

МЕТАЛЛУРГИЯ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И НИОБИЯ

W

Mo

Nb

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

МЕТАЛЛУРГИЯ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И НИОБИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА». Москва 1967

Авторы сборника систематически излагают ряд важных вопросов металлургии тугоплавких металлов. Статьи написаны на основе исследований, выполненных за последние 2—3 года, и представляют большой научный и практический интерес. Рассмотрены проблемы совершенствования технологии обогащения вольфрамовых и молибденовых руд, гидрометаллургии продуктов обогащения, технологии обжига молибденистых концентратов. Приведены материалы о новых процессах в производстве тугоплавких металлов, о технологических режимах плавки.

Издание рассчитано на научных работников-исследователей, инженеров-металлургов и металлургов, изучающих проблемы производства тугоплавких металлов, может быть использовано преподавателями и студентами металлургических вузов.

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р
доктор технических наук *В. А. Р е з н и ч е н к о*

Предисловие.	3	Некоторые свойства вольфрамовых и молибденовых проволок, изготовленных из монокристаллов. <i>Р. Т. Андреева, Н. С. Розина</i>	149
Введение.	4	Электрохимическая обработка поверхности некоторых тугоплавких металлов. <i>В. Н. Парусников</i>	154
Г л а в а I. Сырье и его обогащение.	6	Г л а в а IV. Электрохимия тугоплавких металлов.	162
Усовершенствование технологии обогащения вольфрамовых и молибденовых руд. <i>И. Н. Шоршер, С. Г. Маслова</i>	6	Получение металлического молибдена электролизом расплава $\text{CaMoO}_4 - \text{CaCl}_2$. <i>Б. И. Хлебников, А. П. Надольский</i>	163
Разработка технологических схем обогащения молибденовых, вольфрамовых руд и других продуктов. <i>С. Ф. Кузькин, Н. Ф. Пантелеева</i>	11	Электролитическое рафинирование вольфрама. <i>В. С. Балигин, В. А. Резниченко</i>	166
Г л а в а II. Переработка вольфрамовых и молибденовых рудных концентратов.	18	Об электролите для получения ниобия высокой чистоты методом электролитического рафинирования. <i>В. В. Гриневич, В. А. Резниченко</i>	172
Исследования в области гидрометаллургии продуктов обогащения вольфрамовых и молибденовых руд. <i>Н. Н. Масленицкий</i>	19	Аппаратурное оформление процесса электролитического рафинирования ниобия во фторидно-хлоридном расплаве. <i>В. В. Гриневич, В. А. Резниченко</i>	177
Исследование теоретических основ и совершенствование технологии обжига молибденитовых концентратов. <i>А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, Г. М. Вольдман</i>	25	Поведение примесей при электролитическом рафинировании ниобия. <i>В. В. Гриневич, В. А. Резниченко</i>	184
Применение карбоната аммония для повышения извлечения молибдена при аммиачном выщелачивании молибденосодержащих продуктов. <i>А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, Т. Е. Просенкова, А. В. Сторожев</i>	35	Г л а в а V. Химия вольфрама и молибдена.	190
Кислотный способ переработки вольфрамо-молибденовых промпродуктов с выделением молибдена в виде тетрамолибдата аммония. <i>К. Я. Шапиро, Ю. Н. Юркевич, В. В. Кулакова, В. А. Пенчалов</i>	43	Химия хлоридов и оксихлоридов молибдена. <i>И. А. Глухов, С. С. Елисеев</i>	190
Разложение молибденита азотной кислотой. <i>Ю. Н. Юркевич, К. Я. Шапиро</i>	53	Разделение молибдена и вольфрама при карбонильном способе производства. <i>Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская, В. Л. Хейфец, А. И. Верещагина</i>	196
Процессы в производстве тугоплавких металлов. <i>В. А. Резниченко</i>	57	Изучение процесса хлорирования соединений вольфрама. <i>В. А. Резниченко, В. П. Соломаха</i>	200
Исследование электротермического процесса получения вольфрамата натрия. <i>В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, Б. А. Бочков</i>	61	О восстановлении хлоридов и оксихлоридов вольфрама и молибдена. <i>В. А. Резниченко, С. Г. Мойнов</i>	207
Исследование путей комплексной переработки пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента. <i>А. Н. Зеликман, Ф. А. Гимельфарб</i>	65	Комплексообразование молибдена с оксалат-понами. <i>К. Я. Шапиро, Ю. Н. Юркевич, В. В. Кулакова</i>	212
О возможности получения чистой вольфрамовой кислоты из тырныузского шеелитового концентрата с применением жидкостной экстракции. <i>Ф. Я. Ирьков, П. Н. Крепков, А. В. Померанцева, В. А. Резниченко</i>	73		
Г л а в а III. Получение и свойства тугоплавких металлов и сплавов.	78		
О некоторых факторах низкотемпературной хрупкости вольфрама. <i>Ч. В. Копецкий, В. М. Пановко, В. Л. Гиршов</i>	79		
О поведении примесей в процессе производства вольфрама и молибдена. <i>К. Г. Бурцева, Л. И. Клячко</i>	91		
Получение и свойства молибдена повышенной чистоты. <i>Ч. В. Копецкий, В. А. Резниченко, С. И. Егоров, Ф. Я. Ирьков, С. Г. Мойнов, В. Д. Мутовин</i>	102		
Производство молибдена и вольфрама карбонильным способом. <i>Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская</i>	109		
Металлотермическое восстановление оксидов вольфрама. <i>В. А. Резниченко, Т. П. Уколова</i>	117		
Об осаждении вольфрама на меди восстановлением паров WCl_6 водородом. <i>И. А. Карязин, В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов</i>	124		
Испарение молибдена из жидкой фазы. <i>В. И. Баташев, А. А. Морозов, В. А. Резниченко</i>	133		
Обзор некоторых работ в области металлургии вольфрама, молибдена и рения. <i>В. М. Амосов</i>	135		
Влияние различных присадок на свойства вольфрама. <i>В. Н. Романова, С. И. Ипатова, А. А. Котляр, Г. З. Замесова</i>	142		

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
13	13 сн.	молибден	вольфрам
37	Табл. 2, 1-я гр., 2 сн.	CaMoO_4	CoMoO_4
74	12 св.	$\text{MoOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
103	4—3 сн.	$50 \div 70^\circ \text{C}$	$(-50) \div (-70^\circ \text{C})$
150	В табл. 1 значения по первичной и собирательной рекристаллизации даны в пределах «от» и «до»		
154	23 св.	20—25 <i>мк</i>	200—25 <i>мк</i>
212	11 сн.	$(\text{MoO}_4)_2^{2-}$	$(\text{MoO}_4)^{2-}$
213	4 сн.	$\text{Na}_2[(\text{MoO}_3)\text{Ca}_2\text{O}_4]$	$\text{Na}_2[(\text{MoO}_3)\text{C}_2\text{O}_4]$
214	Подпись к рис. 2	$-\text{N}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{C}_2\text{O}_4-$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{C}_2\text{O}_4 -$ $-\text{H}_2\text{O}$

ПРЕДИСЛОВИЕ

До недавнего времени тугоплавкие металлы применяли либо как легирующие добавки к стали, либо в качестве компонентов для получения керамических сплавов. В чистом виде их использовали сравнительно мало, за исключением вольфрама, который применяли для производства нитей накаливания. Однако даже и в этой наиболее сложившейся области потребления широкое распространение получил торированный вольфрам и другие марки нечистого вольфрама.

В последнее время тугоплавкие металлы начали применять как конструкционные металлы и требования к ним непрерывно возрастают. Необходимо получать высококачественные порошки тугоплавких металлов, а также вакуумноплавленные тугоплавкие металлы и сплавы на их основе.

Новые аспекты потребления тугоплавких металлов привели к расширению исследований в области металлургии и химии тугоплавких металлов, особенно на стадиях извлечения их из сырья (исследования обогащения руд), полупродуктов и концентратов (исследования пиро-, гидрометаллургии и химии указанных металлов) и получения чистых (рафинирование электролизом, сублимация хлоридов, окислов и др.) и компактных (дуговая и электронолучевая плавка) металлов.

Развитие исследований определяет необходимость обсуждения полученных опытных данных и выяснения дальнейших путей развития металлургии тугоплавких металлов.

В ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР проведены совещания и конференции по металлургии вольфрама, молибдена и ниобия, где были обобщены данные исследований по металлургии тугоплавких металлов, выполненных институтами и заводскими лабораториями.

Цель данного сборника состоит в том, чтобы ознакомить исследователей, инженеров и техников с работами по обогащению руд, переработке концентратов, получению и свойствам вольфрама, молибдена и ниобия, химии и электрохимии рассматриваемых металлов.

Книгу не следует рассматривать как фундаментальное исследование. Она состоит из ряда объединенных в логическом порядке статей, свидетельствующих об огромной работе ученых и инженеров в области металлургии тугоплавких металлов. Таким образом, данный сборник является своего рода отчетом о проделанной работе. Книга окажет, по нашему мнению, большую помощь тем, кто собирается посвятить свои исследования этой интересной области металлургии.

Книга состоит из пяти разделов, каждый из которых объединяет материалы, связанные общими целями и задачами.

Работы, помещенные в сборнике, убедительно доказывают необходимость дальнейшего более широкого развития исследований в области металлургии тугоплавких металлов и особенно физико-химии и технологии получения чистых металлов и сплавов, окислов, хлоридов и других соединений.

Доктор технических наук В. А. Резниченко

ВВЕДЕНИЕ

Производство вольфрама и молибдена — сложный химико-металлургический процесс, который решает ряд трудных технологических задач (извлечение вольфрама и молибдена из руд, содержащих незначительные количества этих металлов, в концентраты; обжиг молибденитовых концентратов в кипящем слое; переработка концентратов и огарка химико-технологическими процессами на чистые соли; восстановление ангидридов металлов водородом, получение штабиков из порошков методами металлокерамики, обработка сварных штабиков на полуфабрикаты). Такой сложный процесс получения вольфрама и молибдена определяет высокую себестоимость тугоплавких металлов и необходимость их более полного извлечения на всех технологических стадиях производства от сырья до использования отходов.

Получение чистых тугоплавких металлов — еще более сложный технологический процесс, в котором широко используются совершенные вакуумно-электротермические процессы рафинирования и плавки металлов, экстракционные и ионообменные процессы очистки растворов, из которых кристаллизуются чистые соли, термическое рафинирование ангидрида молибдена методом сублимации и т. д.

Получение высокочистых металлов вызвало развитие широких исследований по вопросам:

- химии тугоплавких металлов: хлорирование металлов и окислов с получением чистых хлоридов и оксихлоридов, их дистилляционное разделение и рафинирование методом ректификации и сублимации, экстракционное рафинирование чистых солей в водных средах с применением органических растворителей, ионообменные процессы очистки солей и др.;

- электрохимии тугоплавких металлов: электрохимическое восстановление чистых окислов и галогенидов в расплавленных средах, электролитическое рафинирование металлов и металлических отходов;

- металлотермии галогенидов и окислов: магниевая, алюмотермия получения чистых металлов и лигатур, прямое получение первичных сплавов на основе тугоплавких металлов;

- электротермии тугоплавких металлов: получение чистого молибдена методом диссоциации молибденита в вакууме, ликвационное рафинирование металлов (зонная плавка), раскисление металлов, дистилляция в вакууме и другие процессы.

Повышение извлечения вольфрама и молибдена из руд в концентраты и соли возможно не только при совершенствовании технологии и применении комбинированных схем переработки руд, но и благодаря использованию процессов, применяемых в родственных производствах, например в производстве редких и редкоземельных металлов:

- селективное извлечение вольфрама и молибдена в форме оксихлоридов методами хлорирования и развития обменных реакций;

- электротермическое получение вольфрамата и молибдата натрия методом окислительной и сульфитной электроплавки бедных и нестандартных концентратов;

- окисление молибденита бедных концентратов в водных средах и его извлечение с применением экстракционных и ионообменных процессов для получения чистого ангидрида.

Дальнейшее снижение стоимости вольфрама и молибдена возможно при комплексном использовании руд с попутным извлечением всех ценных ком-

понентов, особенно рения, висмута, скандия, германия, плавикового шпата, при извлечении металлов в форме окислов из растворов гидрометаллургической переработки шеелитовых, вольфрамитовых и молибденитовых концентратов, при интенсификации существующих процессов, благодаря использованию новых образцов оборудования, изготовленного из антикоррозионных материалов на основе титана, при применении ультразвука в гидрометаллургии тугоплавких металлов, при использовании окисленных молибденитовых руд, металлических и неметаллических отходов.

Важнейшей задачей данной работы является обобщение исследований, цель которых состояла в разработке физико-химических основ металлургических процессов производства вольфрама и молибдена, в конкретном изучении всех технологических этапов производства на основе общей теории процессов данного типа с целью их совершенствования, повышения извлечения тугоплавких металлов и их чистоты, создания на этой основе новых сплавов и материалов для удовлетворения потребностей развивающейся техники.

СЫРЬЕ И ЕГО ОБОГАЩЕНИЕ

Производство вольфрамовых и молибденовых концентратов непрерывно увеличивается. Это возможно благодаря освоению новых месторождений, повышению извлечения вольфрама и молибдена из руд в промпродукты. Для повышения извлечения вольфрама и молибдена из руд необходимо совершенствовать существующие технологические процессы, разрабатывать и внедрять новые способы извлечения вольфрама и молибдена. В основном это комбинированные процессы, сочетающие типичные обогатительные операции и гидрометаллургическую, пирометаллургическую обработку сырья и др.

Для увеличения производства вольфрама и молибдена очень важно начать использование окисленных молибденитовых руд, проблема обогащения которых пока еще не решена. Кроме того, на металлообрабатывающих предприятиях накопились большие запасы пылевидных отходов от заточки и обработки твердых сплавов, в которых содержатся значительные количества металлического вольфрама и молибдена, а также продукты их окисления. Извлечение этих металлов из отходов производства может дать ценные для практики результаты.

Очень важно также сделать более экономичным производство концентратов, себестоимость которых сейчас чрезвычайно высока из-за сложности процесса обогащения руд, содержащих часто $\sim 0,1\%$ W или $0,01\%$ Mo, в концентраты, содержащие $> 40\%$ W или $\sim 50\%$ Mo. Снижение себестоимости концентратов возможно благодаря попутному извлечению из руд наряду с основными металлами сопутствующих металлов и полезных составляющих, таких, как висмут, свинец, цинк, медь, германий, рений, скандий, флюорит и др.

Таким образом, решение проблемы комплексного использования вольфрамового и молибденового сырья имеет важное народнохозяйственное значение.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ
ВОЛЬФРАМОВЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

И. Н. Шоршер, С. Г. Маслова

Проведенные в последние годы исследования позволили разработать и усовершенствовать технологию обогащения молибденовых, медно-молибденовых, вольфрамо-молибденовых и комплексных молибденовых руд, содержащих небольшие количества других ценных компонентов.

Разработанная технология обогащения комплексных молибденовых руд месторождений Коктенкуль и Джанет с применением эмульгированных при помощи ультразвука углеводородов позволила загрузить помол исходной руды (с 70—80 до 45—50% мелочи размером 200 меш), что существенно повысило производительность фабрик. Применение эмульгированных углеводородов позволило повысить извлечение молибдена, а из руды Коктенкульского месторождения — содержащихся в ней в небольших количествах вольфрама, висмута и др.

На Сорской фабрике уже несколько лет используется эмульгированный керосин и пенообразователь ОПСБ, а сейчас ведется подготовка к внедрению технологии с применением больших загрузок эмульгированных углеводородов. Это позволит повысить производительность фабрики на 15% и снизить себестоимость обогащения руды на 10%.

Для Сорской фабрики была разработана и внедрена селективно-коллективная флотация, повышающая извлечение молибдена и меди из руды.

В большинстве случаев целесообразно осуществлять коллективную флотацию молибдена и всех других сульфидов, а также окисленных медных (или свинцовых) минералов. Применение полной коллективной флотации, включая перевод в пенный продукт всего пирита, несколько ограничивается низким содержанием меди в руде и присутствием ее в виде окисленных минералов. В этих условиях при обычной коллективной флотации пирит оказывается активированным ионами меди, что затрудняет получение медных концентратов с высоким содержанием меди: извест не депрессирует активированный медью пирит. Именно это характерно для руд Сорского месторождения, для которых введена депрессия пирита в коллективном цикле флотации с целью предотвращения сорбции на ней ионов меди при помощи загрузок небольших количеств цинкового купороса и цианилава, начиная с рудных мельниц. В некоторых случаях выгодно осуществить такую же депрессию пирита и из чисто сульфидных руд, имея в виду снижение расхода сернистого натрия при селекции коллективного концентрата.

Технология с применением ОПСБ и эмульгированием углеводородных собирателей с загрузлением помола разработана для каджаранской руды Гинцветметом и НИГМИ.

Обогащение молибденовых руд с применением эмульгированных углеводородов — весьма перспективный процесс. Для внедрения такой технологии на молибденовых обогатительных фабриках необходимо обеспечить эти фабрики высокопроизводительными, надежными в эксплуатации ультразвуковыми эмульгационными установками.

Во многих молибденосодержащих рудах присутствует висмут, попутное извлечение которого представляет существенный интерес.

