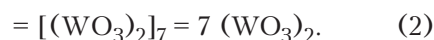
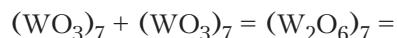
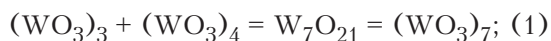
В справочнике [9] на основе анализа нескольких литературных данных указывается, что кристаллический WO_3 плавится при

1470 – $1473\text{ }^\circ\text{C}$ и кипит при 1823 – $1827\text{ }^\circ\text{C}$. Температура начала возгонки, по данным [10], лежит в пределах 800 – $900\text{ }^\circ\text{C}$. При $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин WO_3 возгоняется на 35 %. Давление насыщенного пара при 660 – $1235\text{ }^\circ\text{C}$ изменяется от $2,57 \cdot 10^{-6}$ до $3,92 \cdot 10^{-2}$ МПа, достигая $1,013 \cdot 10^{-1}$ МПа при $1357\text{ }^\circ\text{C}$ и до $2000\text{ }^\circ\text{C}$ оставаясь постоянным [11].

По данным [12], давление пара WO_3 от $727\text{ }^\circ\text{C}$ до температуры плавления повышается от $1,333 \cdot 10^{-13}$ до $1,333 \cdot 10^{-2}$ МПа. Однако полный состав паровой фазы в указанных работах не приводится. В связи с противоречивыми литературными данными и отсутствием составов паровой фазы нами проведен проверочный расчет влияния температуры нагрева cWO_3 на его состояние и состав паровой фазы при использовании программы FactSage.

Из табл.1 видно, что, исходя из результатов расчета по используемой программе, при нагревании чистого cWO_3 в системе до температуры $1471\text{ }^\circ\text{C}$ ничего не происходит. При $1472\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллический WO_3 плавится, а при $1842\text{ }^\circ\text{C}$ полностью испаряется. При $1842\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой фазе появляются $WO_{3\text{газ}}$, $(WO_3)_2$, $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$, W_3O_8 , WO_2 , WO , W , O_2 , O и O_3 . При дальнейшем повышении температуры изменения происходят только в газовой фазе (табл.1, рис.1). При нагревании 1 моля WO_3 содержание $(WO_3)_3$ и $(WO_3)_4$ уменьшается, а содержание остальных компонентов увеличивается. Особенно резко увеличивается содержание $(WO_3)_2$, достигая 0,44276 моля, при температуре $3000\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание других компонентов при 1900 – $3000\text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается постепенно, не превышая 0,02 моля, то есть меньше чем в 22 раза.

Полученные зависимости указывают на то, что при $t \geq 1900\text{ }^\circ\text{C}$ увеличение концентрации $(WO_3)_2$ происходит за счет распада или специфического взаимодействия между собой комплексов $(WO_3)_3$ и $(WO_3)_4$ с образованием в основном $(WO_3)_2$, небольших количеств $WO_{3\text{газ}}$, $WO_{2\text{газ}}$, $W_3O_{8\text{газ}}$ и атомарного кислорода (см. табл.1). Содержание O_2 , WO , W и O_3 весьма мало. Возможными реакциями образования $(WO_3)_2$ из $(WO_3)_3$ и $(WO_3)_4$ могут быть следующие:



Однако это предположение требует экспериментальной проверки.

Таблица 1. Влияние температуры на состояние WO₃ и состав газовой фазы при давлении 0,1 МПа

T, °C	LWO ₃	Состав газовой фазы в молях									
		WO ₃	(WO ₃) ₃	(WO ₃) ₂	(WO ₃) ₄	W ₃ O ₈	WO ₂	WO	O ₂	O	O ₃
3000	0,0	0,01704	0,00975	0,44276	0,00015	0,017873	1,34·10 ⁻²	6,16·10 ⁻⁴	7,75·10 ⁻³	1,70·10 ⁻²	1,49·10 ⁻⁹
2500	0,0	0,00271	0,04962	0,39841	0,00240	0,013928	2,24·10 ⁻⁴	1,15·10 ⁻⁶	5,80·10 ⁻³	2,55·10 ⁻³	3,85·10 ⁻¹⁰
2400	0,0	0,00167	0,06880	0,36893	0,00434	0,012216	7,98·10 ⁻⁵	2,40·10 ⁻⁷	5,35·10 ⁻³	1,59·10 ⁻³	2,72·10 ⁻¹⁰
2300	0,0	0,00098	0,09348	0,32833	0,00775	0,010306	2,61·10 ⁻⁵	4,50·10 ⁻⁸	4,70·10 ⁻³	9,36·10 ⁻⁴	1,77·10 ⁻¹⁰
2200	0,0	0,00053	0,12246	0,27684	0,01342	0,008243	7,78·10 ⁻⁶	7,51·10 ⁻⁹	3,87·10 ⁻³	5,11·10 ⁻⁴	1,03·10 ⁻¹⁰
2100	0,0	0,00026	0,15220	0,21814	0,02210	0,006157	2,08·10 ⁻⁶	1,10·10 ⁻⁹	2,95·10 ⁻³	2,57·10 ⁻⁴	5,21·10 ⁻¹⁰
2000	0,0	0,00012	0,17753	0,15905	0,03411	0,004250	4,93·10 ⁻⁷	1,40·10 ⁻¹⁰	2,07·10 ⁻³	1,18·10 ⁻⁴	0,0
1900	0,0	0,00005	0,19381	0,10684	0,04919	0,002695	1,03·10 ⁻⁷	0,0	1,32·10 ⁻³	4,89·10 ⁻⁵	0,0
1850	0,0	0,00003	0,19774	0,08489	0,05769	0,002078	4,47·10 ⁻⁸	0,0	1,02·10 ⁻³	3,04·10 ⁻⁵	0,0
1842	0,0	0,0000283	0,19810	0,08166	0,05910	0,001990	3,90·10 ⁻⁸	0,0	9,80·10 ⁻⁴	2,81·10 ⁻⁵	0,0
1841	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1825	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1800	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1700	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1600	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1500	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1472	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1471	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
200	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Примечание. LWO₃ – жидкий WO₃; cWO₃ – кристаллический WO₃. Содержание cWO₃ в интервале температур 200–1471°C – 1,0; W при 3000 °C – 1,37·10⁻⁷ моль.

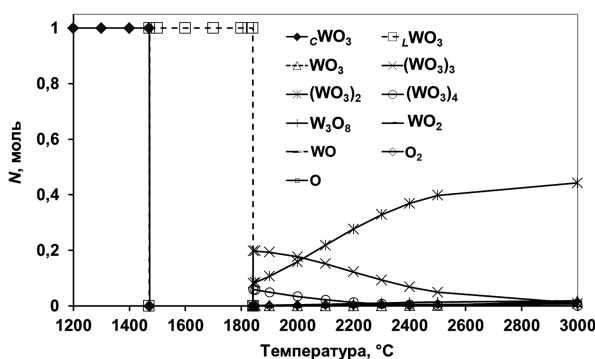
Полученные нами расчетные данные по температурам плавления и кипения WO₃ хорошо совпадают с данными, приведенными в справочнике [9], и дают подробную информацию о составе газовой фазы, чего раньше не было. В связи с этим можно считать, что применение программы FactSage для расчетов химических равновесий в системе WO₃–H₂O является оправданным.

Отсутствие в табл.1 данных об испарении WO₃ даже в расплавленном состоянии может быть объяснено не только отсутствием данных в базе программы, но и тем, что наблюдавшееся в [10–12] испарение WO₃, начиная с 660 °C,

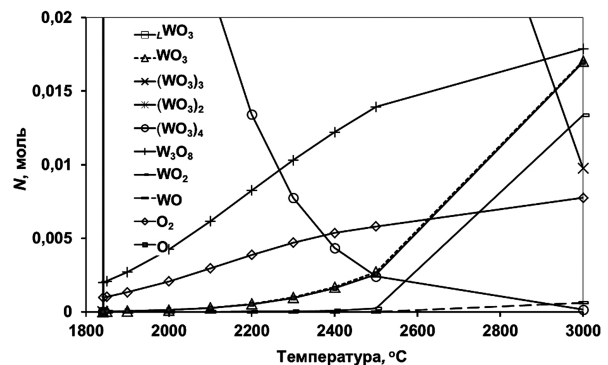
обусловлено наличием в нем примесей, активирующих процесс испарения, например, адсорбированной или не удаленной до опыта из образца WO₃ водой. В связи с этим при рассмотрении поведения WO₃ в системе WO₃–H₂O необходимо обратить на это особое внимание.