Сульфид висмута обычно флотируют совместно с молибденитом с применением ксантогената в коллективный концентрат. Молибденит отделяется от висмута при помощи сернистого натрия. Установлено, что выделение висмутового (или свинцово-висмутового) концентрата из хвостов селекции возможно после тщательной отмывки исходного продукта от сернистого натрия и последующей флотации с использованием малых загрузок цианида натрия для депрессии пирита и этилового ксантогената в качестве собирателя. Проведенные исследования показали возможность получения из тырнаузских медных концентратов флотационным путем свинцово-висмутового концентрата. В этом случае повышается расход цианистого натрия и увеличивается загрузка ксантогената для преодоления депрессирующего действия повышенного pH, вызываемого присутствием цианида.

Для некоторых молибденовых руд (Давендинского, Шахтоминского, Сорского и других месторождений) рекомендуются, с целью повышения общего извлечения молибдена из руд, комбинированные технологические схемы обработки руды. Такие схемы включают флотацию руды с получением кондиционных молибденовых концентратов и выделением относительно бедных полупродуктов (главным образом в виде хвостов молибденовой доводки) и гидрометаллургическую обработку последних.

При селекции коллективных молибденитсодержащих концентратов обычно применяют сернистый натрий в качестве депрессора сопутствующих молибдениту других сульфидов.

Селекция коллективных медно-молибденитовых концентратов, содержащих окисленные медные минералы, требует весьма значительного расхода сернистого натрия (до 30 кг и выше на 1 т коллективного концентрата).

Чтобы снизить затраты на селекцию, используют процесс, основанный на применении окислительной пропарки с известью, обеспечивающий эффективную депрессию сульфидов железа, меди и окисленных медных минералов. Преимуществом этого процесса селекции является также то, что хвосты селекции — медный концентрат — можно подвергнуть дальнейшей обработке (доизмельчению и перефлотации) для повышения качества без каких-либо предварительных отмывок. В случае же селекции с применением сернистого натрия необходима предварительная отмывка хвостов селекции от остатка сернистого натрия.

Технология с окислительной пропаркой испытана в полупромышленных условиях на Балхашском комбинате. Эти испытания показали возможность некоторого повышения извлечения молибдена в цикле селекции коллективного концентрата при одновременном резком снижении расхода дорогостоящего реагента — сернистого натрия.

Для молибденито-пиритных концентратов рационально использовать известь в качестве депрессора пирита в первой стадии селекции. В некоторых случаях, чтобы снизить потери молибдена с пиритными хвостами, целесообразно усложнить схему, дополняя ее циклами отмывки ионов кальция из раствора и с поверхности зерен молибденита с последующей флотацией в присутствии цианита для депрессии пирита.

При доводке некоторых молибденовых концентратов возникают существенные затруднения, обусловленные наличием в черновых молибденовых концентратах значительного количества серицита и серицитизированного кварца. Установлено, что снижение содержания серицита и серицитизированного кварца обеспечивается перемывкой молибденового концентрата в слабокислой или нейтральной среде (Шалгинская, Сырыгинская руды и др.).

В наиболее трудных случаях (бедные по молибдену руды, весьма высокие содержания серицита) необходимо удалять из концентрата шламовую фракцию (≤ 20 мк), а иногда проводить предварительный, перед обесшламливанием, обжиг концентрата при 300°C для удаления с него органических реагентов.

Применительно к молибденовому полупродукту Балхашской фабрики такая технология позволяет получить (с соответствующими дополнительными операциями — доизмельчением, перефлотацией) около 80% всего молибдена в виде кондиционного концентрата (после обжига при 600—700°C). Все отходы могут быть эффективно переработаны по гидрометаллургической схеме (автоклавно-содовый процесс с выделением молибдена в виде трисульфида).

Содержащийся в исходном продукте рений должен извлекаться из возгонов, получающихся при обжиге.

Повышение извлечения вольфрамитов, как известно, извлекаемого из руд гравитационными методами, возможно путем уменьшения опшамования его в процессах измельчения, потерь при транспортировке измельченных продуктов и улучшения классификации исходных продуктов перед процессами концентрации (стола, отсадка).

Значительное снижение опшамования вольфрамитов может быть достигнуто заменой мельниц валками для размельчения исходной руды или продуктов обогащения до 2 мм, а возможно и до 1,5 мм.

Для снижения опшамования вольфрамитов при транспортировке измельченной руды насосами следует перекачивать лишь основную массу воды и тонкую часть твердой составляющей, а крупную часть песков нужно поднимать ленточными элеваторами.

В ряде случаев целесообразно доизвлекать вольфрамит из шламовой части всей массы хвостов или из наиболее обогащенных хвостов первой стадии обогащения путем флотации жирнокислотным собирателем с получением продукта с относительно высоким содержанием WO_3 для дальнейшей его переработки специальными методами (автоклавно-содовый процесс, хлорирование).

Получение исходного для флотации продукта возможно при использовании батарейных гидроциклонов, которые позволяют сгустить разжиженные шламы и удалить в слив гидроциклонов материал с частицами мельче 10—15 мк.

Для повышения извлечения шеелита и повеллита на флотационных фабриках следует снижать потери в хвостах флотации, а также в сливах сгустителей.

Более высокое извлечение шеелита и повеллита в цикле основной флотации достигается нормализацией процесса флотации: кратковременное перемешивание питания с жидким стеклом (0,5—1 мин); более продолжительное перемешивание с жирнокислотным собирателем (2—3 мин); соответствующий, сравнительно большой поток пульпы на флотомашину (время пребывания пульпы в одной камере $\sim 0,7$ мин). Все это определяет прохождение пульпы через большое число камер (30—40) и хорошее состояние флотомашин (нормальное число оборотов импеллеров, гуммирование статоров и импеллеров и обеспечение хорошей аэрации пульпы).

Большое значение для извлечения шеелита и повеллита, а также молибденита имеет хорошее измельчение руды. В условиях относительно тонкой вкрапленности ценных минералов в рудах, когда требуется измельчение руды до такой степени, чтобы количество фракции — 0,074 мм было равно 60%, требуемое оптимальное измельчение выгоднее всего достигается применением двухстадийного измельчения руды с использованием для мельниц второй стадии измельчения гидроциклонов в качестве классифицирующих аппаратов. При этом мельницы второй стадии следует снабжать шарами малого диаметра (35—40 мм), что обеспечивает повышение суммарной производительности мельниц по готовому продукту по сравнению с одностадийным измельчением, где применяются шары большого диаметра (~ 80 мм).

Такое решение выгодно и в смысле уменьшения необходимой площади измельчительных отделений фабрик, поскольку спиральные классификаторы, в отличие от гидроциклонов, занимают большие площади.

Полнота извлечения шеелита и повеллита определяется также применением оптимальных загрузок соды и жидкого стекла. Большое значение имеет также вопрос о качестве жирнокислотного собирателя. Приготовление его в виде эмульсии с керосином (1 : 0,25) с присадкой в эмульсию 2—3% алкил-сульфата от веса жирной кислоты позволяет существенно повысить извлечение шеелита и особенно повеллита по сравнению с применением обычного раствора олеиновой кислоты в керосине (1 : 1).

Высокое извлечение шеелита и повеллита в цикле доводки шеелитового концентрата определяется оптимальными расходами жидкого стекла в цикле основной флотации и загрузкой жидкого стекла в пропарку сгущенного грубого концентрата из расчета получения примерно 3%-ной концентрации жидкого стекла при пропарке. Большое значение для высокого извлечения имеют условия флотации после пропарки. Ее следует проводить в разжиженной пульпе: содержание твердого должно быть ≤ 20 —22%.

Слив от сгущения грубого шеелитового концентрата следует направлять во вторую контрольную флотацию рудного цикла, что не нарушает процесса флотации в этом цикле и обеспечивает извлечение содержащихся в сливе ценных компонентов в конечный концентрат. Направлять эти сливы в отвал недопустимо, так как при этом теряются вольфрам и молибден.

Хвосты доводочного цикла после отмывки их от большей части жидкого стекла и в отдельных случаях после дофлотации их в самостоятельном цикле следует также направлять вместе со сливом от сгущения грубого шеелитового концентрата в рудный цикл флотации. Глубокая обработка грубого концентрата жидким стеклом в цикле доводки предотвращает высокую флотиремость депрессированных флюорита и кальцита при указанном завороте. Такой заворот приводит к тому, что значительная часть шеелита и повеллита, содержащихся в хвостах доводки, доизвлекается и общие потери металлов в хвостах снижаются.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОБОГАЩЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ, ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД И ДРУГИХ ПРОДУКТОВ

С. Ф. Кузькин, Н. Ф. Пантелеева

1. Обогащение молибденовых руд

С целью разработки рациональной схемы извлечения сульфидного молибдена из сульфидных руд и сульфидной части смешанных руд были исследованы смешанные сульфидноокисленные руды Сорского месторождения. Разработанная схема и режим флотации были проверены на опытной фабрике в полупромышленном масштабе. Проверка показала, что при введении в схему шести перемесок грубого концентрата с применением цианида после доизмельчения концентрата до 0,074 мм (100%) может быть получен кондиционный сульфидный концентрат при вполне удовлетворительном извлечении.

В результате проведенных исследований по флотированию окисленной руды и окисленной части смешанной руды сложного состава, в которой молибден находится в виде ферримолибдита, тонко ассоциированного с лимонитом, был разработан режим флотации окисленной руды с получением полупродукта, годного для металлургической переработки. В качестве собирателя применяли олеиновую кислоту (1,3—1,5 кг/т руды).

Однако экономические подсчеты показали, что флотация такой бедной руды, как руда Сорского месторождения, при указанном расходе олеиновой кислоты нерентабельна. Поэтому был найден дешевый и эффективный заменитель — окисленный петролатум [1]. Промышленная проверка его на обогатительной фабрике позволила установить, что применение окисленного петролатума дает ряд технологических преимуществ по сравнению с другими заменителями (мылонафтом, соапстоком), испытанными на фабрике [2].

Промышленные испытания показали возможность получения из хвостов сульфидной флотации с $\geq 0,045\%$ окисленного молибдена концентрата с 0,32—0,52% молибдена общего (из них 0,3—0,5% молибдена окисленного). Суммарное извлечение молибдена общего в сульфидный и окисленный концентрат может составлять 65—80% в зависимости от содержания и соотношения сульфидного и окисленного молибдена в руде.

Стоимость реагентов на 1 т перерабатываемых хвостов при применении окисленного петролатума в ~ 6 раз меньше, чем при использовании олеиновой кислоты, и в ~ 4 раза меньше, чем при применении соапстока.

Исследованием обогатимости сульфидной молибденовой руды Ипчульского месторождения установлено, что сульфидная руда этого месторождения (типичная тонковкрапленная руда с низким содержанием молибдена) может обогащаться по общепринятой схеме флотации с применением рецептуры реагентов для молибденито-кварцевых руд.

В лабораторных исследованиях при обогащении проб руды № 1 (0,08% Мо) и № 2 (0,06% Мо) без учета обработки богатых промпродуктов были получены следующие технологические показатели:

Проба	№ 1	№ 2
Содержание в концентрате, %	43	39
Извлечение в концентрат, %	63	48
Потери в хвостах основной флотации, %	9	13—16
Извлечение в промежуточные продукты, %	28	35
	(0,7% Мо)	(0,32% Мо)

Сравнение данных лабораторных исследований руд Ипчульского и Сорского месторождений с учетом результатов работы обогатительных фабрик, обрабатывающих аналогичные руды, позволяет сделать вывод о возможности

Лучшие условия для более высокого извлечения вольфрама и молибдена в цикле доводки, обеспечивающие также и получение концентрата более высокого качества, создаются при направлении концентрата контрольной флотации, получаемого в этом цикле, в сгущение и пропарку совместно с грубым шеелитовым концентратом. Если этот продукт направляют непосредственно в голову флотации цикла доводки, минуя сгущение и пропарку, ухудшаются показатели флотации.

Богатые шеелитовые или шеелито-повеллитовые концентраты получают в указанных условиях основной флотации после доводки, а также при включении в схему двух перемесок концентрата основной флотации после пропарки. При этом пропарка (85—90° С) с жидким стеклом должна продолжаться ~ 60 мин.

Если необходимо, как на Тырныаузе, получать несколько сортов концентратов, в том числе весьма богатых, марки КМША, и более бедных (с 45% WO_3) для переработки на Нальчикском гидрометаллургическом заводе, целесообразно полученный в первом цикле доводки концентрат с 58—60% WO_3 и 4—5% Мо подвергнуть вторичной пропарке с последующей перефлотацией. В этом случае можно получить два ценных концентрата; все камерные продукты следует направлять в качестве промпродукта для Нальчикского гидрометаллургического завода (НГМЗ).

Получить богатые шеелитовые концентраты очень важно, поскольку для получения кондиционных по фосфору концентратов, а в случае шеелито-повеллитовых руд и для одновременного выщелачивания молибдена осуществляется выщелачивание концентрата соляной кислотой. Расход соляной кислоты тем выше, чем больше в концентрате кальцита, следовательно, значительное снижение содержания кальцита в концентрате позволит снизить расход соляной кислоты.

Низкое содержание кальцита в концентрате благоприятно и с точки зрения дальнейшего использования для извлечения молибдена и вольфрама кислых растворов, имеющих более высокие содержания этих компонентов.

Получение трех сортов концентратов по единой схеме имеет много преимуществ по сравнению с получением концентратов и промпродукта по раздельным схемам. Уменьшаются потери металлов, так как нет заворотов в процесс богатых продуктов, получается промпродукт для НГМЗ с более высоким ($\sim 24\%$) относительным содержанием в нем молибдена по сравнению с общей массой концентрата после первого цикла доводки. Поскольку на Нальчикском заводе из концентрата извлекается 90% Мо, а в гидроцехе фабрики лишь 40%, очевидно, что обогащение молибденом полупродукта выгодно.

Выводы

1. Установлена возможность совершенствования технологического процесса обогащения вольфрамовых, молибденовых и комплексных молибденовых руд путем применения для молибденовых руд эмульгированных ультразвуком углеводородов, комбинированных схем обогащения (флотация руды и гидрометаллургическая переработка полупродуктов), флотации висмута из тырныаузских медных концентратов, перемесок в слабокислых средах для снижения серицита и серицитизированного кварца; для вольфрамовых руд — путем снижения ошламления вольфрамита при измельчении и транспортировке руды насосами, доизвлечения вольфрама из хвостов, применения двустадийного измельчения руды и использования в качестве классификаторов аппаратов гидроциклонов, повышения качества жидкого собирателя при флотации, получения концентратов (трех сортов) по единой схеме из тырныаузских руд и др.

2. Использование результатов исследований может значительно повысить извлечение вольфрама и молибдена, улучшить качество концентратов, решить проблему комплексного использования руд сложного состава и повысить рентабельность предприятий.

получения из руд Ипчульского месторождения после 8—9-кратной перемешки кондиционного концентрата 3-го сорта, содержащего 47% Мо при извлечении 76—78% (проба № 1) и 70—72% (проба № 2).

Необходимая тонкость помола грубого концентрата при доводке его характеризуется 90%-ным содержанием фракции — 0,047 мм по пробе № 1 и 92—98%-ным для пробы № 2.

При исследовании на обогатимость более бедной сульфидной молибденовой руды Ипчульского месторождения разработана схема обогащения и реагентный режим, позволившие получать из руды с 0,049% Мо молибденовый концентрат с 20% Мо при извлечении его в концентрат на 60—65%. Невысокое содержание и извлечение молибдена в концентрат связано с весьма тонкой ассоциацией молибденита с минералами пустой породы и сульфидами меди и железа, часть которого находится в виде эмульсионной вкрапленности, раскрыть которую путем измельчения руды невозможно. Кроме того, процесс осложняется низким содержанием молибдена в руде.

Поэтому для изыскания возможностей повышения технологических показателей обогащения медно-молибденовой сульфидной руды было вновь начато исследование обогащения сорских руд.

Ситовой анализ руды, измельченной до крупности 1 мм, а также химические анализы на молибден и медь каждого класса ситового анализа показали, что 76,74% молибдена концентрируется в материале +0,074 мм, тогда как основная часть меди (59,36%) сосредоточена в материале крупностью — 20 мк. Из результатов ситового анализа видно, что молибден целесообразно извлекать при грубом помоле.

С учетом минералогического состава руды и распределения молибдена и меди по классам крупности были намечены два направления исследования.

1. Сравнение схемы стадийного обогащения со схемой флотации руды, измельченной до 52% класса — 0,074 мм (принятой на Сорской фабрике).

2. Изучение возможности применения схем коллективной флотации сульфидов меди и молибдена и схемы селективно-коллективной флотации (при этом предварительно аполярным собирателем выделяли 70,74% Мо с последующей медно-молибденовой коллективной флотацией и разделением полученного коллективного концентрата).

По схеме селективно-коллективной флотации при грубом измельчении руды (— 1 мм) с учетом гидрометаллургической переработки промежуточных продуктов можно получить молибденовый концентрат с содержанием молибдена 50% при извлечении около 90% и медный концентрат с содержанием меди 10—12% при извлечении 60%.

При применении в основной молибденовой флотации спиртовых вспенивателей типа ОПСБ получают более высокие технологические показатели. Применение медного купороса обеспечивает получение более качественного молибденового концентрата.

Изучено химическое воздействие ряда флотационных реагентов на молибденит в различных условиях флотационного процесса, в результате подтвержден факт окисления молибденита во флотационных средах.

Окисление и растворение молибденита связано с электрохимическими процессами, протекающими на его поверхности, при этом электрохимическая активность молибденита и сульфидов тяжелых металлов имеет общий качественный характер. Присутствие других минералов во флотационной пульпе оказывает воздействие на устойчивость молибденита [3]. Величина коррозионного тока между молибденитом и халькопиритом в два раза больше, чем тока молибденит — пирит в тех же условиях.

Результаты опытов показывают, что молибденит обладает рядом общих свойств с сульфидами тяжелых металлов, такими, как окисляемость, растворимость, возможность флотации ионогенными собирателями, высокая флотационная активность, электропроводность [4].

При исследовании на обогатимость молибденовой руды Джидинского месторождения была разработана схема обогащения и реагентный режим, обеспечивающий извлечение сульфидного и окисленного молибдена в виде ферримолибдита. Содержание сульфидного молибдена — 0,04%, окисленного — 0,07%.

В результате гранулометрических, минералогических и химических анализов, а также технологических испытаний установлена целесообразность стадийного обогащения руды, которое позволяет повысить извлечение окисленного молибдена в концентрат и качество концентрата. Данные исследования позволяют рекомендовать следующую схему флотации: руда измельчается до крупности — 1 мм. Классы — 1 + 0,44 мм и — 0,044 + 0 мм флотируются раздельно с доизмельчением хвостов песковой флотации до 59% — 0,074 мм и дофлотацией доизмельченных хвостов. В качестве собирателя ферримолибдита была испытана олеиновая кислота, смеси и эмульсия ее с различными реагентами, ветлужское масло, окисленный петролатум и некоторые другие. С экономической точки зрения особенно интересен окисленный петролатум. Было уделено внимание извлечению не только окисленного молибдена, но и сульфидного.

Для получения более качественных концентратов был испытан ряд депрессоров: лучшие результаты получены при применении смеси жидкого стекла с серноокислым железом и кремнефтористым натрием.

Реагентный режим с использованием в качестве собирателя эмульсии олеиновой кислоты с керосином обеспечивает получение концентрата с извлечением в него общего молибдена 81,5% и окисленного 77,5% при содержании в нем общего молибдена 0,47% и окисленного 0,3%.

Реагентный режим с использованием в качестве собирателя ферримолибдита окисленного петролатума обеспечивает получение концентрата с извлечением в него общего молибдена 78,5% и окисленного 69,5% при содержании в нем общего молибдена 0,42% и окисленного 0,21%.

При исследовании установлены некоторые новые закономерности взаимодействия олеиновой кислоты с молибден- и железосодержащими минералами. Методом электронной микроскопии показано, что значительная часть олеиновой кислоты закрепляется на поверхности ферримолибдита и лимонита в виде пленочных форм или капель [5].

Установлено, что один из важных факторов, влияющий на разделение минералов железа от силикатов, — их селективное агрегирование. Объяснен механизм агрегирования, заключающийся в связывании частиц лимонита аморфным осадком, состоящим из силикатов железа, олеиновой кислоты и олеатов железа. Впервые найдено, что на поверхности минералов, содержащих молибден, олеиновая кислота закрепляется в виде различных ее оксиформ, обладающих тройной связью, в виде диэпоксидов и дипероксидов.

2. Обогащение вольфрамовых руд

Исследуемая руда содержала молибден в виде минерала вольфрамита. Основными породообразующими минералами руды являются полевой шпат и кварц, количество которых составляет 73,5%. В руде присутствуют слюда, флюорит, апатит и другие минералы. Преимущественный размер зерен вольфрамита 0,1—0,2 мм.

Обогащение вольфрамитовых руд, как известно, осуществляется по развёрнутым гравитационным схемам с предварительной гидравлической классификацией. Для доводки черновых гравитационных концентратов в зависимости от их состава применяются различные методы: флотогравитация, пенная флотация, магнитная сепарация, гидрометаллургические процессы и т. д.

Извлечение вольфрамита в кондиционные концентраты в зависимости от содержания его в рудах и тонкости прораствания с другими минералами ко-

леблется от 50 до 75%. Потери вольфрамитa связаны главным образом со шламами.

В результате нашего исследования разработана технологическая схема обогащения комплексной, бедной, мелковкрапленной вольфрамитовой руды. Схема стала основой для проектирования нового предприятия.

Схема включает получение черного гравитационного концентрата с последующей доводкой его электромагнитной сепарацией до кондиционного вольфрамового концентрата.

Стадийное гравитационное обогащение руды осуществлялось по классам с проведением основной концентрации, двух перечисток концентрата и промпродуктов, с доизмельчением промпродуктов и получением отвальных хвостов с 0,04% WO_3 после одной очистной концентрации. Выход черного гравитационного концентрата составлял 1,24% с содержанием 13,6% WO_3 при извлечении 62%.

Схема доводки черного гравитационного концентрата включала основную электромагнитную сепарацию, кислотную обработку для снятия с минералов ожелезненных пленок и последующую электромагнитную сепарацию в два приема. При доводке черного гравитационного концентрата электромагнитной сепарацией получен вольфрамитовый концентрат с 60, 87% WO_3 , выход которого составляет 0,26% при извлечении 58,5% от исходной руды. Кроме кондиционного концентрата получен вольфрамитовый продукт с выходом 0,04% и содержанием 18,57% WO_3 при извлечении 2,74% от руды. Таким образом, общее извлечение вольфрамитa гравитацией и магнитной сепарацией составляет 61,24%.

Минералогическое изучение хвостов гравитации показало, что в них отсутствуют свободные зерна вольфрамитa. Весь вольфрамит, оставшийся в хвостах гравитации, находится в очень тонковкрапленном состоянии, и для данного процесса эта часть его находится в неизвлекаемой форме.

В шламы гравитации крупностью — 0,074 мм, выход которых составляет 23,08%, переходит от руды 25,18% вольфрамитa.

Доизвлечение вольфрамитa из шламов гравитации осуществляли несколькими методами: гравитацией на виброшлюзе, мокрой магнитной сепарацией и флотацией. Наиболее перспективный метод — флотация.

Известно, что при обогащении вольфрамовых руд флотация в промышленных условиях применяется только для шеелитовых руд. Минералы группы вольфрамитa труднее поддаются флотации. Разработанные рядом исследователей в лабораторных условиях методы флотации вольфрамитовых руд позволяют получать не кондиционные концентраты, а промпродукты, требующие дальнейшей переработки гидрометаллургическими методами.

В нашей работе показана принципиальная возможность доизвлечения вольфрамитa флотацией из шламов гравитации. Основную флотацию проводили олеиновой кислотой в содовой среде в присутствии жидкого стекла. Перечистки флотационного концентрата осуществляли в присутствии кремнефтористого натрия с предварительной кислотной обработкой грубого флотационного концентрата.

В этих условиях возможно получить из шламов — 0,074 мм вольфрамитовый концентрат с 20—42% WO_3 при извлечении 10—17% от руды. Хвосты основной флотации, содержащие < 0,04 WO_3 , уходят в отвалы.

Наши данные по флотации вольфрамитa из шламов гравитации позволяют предполагать возможность получения кондиционного вольфрамитового концентрата, что позволит увеличить извлечение вольфрамитa на 10—15% от руды.

Таким образом, общее извлечение вольфрамитa в кондиционные концентраты по комбинированной схеме — гравитация, электромагнитная доводка черного концентрата и флотация шламов гравитации — составит 71—78%.

3. Извлечение металлического вольфрама из промышленных отходов

В различных пылевидных отходах, образующихся при механической обработке на абразивных кругах вольфрамовых стержней и твердосплавных инструментов, теряется большое количество вольфрама.

Известные в литературе методы переработки таких отходов связаны с применением сложных и дорогостоящих гидрометаллургических способов. Экономические показатели переработки могут быть значительно улучшены предварительным обогащением материала.

Нами установлена принципиальная возможность обогащения отходов с извлечением до 80% W в концентраты, и это еще не предельное содержание. Выход обогащенного продукта сокращается в 4—5 раз.

Исследования проведены с отходами от заточки твердосплавного инструмента, содержащими 3% WO_3 , и порошками, образующимися при абразивной обработке вольфрамовых стержней и содержащими около 90% W.

Намечается, таким образом, возможность создания комбинированной технологии, сочетающей предварительное обогащение пылей с последующей химико-металлургической переработкой концентрата.

4. Разработка автоматических методов контроля содержания молибдена и вольфрама в продуктах обогащения

Наряду с работами, связанными с разработкой новых и усовершенствованием существующих технологических схем обогащения руд, содержащих молибден и вольфрам, систематически исследуются методы автоматического контроля содержания этих металлов в пульпах и продуктах обогащения [6]. Разработан и прошел заводские испытания метод определения содержания молибдена в руде и продуктах обогащения с применением радиоактивных изотопов [7].

Результаты этого метода анализа почти совершенно не зависят от элементного состава анализируемых проб.

Метод можно применять для анализа молибдена в руде и продуктах обогащения (в сухих пробах) с точностью не ниже точности химического анализа. Анализ может быть выполнен за 6—8 мин, что способствует оперативному управлению процессом обогащения. Исследования с жидкими пробами (пульпой) показывают возможность применения метода к задачам автоматического контроля содержания молибдена непосредственно в текущей пульпе.

Наиболее просто автоматизировать контроль содержания молибдена в гидрометаллургических растворах. При этом значительно повышается чувствительность анализа по сравнению с анализами для порошковых проб (порог чувствительности метода ~ 0,005—0,01%). Применение метода рассеянного гамма-излучения к обогащательным процессам позволяет автоматически непрерывно контролировать содержание вольфрама в пульпах флотационного процесса, минуя операции отбора и обработки проб, и обеспечивает высокую представительность анализа по сравнению с другими радиоизотопными методами [8].

Метод рассеянного гамма-излучения определяет количественную связь интенсивности излучения, рассеянного материальной средой, окружающей источник излучения, с параметрами среды, характеризующими ее компоненты по отношению к гамма-излучению. В отличие от обычного гамма-адсорбционного метода, основанного на регистрации ослабления коллимированного прямого пучка гамма-лучей, в методе рассеянного гамма-излучения регистрации подлежат только рассеянные гамма-лучи. От прямого излучения детектор экранируется специальным свинцовым разделителем.

Количественная сторона процессов взаимодействия, возникающих при распространении рассеянного гамма-излучения в окружающей среде, и регистрируемая детектором интенсивность рассеянных гамма-квантов определяются энергией и спектральным составом первичного излучения, положением источника и детектора относительно друг друга, а также плотностью и химическим составом рассеивающей среды. Поскольку в реальных условиях расстояние между источником излучения и детектором и энергия первичного излучения являются величинами постоянными, интенсивность рассеянного гамма-излучения может быть однозначно связана с плотностью и эффективным атомным номером среды.

В методе мягкого рассеянного гамма-излучения применяют источники излучения небольшой энергии ($E_\gamma < 0,2 \text{ мэВ}$). При малых энергиях гамма-квантов преобладающим процессом взаимодействия становится фотоэффект, и интенсивность регистрируемого рассеянного гамма-излучения зависит в большей степени от эффективного атомного номера среды. Поскольку даже незначительное количество тяжелого элемента резко увеличивает эффективный атомный номер среды, регистрируемая интенсивность мягкого рассеянного излучения сильно зависит от содержания тяжелых элементов в среде. Метод рассеянного гамма-излучения может быть успешно применен для определения содержания металлов с атомным номером среды более 40 в пульпах флотационного процесса, извлечения металла в операциях обогащения, потерь металла со сливами сгустителей и фильтратами вакуум-фильтров.

Достоинство метода рассеянного гамма-излучения по сравнению с другими радионуклидными методами — высокая представительность анализа, так как в измерении участвуют большие объемы пульпы (до 1 м^3).

Однако основное преимущество метода при контроле металлов — возможность автоматически непрерывно контролировать содержание металлов непосредственно в пульпах без операций отбора и обработки проб.

Установка, на которой проводили исследования, представляет собой чан прямоугольного сечения емкостью 400 л. Устойчивость суспензии поддерживается двумя червячными мешалками. Радионуклидный датчик размещен в винипластовой трубе, расположенной горизонтально по центру емкости. Применяли две конструкции датчиков: датчик без эталонировочного устройства, позволяющий прямо измерять интенсивность рассеянного гамма-излучения без учета аппаратурной погрешности измерительного устройства, и датчик с устройством для эталонирования методом контрольного сигнала, позволяющий исключить вносимую аппаратурой погрешность измерения [9].

В качестве детекторов применяли сцинтилляционные счетчики с кристаллами NaJ(Tl) и Cs(Tl) , а также газоразрядные счетчики Гейгера с вольфрамовым катодом типа ВС.

Интенсивность регистрируемого рассеянного гамма-излучения оценивали двумя способами: измерением скорости счета пересчетным устройством и измерением напряжения на интегрирующей ячейке интексимера, пропорционального интенсивности регистрируемого излучения.

При работе со сцинтилляционным детектором использовали интегральный амплитудный дискриминатор для настройки на оптимальный спектральный состав рассеянного мягкого гамма-излучения.

Параметры настройки датчика — расстояния между источником излучения, детектором и свинцовым разделителем, поэтому предусмотрены нониусы, позволяющие устанавливать расстояние между разделителем и детектором с точностью до $0,1 \text{ мм}$ и расстояние между источником излучения и разделителем с точностью до $0,02 \text{ мм}$.

1. Исследования позволили решить задачу обогащения окисленных молибденитовых руд Сорского, Ипчульского и Джидинского месторождений с получением полупродуктов, годных для металлургической переработки. При флотации руд найден эффективный заменитель олеиновой кислоты — петролатум.

2. Установлены некоторые новые закономерности взаимодействия олеиновой кислоты с молибден- и железосодержащими минералами.

3. Разработаны схемы обогащения комплексной, бедной и мелковкрапленной вольфрамитовых руд, включающие получение черного гравитационного концентрата и его доводку электромагнитной сепарацией с получением вольфрамитового концентрата, содержащего $60,87\% \text{ WO}_3$. Показана принципиальная возможность доизвлечения вольфрамита флотацией шламов гравитации, что позволяет на $10\text{—}15\%$ увеличить извлечение вольфрамита из руды.

4. Установлена возможность извлечения методами обогащения до 80% вольфрама, содержащегося в пылевидных отходах, в концентраты, пригодные для последующей химико-металлургической переработки.

5. Разработаны методы автоматического контроля содержания в продуктах обогащения молибдена и вольфрама с использованием изотопов и рассеянного гамма-излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Хан, А. И. Зарахани. Способ флотации окисленных молибденовых руд. Авторское свидетельство № 108817. — Бюлл. изобретений, 1967, № 8.
2. Г. А. Хан, А. И. Зарахани. Применение окисленного петролатума в качестве заменителя олеиновой кислоты. — Бюлл. ЦИИИЦМ, 1959, № 4 (129).
3. И. А. Федьковский, Г. А. Хан. О химической устойчивости молибденита в условиях флотационного процесса. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 1.
4. Г. А. Хан, И. А. Федьковский, Н. Ф. Пантелева. К методике составления баланса по молибдену на флотационных фабриках. — Бюлл. ЦИИИЦМ, 1962, № 22.
5. С. А. Паршенков и др. Электронномикроскопическое изучение агрегированности суспензий лимонита и ферримоллибдита в связи с их флотиремостью. — Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, № 4.
6. А. А. Калмаков и др. Определение содержания некоторых металлов в продуктах обогащения с помощью радиоактивных изотопов. — Труды VI Международного конгресса по обогащению руд, Канн (Франция), 1964.
7. Г. А. Хан, С. Ф. Абдуллин. О рентгенометрическом методе определения содержания молибдена по K -краю поглощения в руде и продуктах обогащения Цветные металлы, 1964, № 8.
8. В. В. Смирнов, Г. А. Хан. Промышленные испытания радиоактивного уровня осветленного слоя в сгустителях. — Цветные металлы, 1962, № 9.
9. В. В. Смирнов, Г. А. Хан. Сигнализатор мутности сливов сгустителей и фильтратов вакуумных фильтров. — Бюлл. ЦИИИЦМ, 1962, № 13.

ПЕРЕРАБОТКА ВОЛЬФРАМОВЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Наиболее распространенный способ переработки вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых концентратов в нашей стране — автоклавно-содовый процесс. Он позволяет перерабатывать продукты с широкими пределами содержания триоксида вольфрама с переводом в раствор до 99,5% вольфрама. Уже на стадии автоклавного выщелачивания вольфрам и молибден отделяются от большинства примесей. Извлечение вольфрама в конечную продукцию рассматриваемым процессом составляет 90—94%.

Практика переработки молибденитовых концентратов предусматривает обжиг концентратов в окислительных условиях с последующим выщелачиванием огарка гидрометаллургическим методом. Обжиг концентратов осуществляется в высокопроизводительных агрегатах — печах кипящего слоя.

Однако, несмотря на большие преимущества существующих технологических процессов, они обладают рядом существенных недостатков, которые усложняют и удорожают производство ангидридов вольфрама и молибдена. Так, для автоклавно-содового процесса характерен большой расход соды (в несколько раз выше стехиометрического) и кислоты, низкое извлечение вольфрама и молибдена в товарную продукцию, недостаточно полное разделение вольфрама и молибдена. При обжиге молибденитовых концентратов уносится очень много пыли, концентрат, особенно пылеватой фракции, обжигается недостаточно, много молибдена теряется с первичными отвалами, окружающая местность загрязняется серным ангидридом и т. д. Недостатки существующих процессов делают необходимым их совершенствование и разработку более эффективных процессов.