Анализ влияния температуры на состояние пара H₂O

Из расчетов по используемой программе (табл.2, рис.2) следует, что до 800 °C в газовой фазе изменения не происходят. При 800 °C в газовой фазе появляется H₂, а при 900 °C к не-



а



б

Рис.1. Состав газовой фазы в зависимости от температуры нагрева 1 моля WO₃ (а, б – разный масштаб по оси ординат).

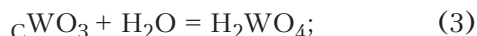
Таблица 2. Влияние температуры на состав газовой фазы в молях при нагреве 1 моля H₂O

T, °C	H ₂ O	H ₂	O ₂	ОН	H	O	HO ₂	H ₂ O ₂	O ₃
3000	0,56482	0,244150	0,080293	0,186590	0,195360	0,087781	0,0001060	0,0000032	3,10·10 ⁻⁸
2900	0,64075	0,212780	0,071087	0,157430	0,135410	0,059458	0,0000905	0,0000031	2,24·10 ⁻⁸
2800	0,70904	0,180670	0,061306	0,129030	0,091480	0,039167	0,0000740	0,0000029	1,54·10 ⁻⁸
2700	0,76877	0,149680	0,051591	0,102870	0,060178	0,025063	0,0000580	0,0000025	0,0
2600	0,81974	0,121090	0,042404	0,079812	0,038475	0,015548	0,0000438	0,0000022	0,0
2500	0,86227	0,095669	0,034047	0,060250	0,023844	0,009324	0,0000318	0,0000018	0,0
2400	0,89698	0,073766	0,026690	0,044209	0,014276	0,005385	0,0000222	0,0000014	0,0
2300	0,92470	0,055444	0,020406	0,031479	0,008224	0,002982	0,0000149	0,0000010	0,0
2200	0,94632	0,040552	0,015190	0,021701	0,004537	0,001575	0,0000096	0,0000008	0,0
2100	0,96279	0,028796	0,010984	0,014442	0,002383	0,000789	0,0000059	0,0000005	0,0
2000	0,97499	0,019793	0,007693	0,009243	0,001185	0,000372	0,0000034	0,0000004	0,0
1900	0,98377	0,013122	0,005200	0,005662	0,000553	0,000164	0,0000019	0,0000002	0,0
1800	0,98988	0,008352	0,003377	0,003302	0,000240	0,000067	0,0000010	0,0000001	0,0
1700	0,99397	0,005076	0,002094	0,001820	0,000096	0,000025	0,0000005	0,0000001	0,0
1600	0,99659	0,002926	0,001232	0,000940	0,000035	0,000008	0,0000002	0,0	0,0
1500	0,99818	0,001586	0,000682	0,000451	0,000011	0,000002	0,0000001	0,0	0,0
1400	0,99910	0,000800	0,000351	0,000198	0,000003	0,000001	0,0	0,0	0,0
1300	0,99959	0,000370	0,000166	0,000078	0,000001	0,0	0,0	0,0	0,0
1200	0,99983	0,000155	0,000071	0,000027	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1100	0,99994	0,000057	0,000027	0,000008	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1000	0,99998	0,000018	0,000009	0,000002	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
900	1,0	0,000005	0,000002	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
800	1,0	0,000001	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
700	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
200	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

му добавляется O₂. Ион ОН появляется только при 1000 °С, а атомарные Н и О – при 1300 и 1400 °С соответственно. Особенно сильно состав газовой среды изменяется при температурах выше 1800 °С. Такое поведение паров H₂O при высоких температурах должно сказываться и при взаимодействии WO₃ с H₂O.

Анализ влияния добавок H₂O к WO₃

Как указывалось выше, в системе WO₃–H₂O в разных температурных интервалах существуют два соединения: H₂WO₄ и WO₂(ОН)₂. В связи с этим было проведено компьютерное моделирование при использовании вышеуказанной программы и ее баз данных влияния температуры на протекание реакций:



когда в реакцию вступают 1 моль ${}_C\text{WO}_3$ и 1 моль H₂O.

Из рис.3 и табл.3 видно, что при температурах 121–3000 °С реакция (3) не происходит и соединение H₂WO₄ с термодинамической точки

зрения на разрезе WO₃–H₂O не существует. При 121 °С оно полностью разлагается на ${}_C\text{WO}_3$ и H₂O. Это подтверждает высказанное нами выше предположение, что при указанных в работе [1] температурах процесс разложения H₂WO₄ на WO₃ и H₂O в экспериментах не доводится до равновесного состояния.

Из табл.3 также следует, что в отличие от данных [10] с термодинамической точки зрения процесс возгонки ${}_C\text{WO}_3$ в WO_{3газ} начинается только при температуре 1471 °С, близкой к температуре плавления ${}_C\text{WO}_3$ (1472 °С). До этого при температурах 400–800 °С происходит только образование газообразного WO₂(ОН)₂ в результате реакции взаимодействия H₂O с ${}_C\text{WO}_3$. При 500 °С в газовой фазе, кроме WO₂(ОН)₂, появляются продукты диссоциации H₂O на H₂ и O₂. При 600 °С к ним добавляется ОН, при 900 °С – (WO₃)₃, (WO₃)₄, (WO₃)₂ и Н, при 1000 °С – О, HO₂ и H₂O₂, при 1200 °С – W₃O₈, при 1471 °С – ${}_L\text{WO}_3$, при 1600 °С – WO₂, при 2000 °С – WO, при 2100 °С – O₃ и при 2700 °С – W.

На основании полученных данных можно утверждать, что эксперименты по возгонке ${}_C\text{WO}_3$ в работах [10–12] производились на не-

достаточно высушенном cWO_3 или в незакрытом реакторе. В результате можно сделать вывод, что количество cWO_3 уменьшалось в результате химического взаимодействия cWO_3 вначале с H_2O , а затем и с продуктами диссоциации H_2O . Появление $\text{WO}_{3\text{газ}}$ при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, несколько меньшей температуры плавления cWO_3 ($1471\text{ }^\circ\text{C}$), указывает на то, что в равновесных условиях при взаимодействии cWO_3 с H_2O возгонка cWO_3 в $\text{WO}_{3\text{газ}}$ может происходить, но не при $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, как указано в [10], а при более высокой температуре, близкой к температуре плавления. До этого в экспериментах по возгонке могут происходить процессы химического взаимодействия cWO_3 с H_2O и продуктами ее диссоциации, поэтому проведение экспериментов по возгонке cWO_3 необходимо проводить только после тщательного удаления из cWO_3 воды, даже если она находится в адсорбированном состоянии.

Реакция (4) с образованием соединения $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, по нашим расчетам, при взаимодействии 1 моля cWO_3 с 1 молем H_2O начинается при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Его содержание при этой температуре составляет $4,55 \cdot 10^{-10}$ моля (см. табл.3). При этом уменьшение cWO_3 и H_2O программой не фиксируется. Заметное уменьшение содержания cWO_3 и H_2O фиксируется только при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Особенно резко содержание cWO_3 при данном содержании H_2O уменьшается при $t \geq 1400\text{ }^\circ\text{C}$, то есть до начала плавления cWO_3 ($1472\text{ }^\circ\text{C}$). При $1650\text{ }^\circ\text{C}$ соединение WO_3 полностью исчезает, хотя содержание H_2O еще составляет $0,80736$ моля, то есть на образование $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ израсходовалось не больше $0,19264$ моля, если не принимать во внимание некоторой незначительной диссоциации H_2O . Полученные данные (см. табл.1–3) указывают

на то, что наличие в системе H_2O приводит не только к образованию $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, но и интенсифицирует образование и переход в газовую фазу соединений $(\text{WO}_3)_2$, $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$, W_3O_8 , $\text{WO}_{3\text{газ}}$ и даже $\text{WO}_{2\text{газ}}$, $\text{WO}_{\text{газ}}$. Появление O_2 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и атомов кислорода при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ вместо $1842\text{ }^\circ\text{C}$ при нагреве cWO_3 без H_2O можно объяснить диссоциацией воды. Это подтверждается появлением практически при этих температурах H_2 , OH и H при нагреве H_2O (см. табл.2).