Серьезного внимания заслуживает разработка кислотных процессов переработки вольфрамовых и молибденовых продуктов, исследования окисления молибденита окислителями в кислых средах с полной утилизацией серы и практически полным переводом рения в раствор, использование экстракционных и других сорбционных процессов для извлечения вольфрама и молибдена. Кислотные методы переработки сырья обладают большой компактностью и позволяют получать вольфрамовую кислоту уже на начальной стадии технологического процесса.

Наряду с изучением гидро- и пирометаллургических методов переработки сырья проводятся работы по получению электротермического вольфрамата или молибдата натрия на стадии электроплавки, а также исследования углетермических восстановительных процессов. Углетермические восстановительные процессы позволяют на стадии прямого восстановления промпродуктов получать металлическую фазу, после выделения и электролитического рафинирования которой есть возможность разделения вольфрама и молибдена, причем они могут быть получены в виде металлов высокой чистоты.

Применение электротермических процессов делает возможным использование бедных промпродуктов, окисленных концентратов, полученных из молибденитовых руд и других нестандартных концентратов, а также позволяет повысить извлечение молибдена и вольфрама. Немаловажное значение в этой связи имеет использование пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента, содержащих тугоплавкие металлы, извлечение

вольфрама и молибдена из оборотных растворов гидрометаллургических цехов и других металлических и неметаллических отходов. Высокие требования к чистоте вольфрама и молибдена заставляют искать более совершенные пути их разделения и получения ангидридов высокой чистоты. Для этих целей наиболее перспективными процессами следует признать жидкостную экстракцию и хроматографический метод разделения сложных смесей, который еще недавно применялся только в аналитической химии.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Н. Н. Масленицкий

Низкое содержание металлов в рудах, тесная ассоциация основных полезных компонентов с другими минералогическими составляющими, вплоть до изоморфного вхождения в состав минералов, близость физических свойств рудных минералов и некоторых минералов пустой породы — все это затрудняет извлечение металлов в кондиционные концентраты, а иногда вообще делает невозможным выделение из концентрата некоторых вредных примесей методами механического обогащения.

Одно из наиболее перспективных направлений — применение комбинированных схем обогащения, включающих флотацию, гидрометаллургическую переработку низкосортных концентратов и промпродуктов или химическую доводку некондиционных богатых рудных концентратов.

О химизме процессов и оптимальных значениях основных факторов уже сообщалось ранее [1—5]¹, поэтому здесь будет рассмотрена главным образом проблема переработки вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых продуктов.

1. Автоклавное выщелачивание

Извлечение металлов в раствор

Основные операции технологических процессов — автоклавное выщелачивание пеходных продуктов содовым раствором при 200—225°C и выделение молибдена в виде сульфида в случае переработки вольфрамо-молибденовых продуктов.

Было изучено применение автоклавно-содового процесса для вольфрамовых продуктов, полученных из руд различных месторождений. Содержание триоксида вольфрама в исследованных продуктах изменялось от 1 до 65%.

При разработке процесса стремились прежде всего установить факторы, определяющие высокое извлечение вольфрама в раствор. Исследованиями выщелачивания чистых вольфрамовых минералов (шеелита, вольфрамит и гюбнерита) установили, что извлечение вольфрама в раствор зависит от температуры раствора, избытка соды и крупности частиц минерала. Кривые извлечения вольфрама в раствор из различных вольфрамовых минералов имеют одинаковый характер. При однократном выщелачивании при 225°C было достигнуто извлечение вольфрама в раствор 98—99% [5, 6, 7, 9].

¹ Исследования проводились автором совместно с П. М. Перловым, Р. С. Мильнер, В. М. Понрукайло, Л. В. Шуваловой, Д. Ф. Подкопаевым.

При выщелачивании продуктов обогащения наблюдалась примерно такая зависимость:

Содержание трехоксида вольфрама в продукте, %	1—5	5—20	Выше 20
Извлечение вольфрама в раствор, %	85—95	95—98	98—99,5
Расход соды $m/m \text{ WO}_3$	2,5—7	1,7—2,5	<1,7
Расход соляной кислоты на нейтрализацию избыточной соды $m/m \text{ WO}_3^*$	3—9	2—3	<2

* Расход соляной кислоты подсчитан исходя из того, что после выщелачивания в щелоке остается около 50% свободной соды.

Приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности процесса: уже при $\sim 5\%$ трехоксида вольфрама в исходном продукте автоклавным выщелачиванием содовым раствором может быть достигнуто высокое извлечение вольфрама. Уменьшение содержания вольфрама обычно сопровождается и значительным падением извлечения вольфрама. Это обусловлено тем, что в рассматриваемую группу вольфрамовых продуктов обычно входят труднообогащаемые промпродукты, где вольфрамовые минералы очень тонко вкраплены в породу, к тому же в большинстве случаев поверхность их частиц в содовом растворе бывает покрыта плотными пленками малоактивных соединений (например, окислами железа). Вполне возможно, что в дальнейшем будут найдены условия ведения процесса, повышающие степень перехода вольфрама в раствор в продуктах и этой группы.

Серьезные затруднения при выщелачивании вольфрамитовых продуктов, содержащих 2,5—11% трехоксида вольфрама и мышьяка, почти не возникали. В обычных условиях выщелачивания максимальное извлечение вольфрама в раствор составило 70%. Поиски путей увеличения извлечения вольфрама не дали положительных результатов, и лишь предварительный обжиг продуктов позволил повысить извлечение вольфрама до 85%.

Снижение расхода реагентов

Исследованиями взаимодействия содового раствора при 200—225°C с чистыми вольфрамовыми минералами установлено, что требуемое минимальное количество соды составляет 250—300% от теоретически необходимого, т. е. 1,1—1,4 m соды на 1 $m \text{ WO}_3$ (для некоторых разновидностей вольфрамитов еще выше).

При выщелачивании различных вольфрамовых продуктов расход соды изменяется от 1,7 до 2,5 m/m трехоксида вольфрама, а в некоторых случаях даже до 7 m . Вследствие этого около 45—60% соды не используется, поэтому на нейтрализацию свободной соды в последующих операциях приходится расходовать значительное количество соляной кислоты. Расход соды особенно заметно увеличивается с уменьшением содержания трехоксида вольфрама. Существенное значение имеет и состав пустой породы. Основное преимущество автоклавно-содового выщелачивания — малая активность содового раствора в принятых условиях выщелачивания в отношении сопутствующих минеральных компонентов, однако при переработке бедных вольфрамовых продуктов расход соды на частичное разложение пустой породы становится заметным, особенно если в составе породы имеются такие минералы, как флюорит, топаз, каолин, арсенопирит, скородит.

Исследования процесса выщелачивания показали, что чем мельче частицы вольфрамовых минералов, тем меньше может быть необходимый избыток соды. Например, при выщелачивании при 225°C вольфрамата кальция (частицы 1—5 μ) полное растворение вольфрама было достигнуто при двукратном (по сравнению с теоретическим) количестве соды. При таком же содовом эквиваленте и крупности частиц $\leq 10 \mu$ в раствор переходило око-

ло 96%. Расход соды заметно снижался при введении в пульпу шаров для обдирки образующейся «защитной пленки» карбоната кальция на неполоманные разложенные частицы вольфрамата кальция и измельчения образующихся агрегатов зерен, особенно при выщелачивании грубых концентратов.

Изучение взаимодействия вольфрамов железа и марганца с раствором углекислого натрия при 200—250°C позволило установить следующее: образующиеся в результате первичных реакций карбонаты железа или марганца частично подвергаются гидролизу, в результате чего получают гидраты окислов железа и марганца и двууглекислый натрий. Переход части углекислого натрия в двууглекислый повышает расход соды на разложение вольфрамов железа и марганца. Затруднения, возникающие вследствие гидролиза карбонатов железа и марганца, проявляются при обработке продуктов, близких по составу к чистому вольфрамату железа. Добавление щелочи устраняет образование двууглекислого натрия и соответственно снижает расход соды при выщелачивании. Взамен щелочи можно использовать известь.

В опытах выщелачивания двух вольфрамовых продуктов с добавкой извести расход соды был снижен почти в два раза.

Для богатых вольфрамовых продуктов (содержание трехоксида вольфрама выше 45—47%) было успешно применено двукратное выщелачивание — противоточное и прямоточное. Для ряда концентратов оно позволило получить извлечение вольфрама в раствор на 99—99,5% при расходе соды, равном 225—250% от стехиометрического.

Был предложен способ снижения расхода соды путем кристаллизации ее при охлаждении щелока. В лабораторных и промышленных испытаниях этот способ дал положительные результаты [10], однако его применение рационально для щелоков с высокой концентрацией соды (не менее 90—100 g/l).

2. Очистка щелоков от примесей

Изучавшиеся вольфрамовые продукты были очень разнообразны по вещественному составу, поэтому в получаемых щелоках содержание некоторых примесей изменялось в довольно широких пределах (например, концентрация кремнезема изменялась от 0,4 до 5 g/l , фтора — от следов до 5 g/l , мышьяка — от следов до 3 g/l). Если в качестве конечного вольфрамового продукта получается искусственный шеелит, то обычно специальная очистка щелоков не нужна, так как эта задача обычно успешно решается самой операцией автоклавного выщелачивания. Если же получается вольфрамовый ангидрид, то приходится очищать щелоки от кремнекислоты, а в некоторых случаях от мышьяка и фтора.

Очистка щелока от кремнекислоты

При производстве вольфрамового ангидрида применяется способ очистки щелоков от кремнекислоты, разработанный Е. П. Богомильской и Ш. И. Матусевич [11].

В Институте «Механобр» этот способ был изучен в применении к щелокам, полученным при выщелачивании шеелито-молибденовых промпродуктов, содержащих 45—55% трехоксида вольфрама и 2—4% кремнезема в виде кварца и пироксенов. В получаемых щелоках концентрация кремнезема изменялась от 1 до 2 g/l , а после очистки щелока от кремнекислоты снижалась до 0,1—0,4 g/l .

В промышленных условиях на дальнейших операциях щелок дополнительно загрязняется кремнекислотой и применяемыми химикатами. В конечном результате концентрация кремнезема перед осаждением искусствен-

ного шеелита может достигать 0,5 г/л, что составляет около 1% по отношению к содержащейся в щелоке трехокиси вольфрама. Поэтому необходимо обеспечить удаление до 90% оставшейся кремнекислоты в маточные растворы при осаждении и разложении искусственного шеелита.

Распределение кремнекислоты в продуктах, получаемых на этих операциях, показало, что обычно требуемая степень очистки вполне обеспечивается: при осаждении искусственного шеелита с маточным раствором выводится из процесса от 10 до 40% от общего количества кремнекислоты и с маточным раствором и промывными водами при разложении искусственного шеелита от 60 до 80%.

Однако бывают случаи, когда кремнекислота не удаляется, при этом вольфрамовая кислота перестает быть пригодной. Причины этого явления пока не выяснены.

О ч и с т к а о т ф т о р а

Под руководством В. А. Пенчалова разработан процесс очистки щелоков от фтора, позволяющий снизить концентрацию фтора с 5 до 0,4 г/л.

О ч и с т к а о т м ы ш ь я к а

В продуктах обогащения вольфрамитовых руд часто встречаются мышьяковые минералы, а содержание мышьяка может достигать 10%. В таких случаях (особенно при наличии окисленных мышьяковых минералов) в щелоке находится 0,2—3 г мышьяка на 1 л, что делает необходимой очистку щелока от мышьяка даже при получении искусственного шеелита.

Под руководством И. А. Гулевитской был исследован магниезиальный способ очистки щелоков от мышьяка. Установлено, что расход хлористого магния определяется не только абсолютным количеством мышьяка, но и его валентностью. Разработаны оптимальные режимы осаждения различных по валентности мышьяковых соединений.

Полученные мышьяковые осадки содержат 2—4% мышьяка и 20—30% трехокиси вольфрама, поэтому они являются оборотными продуктами. При автоклавном выщелачивании вольфрам извлекается в раствор на 99%, а мышьяк не более чем на 30—35%.

3. Разделение вольфрама и молибдена

После исследования ряда методов разделения вольфрама и молибдена в промышленных шеелито-молибденовых концентратах с 5—7% Мо был принят сульфидный [2, 3, 5].

Установлено, что основные факторы процесса — конечная кислотность при осаждении сульфида молибдена и избыток сернистого натрия, а также условия коагуляции осадка трехсернистого молибдена и его фильтрации. Оптимальные их значения зависят от концентрации молибдена и соотношения между вольфрамом и молибденом в растворе. В результате исследований сульфидный метод разделения вольфрама и молибдена был доведен до промышленного использования.

4. Получение искусственного шеелита и вольфрамового ангидрида

Уже на операции автоклавного выщелачивания вольфрам и молибден полностью или большей частью отделяются от фосфора, олова, меди, алюминия, мышьяка и других примесей, поэтому даже при переработке 3—5%-ных вольфрамовых продуктов можно получать искусственный шеелит, содержащий $\geq 60\%$ трехокиси вольфрама. При более высоких содержаниях

вольфрама в исходных продуктах можно получить 70%-ный искусственный шеелит.

Получаемый искусственный шеелит характеризуется следующим составом: 60—75% WO_3 ; 0,04—0,4% Мо; 0,2—1% SiO_2 ; 0,03—0,04% Р; 0,01—0,09% As; 0,1—0,5% S.

Исследованиями Института «Механобр» показано, что применение автоклавного выщелачивания позволяет получать кондиционный вольфрамовый ангидрид даже при переработке 10—16%-ных черновых вольфрамовых концентратов.

Извлечение металла в конечную продукцию зависит от состава исходного продукта и характера ассоциации вольфрамовых минералов с другими минералогическими составляющими и достигает в искусственный шеелит 90—96%, в вольфрамовый ангидрид 90—94%.

5. Гидрометаллургическая переработка молибденовых продуктов

Было изучено применение различных растворителей (соды, едкого натра, сернистого натрия, соляной кислоты и др.) для извлечения сопутствующих молибдену висмута, меди и свинца. Извлечение указанных металлов в раствор изменялось от 80 до 98%. В некоторых случаях приходилось применять автоклавное выщелачивание. Молибден выделяли из раствора в виде молибдата кальция, трехсернистого молибдена и с помощью ионитов. В большинстве случаев удавалось получить кондиционную продукцию для сталелитейной и ферросплавной промышленности. Исследования показали, что достигнуть экономически приемлемого расхода реагентов не легче, чем получить высокое извлечение металлов.

Значительное внимание было уделено разработке процессов гидрометаллургической переработки молибдено-висмутовых продуктов [14]. Содержание висмута в этих продуктах изменялось в широких пределах — от десятых долей до целых процентов. При благоприятном минералогическом составе гидрометаллургическая переработка продуктов, содержащих всего 0,2% Вi, оказалась экономически целесообразной. Извлечение висмута в раствор достигается на 90—98%. Минимальное содержание висмута в конечном продукте $\sim 10\%$, при переработке же более богатого висмутом сырья оно может быть повышено до 80%.

6. Извлечение ионитами металлов из оборотных растворов гидрометаллургических цехов

В процессе гидрометаллургической переработки молибденовых и вольфрамо-молибденовых продуктов получают бедные отработанные растворы, содержащие до 0,5 г/л молибдена и до 1—3 г/л трехокиси вольфрама. В производственных условиях из них осаждают известью вольфрам и молибден.

Получаемые известковые продукты направляют в качестве оборотных на автоклавное выщелачивание. В них может содержаться 3—5% общего количества металлов в исходном сырье, поэтому очень важно найти более эффективный способ регенерации металлов. В связи с этим под руководством С. М. Черноброва [12] был исследован процесс извлечения металлов с помощью ионитов для ряда растворов с низкой концентрацией вольфрама и молибдена.

Внедрение ионитов позволит резко сократить цикл регенерации металлов и устранить операции получения известкового продукта и последующей автоклавной переработки.

Анионит	АН-1* в хлор-форме
Скорость пропускания раствора, об/об. анионита · час	4,5
Емкость по молибдену, %	~20
Элюент	Слабый раствор аммиака
Концентрация молибдена:	
в исходном растворе, г/л	0,6
в элюате, г/л	60
концентрирование (раз)	В 100
извлечение молибдена (общее), %	96

Анионит	АН-1* в хлор-форме
Скорость пропускания раствора, об/об. анионита · час	4
Емкость по сумме вольфрама и молибдена, %	20
Элюент	Раствор каустической соды (без нагрева)
в исходном растворе, г/л	1—2
в элюате, г/л	100—130
концентрирование (раз)	В 60—70
извлечение вольфрама (общее), %	96

Проведенные полупромышленные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований. Полученные в работах «Механообра» данные использованы при проектировании промышленных ионитовых установок.

Выводы

1. Автоклавное выщелачивание вольфрама содовым раствором из шеелитовых промпродуктов — высокоэффективный процесс, позволяющий достигнуть высокого извлечения вольфрама даже при содержании в исходном продукте около 5% WO_3 . Расход соды в этом процессе может быть снижен уменьшением крупности частиц вольфрамовых минералов до 10 мк, введением шаров в пульпу для обдирки «защитной пленки» карбоната кальция, предотвращением образования двууглекислого натрия, применением двухкратного выщелачивания (противоточного и прямоточного) и др. При этом извлечение вольфрама в раствор составляет 99—99,5%, расход соды — 225—250% от стехиометрического. При автоклавному выщелачивании происходит полное или почти полное отделение вольфрама от молибдена, фосфора, олова, меди, алюминия, мышьяка и других примесей.