Из табл.3 видно, что при наличии в системе H_2O жидкий WO_3 (lWO_3) исчезает при $1650\text{ }^\circ\text{C}$, то есть задолго до температуры его кипения ($1842\text{ }^\circ\text{C}$). Учитывая полученные данные, можно отметить, что взаимодействие WO_3 с H_2O снижает температуру полного его перехода в газовую фазу приблизительно на $200\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис.3 обращает на себя внимание то, что содержание $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ продолжает увеличиваться и после полного исчезновения при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ жидкого WO_3 , то есть только за счет газофазных реакций. Лишь при $t \geq 2000\text{ }^\circ\text{C}$ количество $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ начинает уменьшаться, доходя при $3000\text{ }^\circ\text{C}$ до $0,06094$ моля. Вероятно, при температурах $1650\text{--}1900\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой фазе продолжается взаимодействие H_2O с $(\text{WO}_3)_3$ и $(\text{WO}_3)_4$ с образованием $\text{WO}_2(\text{OH})_2$. Этот вывод подтверждается тем, что при $t = 1650\text{--}1900\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой фазе еще имеется значительное количество $(\text{WO}_3)_3$ и $(\text{WO}_3)_4$, а количество H_2O уменьшается.

При $1900\text{--}2500\text{ }^\circ\text{C}$ содержание H_2O уменьшается менее интенсивно, а $(\text{WO}_3)_3$ и $(\text{WO}_3)_4$ — более интенсивно. При этом количество $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ уменьшается подобно уменьшению количества H_2O . Вероятно, это происходит из-за того, что уменьшение количества $(\text{WO}_3)_3$

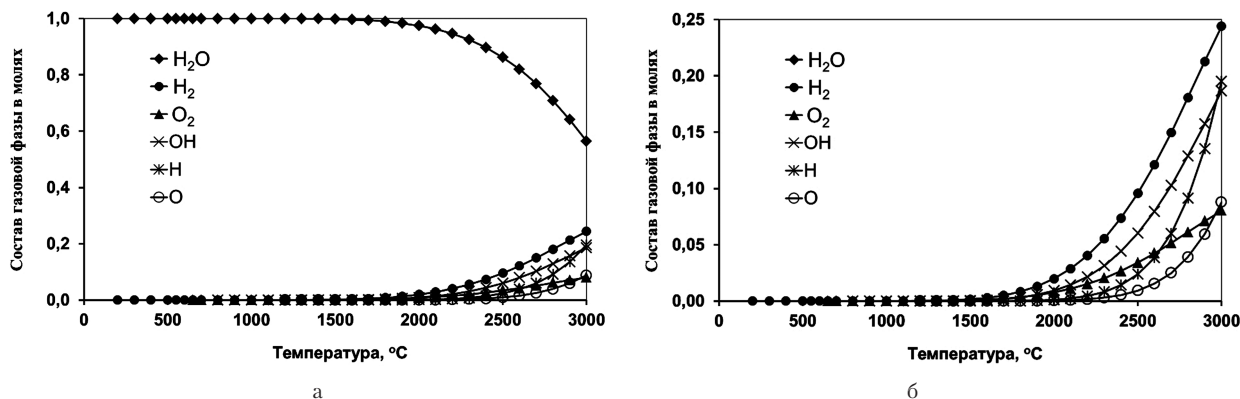


Рис.2. Зависимость состава газовой фазы от температуры при нагреве 1 моля H_2O (а, б — разные масштабы состава газовой фазы по оси ординат).

Таблица 3. Влияние температуры на состав конденсированной и газообразной фазы при нагреве смеси 1 моля WO_3 и 1 моля H_2O при давлении газовой среды 0,1 МПа

T, °C	$c_{WO_{3,гвз}}$	$WO_{3,гвз}$	Состав газообразных продуктов реакции, моль												
			$WO_{3,гвз}$	$WO_2(OH)_2$	H_2O	H_2	O_2	OH	$(WO_3)_3$	$(WO_3)_4$	$(WO_3)_2$	H	O	W_3O_8	WO_2
2500	0,0	0,0	3,188E-02	6,094E-02	0,488232,406E-01	8,597E-02	1,917E-01	4,941E-03	3,870E-05	4,311E-01	0,228750	0,107140	5,155E-03	1,422E-02	3,730E-04
2300	0,0	0,0	4,710E-03	1,387E-01	0,724269,290E-02	3,538E-02	6,053E-02	2,596E-02	6,883E-04	3,800E-01	2,769E-02	1,12E-02	5,253E-03	2,803E-04	1,036E-06
2100	0,0	0,0	1,739E-03	1,690E-01	0,758565,219E-02	2,126E-02	3,117E-02	5,152E-02	2,375E-03	3,254E-01	9,345E-03	3,56E-03	4,781E-03	3,922E-05	5,684E-08
2000	0,0	0,0	5,103E-04	1,929E-01	0,772662,612E-02	1,152E-02	1,409E-02	9,505E-02	7,844E-03	2,397E-01	2,628E-03	9,35E-04	3,589E-03	3,750E-06	1,851E-09
1900	0,0	0,0	2,459E-04	1,999E-01	0,777291,769E-02	8,085E-03	8,958E-03	1,209E-01	1,339E-02	1,877E-01	1,287E-03	4,38E-04	2,755E-03	9,617E-07	2,595E-10
1700	0,0	0,0	1,077E-04	2,024E-01	0,782901,163E-02	5,456E-03	5,461E-03	1,446E-01	2,150E-02	1,360E-01	5,938E-04	1,91E-04	1,907E-03	2,124E-07	0,0
1616	0,0	0,0	1,482E-05	1,934E-01	0,801154,537E-03	2,165E-03	1,750E-03	1,704E-01	4,592E-02	5,492E-02	1,022E-04	2,83E-05	6,444E-04	6,106E-09	0,0
1615	0,0	0,0	5,53E-06	1,85E-01	0,812002,90E-03	1,38E-03	1,01E-03	1,70E-01	5,94E-02	3,35E-02	4,41E-05	1,13E-05	3,52E-04	1,07E-09	0,0
1615	0,0	0,0073	5,442E-06	1,842E-01	0,812392,886E-03	1,371E-03	1,004E-03	1,685E-01	5,894E-02	3,314E-02	4,356E-05	1,11E-05	3,467E-04	1,045E-09	0,0
1600	0,0	0,1257	4,225E-06	1,768E-01	0,820052,655E-03	1,240E-03	8,987E-04	1,456E-01	5,142E-02	2,715E-02	3,667E-05	9,17E-06	2,658E-04	6,993E-10	0,0
1500	0,0	0,6088	7,552E-07	1,302E-01	0,868111,468E-03	6,512E-04	4,237E-04	5,478E-02	2,061E-02	7,057E-03	1,130E-05	2,48E-06	4,316E-05	0,0	0,0
1472	0,0	0,6854	4,566E-07	1,182E-01	0,880441,229E-03	5,431E-04	3,400E-04	4,124E-02	1,577E-02	4,765E-03	8,005E-06	1,70E-06	2,531E-05	0,0	0,0
1471	0,6898	0,0	4,471E-07	1,175E-01	0,881121,221E-03	5,395E-04	3,373E-04	4,050E-02	1,546E-02	4,673E-03	7,905E-06	1,68E-06	2,462E-05	0,0	0,0
1300	0,9610	0,0	8,500E-09	3,428E-02	0,965323,619E-04	1,621E-04	7,618E-05	1,137E-03	2,779E-04	1,086E-04	7,711E-07	1,32E-07	1,246E-07	0,0	0,0
1200	0,9857	0,0	5,583E-10	1,396E-02	0,985871,533E-04	6,997E-05	2,684E-05	9,670E-05	1,727E-05	8,154E-06	1,561E-07	2,33E-08	3,297E-09	0,0	0,0
1000	0,9986	0,0	0,0	1,453E-03	0,998531,806E-05	8,534E-06	1,987E-06	2,053E-07	1,669E-08	1,291E-08	3,020E-09	3,13E-10	0,0	0,0	0,0
900	0,9997	0,0	0,0	3,489E-04	0,999654,722E-06	2,265E-06	3,859E-07	4,164E-09	5,523E-08	2,190E-10	2,554E-10	0,0	0,0	0,0	0,0
700	1,0000	0,0	0,0	8,262E-06	0,999991,433E-07	7,035E-08	5,308E-09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
600	1,0	0,0	0,0	6,609E-07	1,0	1,386E-08	6,853E-09	2,992E-10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
500	1,0	0,0	0,0	2,751E-08	1,0	7,392E-10	3,676E-10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
400	1,0	0,0	0,0	4,455E-10	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
121	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Примечание. Соединение HO_2 появляется при 1300 °C, H_2O_2 — при 1471 °C, W — при 3000 °C; при этих температурах их содержание составляет 10^{-10} – 10^{-8} моля, при 3000 °C — от 10^{-6} до 10^{-8} моля. Количество H_2WO_4 при 0 и 120 °C составляет 0,05 моля.