2. Содержание примесей в щелоках изменяется в широких пределах (кремнезема от 0,4 до 5 г/л, фтора до 5 г/л и мышьяка до 3 г/л), поэтому необходимо их очищать от примесей. Разработанные способы позволяют снизить содержание кремнезема до 0,1 г/л и фтора до 0,4 г/л. Содержание мышьяка снижается до требуемого предела.

3. Сульфидный метод разделения вольфрама и молибдена при содержании 5—7% Мо в сульфидном продукте доведен до промышленного использования.

4. Показана экономическая целесообразность гидрометаллургической переработки молибдено-висмутовых продуктов, содержащих всего 0,2% В. Извлечение висмута в раствор достигает 90—98%.

5. Для извлечения молибдена и вольфрама из отработанных растворов, содержащих 0,5 г/л Мо и 1,3 г/л WO_3 , разработаны эффективные способы регенерации — сорбция молибдена и вольфрама на анионите АН-1. При этом общее извлечение вольфрама и молибдена достигает 96%.

* В ранее проведенной работе Е. П. Богомилской с сотрудниками [13] был рекомендован более дорогой анионит ЭДЭ-10П.

- Н. Н. Масленников. Автоклавный процесс извлечения вольфрама из концентратов. — Цветные металлы, 1939, № 4—5.
- Н. Н. Масленников. Основные направления исследования автоклавно-содового процесса переработки шеелито-молибденовых концентратов. — Обогащение руд, 1957, № 4.
- Н. Н. Масленников. Основные итоги исследования автоклавно-содового процесса переработки продуктов обогащения вольфрамовых руд. Сб. материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. — Бюлл. ЦИИИЦМ, 1960.
- Н. Н. Масленников, П. М. Перлов. Современное состояние автоклавно-содового процесса переработки продуктов обогащения вольфрамовых руд. — Труды IV сессии Ин-та «Механообр», 1961.
- Н. Н. Масленников, П. М. Перлов. Исследование автоклавно-содового процесса переработки вольфрамовых концентратов. Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, Госгортехиздат, 1962.
- И. Х. Влодавский, П. М. Перлов. Обогащение вольфрамитовой руды по комбинированной схеме флотации и гидрометаллургической обработки. — Бюлл. Ин-та «Механообр», 1949, № 1 (41).
- П. М. Перлов. О взаимодействии вольфрамата кальция с раствором углекислого натрия в автоклавному процессе. — Обогащение руд, 1958, № 1.
- В. А. Бойко, В. М. Попрукайлло. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. Изд. ЦИИИЦМ, 1960.
- П. М. Перлов, В. М. Попрукайлло. Взаимодействие вольфрамитов железа и марганца с раствором соды в автоклавному процессе. — Обогащение руд, 1959, № 5.
- Д. А. Малахов, В. М. Тараканов. Регенерация соды из растворов вольфрамовых промпродуктов. — Бюлл. ЦИИИЦМ, 1961, № 1.
- Е. П. Богомилская, Ш. И. Матусевич. Рационализация процесса производства вольфрамового ангидрида. — Редкие металлы, 1937, № 5—6.
- С. М. Чернобров, Е. М. Богатырева. Применение ионного обмена в гидрометаллургии молибдена. Теория и практика ионного обмена. Изд-во АН КазССР, 1963.
- Е. П. Богомилская, Р. М. Свиридовская, Т. А. Акимова. Извлечение вольфрама и молибдена из кислых вод производства вольфрамового ангидрида анионитами. — Бюлл. ЦИИИЦМ, 1958, № 20.
- П. М. Перлов. Химическая доводка молибдено-висмутовых продуктов. — Обогащение руд, 1962, № 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЖИГА МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, Г. М. Вольдман

Производственные процессы переработки молибденитовых концентратов обычно включают операцию окислительного обжига, в результате которой получают огарок — загрязненную примесями трехокись молибдена. Продукт обжига служит исходным материалом для выплавки ферромolibдена и получения чистой трехокиси молибдена, необходимой для производства металла. Поэтому исследования по разработке теоретических основ и совершенствованию технологии обжига молибденитовых концентратов представляют большой практический интерес.

1. Теория обжига молибденитовых концентратов

Исследования показали, что при окислительном обжиге молибденитовых концентратов, помимо основной реакции — окисления MoS_2 до MoO_3 , в определенных условиях интенсивно протекают побочные процессы взаимодей-

ствия MoS_2 с MoO_3 с образованием низших окислов молибдена, а также реакции образования молибдатов [1—4].

Кинетика и химизм окисления молибденита. Реакция окисления MoS_2 кислородом до MoO_3 протекает с большой убылью свободной энергии ($\Delta F_{600^\circ\text{C}} = -240 \text{ ккал}$) и, следовательно, практически необратима. Для реакций такого типа решающее значение приобретает кинетика процесса. Исследования кинетики окисления чистого молибденита позволили сделать следующие заключения [2]:

1. В интервале $400\text{—}600^\circ\text{C}$ молибденит непосредственно реагирует с кислородом с образованием MoO_3 , минуя стадию образования двуокиси молибдена. Наблюдаемая при 600°C промежуточная прослойка MoO_2 обусловлена реакцией вторичного взаимодействия MoS_2 с MoO_3 . При 400 и 500°C единственным продуктом окисления является MoO_3 , так как вторичная реакция при этих температурах протекает с малой скоростью.

2. Скорости и закономерности окисления MoS_2 при различных температурах зависят от структуры оболочек твердых продуктов реакции.

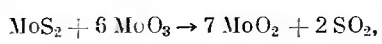
При 600°C оболочка трехокиси молибдена рыхлая, зависимость глубины окисления от времени носит линейный характер (рис. 1), т. е. скорость процесса определяется скоростью химической реакции. Константа скорости $K = 0,0085 \text{ мм/мин}$.

При 500°C окисная оболочка более плотная. В этом случае по мере окисления происходит переход от кинетического режима к промежуточному, а затем к чисто диффузионному. Зависимость глубины окисления (X) от времени выражается уравнением $X^n = kt$, причем n изменяется от 1 до 2.

При 400°C окисная оболочка плотная и отделяет поверхность минерала от газовой фазы. Осуществляется чисто диффузионный режим, характеризуемый параболической зависимостью $X^2 = kt$.

3. Вероятный механизм реакции окисления молибденита, объясняющий непосредственное окисление MoS_2 до MoO_3 , состоит в образовании промежуточных соединений типа окисульфидов (MoS_2O или MoSO_2). Их возникновение облегчается наличием на поверхности MoS_2 , являющегося полупроводником, активных центров со свободными валентностями и генерацией поверхностью MoS_2 свободных атомов кислорода и серы, а также бирадикалов SO .

Взаимодействие MoS_2 с MoO_3 . Реакция между дисульфидом и трехокисью молибдена наблюдается уже при 500°C , но активно протекает при 600°C и выше (рис. 2) преимущественно с образованием MoO_2 , отчасти Mo_4O_{11} [3]:



$$\Delta F_{600^\circ\text{C}} = -22,6 \text{ ккал / моль}.$$

При обжиге молибденитовых концентратов интенсивное взаимодействие MoS_2 с MoO_3 возможно внутри спекшихся кусков материала, куда затруднен доступ воздуха. Это сильно снижает степень извлечения молибдена из

огарков в аммиачные или содовые растворы, так как MoO_2 в них практически нерастворим. Перегрев до $650\text{—}700^\circ\text{C}$ и спекание материала происходят при обжиге на поду муфельных печей, в многоподовых печах и особенно во вращающихся печах.

Образование молибдатов [3, 4]. При окислительном обжиге молибденитового концентрата примеси сульфидных минералов меди, железа, цинка, свинца превращаются в окислы, частично в сульфаты. Часто в концентратах содержится кальцит.

Окислы, сульфаты и карбонаты названных элементов в интервале $500\text{—}700^\circ\text{C}$ активно реагируют с трехокисью, образуя молибдаты.

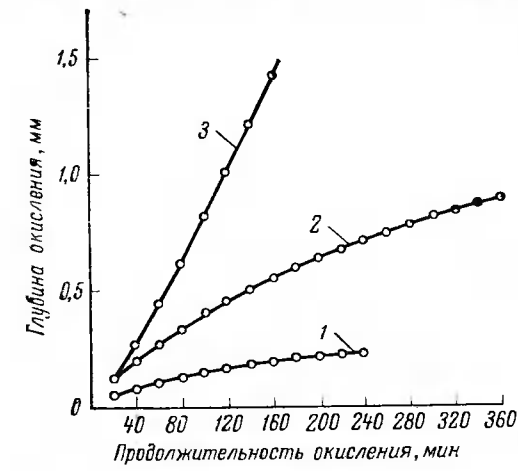
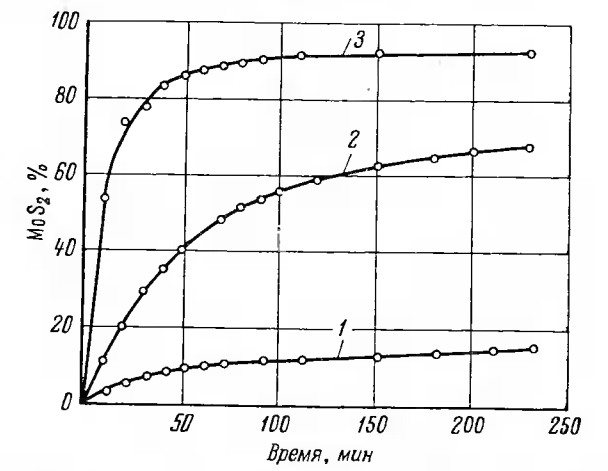


Рис. 1. Кинетика окисления компактных образцов молибденита при различных температурах
1— 400°C ; 2— 500°C ; 3— 600°C

Рис. 2. Кинетика реакции $\text{MoS}_2 + 6\text{MoO}_3 \rightarrow 7 \text{MoO}_2 + 2\text{SO}_2$ при различных температурах в атмосфере аргона (по оси ординат — количество прореагировавшего MoS_2)
1— 500°C ; 2— 600°C ; 3— 700°C



Высокая скорость рассматриваемых реакций, которые относятся к реакциям «в твердой фазе», объясняется, главным образом, сравнительно высокой упругостью пара MoO_3 при температурах выше 600°C , обуславливающей возможность протекания реакций с участием газовой фазы [3]. При этом существенное значение имеет полимеризованность молекул MoO_3 в парах, как было экспериментально установлено в работе [5].

Температурные интервалы протекания реакций образования молибдатов и некоторые их свойства по данным наших исследований [3, 4] приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия образования молибдатов и некоторые их свойства

Реагирующее с MoO_3 соединение	Температура начала реакции, $^\circ\text{C}$	Интервал быстрого реагирования, $^\circ\text{C}$	Состав и свойства продукта
CaO	390	485—685	CaMoO_4 , белый, плавится выше 1000°C , не разлагается NH_4OH
CaCO_3	300	500—685	То же
CaSO_4	650	Выше 750	»
CuO	300	500—600	CuMoO_4 , желто-зеленый, плавится с разложением при 820°C . Растворяется в NH_4OH
CuSO_4	400	600—700	То же
FeO	300	500—600	FeMoO_4 , черный, плавится при 850°C , при нагревании на воздухе разлагается с образованием Fe_2O_3 и MoO_3 . Медленно разлагается NH_4OH
Fe_2O_3		Не реагирует	
PbO	340	500—600	PbMoO_4 , белый, плавится при 1065°C , не разлагается NH_4OH
ZnO	400	600—700	ZnMoO_4 , светло-розовый, плавится при 700°C , растворяется в NH_4OH

Молибдаты кальция и свинца практически не разлагаются растворами аммиака, а молибдат железа медленно с ними реагирует. Образование этих молибдатов сильно снижает степень извлечения молибдена из огарков в аммиачные растворы.

Для получения огарков с высоким содержанием выщелачиваемого молибдена необходимо осуществлять обжиг молибденитовых концентратов в условиях, препятствующих протеканию побочных реакций образования двуокиси молибдена и молибдатов: обжиг должен проводиться при температурах не выше температуры спекания огарков; непосредственный контакт между частицами концентрата должен быть сведен к минимуму. Эти условия лучше всего выполняются при проведении обжига в кипящем слое.

2. Обжиг стандартных молибденитовых концентратов в кипящем слое

Первые исследования обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое [6, 7] выявили преимущества процесса в сравнении с обжигом в подовых или барабанных печах и послужили основанием для создания опытно-промышленной установки на заводе «Победит». Исследования, проведенные на этой установке, позволили улучшить технологию [8, 9]:

а. Повысилось качество огарков: прямое извлечение молибдена в аммиачные растворы из огарков КС на 7—12% выше, чем при обжиге в подовых печах, что обусловлено меньшим содержанием в огарках молибдатов и отсутствием низших окислов молибдена.

б. Производительность печи по концентрату на 1 м² пода в 10—12 раз выше, чем в обжигowych печах обычного типа (900—1000 кг/м² против 60—80 кг/м²).

в. Обжиг обеспечивается теплотой реакции окисления молибденита, что снижает энергетические затраты. Температура в слое автоматически поддерживается на заданном уровне с точностью $\pm 5^\circ$.

г. Автоматическое управление работой основных узлов печи облегчает труд.

В 1962 г. процесс был освоен на заводе «Скопинцветмет» на печи, конструктивно отличающейся от ранее построенной на заводе «Победит».

Печь завода «Победит» имеет прямоугольную шахту высотой 9 м. Бетонированная подина со съемными грибовидными колпачками разделена на ряд секций, в которые воздух подается независимо. Для запуска печь разогревается пламенем форсунки, причем первоначальная постель создается загрузкой отвалов после выщелачивания огарков, не спекающихся в факеле форсунки.

Печи завода «Скопинцветмет» (опытная и промышленная) имеют круглую шахту высотой 6 м. Конструкция подины аналогичная, но не разделена на секции. Для разогрева печи в период запуска установлена выносная топка (рис. 3). Запуск печи на горячем дутье надежно осуществляется при начальной загрузке в печь качественного огарка (в отличие от печи завода «Победит», где вынуждены загружать в печь отвалы). Однако выносная топка несколько усложняет конструкцию печи (необходимо обеспечить герметичность огнеупорной камеры под подиной).

Система загрузки концентрата на действующих печах одинакова. Она состоит из цилиндрического бункера, тарельчатого питателя с регулируемым числом оборотов тарели и шлюзового затвора, из которого по течке, расположенной над слоем, материал поступает в печь.

Обжиг в кипящем слое молибденитовых концентратов оказался более сложным, чем ранее освоенный в промышленности обжиг цинковых или пиритных концентратов. Температуры возгорания молибденитового концентрата в кипящем слое (~ 500 — 510°C) и начала спекания огарков (560 — 580°C) довольно близки, поэтому обжиг концентрата можно проводить лишь

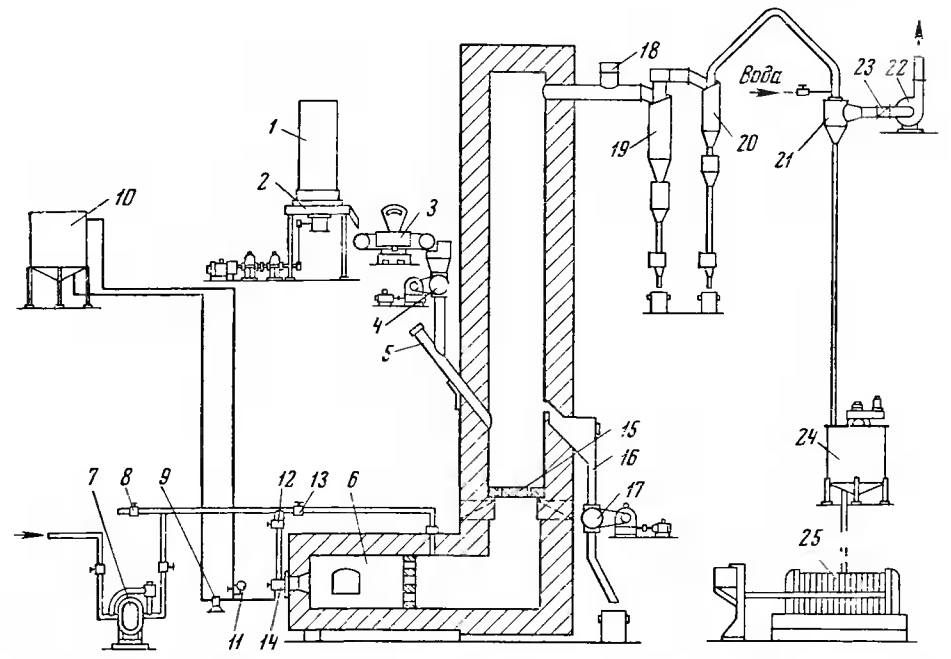


Рис. 3. Схема опытно-промышленной установки для обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое на заводе «Скопинцветмет»

1 — бункер для концентрата; 2 — тарельчатый питатель; 3 — измеритель весового расхода; 4 — шлюзовый затвор; 5 — загрузочная труба; 6 — топка; 7 — воздуходувка РГН-1200; 8 — вентиль для регулирования сброса воздуха; 9 — шестеренчатый насос; 10 — бак для солярового масла; 11 — вентиль для регулирования давления солярового масла; 12 — вентиль для регулирования подачи воздуха в форсунку; 13 — вентиль для регулирования подачи воздуха в камеру смешения; 14 — форсунка; 15 — воздухораспределительная решетка (подина); 16 — устройство выгрузки; 17 — затвор; 18 — заслонка ПРЗ для регулирования количества подсосываемого воздуха; 19 — циклон ЦН-15, диаметр 350 мм; 20 — циклон ЦН-15, диаметр 250 мм; 21 — мокрый пылеуловитель УСД; 22 — вентилятор ВВД-8; 23 — заслонка ПРЗ; 24 — реактор; 25 — фильтр-пресс

при относительно низкой температуре в слое (550 — 570°C). При более высокой температуре на стенках печи в надслоевой зоне образуются плотные нарастания огарка (результат окисления уносимой из слоя пыли), куски этих нарастаний падают в слой и нарушают процесс.

В зависимости от гранулометрического состава обжигаемого концентрата вынос пыли материала при рабочих линейных скоростях газов в шахте печи 5 — 7 см/сек (при нормальных условиях) составляет 25 — 45% . При температуре в слое 550 — 570°C под сводом печи газы имеют температуру 450 — 480°C , и, следовательно, средняя температура в надслоевой зоне равна 500 — 510°C . В этих условиях частицы MoS_2 , уносимые с газами, за время пребывания в печи (1 — 2 мин) не успевают окисляться. Степень окисления пыли колеблется от 60 до 80% .

Проблема получения окисленной пыли оказалась сложной. Попытки повышения температуры в зоне над слоем (например, улучшением теплоизоляции) приводили к образованию нарастаний на стенках. Возвращать пыль на дообжиг в слой без предварительного, хотя бы частичного, укрупнения частиц нельзя, так как это приведет к прогрессирующему увеличению доли уносимого с газами материала.

Неполно окисленную пыль приходится дополнительно обжигать в других печах (например, муфельных) либо предварительно выщелачивать трехокись молибдена, а остаток перерабатывать по обычной схеме вместе с хвостами после выщелачивания огарка. Наиболее простым и радикальным решением

представлялось введение предварительной грануляции обжигаемых концентратов, особенно важно это для высокодисперсных концентратов, при обжиге которых в кипящем слое вынос пыли достигает 60—70%.

4. Обжиг гранулированных концентратов в кипящем слое

Технология грануляции. Грануляцию осуществляли на чашевом грануляторе. В качестве связки применяли бентонит (особый сорт глины). добавки которого, как показала проверка, не ухудшают качество конечного продукта — парамolibдата аммония. Изучая скорости псевдоожигения фракций с гранулами различного размера, остановились на оптимальном наборе с крупностью гранул от 0,25 до 2 мм, для которого минимальная скорость псевдоожигения ($v_{\min}$) равна 12 см/сек (рис. 4). Следует отметить, что скорости псевдоожигения гранул избранного набора значительно ниже, чем для отдельных крупных фракций смеси. Так, $v_{\min} = 40$ см/сек для фракции 1—2 мм и $v_{\min} = 25$ см/сек для фракции 0,5—1 мм.

Примерный состав шихты для грануляции: 5—6% бентонита, 13—17% воды, остальное — концентрат.

Для получения качественных гранул необходимо строго поддерживать оптимальную влажность шихты (отклонения не более $\pm 0,2\%$), хорошо перемешивать компоненты, подвергать разрыхлению материал перед подачей его на чашевый гранулятор.

При оптимальном режиме грануляции выход фракции с размерами гранул 0,25—2 мм составляет 80%. После сушки при 100°C гранулы достаточно прочны — они разрушаются при нагрузке 170—300 г. Добавки в шихту пыли, улавливаемой при обжиге, повышают прочность гранул до нагрузок 200—360 г.

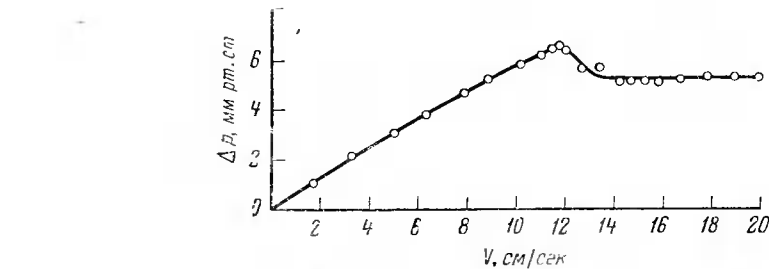


Рис. 4. Зависимость сопротивления слоя (Δp) от скорости дутья (v) для гранул с набором частиц 0,25—2 мм

мм	%
— 2+1	33,6
— 1+0,5	25,4
— 0,5+0,25	41,0

На основании результатов лабораторных исследований на заводе «Скопинцветмет» в 1963 г. была построена опытно-промышленная грануляционная установка непрерывного действия, схема которой показана на рис. 5. В установке была предусмотрена сушка гранул в сушилке кипящего слоя. Однако позднее было установлено, что в обжиговую печь можно непосредственно подавать влажные гранулы и сушка была исключена. На данной грануляционной установке был освоен процесс грануляции высокодисперсных сорских концентратов со средним выходом фракции 0,25 — 2 мм 80%. При диаметре чаши 1,0 м производительность гранулятора равна ~300 кг/час.

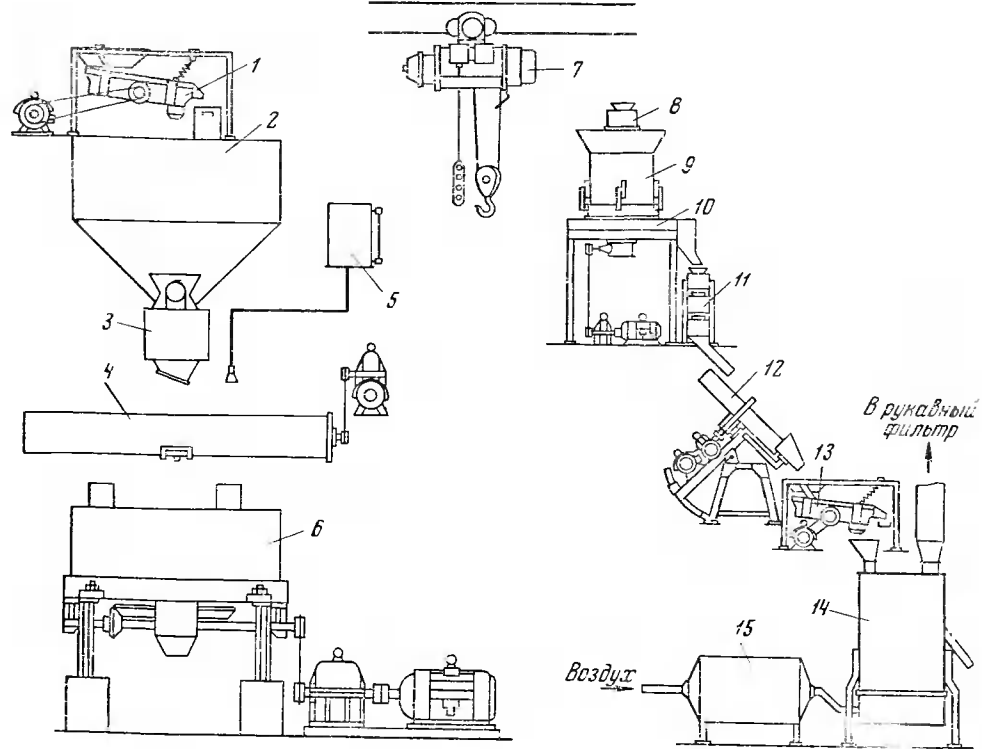


Рис. 5. Схема опытно-промышленной установки для грануляции

1 — грохот для просеивания концентрата; 2 — бункер для концентрата; 3 — весы ДМС-50; 4 — смеситель; 5 — бак-мерник для воды; 6 — бегуны; 7 — тельфер для транспортировки шихты; 8 — зубчатый разрыхлитель для предварительного измельчения шихты; 9 — бункер для шихты; 10 — тарельчатый питатель; 11 — разрыхлители; 12 — гранулятор; 13 — грохот для отсева крупных гранул; 14 — печь для сушки гранул в кипящем слое; 15 — электрокалорифер

Обжиг гранулированного концентрата. Обжиг гранулированного концентрата проводили сначала на лабораторной печи с площадью пода 0,03 м², а затем на опытно-промышленной печи завода «Скопинцветмет» с площадью пода 1 м². В последней была проведена кампания длительностью 23 суток. Работа проводилась с гранулированным сорским молибденитовым концентратом, обжиг которого в печах КС без предварительной грануляции практически невозможен из-за высокой степени выноса пыли (60—70%).

В первых опытах обжига гранулированного материала было обнаружено, что по характеру пыль в этом случае сильно отличается от образующейся при обжиге негранулированного концентрата: она в большей степени окислена и гораздо мельче (средний размер частиц циклонной пыли при обжиге гранул 6,2 мк, а при обжиге негранулированного материала 35 мк). Тонкая пыль, образующаяся при обжиге гранул, плохо улавливается циклоном (к. п. д. циклона не превышает 60%). Размер частиц пыли, собранной циклоном, ~2,5 мк. Эта тонкая пыль, которая практически полностью окислена, плохо улавливалась установленным пылеуловителем «ударно-смывного действия» (УСД).

Высокая степень окисления пыли и малый размер ее частиц позволяют заключить, что при обжиге гранул большая часть пыли имеет вторичное происхождение, т. е. образуется за счет взаимного истирания гранул в кипящем слое.

Чтобы обеспечить работу печи при обжиге гранул, пришлось реконструировать систему пылеулавливания. По предложению лаборатории пылеулавливания Гинцветмета для улавливания тонкой пыли был использован рукавный фильтр с рукавами из стеклоткани. Опыты показали, что если температура в рукавном фильтре была равна $\sim 200^{\circ}\text{C}$ (для устранения конденсации серной кислоты вместе с пылью), рукава из стеклоткани довольно долго не выходят из строя и хорошо улавливают тонкую пыль (к. п. д. фильтра $\sim 99\%$).

Таблица 2

Основные показатели работы опытно-промышленной печи КС (площадь пода 1 м^2 , высота слоя 1 м) при обжиге гранул и негранулированного Тырныаузского концентрата

Показатель	При обжиге гранул из Сорского концентрата (влажность 13%, содержание молибдена в сухом 47,8%)	При обжиге негранулированного Тырныаузского концентрата
Суточная производительность по загружаемому материалу, кг/сутки	1390*—1650	1160
Выгрузка огарка, кг/сутки	565*—810	652
Выгрузка циклонной пыли, кг/сутки	280—310*	416
Выгрузка пыли рукавного фильтра, кг/сутки	210—218*	—
Количество материала, непосредственно поступающего на выщелачивание, кг/сутки	783*—1020	652
Пылевыхос, % от суммы огарка и пыли	37,8—48,3*	39
Прямой выход материала, непосредственно направляемого на выщелачивание, % от суммы огарка и пыли	71,6*—78,7	61,0
Степень окисления огарка, %	97,5—98,0	95,0
Степень окисления циклонной пыли, %	90,0	58,0
Степень окисления пыли рукавного фильтра, %	99,0	—

* Обжиг гранул пониженного качества, полученных при увеличенной в два раза производительности грануляционной установки, повышение производительности достигалось нарушением оптимального режима грануляции.

Основные показатели работы опытно-промышленной печи КС при обжиге гранул приведены в табл. 2. Для сравнения даны также средние показатели обжига в кипящем слое негранулированного Тырныаузского концентрата. На обжиг поступали гранулы со средней влажностью 13% и содержанием молибдена (в пересчете на сухой материал) 47,8%. Гранулы готовили из смеси сорского концентрата с 20—25% циклонной пыли.

Опыты показали существенные преимущества обжига гранулированных концентратов, которые состоят в возможности возврата в печь (после грануляции) неполно окисленной циклонной пыли; возможности обжига тонкодисперсных концентратов; увеличении выхода продуктов обжига, непосредственно направляемых на выщелачивание с 61 до 78,7% (пыль рукавного фильтра поступает на выщелачивание вместе с огарком); увеличении производительности печей.

Следует отметить, что обжиг гранул проводили при пониженном расходе воздуха (300—350 $\text{нм}^3/\text{час}$ против оптимального расхода $\sim 720\text{ нм}^3/\text{час}$), чтобы не увеличивать нагрузку на рукавный фильтр. При повышении расхода воздуха до нормального тепловой баланс процесса изменится, и производительность печи несомненно возрастет на 70—80%, т. е. будет составлять $\sim 1,7\text{ т}/\text{м}^2\text{сутки}$ по материалу, непосредственно подаваемому на выщелачивание.

5. Поведение рения при обжиге молибденитовых концентратов в кипящем слое

Молибденитовые концентраты — один из источников получения рения. В некоторых из них содержание рения составляет 0,02—0,04%. При обжиге молибденита рений образует легко летучую семиокись Re_2O_7 , которая удаляется с печными газами и концентрируется в продуктах системы пылеулавливания (пыли, растворы).

При обжиге концентратов в подовых печах степень отгонки рения не превышает 65—70%; при обжиге в кипящем слое возгоняется 92—94% рения, что объясняется отсутствием спекания материала и побочных реакций, приводящих к образованию низших окислов молибдена и рения [11—12].

В 1958—1959 гг. В. М. Петровым были проведены лабораторные исследования обжига в кипящем слое ренийсодержащих молибденовых промпродуктов (с 20—25% Мо и 0,03—0,04% Re) [10]. Обжиг таких относительно бедных концентратов можно проводить при 650—680°C (т. е. на 100°C выше, чем стандартных концентратов).

Полученные результаты послужили основанием для проектирования опытно-промышленной печи для обжига в кипящем слое молибденовых промпродуктов, которая была построена в начале 1963 г. Замена ряда муфельных печей с ручным перегревом одной печью КС дает несомненные преимущества, степень отгонки рения составила 94—96%. Хорошее улавливание Re_2O_7 (выше 90%) обеспечивается использованием мокрых пылеуловителей (скрубберы, мокрые электрофилтры) [13].

6. Пути повышения производительности печей кипящего слоя

Печи для обжига в кипящем слое молибденитовых концентратов работают на тепловом балансе, т. е. тепло, необходимое для поддержания заданной температуры, получается при сгорании концентратов. Избыток воздуха при обжиге достигает 50—100%.

В этих условиях для повышения производительности печи достаточно увеличить отъем тепла из зоны кипящего слоя. Однако пропорционально увеличению производительности увеличивается содержание сульфидной серы в огарке, т. е. ухудшается его качество. Именно ухудшение качества огарка не позволяет на существующих печах КС, работающих на негранулированном молибденитовом концентрате, увеличить производительность за счет отъема тепла.

Зависимость между производительностью печи, количеством материала в кипящем слое (т. е. объемом ванны печи) и содержанием сульфидной серы в огарке для печей КС сравнительно небольшого размера, какими являются печи для обжига молибденитовых концентратов, выражается выведенной нами формулой, учитывающей перемешивание частиц в кипящем слое [14, 15]:

$$m = \frac{C_{S_0} M}{T \int_0^T F(\tau) d\tau},$$

где m — количество материала, загружаемого в слой в единицу времени, $\text{кг}/\text{час}$ (т. е. производительность печи за вычетом пылеуноса);

C_{S_0} — максимальное допустимое содержание сульфидной серы в огарке, %;

M — вес материала в кипящем слое, умноженный на коэффициент, равный отношению веса загружаемых частиц к весу выгружаемых (в случае обжига молибденита этот коэффициент равен 1,1), кг ;

$F(\tau)$ — зависимость остаточного содержания сульфидной серы в огарке (%) от продолжительности обжига (час);

T — время, достаточное для полного окисления огарка (час).

Анализ этой зависимости позволяет определить пути повышения производительности действующих печей КС без увеличения их площади.

Увеличение высоты кипящего слоя. Как видно из формулы, увеличение количества материала в кипящем слое (т. е. объема ванны печи) позволяет повысить производительность печи при том же содержании сульфидной серы в огарке, поэтому после увеличения высоты кипящего слоя (повышения выгрузочного порога) производительность печи может быть увеличена отъемом избыточного тепла без ухудшения качества огарка.

Повышение температуры обжига. При повышении температуры обжига ускоряется окисление концентрата (уменьшается значение интеграла $\int_0^{\tau} F(\tau) d\tau$).

Это позволяет увеличить производительность печи, не ухудшая качества огарка. Однако возможности повышения температуры обжига весьма ограничены; предельная рабочая температура при обжиге негранулированного концентрата, как указывалось выше, равна 570° С.

Грануляция концентратов перед обжигом. Грануляция открывает большие возможности повышения производительности печей кипящего слоя. Увеличивая высоту слоя, можно повысить производительность печей, работающих на негранулированном материале, лишь на 40—60%, так как при дальнейшем повышении производительности подаваемое в печь количество воздуха окажется недостаточным для полного окисления концентрата. Увеличить же расход воздуха нельзя из-за резкого увеличения выноса пыли. При обжиге гранул скорость воздуха может быть в несколько раз больше, чем при обжиге концентрата; это позволяет увеличивать производительность без опасности возникновения недостатка воздуха. Кроме того, увеличение расхода воздуха при обжиге гранул сопровождается отъемом значительного количества тепла, так как до 80% тепла в зоне кипящего слоя расходуется на нагрев воздуха и образующихся при обжиге газов, что устраняет необходимость введения в кипящий слой холодильников.