и $(\text{WO}_3)_4$ обусловлено не только образованием $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ в результате их взаимодействия с H_2O , но и взаимодействием их друг с другом по формулам (1) и (2) при нагревании до этих температур однофазного cWO_3 . При добавлении к cWO_3 паров H_2O поведение $(\text{WO}_3)_2$ также изменилось: соединение $(\text{WO}_3)_2$ появилось при 900 °С, то есть значительно раньше, чем при нагреве однофазного WO_3 (1842 °С). Количество этого соединения увеличивается

вплоть до 3000 °С, достигая при этой температуре 0,43108 моля, практически как при нагреве однофазного WO_3 (0,44276 моля) (см. табл.1).

Можно предполагать, что это соединение в реакциях с H_2O не участвует. Его количество увеличивается за счет взаимодействия друг с другом $(\text{WO}_3)_3$ и $(\text{WO}_3)_4$ подобно тому, как это описано выше при обсуждении поведения однофазного WO_3 при нагреве его до высоких температур. Однако, наличие в системе паров H_2O создает условия для более раннего появления $(\text{WO}_3)_2$ в результате взаимодействия $(\text{WO}_3)_3$ с $(\text{WO}_3)_4$, снижая температуру появления $(\text{WO}_3)_3$ и $(\text{WO}_3)_4$ до 900 °С. Возможность протекания реакции взаимодействия $(\text{WO}_3)_3$ с $(\text{WO}_3)_4$ с образованием $(\text{WO}_3)_2$ подтверждается также тем, что $(\text{WO}_3)_2$ появляется только тогда, когда в системе присутствуют одновременно $(\text{WO}_3)_3$ и $(\text{WO}_3)_4$.

Содержащиеся в системе другие соединения вольфрама ($\text{W}_3\text{O}_{8\text{газ}}$, $\text{WO}_{2\text{газ}}$, $\text{WO}_{\text{газ}}$) слабо реагируют на присутствие H_2O , хотя W_3O_8 и $\text{WO}_{3\text{газ}}$ появляются при значительно более низкой температуре (1200 °С вместо 1842 °С). Вероятно, в этом случае влияние H_2O ощущается слабо просто из-за малого количества этих соединений в системе.

Уменьшение количества H_2O при температуре $t > 2500$ °С (см. рис.3), вероятно всего, обусловлено диссоциацией H_2O с образованием O , O_2 , OH , H , H_2 , так как содержание этих веществ при указанных температурах резко возрастает и значительно превышает содержание O и O_2 при нагреве до этих температур однофазного WO_3 (см. табл.1, 2).

Из полученных данных следует, что наличие 1 моля H_2O в системе $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$ приводит не только к образованию $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, но и интенсифицирует ряд других процессов, которые при нагреве однофазного WO_3 не наблюдались.

В связи с этим нами более подробно изучено влияние H_2O на зависимость содержания в системе $\text{WO}_3 + x \text{H}_2\text{O}$ кристаллического WO_3 (cWO_3) и газообразного $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ от температуры. При расчетах количество H_2O , добавляемое к 1 молю WO_3 , увеличивалось от 0,05 до 27 молей H_2O . Результаты расчета представлены на рис.4, 5 и в табл.4, 5.

Из рис.4, видно, что добавление даже небольшого количества (0,05 моля) H_2O приводит к изменению зависимости количества WO_3 в среде от температуры. Если при отсутствии H_2O переход WO_3 из жидкой в газовую фазу при 1842 °С происходит скачкообразно (см. рис.4, табл.1), то при добавлении к 1 молю

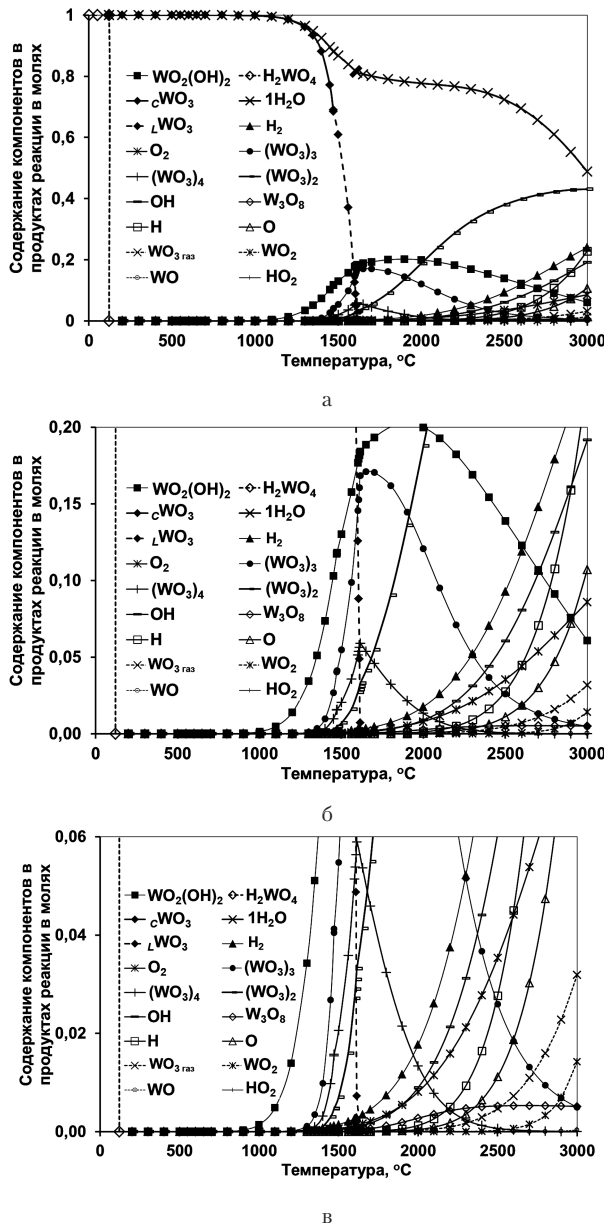


Рис.3. Зависимость содержания WO_3 , H_2O и продуктов реакции WO_3 с H_2O от температуры при участии в реакции по 1 молю WO_3 и H_2O (а, б, в – разные масштабы состава газовой фазы по оси ординат).

WO_3 0,05 моля H_2O уменьшение количества WO_3 и H_2O начинается при температуре 500°C , когда WO_3 еще находится в твердом состоянии (табл.4). Это уменьшение происходит только за счет образования $\text{WO}_2(\text{OH})_2$.

При дальнейшем повышении температуры до 1471°C количество CWO_3 плавно уменьшается до 0,98449 моля (см. рис.4, табл.4). Температура плавления CWO_3 не изменяется и составляет 1472°C , как и при нагреве однофазного CWO_3 . При этой температуре особого уменьшения количества уже жидкого WO_3 (LWO_3) не наблюдается. Резкое уменьшение (до 0,476 моля) LWO_3 наблюдается при температуре 1800°C , близкой к температуре кипения. При отсутствии H_2O такого явления не наблюдалось (см. табл.1). При 1818°C содержание LWO_3 составляет всего 0,019 моля, а при температуре кипения (1842°C) LWO_3 исчезает полностью.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что наличие в среде даже небольших количеств H_2O активирует процесс уменьшения количества и CWO_3 , и LWO_3 . Особенно сильно эта активация проявляется при температурах, близких к температуре кипения. Полученная зависимость количества WO_3 от температуры в системе $\text{WO}_3 + 0,05 \text{H}_2\text{O}$ указывает на то, что этот процесс является термически активируемым.