Как показала работа опытно-промышленной печи кипящего слоя завода «Скопинцветмет», при обжиге гранулированного концентрата спекания материала в ванне печи не происходит даже при 600° С. Это позволяет повысить рабочую температуру обжига до 580—590° С и увеличить производительность печи.

Выводы

1. Изучены кинетика и химизм окисления молибденита, вероятный механизм непосредственного окисления MoS_2 в MoO_3 , развитие реакций между дисульфидом и трехокисью молибдена, образования молибдатов и др. Исследования показали, что лучшая организация процесса обжига молибденита, предотвращающая возникновение побочных реакций и обеспечивающая максимальное извлечение молибдена и рения, достигается при обжиге концентратов в кипящем слое.

2. Проведено исследование обжига молибденита на установке кипящего слоя в опытно-промышленном масштабе, которое подтвердило результаты лабораторных исследований; установлена необходимость гранулирования концентрата перед обжигом, для уменьшения уноса пыли и исключения операции ее до обжига.

Обжиг гранулированного концентрата позволил повысить производительность печи в опытно-промышленном масштабе на 70—80% и повысить температуру обжига до 590° С.

3. Установлена аналитическая зависимость производительности установки кипящего слоя, которая позволяет определить пути увеличения производительности действующих печей кипящего слоя.

1. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская. Исследование некоторых процессов, протекающих при окислительном обжиге молибденитовых концентратов.— Сб. научн. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 25. Металлургиздат, 1955.
2. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская. Исследование реакций окисления молибденита.— Ж. неорг. хим. 1956, вып. 10.
3. А. Н. Зеликман. Реакция в твердой фазе с участием трехокиси молибдена.— Ж. неорг. хим., 1956, вып. 12.
4. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская. Исследование условий образования молибдатов.— Ж. прикл. хим., 1954, вып. 11.
5. А. Н. Зеликман, Н. Н. Горовиц, Т. Е. Просенкова. Давление пара трехокиси молибдена.— Ж. неорг. хим., 1956, вып. 4.
6. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, О. Е. Крейн. Изучение процесса обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое.— Труды совещания по обжигу материалов в кипящем слое (25—29 мая 1954 г.). Metallurgizdat, 1956.
7. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, О. Е. Крейн. Лабораторные исследования обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое.— Цветные металлы, 1956, № 8.
8. А. Н. Зеликман и др. Обжиг молибденитовых концентратов в кипящем слое. В сб. «Применение в СССР процессов обжига в кипящем слое». Изд. ЦИИНЦМ, 1960.
9. Р. А. Априамов. Обжиг молибденитовых концентратов на заводе «Электроцинк».— В сб. «Применение в СССР процессов обжига в кипящем слое». Изд. ЦИИНЦМ, 1960.
10. В. М. Петров, А. Н. Зеликман. Изучение обжига в кипящем слое некондиционных молибденитовых концентратов.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 2.
11. А. Н. Зеликман и др. Изучение поведения и улавливание рения при обжиге молибденитовых концентратов.— Цветные металлы, 1958, № 11.
12. А. Н. Зеликман, В. М. Петров, К. Н. Егорычев. Поведение рения при обжиге молибденитовых концентратов.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, № 6.
13. В. П. Савраев. Обзор систем улавливания рения из газовой фазы.— В сб. «Рений». Изд-во «Наука», 1964.
14. Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. Уравнения для расчета производительности аппаратов кипящего слоя непрерывного действия.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1962, № 4.
15. А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман. К вопросу о расчете печей для обжига в кипящем слое.— Цветные металлы, 1964, № 5.

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТА АММОНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ПРИ АММИАЧНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, Т. Е. Просенкова, А. В. Сторожев

При работе по существующей на заводах технологии аммиачного выщелачивания огарков, полученных при обжиге стандартных молибденовых концентратов, в хвостах от выщелачивания (первичных отвалах) содержание молибдена составляет 20—30%, что соответствует прямому извлечению в растворы — 80—85%.

Неполное извлечение молибдена в растворы объясняется содержанием в огарках молибдатов кальция и железа, неокислившегося молибденита и двуокиси молибдена (последняя присутствует в огарках, полученных при обжиге в подовых печах), которые либо совсем не разлагаются аммиачными растворами, либо разлагаются медленно. Кроме того, при аммиачном выщелачивании огарков образуется гидроксид железа, на поверхности которой адсорбционными силами прочно удерживается значительное количество выщелачиваемого молибдена.

Известно несколько способов доизвлечения молибдена из первичных отвалов: кислотный, содовый, содово-типохлоритный и др. Эти способы могут обеспечить достаточно высокое извлечение молибдена, однако они состоят из большого числа операций, требуют дополнительной переработки большого объема слабых промывных вод и использования дополнительного оборудования [1—3]. Примером может служить кислотная схема, применяемая на заводе «Победит» (рис. 1).

При переработке по этой схеме каджаранских концентратов получали конечные отвалы с 4—8% Мо. Выход отвалов по отношению к огарку составляет 12—14%, потери молибдена с отвалами — 1,2% [2].

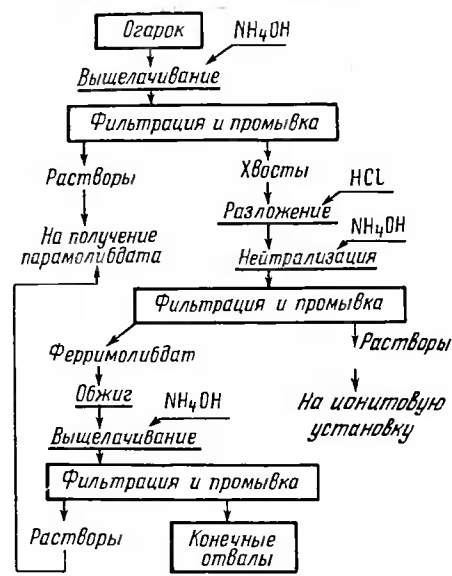
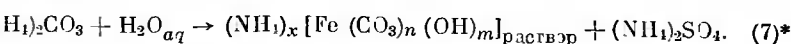
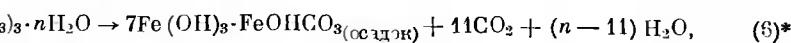
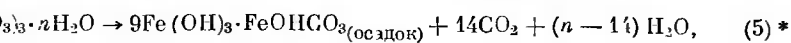
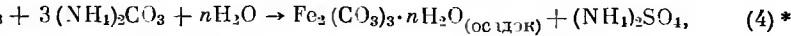
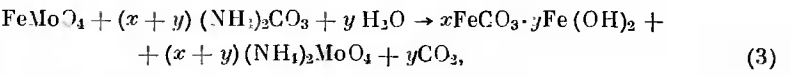
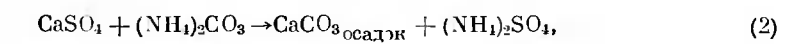
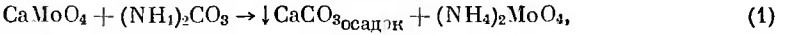


Рис. 1. Технологическая схема извлечения молибдена из огарков в аммиачные растворы с кислотной переработкой отвалов, принятая на заводе «Победит»

В 1962 г. А. Н. Зеликманом и Б. М. Таракановым был предложен метод аммиачного выщелачивания, повышающий извлечение молибдена из огарков [4], это достигается добавлением в аммиачный раствор карбоната аммония, в присутствии которого молибдат кальция и другие не растворимые в аммиаке молибдаты разлагаются с образованием карбонатов, а сульфаты железа (и молибдаты железа) образуют вместо гидроокиси нерастворимые основные карбонаты переменного состава. Частично образуются растворимые феррикарбонатные комплексы, которые затем переходят также в нерастворимые основные карбонаты.

Протекающие при этом реакции можно приблизительно выразить следующими уравнениями:



* Реакции (4) — (7) написаны по данным Зайцева [5].

Нами исследованы несколько вариантов технологии выщелачивания огарков с добавлением карбоната аммония, а также изучено влияние на извлечение молибдена при аммиачном выщелачивании других добавок (фторид, оксалат аммония), образующих малорастворимые соединения с кальцием и железом. Разработанная технология аммиачно-карбонатной переработки огарков с получением отвальных продуктов проверена в заводских условиях.

1. Химический и рациональный состав исходных огарков

Исследование проводили с огарками печей КС заводов «Победит» и «Скопинцветмет», отобранными в различное время в 1963—1964 гг., а также с огарком, полученным при обжиге в лабораторной муфельной печи сорского концентрата с добавлением ~ 5% СаО.

Химический состав всех огарков и рациональный состав двух из них приведен в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав огарков, %

Огарок	Молибд	Собщ	Сульфат	Сульфид	Mg	CaO	Fe	Cu	SiO ₂
Из каджара: сорского концентрата									
КС № 1	49,16	4,19	3,12	1,07	0,1	1,36	2,38	0,55	9,24
КС № 2	50,54	2,95	1,95	1,0	Не опр.	0,71	2,93	1,47	8,92
КС № 3	46,46	3,21	2,31	0,9	0,4	1,37	3,49	1,04	12,66
КС № 4 сорского концентрата (получен в лаборатории с добавлением СаО)	50,73	2,48	1,98	0,5	Не опр.	4,77	2,4	0,85	5,78
КС № 5 из шахтсмынского концентрата	47,87	2,75	2,21	0,54	"	0,79	2,92	1,04	9,85
КС № 5 из градулизованного сорского концентрата	50,26	1,59	Не стр.	Н.о.	"	1,44	2,21	Н.о.	11,32

Таблица 2

Рациональный состав огарков КС № 1 и КС № 3, %

Составляющие	Огарок		Составляющие	Огарок	
	КС № 1	КС № 3		КС № 1	КС № 3
MoS ₂	2,68	2,25	CuSO ₄	1,38	1,98
MoO ₃	65,43	65,53	CuO	—	0,19
MoO ₂	1,09	—	MgSO ₄	0,49	2,00
CaMoO ₄	1,65	1,79	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,11	0,86
FeMoO ₄	5,24	1,28	SiO ₂	9,24	12,66
CuMoO ₄	—	0,35	Fe ₂ O ₃	1,01	4,17
CaMoO ₄	0,16	0,16	Прочие	8,41	4,74
CaSO ₄	2,11	2,04			
Итого				100,00	100,00

2. Сравнительное выщелачивание огарков аммиачными растворами с добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Опыты проводили с огарком № 4, содержащим 4,77% CaO, и для сравнения с продуктом прокаливания при 600° С смеси чистой трехокси молибдена с 4,04% CaO.

Из сопоставления результатов (табл. 3) видно, что 1) добавление $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4F и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ примерно в равной степени (на 11—12%) повышает извлечение молибдена в раствор; 2) в пределах 20—60° С температура не влияет на степень извлечения молибдена из огарка в аммиачный раствор;

Таблица 3

Сравнительное выщелачивание огарка № 4 и продукта прокаливания смеси чистой $\text{MoO}_3 + \text{CaO}$ аммиачными растворами с добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4F и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ * (количество NH_3 —200% от т. н. ** на Mo; NH_3 —9%)

Исходный продукт	Соль	Добавлено соли		Температура выщелачивания, °С	Извлечение Mo в раствор, % по анализу		Содержание Mo в хвостах, %	Выход хвостов, %
		кг/т	% к т. н. CaO		раствора	хвостов		
Огарок № 4 (навеска 25 г)	Без соли	0	0	20	83,64	85,25	27,12	27,6
				60	84,3	83,32	27,97	30,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	224	300	20	95,9	95,3	8,2	24,2
				60	96,2	96,0	8,9	22,0
	NH_4F	195	300	20	95,4	95,7	9,5	23,3
				60	95,4	95,4	10,0	22,1
	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	306	300	20	96,2	96,5	7,4	22,4
				60	95,0	96,5	7,8	21,6
Продукт прокаливания смеси $(\text{MoO}_3 + \text{CaO})$ (навеска 50 г)	Без соли	0	0	20	89,52	90,5	46,8	13,2
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	105	150	20	89,5	90,5	45,5	13,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	210	300	20	91,8	91,6	43,3	12,6
	NH_4F	62,5	100	20	94,1	92,9	37,5	12,4

* Результаты — средние для двух опытов.

** Т. н. — теоретически необходимое.

3) при выщелачивании огарков получена более высокая степень извлечения, чем при выщелачивании чистого продукта прокаливания смеси $\text{MoO}_3 + 4,04\%$ CaO (95—97% против 91—94%), что можно объяснить, с одной стороны, образованием плотных пленок CaCO_3 на чистом продукте, с другой — значительно меньшим содержанием в огарке молибдата кальция, так как примерно половина кальция в нем связана в сульфат.

В дальнейшем технологические исследования проводили только с карбонатом аммония, как с более дешевым реагентом, хотя определенный интерес представляет добавка NH_4F . Карбонат аммония — дефицитный реагент, поэтому можно использовать бикарбонат аммония, что было подтверждено опытами.

3. Условия выщелачивания огарков растворами аммиака с добавлением карбоната аммония

Поскольку изменения температуры в пределах 20—60° С не влияют на степень выщелачивания молибдена, все опыты проводили при ~20° С. Навеска огарка была 50 г, расход аммиака соответствовал применяемому на за-

водах, т. е. составлял 200% от теоретически необходимого (т. н.) на молибден; концентрация NH_3 — 9%.

На рис. 2 показана зависимость извлечения молибдена от расхода карбоната аммония при выщелачивании нескольких огарков КС с различным содержанием окиси кальция (заводы «Победит» и «Скопинцветмет»).

Добавление карбоната аммония во всех случаях значительно повышает извлечение молибдена в раствор (с 83—93 до 96,5—97,5%) и снижает содержание молибдена в хвостах от выщелачивания (с 13—27 до 5—8%), причем влияние добавки сказывается тем сильнее, чем больше содержание кальция в исходном огарке. Для обеспечения достаточно высокого извлечения молибдена из огарков необходимо карбоната аммония ≥ 60 —80 кг/т огарка и в то же время $\geq 100\%$ от теоретически необходимого на связывание кальция в карбонат кальция.

Результаты существенно зависят от порядка добавления реагентов. Необходимо, чтобы на огарок непосредственно воздействовал карбонатсодержащий раствор, поэтому нельзя загружать огарок в раствор аммиака, а затем добавлять карбонат аммония, так как после предварительной обработки огарка раствором аммиака добавление карбоната аммония не оказывает на него воздействия. Эти на первый взгляд странные результаты можно объяснить следующим образом.

1. При выщелачивании раствором аммиака содержащийся в огарках сульфат кальция разлагается с образованием вторичного молибдата кальция, который затем при добавке $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ медленно вскрывается.

2. Содержащиеся в огарках сульфат и молибдат железа при обработке раствором аммиака образуют гидроокись железа, адсорбирующую молибден из раствора. Непосредственное взаимодействие сульфатов и молибдата желе-

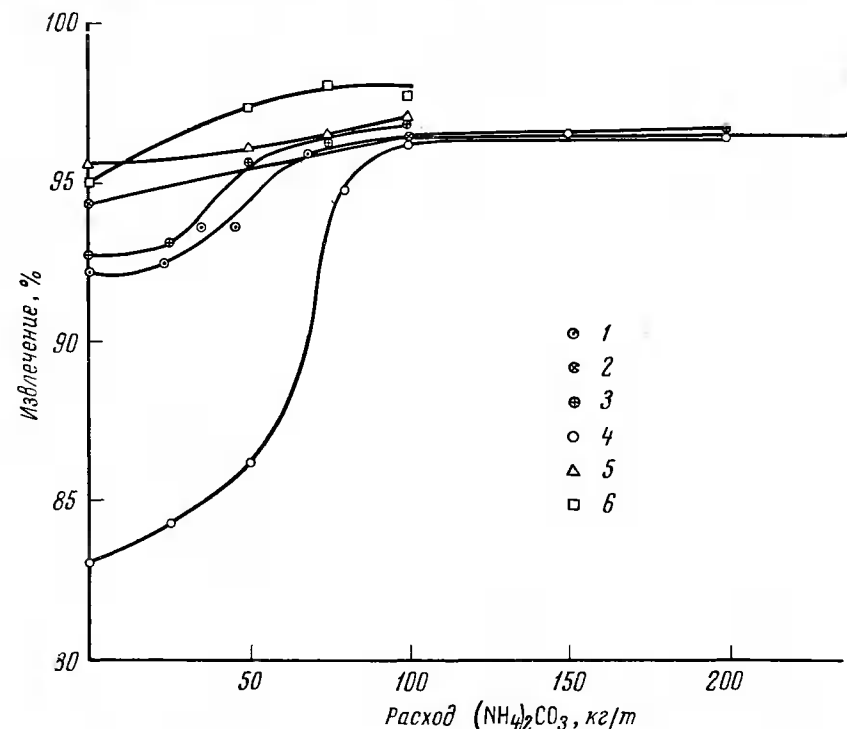


Рис. 2. Зависимость извлечения молибдена в раствор от расхода карбоната аммония при выщелачивании огарков растворами NH_4OH с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

1—6 — различные огарки

за с карбонатом аммония приводит к образованию осадков основных карбонатов железа, обладающих более благоприятной структурой.

Оценивая полученные результаты, следует сказать, что добавление карбоната аммония при аммиачном выщелачивании огарков, хотя и повышает извлечение молибдена (до 96,5—97,5%), однако не обеспечивает получения отвальных хвостов (содержание молибдена в хвостах 5—7% по данным лабораторных опытов).