В газовой фазе соединения $\text{WO}_{3\text{газ}}$ в незначительных количествах ($1,46 \cdot 10^{-9}$ моля) появляется только при температуре 1350°C , а примерно такое же количество ($1,38 \cdot 10^{-9}$ моля) $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ появляется уже при 500°C . При температурах $500\text{--}900^\circ\text{C}$ уменьшение количества CWO_3 осуществляется за счет образования $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, так как другие соединения вольфрама в газовой фазе отсутствуют. При более высоких температурах в газовой среде появляются оксиды $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$, $(\text{WO}_3)_2$.

При температуре плавления (1472°C) не наблюдается скачка в увеличении $\text{WO}_2(\text{OH})_2$. Его количество с увеличением температуры плавно возрастает и, начиная с 2100°C , постепенно уменьшается. В то же время количество $\text{WO}_{3\text{газ}}$ и $(\text{WO}_3)_2$ постепенно увеличивается до 3000°C .

При добавлении к 1 молю CWO_3 0,5 моля H_2O общий характер зависимости количества WO_3 от температуры сохраняется, но процесс перехода WO_3 в газовую фазу резко активируется. Например, снижение количества WO_3 до 0,9 моля достигается уже при температуре 1450°C вместо 1750°C при добавлении к 1 молю CWO_3 0,05 моля H_2O , а полное исчезновение WO_3 наблюдается при температуре 1700°C (см. рис.4).

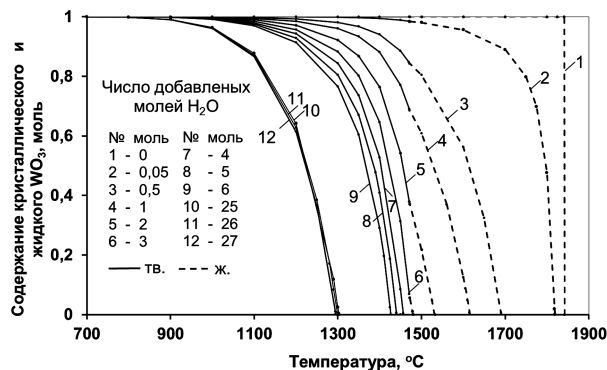


Рис.4. Зависимость содержания кристаллического и жидкого WO_3 от температуры в системе 1 моль $\text{WO}_3 + x$ молей H_2O , где $x = 0,05\text{--}27,0$ (кристаллический (CWO_3) — сплошные части линий; жидкий (LWO_3) — пунктирные части линий); газовая фаза при $t \geq 500^\circ\text{C}$ существует при всех исследованных значениях x , то есть от 0,05 до 27 молей.

Дальнейшее увеличение количества H_2O до 27 молей приводит к незначительному снижению температуры начала уменьшения количества WO_3 , но к существенному снижению (до 1300°C) температуры полного исчезновения WO_3 . При этом интенсивность уменьшения количества WO_3 от температуры с увеличением количества молей H_2O постепенно уменьшается и при содержании H_2O 25–27 молей мало изменяется с добавлением H_2O (см. рис.4). При добавлении от 4 до 27 молей H_2O жидкий WO_3 (LWO_3) в системе не появляется.

Полученные данные указывают на то, что, увеличивая количество H_2O в системе $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$, можно существенно (с 1900 до 1300°C) снизить температуру полного перевода 1 моля WO_3 в газовую фазу, минуя при этом переход CWO_3 в жидкость (нет плавления).

Интенсификация процесса уменьшения количества WO_3 в среде сопровождается интенсификацией процесса образования газообразного

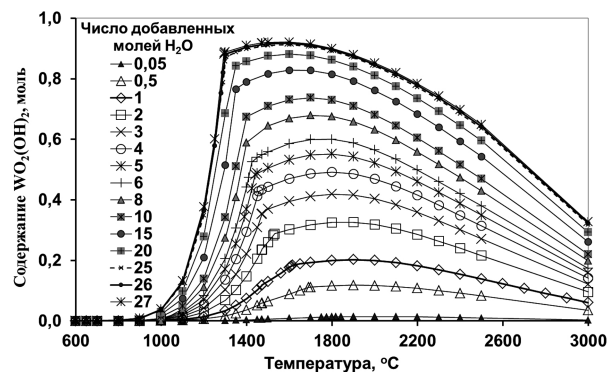


Рис.5. Зависимость содержания $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ от температуры при различном содержании H_2O в системе $\text{WO}_3 + x \text{H}_2\text{O}$, где x изменяется от 0,05 до 27 молей и давлении 0,1 МПа.

Таблица 4. Влияние температуры на состав конденсированной и газообразной фазы при нагреве смеси 1 моля WO₃ и 0,05 молей H₂O при давлении газовой среды 0,1 МПа

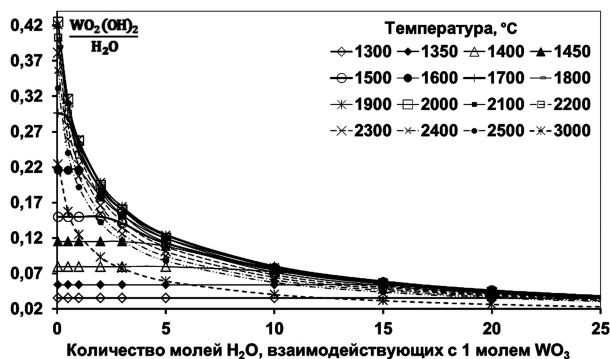
T, °C	cWO ₃	LWO ₃	Состав газообразных продуктов реакции (в молях)												
			WO _{3(газ)}	WO ₂ (OH) ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	OH	(WO ₃) ₃	(WO ₃) ₄	(WO ₃) ₂	H	W ₃ O ₈	O	WO ₂
3000	0,0	0,0	1,84E-02	0,00324	0,014443	1,10E-02	1,17E-02	1,51E-02	9,19E-03	1,29E-04	4,46E-01	2,77E-02	1,48E-02	2,24E-02	1,26E-02
2500	0,0	0,0	2,86E-03	0,00990	0,029894	5,12E-03	6,97E-03	6,31E-03	4,72E-02	2,16E-03	3,99E-01	3,85E-03	1,28E-02	2,95E-03	2,27E-04
2300	0,0	0,0	1,03E-03	0,01241	0,032561	2,67E-03	5,20E-03	3,49E-03	8,94E-02	7,03E-03	3,30E-01	1,24E-03	9,88E-03	1,04E-03	2,77E-05
2100	0,0	0,0	2,82E-04	0,01410	0,033690	1,24E-03	3,19E-03	1,62E-03	1,47E-01	2,04E-02	2,22E-01	3,29E-04	6,07E-03	2,83E-04	2,26E-06
2000	0,0	0,0	1,29E-04	0,01449	0,034091	8,30E-04	2,25E-03	1,02E-03	1,73E-01	3,17E-02	1,63E-01	1,57E-04	4,23E-03	1,30E-04	5,40E-07
1900	0,0	0,0	5,37E-05	0,01455	0,034563	5,50E-04	1,46E-03	6,14E-04	1,91E-01	4,62E-02	1,10E-01	7,14E-05	2,69E-03	5,47E-05	1,13E-07
1819	0,0	0,0	2,44E-05	0,01435	3,50E-02	3,90E-04	9,68E-04	3,90E-04	1,97E-01	5,97E-02	7,56E-02	3,62E-05	1,75E-03	2,52E-05	2,87E-08
1818	0,0	0,0187	2,38E-05	0,01434	0,035063	3,89E-04	9,47E-04	3,84E-04	1,93E-01	5,87E-02	7,39E-02	3,56E-05	1,70E-03	2,46E-05	2,77E-08
1775	0,0	0,6980	5,50E-06	0,01327	3,63E-02	3,24E-04	3,10E-04	1,92E-04	5,84E-02	1,83E-02	1,96E-02	1,54E-05	3,90E-04	6,44E-06	4,54E-09
1700	0,0	0,8897	1,18E-06	0,01135	0,038369	2,26E-04	1,30E-04	9,56E-05	2,04E-02	6,73E-03	5,35E-03	5,81E-06	8,01E-05	1,77E-06	0,0
1472	0,0	0,9843	2,28E-08	0,00591	0,044022	6,1E-05	2,72E-05	1,70E-05	2,06E-03	7,89E-04	2,38E-04	4,00E-07	1,27E-06	8,50E-08	0,0
1471	0,98449	0,0	2,24E-08	0,00587	0,044056	6,1E-05	2,70E-05	1,69E-05	2,03E-03	7,73E-04	2,34E-04	3,95E-07	1,23E-06	8,39E-08	0,0
1350	0,99670	0,0	1,46E-09	0,00255	0,047417	2,7E-05	1,18E-05	6,09E-06	1,73E-04	4,87E-05	1,75E-05	7,96E-08	3,23E-08	1,46E-08	0,0
1300	0,99805	0,0	0,0	0,00171	0,048266	1,8E-05	8,10E-06	3,81E-06	5,68E-05	1,39E-05	5,43E-06	3,86E-08	6,23E-09	6,62E-09	0,0
1100	0,99975	0,0	0,0	0,00025	0,049752	2,8E-06	1,32E-06	4,02E-07	2,82E-07	3,50E-08	2,07E-08	1,25E-09	0,0	0,0	0,0
1000	0,99993	0,0	0,0	7,27E-05	0,049926	9,0E-07	4,27E-07	9,93E-08	1,03E-08	8,34E-10	6,45E-10	0,0	0,0	0,0	0,0
900	0,99998	0,0	0,0	1,74E-05	0,049982	2,4E-07	1,13E-07	1,93E-08	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
800	0,9999970192	0,0	0,0	3,21E-06	0,0499997084	4,8E-08	2,34E-08	2,76E-09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
700	0,9999996167	0,0	0,0	4,13E-07	0,0499999613	7,2E-09	3,52E-09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
600	0,9999999693	0,0	0,0	3,30E-08	0,0499999976	6,9E-10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
500	0,9999999987	0,0	0,0	1,38E-09	0,0499999999	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
400	1,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
121	1,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0,95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Примечание. Соединение NO₂ появляется при 1300 °C, H₂O₂ – при 1471 °C, W – при 3000 °C, при этих температурах их содержание составляет 10⁻¹⁰–10⁻⁸ моля, при 3000 °C – от 10⁻⁶ до 10⁻⁸ моля. Количество H₂WO₄ при 0 и 120 °C составляет 0,05 моля.

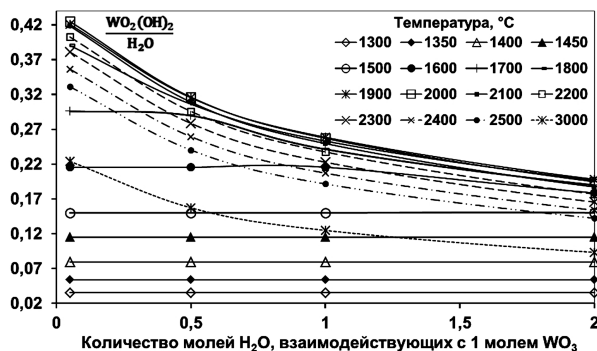
Таблица 5. Влияние температуры на состав конденсированной и газообразной фаз при нагреве смеси 1 моля WO_3 и 26 молей H_2O при давлении газовой среды 0,1 МПа

Т, °С	cWO_3	Состав газообразных продуктов реакции, моль													
		$WO_{3,газ}$	$WO_2(OH)_2$	H_2O	H_2	O_2	ОН	$(WO_3)_3$	$(WO_3)_4$	$(WO_3)_2$	H	O	W_3O_8	WO_2	WO
3000	0,0	0,10790	0,32277	14,439	6,2850	2,082E+00	4,821E+00	5,365E-04	7,527E-07	2,614E-01	5,08310	2,292E+00	4,945E-04	4,252E-02	9,854E-04
2500	0,0	1,362E-02	0,64209	21,831	2,4476	8,717E-01	1,542E+00	1,769E-03	7,205E-06	1,687E-01	0,61667	2,412E-01	3,130E-04	7,082E-04	2,287E-06
2300	0,0	4,693E-03	0,73709	23,340	1,4151	5,211E-01	8,036E-01	2,794E-03	1,826E-05	1,245E-01	0,21230	7,700E-02	2,285E-04	9,326E-05	1,191E-07
2100	0,0	1,338E-03	0,81512	24,237	0,73337	2,799E-01	3,679E-01	4,523E-03	5,030E-05	8,465E-02	0,06142	2,034E-02	1,529E-04	8,797E-06	3,886E-09
2000	0,0	6,522E-04	0,84744	24,516	0,50362	1,958E-01	2,352E-01	5,790E-03	8,624E-05	6,692E-02	0,03051	9,581E-03	1,191E-04	2,302E-06	0,0
1900	0,0	2,951E-04	0,87458	24,713	0,33361	1,323E-01	1,440E-01	7,418E-03	1,510E-04	5,100E-02	0,01423	4,214E-03	8,889E-05	5,287E-07	0,0
1800	0,0	1,225E-04	0,89579	24,847	0,21221	8,583E-02	8,392E-02	9,484E-03	2,697E-04	3,719E-02	0,00617	1,713E-03	6,286E-05	1,044E-07	0,0
1700	0,0	4,591E-05	0,91022	24,937	0,12892	5,321E-02	4,624E-02	1,207E-02	4,918E-04	2,572E-02	2,466E-03	6,358E-04	4,166E-05	1,726E-08	0,0
1600	0,0	1,529E-05	0,91707	24,996	7,429E-02	3,130E-02	2,388E-02	1,525E-02	9,165E-04	1,671E-02	8,946E-04	2,124E-04	2,556E-05	0,0	0,0
1500	0,0	4,428E-06	0,91551	25,038	4,027E-02	1,732E-02	1,144E-02	1,909E-02	1,751E-03	1,009E-02	2,902E-04	6,275E-05	1,430E-05	0,0	0,0
1400	0,0	1,087E-06	0,90435	25,073	2,031E-02	8,917E-03	5,018E-03	2,359E-02	3,433E-03	5,571E-03	8,250E-05	1,603E-05	7,166E-06	0,0	0,0
1300	0,0	2,184E-07	0,88126	25,108	9,412E-03	4,215E-03	1,981E-03	2,854E-02	6,897E-03	2,758E-03	2,005E-05	3,445E-06	3,128E-06	0,0	0,0
1298	0,005996	2,10E-07	8,77E-01	25,11	9,26E-03	4,15E-03	1,94E-03	2,82E-02	6,86E-03	2,69E-03	1,93E-05	3,33E-06	3,03E-06	0,0	0,0
1290	0,08330	1,710E-07	0,81967	25,171	8,682E-03	3,896E-03	1,796E-03	2,345E-02	5,566E-03	2,213E-03	1,725E-05	2,924E-06	2,301E-06	0,0	0,0
1200	0,62723	1,452E-08	0,36301	25,633	3,986E-03	1,819E-03	6,978E-04	2,514E-03	4,490E-04	2,120E-04	4,058E-06	6,046E-07	8,573E-08	0,0	0,0
1000	0,96219	0,0	3,779E-02	25,962	4,696E-04	2,219E-04	5,165E-05	5,339E-06	4,338E-07	3,356E-07	7,852E-08	8,143E-09	0,0	0,0	0,0
900	0,99093	0,0	9,070E-03	25,991	1,228E-04	5,888E-05	1,003E-05	1,083E-07	5,344E-09	5,694E-09	6,641E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
700	0,99979	0,0	2,148E-04	26,0	3,727E-06	1,829E-06	1,380E-07	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
600	0,99998	0,0	1,718E-05	26,0	3,602E-07	1,782E-07	7,779E-09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
500	1,0	0,0	7,153E-07	26,0	1,922E-08	9,557E-09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
400	1,0	0,0	1,158E-08	26,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	1,0	0,0	0,0	26,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
121	0,0	0,0	0,0	26,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Примечание. Соединение HO_2 появляется при 1300 °С, H_2O_2 — при 1471 °С, W — при 3000 °С; при этих температурах их содержание составляет 10^{-10} – 10^{-8} моля, при 3000 °С — от 10^{-6} до 10^{-8} моля. Количество H_2WO_4 при 0 и 120 °С составляет 0,05 моля.



а



б

Рис.6. Зависимость отношения содержания $WO_2(OH)_2$ к содержанию H_2O (в молях) в газовой среде от содержания H_2O при разных температурах (а, б — разный масштаб по оси абсцисс).

$WO_2(OH)_2$ (рис.5). При добавлении к 1 молю WO_3 26 молей H_2O удается при температурах 1400–1600 °C получить 0,9044–0,9171 моля $WO_2(OH)_2$ (табл.5), тогда как при добавлении 1 моля H_2O , соответствующего реакции $WO_3 + H_2O = WO_2(OH)_2$, удается получить только 0,20244 моля $WO_2(OH)_2$, причем лишь при температуре 1900 °C (см. табл.3), когда WO_3 уже не существует, а при температуре полного исчезновения WO_3 (1650 °C) — только 0,18848 моля $WO_2(OH)_2$. Последнее соответствует переводу в $WO_2(OH)_2$ только 0,18848 моля WO_3 . Остальное количество WO_3 переходит в газовую фазу в виде других соединений ($(WO_3)_2$, $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$, W_3O_8 и т.д.), то есть при малом количестве H_2O в основном образуются оксиды $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$ и $(WO_3)_2$, а при 26 молях H_2O их количество в момент исчезновения WO_3 значительно (в несколько раз) меньше (см. табл.1, 3–5). При этом во всем температурном интервале при большом количестве H_2O превалирует образование гидроксида $WO_2(OH)_2$, а не оксидов.

После исчезновения в системе WO_3-H_2O кристаллического WO_3 (CWO_3) зависимость изменения состава газовой фазы от температу-

ры подобна, то есть до некоторой температуры количество $WO_2(OH)_2$ продолжает увеличиваться, а потом оно уменьшается (см. рис.5). Практически так же ведут себя зависимости количества оксидов атомов и молекул газа от температуры.

Полученные данные позволяют утверждать, что в интервале температур 121–400 °C разрез WO_3-H_2O в тройной системе O–W–H является частично квазибинарным, так как в системе присутствуют только WO_3 и H_2O . При более высоких температурах он становится неквазибинарным, так как в продуктах реакции WO_3 с H_2O , кроме WO_3 и H_2O , присутствуют заметные количества $WO_2(OH)_2$, $(WO_3)_2$, $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$ и другие соединения и атомы.

По полученным данным можно рассчитать зависимость соотношения $WO_2(OH)_2/H_2O$ от содержания в системе WO_3-H_2O количества молей H_2O при разных температурах. Из рис.6 видно, что при температуре 1300 °C, когда при всех количествах (0,05–27 молей) H_2O в системе присутствует WO_3 , это соотношение не зависит от количества молей H_2O , добавляемых к 1 молю WO_3 , вплоть до 27 молей H_2O . При 1350–1700 °C участок кривой, соответствующий независимости указанного соотношения от количества молей H_2O , сокращается и появляется удлиняющийся с повышением температуры гиперболический участок, и при температуре $t \geq 1800$ °C существует только гиперболический участок.

При малом (0,05 моля) содержании H_2O величина соотношения $WO_2(OH)_2/H_2O$ с повышением температуры от 1290 до 2000 °C увеличивается практически на порядок, затем уменьшается примерно в 2,0 раза при 3000 °C. При 26–27 молях значение этого соотношения при температурах до 2500 °C близко к значению, полученному при 1290 °C (см. табл.5). При 2500–3000 °C величина соотношения $WO_2(OH)_2/H_2O$ уменьшается за счет усиливающегося распада $WO_2(OH)_2$ в основном на H_2 , O_2 , OH , H , O и небольшое количество других компонентов среды. При меньшем содержании H_2O (0,05–20 моля) и температурах 2500–3000 °C при содержании 27 молей H_2O наряду с $WO_2(OH)_2$ в системе присутствует большое количество оксидов и других соединений.

Полученные данные указывают, что, изменяя в системе WO_3-H_2O содержание H_2O и температуру, можно в широких пределах изменять температуру начала перевода WO_3 в газовую фазу, уменьшая или увеличивая в ней соответственно соотношение $WO_2(OH)_2/H_2O$ и количество сложных оксидов, и научно обосно-

ванно строить тот или иной технологический процесс с участием газовой фазы.

Выводы

На разрезе WO_3-H_2O тройной системы O-W-H с позиции термодинамики стабильное тройное соединение H_2WO_4 (вольфрамовая кислота) при 121–400 °С не существует.

Газообразный гидроксид вольфрама $WO_2(OH)_2$ существует только при температурах 400–3000 °С наряду с несколькими оксидами вольфрама, другими соединениями и отдельными атомами. В интервале температур 121–400 °С на разрезе WO_3-H_2O присутствуют только CWO_3 и H_2O , поэтому его можно считать частично квазибинарным.

Количество WO_3 , остающееся в закрытом реакторе после взаимодействия с H_2O , с увеличением температуры и числа молей H_2O уменьшается. Полное исчезновение исходного WO_3 при наиболее низкой температуре (1300 °С) наблюдается при соотношении числа исходных молей H_2O к числу молей WO_3 , равному 26 и более.

Наибольшее количество $WO_2(OH)_2$ в системе наблюдается при температурах выше температуры полного исчезновения WO_3 . Это обусловлено реакциями образования $WO_2(OH)_2$ в результате дополнительного взаимодействия газообразных оксидов вольфрама с парами H_2O .

Наличие в системе H_2O активирует процесс перехода WO_3 в газовую фазу, снижая температуру начала перехода WO_3 в газовую фазу с 1842 °С при отсутствии H_2O до 1300 °С при наличии в системе 26 и больше молей H_2O .

Соотношение $WO_2(OH)_2/H_2O$ при 25–27 молях H_2O практически не зависит от температуры. При меньшем содержании H_2O это соотношение сильно зависит от температуры, достигая максимума при 2000 °С и уменьшаясь затем вплоть до 3000 °С. Это позволяет, изменяя количество H_2O и температуру, обеспечивать необходимое соотношение $WO_2(OH)_2$ и H_2O в газовой фазе.

Для обеспечения максимального количества (0,917 моля) $WO_2(OH)_2$ в газовой фазе необходимо к 1 молю WO_3 добавить 26 молей H_2O и процесс газификации WO_3 вести при 1600 °С.

Для полного перевода в газовую фазу 1 моля WO_3 достаточно добавить к нему 26 молей H_2O и процесс газификации вести при 1300 °С. При этом в газовой фазе будет содержаться 0,8813 моля $WO_2(OH)_2$, что незначительно меньше его максимального количества (0,917 моля).

При добавлении к 1 молю WO_3 меньше 1 моля H_2O наблюдается небольшое (0,1–0,2 моля) количество образовавшегося $WO_2(OH)_2$ после перевода в газовую фазу всего WO_3 . Основная доля WO_3 переходит в газовую фазу в виде оксидов $(WO_3)_2$, $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$ и W_3O_8 .

Полученные данные составляют научную основу для управления процессом перевода WO_3 в газовую фазу для дальнейшего его осаждения на подложки, восстановления из него вольфрама и синтеза карбидов вольфрама и в газовой, и в твердой фазах.

Список литературы

1. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. — М.: Металлургиздат, 1962. — 592 с.
2. Glemser O., Haesslerer R. Ueber gasformige Hydroxide des Molibdans und Wolframs // Z. Anorgan. Chem. — 1962. — Bd. 316. — S. 168–181.
3. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. — New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. — 422 p.
4. Haubner R., Schubert W.-D., Lassner E., Schreiner M., Lux B. Mechanism of technical reduction of tungsten: Part 1. Literature Review // International journal of refractory & hard metals. — 1983. — Vol. 2, No. 3. — P. 156–163.
5. Haubner R., Schubert W.-D., Hellmer H., Lassner E., Lux B. Mechanism of technical reduction of tungsten: Part 2. Hydrogen reduction of tungsten blue oxide to tungsten powder // International journal of refractory & hard metals. — 1983. — Vol. 2, No. 4. — P. 156–163.
6. Schubert W.D., Lassner E. Production and Characterization of Hydrogen-Reduced Submicron Tungsten Powders. Part II: Controlled Decomposition of APT and Hydrogen Reduction of the Oxides // Refractory Metals & Hard Materials. — 1991. — Vol. 10. — P. 171–183.
7. Бондаренко В.П., Андреев И.В., Савчук И.В. Особенности восстановления вольфрама из его оксида WO_3 в реакторе закрытого типа // Сверхтвердые материалы. — 2005. — № 2. — С. 35–44.
8. Bale C.W., Belisle E. Fact-Web suite of interactive programs. — <http://www.factsage.com>
9. Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., Бурьякина А.Л. и др. Физико-химические свойства окислов: Справ. — М.: Металлургия, 1969. — 456 с.
10. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. — М.: Металлургиздат, 1963. — 283 с.
11. Born F.Z. // Electrochem. — 1925. — Vol. 31.
12. Kubaschewsky O., Evans E. Metallurgical thermochemistry. — London: Pergamon, 1956. — Vol. 1. — 410 p.

Поступила в редакцию 18.10.16

References

1. Tretiakov V.I. Metallokeramicheskie tverdye splavy, Moscow Metallurgizdat, 1962, 592 p. (Rus.)
2. Glemser O., Haessler R. Ueber gasformige Hydroxide des Molibdams und Wolframs, *Z. Anorgan. Chem.*, 1962, 316, pp.168–181. (De)
3. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999, 422 p.
4. Haubner R., Schubert W.-D., Lassner E., Schreiner M., Lux B. Mechanism of technical reduction of tungsten: Part 1. Literature Review, *International Journal of Refractory & Hard Metals*, 1983, 2 (3), pp. 156–163.
5. Haubner R., Schubert W.-D., Hellmer H., Lassner E., Lux B. Mechanism of technical reduction of tungsten: Part 2 Hydrogen reduction of tungsten blue oxide to tungsten powder, *International Journal of Refractory & Hard Metals*, 1983, 2 (4), pp. 156–163.
6. Schubert W.D., Lassner E. Production and Characterization of Hydrogen-Reduced Submicron Tungsten Powders. Part II: Controlled Decomposition of APT and Hydrogen Reduction of the Oxides, *Refractory Metals & Hard Materials*, 1991, 10, pp. 171–183.
7. Bondarenko V.P., Andreyev I.V., Savchuk I.V., Martynova L.M., and Vashchenko A.N. Peculiarities of the reduction of tungsten from the WO_3 oxide in a closed-type reactor, [*Journal of Superhard Materials*], 2005, (2), pp. 35–44. (Rus.)
8. Bale C.W. and Belisle E. Fact-Web suite of interactive programs. — [Online recourse]. — Access mode: <http://www.factsage.com>
9. Samsonov G.V., Bulankova T.G., Burykina A.L., Znatokova T.N., Kaloshina Ju.P., Kiseleva A.F., Kislyj P.S., Koval'chenko M.S., Kosolapova T.Ja., Malahov Ja.S., Panasjuk A.D., Sannikov R.M., Tkachenko N.I. [Physico-chemical properties of oxides], Moscow : Metallurgiya, 1969, 456 p. (Rus.)
10. Gerasimov Ia.I., Krestovnikov A.N., Shakhov A.S. [Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy], Moscow : Metallurgizdat, 1963, 283 p. (Rus.)
11. Born F.Z., *Electochem.*, 1925, 31.
12. Kubaschewsky O., Evans E. Metallurgical thermochemistry, London : Pergamon, Metal physics and physical metallurgy; an international series of monographs; 1956, 1, 410 p.

Received October 18, 2017

Бондаренко В.П., чл.-кор. НАН України, докт. техн. наук, проф.,
Матвійчук О.О.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України, Київ

вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, Україна, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua,
matviichuk@ism.kiev.ua

Комп'ютерне моделювання хімічних рівноваг у системі WO_3-H_2O

Проведено детальні дослідження рівноваги хімічних реакцій у системі WO_3-H_2O за допомогою комп'ютерної програми FactSage з метою встановлення впливу температури та кількості води на утворення сполук H_2WO_4 та $WO_2(OH)_2$, а також супутніх їм сполук, продуктів випаровування, розкладання та дисоціації, які містяться у базі даних цієї програми. Розрахунки проводили у температурному інтервалі від 100 до 3000 °С. Кількість молів води, що додавалася до 1 моля WO_3 , змінювали від 0 до 27. Встановлено, що отримані дані щодо температури плавлення та випаровування однофазного WO_3 добре співпадають з довідниковими даними та додатково дають детальну інформацію про склад газової фази.

Показано, що при нагріванні 1 моля однофазного WO_3 до 3000 °С переважним оксидом, який знаходиться у газовій фазі, є $(WO_3)_2$. Запропоновано реакції його утворення з інших оксидів: $(WO_3)_3$ та $(WO_3)_4$. Встановлено, що сполука H_2WO_4 є стабільною, але вже при 121 °С розпадається на WO_3 та H_2O . Гідроксид $WO_2(OH)_2$ вперше з'являється при 400 °С та існує до 3000 °С. Збільшення кількості H_2O у системі призводить до зниження температури переходу WO_3 у рідку та газову фази.

Встановлено, що при додаванні до 1 моля WO_3 26 молей H_2O вдається отримати максимальну (0,9044–0,91707 молей) кількість $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ при температурах 1400–1600 °С, минаючи при цьому стадію плавлення WO_3 .

Отримані дані дали можливість стверджувати, що від 121 до 400 °С розріз $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ у потрійній системі O–W–H є частково квазібінарним, оскільки при цих температурах у системі присутні тільки WO_3 та H_2O . При більш високих температурах він стає неквазібінарним, оскільки у продуктах реакції WO_3 з H_2O , крім WO_3 та H_2O , присутні помітна кількість $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{WO}_3)_2$, $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$ та у невеликій кількості інші сполуки та атоми. *Бібл. 12, рис. 6, табл. 5.*

Ключові слова: $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, система $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$, рівноважний стан, квазібінарний розріз.

***Bondarenko V.P., Cor. Member of National Academy
of Sciences of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor,
Matviichuk O.O.***

***Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of
Ukraine, Kiev***

*2, Avtozavodska Str., 04074 Kiev, Ukraine, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua,
matviichuk@ism.kiev.ua*

Computer Modeling of Chemical Equilibriums in $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ System

Detail investigation of equilibrium chemical reactions in $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system using computer program FactSage with the aim to establish influence of temperature and quantity of water on formation of compounds of H_2WO_4 and $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ as well as concomitant them compounds, evaporation products, decomposition and dissociation, that are contained in the program data base were carried out. Calculations in the temperature range from 100 to 3000 °С were carried out. The amount moles of water added to 1 mole of WO_3 was varied from 0 to 27. It is found that the obtained data by the melting and evaporation temperatures of single-phase WO_3 are in good agreement with the reference data and provide additionally detailed information on the composition of the gas phase.

It was shown that under heating of 1 mole single-phase WO_3 up to 3000 °С the predominant oxide that exist in gaseous phase is $(\text{WO}_3)_2$. Reactions of it formation from other oxides $(\text{WO}_3)_3$ and $(\text{WO}_3)_4$ were proposed. It was established that compound H_2WO_4 is stable and it is decomposed on WO_3 and H_2O under 121 °С. Tungsten Oxide Hydrate $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ first appears under 400 °С and exists up to 3000 °С. Increasing quantity of H_2O in system leads to decreasing transition temperature of WO_3 into both liquid and gaseous phases. It was established that adding to 1 mole WO_3 26 mole H_2O maximum amount (0,9044–0,9171 mole) $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ under temperatures 1400–1600 °С can be obtained, wherein the melting stage of WO_3 is omitted.

Obtained data also allowed to state that that from 121 till 400 °С $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ the section in the O–W–H ternary system is partially quasi-binary because under these temperatures in the system only WO_3 and H_2O are present. Under higher temperatures $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ section becomes not quasi-binary since in the reaction products WO_3 with H_2O except WO_3 and H_2O , there are significant amounts of $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{WO}_3)_2$, $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$ and a small amount of atoms and other compounds. *Bibl. 12, Fig. 6, Tab. 5.*

Key words: $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system, equilibrium state, quasi-binary section.