По этой причине далее при выщелачивании первичных хвостов от выщелачивания огарков применяли карбонат аммония.

Первоначально обрабатывали с добавкой карбоната аммония производственные первичные отвалы завода «Победит» (пески и шламы), содержащие 13—20% Мо, 2—3,5% СаО, 5—15% Fe, 0,3—0,5% Cu, 25—27% SiO₂ после сушки и обжига при 600° С в цеховых условиях. Содержание сульфидной серы после сушки 1—3%, после обжига 0,1—0,3%.

Как и следовало ожидать, добавление карбоната аммония при аммиачном выщелачивании высушенных отвалов неэффективно, степень извлечения молибдена в раствор составляет 15—20% и равна таковой при их аммиачном выщелачивании. При выщелачивании обожженных отвалов добавление карбоната аммония в количестве 200 кг/т отвалов повышает извлечение молибдена в раствор до 75—76% из песковой фракции и до 79—82% из шламов. Однако при этом содержание молибдена в конечных отвалах остается слишком высоким (6—7% для песковой фракции и 4—5% для шламов).

Далее выщелачиванию с добавлением карбоната аммония были подвергнуты обожженные при 600° С отвалы, полученные в лаборатории при выщелачивании с добавлением 60—80 кг/т (NH₄)₂CO₃ огарков заводов «Победит» и «Скопинцветмет». Результаты опытов приведены в табл. 4.

В этом случае извлечение молибдена из отвалов, полученных из огарков КС завода «Победит», достигало 91—96%, при этом содержание молибдена в конечных отвалах составило 0,5—0,7%, выход их от исходного огарка —

Таблица 4

Выщелачивание обожженных отвалов, полученных при выщелачивании огарков КС с добавлением (NH₄)₂CO₃
(навеска — 50 г, концентр. NH₃ — 9%, Т: Ж — 1: 4; выщелачивание без нагрева)

Характеристика исходных первичных отвалов			Расход (NH ₄) ₂ CO ₃ , кг/т	Извлечение Мо в раствор, % по анализу		Содержание Мо в хвостах, %	Выход хвостов, %	Потери Мо с отвалами, % от содержания в огарке
огарок	завод	Мо, %		раствора	хвостов			
КС № 1	«Победит»	8,7	200	94,5	92,6	0,49	89,0	≈0,25
				91,2	91,0	0,59	90,0	
КС № 2	То же	10,8	200	95,0	95,9	0,55	80,1	≈0,3
				96,3	94,8	0,69	81,2	
КС № 3	»	8,39	200	90,1	92,8	0,70	85,6	≈0,3
				91,4	93,7	0,62	85,4	
КС № 5	«Скопинцветмет»	6,86	150	76,4	78,7	1,64	88,7	≈0,78
				77,2	75,2	1,94	87,7	
			200	77,1	77,0	1,78	88,6	≈0,78
				77,5	77,0	1,78	88,4	
КС № 6	То же	5,21	0	—	5,0	4,43	96,0	≈2,0
			150	51,3	53,8	2,53	95,6	
			200	50,2	54,2	2,48	96,0	≈1,18
				50,6	50,0	2,73	96,0	
				51,0	46,5	2,93	95,7	

16—17%, а потери с конечными отвалами не превышали 0,2—0,3%, что следует считать вполне удовлетворительным.

В конечных отвалах, полученных из огарков КС завода «Скопинцветмет», содержание молибдена более высокое (1,6—2,7%), однако потери не превышают 0,78—1,25%, что вполне допустимо.

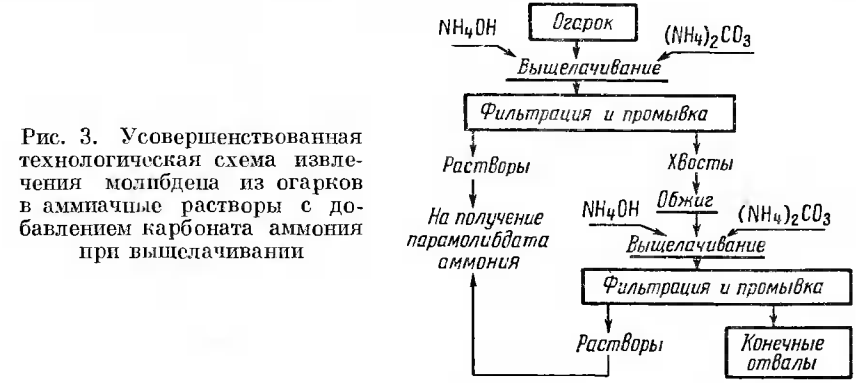


Рис. 3. Усовершенствованная технологическая схема извлечения молибдена из огарков в аммиачные растворы с добавлением карбоната аммония при выщелачивании

На основании этих результатов была предложена схема переработки молибденовых огарков (рис. 3), включающая выщелачивание огарков аммиачным раствором с добавлением карбоната аммония, окислительный обжиг первичных отвалов и аммиачное выщелачивание обожженных отвалов с добавлением карбоната аммония.

4. Промышленные испытания предлагаемой схемы переработки молибденовых огарков

Аммиачное выщелачивание огарков с добавкой карбоната аммония проводили при соблюдении обычных производственных режимов и норм расхода аммиака. На 1 стадию выщелачивания загружали дополнительно 50 кг карбоната аммония на 1 т огарка. Хвосты обжигали при 600° С в течение 8—12 час в подовой печи и обожженный продукт выщелачивали раствором аммиака с добавлением карбоната аммония в количестве 150—200 кг/т обожженных хвостов.

На заводе «Скопинцветмет» было переработано 6,1 т огарка пятиподовых печей и около 4 т огарка КС, на заводе «Победит» переработано 6,1 т огарка КС.

Для сравнения параллельно с промышленными опытами проводили в цеховых лабораториях в аналогичных условиях выщелачивание средних проб (0,3—0,6 кг) огарков, использованных в промышленных опытах. Результаты опытов приведены в табл. 5.

На заводе «Победит» потери с отвалами составили ~ 1,2% (содержание Мо 2,5—6%) в цеховых опытах и 0,48—0,53% (содержание Мо 1,36—1,5%) в параллельных им лабораторных опытах. Эти результаты совпадают с теми, которые получали на заводе при переработке отвалов про кислотной схеме. Из сопоставления результатов цеховых и лабораторных опытов следует, что в цеховых условиях результаты можно улучшить.

Необходимо отметить, что в промышленных опытах на заводе «Победит» нарушался технологический режим, из-за загрузки горячего огарка растворы перегревались и вскипали, это приводило к разложению карбоната аммония, таким образом его положительная роль проявилась в основном при выщелачивании первичных обожженных хвостов. Кроме того, было сокращено число необходимых промывок конечных отвалов, что привело к повышенному содержанию в отвалах выщелачиваемого молибдена.

Выщелачивание молибденовых огарков по рекомендуемой схеме
[Расход $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: 50 кг/т огарка + 150—200 кг/т обожженных отвалов]

Характеристика огарков			Загружено огарка, кг	Мо _{общ} Мо _{выщ} (в хвостах), %		Мо _{общ} Мо _{выщ} (в отвалах), %		Выход конечных отвалов, %	Потери Мо с ко- нечными отвалами, %
огарок	Мо _{общ}	S _{сульфид}							
«Победит»									
КС	48,06	0,96	3310	12,68	18,8	3,02	5,88	10,0 *	1,12 *
				2,1 (пески)	3,44 (шла- мы)	0,94 (пески)	1,7 (шла- мы)		
			0,6 (лаборат. опыт)	10,42	—	1,36	—	17,3	0,48
КС	48,92	0,9	3303	12,5	19,0	2,5	6,23	16,7	1,16
				1,81	3,38	1,57	0,57		
			0,6 (лаборат. опыт)	10,37	—	1,5	—	17,5	0,53
«Скопинцветмет»									
КС	45,34	44,61 **	1995	13,79	—	5,7	—	25,0	3,1
		44,06		3,68	1,3				
КС	45,38	44,8 **	1900	12,53	—	6,4	—	27,0 *	3,8 *
		42,77		3,74	1,5				
			0,3 (лаборат. опыт)	Не опр.	—	2,5	—	24,0	1,35
Подовых печей	48,87	46,7 **	6095	12,9	16,6	6,6	8,2	14,0 *	2,1 *
		44,6		3,7	5,8	1,7	2,0		
			0,3 (лаборат. опыт)	14,89	—	4,0	—	23,0	1,87

* Цифры сомнительны.
** Мо_{окисл} Мо_{выщел.}

Результаты опытов на заводе «Скопинцветмет» несколько хуже, чем на заводе «Победит». Потери с конечными отвалами составили в среднем 3% (содержание молибдена 5—8%) в цеховых опытах и 1,35—1,87% (содержание молибдена 2,5—4,0%) в укрупненно-лабораторных опытах. На заводе «Скопинцветмет» для опытов были использованы низкосортные, некачественные огарки. Огарки КС содержали 44—45% Мо, огарки пятиподовых печей были недообожженными. Это вызвало повышенный выход отвалов (24 против 17%, получаемых при работе на стандартных огарках КС с содержанием молибдена 48—50%). Кроме того, имевшееся в цехе в период проведения опытов оборудование не позволяло проводить раздельно обработку, транспортировку и фильтрацию исходных огарков и конечных отвалов, вследствие чего конечные отвалы частично смешивались с более богатыми продуктами. По этой причине, а также из-за неточности взвешивания влажных кеков и отбора проб на влажность, в ряде опытов получен ошибочный выход отвалов (в табл. 5 сомнительные цифры отмечены звездочками). О выходе конечных отвалов следует судить по данным параллельных лабораторных опытов и по ним следует рассчитывать величину потерь молибдена с отвалами.

Выводы

1. Установлено, что карбонат аммония является эффективной добавкой, резко повышающей извлечение молибдена в раствор при аммиачном выщелачивании огарков и обожженных хвостов от их выщелачивания.

2. Разработана и рекомендуется следующая схема переработки огарков: а) выщелачивание молибденовых огарков раствором аммиака с добавлением карбоната аммония 50 кг/т огарка; б) обжиг первичных хвостов от выщелачивания огарков при 600°C; в) выщелачивание обожженных хвостов раствором аммиака с добавлением карбоната аммония 150—200 кг/т хвостов.

3. Степень извлечения молибдена в аммиачный раствор и содержание молибдена в конечных отвалах зависит от типа исходного концентрата, содержания в нем молибдена и от способа проведения обжига концентратов; для огарков КС получаются лучшие результаты, чем для огарков подовых печей. Для качественных огарков КС с 48—50% Мо потери с конечными отвалами составляли 0,5% при 1,3—1,5% Мо в лабораторных опытах и соответственно ~ 1,2% при 2,5—6% Мо в промышленных опытах.

4. Потери молибдена с конечными отвалами такие же, как и при применении значительно более сложной и дорогой кислотной схемы переработки хвостов аммиачного выщелачивания огарков. Есть все основания полагать, что при регулярной работе по предлагаемой аммиачно-карбонатной схеме будут получены лучшие результаты, чем достигнутые при промышленных испытаниях, которые приблизятся к результатам укрупненно-лабораторных опытов.

При работе на огарках КС применение аммиачно-карбонатной схемы позволит отказаться от кислотной переработки отвалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Зелпкман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. Металлургия редких металлов. Metallurgizdat, 1964.
2. Г. И. Абашии, Г. М. Погосян. Технология получения вольфрама и молибдена. Metallurgizdat, 1960.
3. «Твердые сплавы». Сб. ВНИИТС, вып. V. Изд-во «Металлургия», 1964.
4. А. Н. Зелпкман, Б. М. Тараканов. Авторское свидетельство № 16546.— Бюлл. изобретений и товарных знаков, 1964, № 19.
5. Л. М. Зайцев. О карбонатных соединениях железа.— Ж. неорг. хим., 1956, 1, вып. 10.

КИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВЫХ ПРОМПРОДУКТОВ С ВЫДЕЛЕНИЕМ МОЛИБДЕНА В ВИДЕ ТЕТРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ

К. Я. Шапиро, Ю. Н. Юркевич, В. В. Кулакова,
В. А. Пенчалов

Тырныаузское месторождение — одно из крупнейших в Советском Союзе — снабжает вольфрамовым сырьем черную металлургию и промышленность твердых сплавов. Обогащительная фабрика рудника выдает вольфрамо-молибденовые концентраты и промпродукты, представляющие изоморфную смесь шеелита и повеллита, с содержанием 40—60% WO_3 и 4—5% Мо.

Часть тырныаузских промпродуктов перерабатывают на гидрометаллургическом заводе по сложной технологической схеме, предусматривающей автоклавно-содовое выщелачивание с последующим раздельным выделе-

нием из щелоков молибдена и вольфрама в виде трисульфида молибдена и искусственного шеелита соответственно. Товарной продукцией гидрометаллургического завода являются вольфрамовый ангидрид, удовлетворяющий требованиям твердосплавной промышленности, и гидрометаллургический молибденовый концентрат (КМГ), используемый для получения ферромolibдена.

Значительное количество тырныауских концентратов и промпродуктов поступает в черную металлургию для производства ферровольфрама. На обогатительной фабрике рудника черновые концентраты с целью очистки от фосфора и частичного отделения молибдена промывают разбавленной соляной кислотой. В результате такой обработки в солянокислый раствор переходит почти весь фосфор, некоторое количество вольфрама и около 40% Мо (от его содержания в исходном концентрате). В промытом соляной кислотой концентрате содержание молибдена снижается с 4—5 до 2,5—3,5%. Из солянокислого раствора вольфрам и молибден осаждают в виде известкового продукта, который в дальнейшем подвергают автоклавно-содовому разложению, и из полученного щелока осаждают трисульфид молибдена и искусственный шеелит. Гидрометаллургическая доводка концентратов, осуществляемая на тырныауской обогатительной фабрике, позволяет отделить и извлечь в товарный продукт лишь 40% Мо. Оставшиеся в концентрате 2,5—3,5% Мо при последующей переработке концентрата на ферровольфрам безвозвратно теряются.

Несмотря на то что это очень важно, промышленность до сих пор не располагает простым и рентабельным методом извлечения молибдена из вольфрамо-молибденовых концентратов, направляемых в черную металлургию.

Нами изучен кислотный метод переработки вольфрамо-молибденовых промпродуктов, который дает возможность решить две задачи.

1. Упростить технологию переработки промпродуктов на высококачественный вольфрамовый ангидрид для твердосплавной промышленности.

2. Организовать предварительную гидрометаллургическую переработку вольфрамо-молибденового сырья, направляемого в черную металлургию, с целью полного разделения вольфрама и молибдена на товарные черновые концентраты.

В литературе описаны многочисленные попытки разделения вольфрама и молибдена в процессе кислотного разложения комплексного сырья, в том числе тырныауских концентратов и промпродуктов [1—12]. Однако эти работы не дают достаточно эффективного решения проблемы извлечения молибдена из отработанной кислоты.

1. Кислотное разложение промпродукта

В работе использовали вольфрамо-молибденовые промпродукты тырныауского комбината с 49,9% WO_3 и 4,9% Мо. Навески промпродукта разлагали соляной кислотой в колбе, снабженной механической мешалкой. После разложения техническую вольфрамовую кислоту отфильтровывали от отработанной кислоты, отмывали от кальция и в зависимости от назначения опыта прокаливали до вольфрамового ангидрида или растворяли в аммиачной воде с получением раствора вольфрамата аммония. Степень разложения промпродукта оценивали по содержанию вольфрама в остатке (отвале) после растворения вольфрамовой кислоты в аммиачной воде. Кроме степени разложения определяли также степень перехода вольфрама и молибдена в отработанную кислоту и аммиачный раствор. Содержание вольфрама в растворе вольфрамата аммония и в твердом остатке после растворения технической вольфрамовой кислоты в аммиачной воде определяли весовым методом. Молибден и вольфрам в отработанной кислоте определяли колориметрирова-

нием. Примеси в чистом вольфрамовом ангидриде определяли спектральным методом.

На рис. 1 показано влияние исходной концентрации соляной кислоты (при постоянном расходе в 350% от теоретически необходимого на $CaWO_4$ и $CaMoO_4$) на степень очистки от молибдена и на содержание молибдена в технической вольфрамовой кислоте.

Как видно на рис. 1, с увеличением исходной концентрации соляной кислоты с 12 до 34% степень перехода молибдена в отработанную кислоту возрастает с 37 до 93%, а содержание молибдена в технической вольфрамовой кислоте снижается с 6,2 до 0,6% Мо/ WO_3 .

Влияние расхода (Т : Ж) соляной кислоты на степень разложения промпродукта и на степень очистки от молибдена показано на рис. 2. На рис. 3 представлено влияние расхода (Т : Ж) соляной кислоты на концентрацию молибдена, кальция и соляной кислоты в отработанной кислоте.

На рис. 2—3 видно, что с изменением Т : Ж от 1,5 до 2,0, что соответствует увеличению расхода соляной кислоты с 220 до 350%, степень разложения промпродукта и степень очистки от молибдена возрастают соответственно с 97,8 до 99,7% и с 91,4 до 93,0%. Дальнейшее увеличение Т : Ж выше 2,0 не оказывает существенного влияния на степень разложения промпродукта и на степень очистки от молибдена. Вместе с тем расход соляной кислоты, как это видно на рис. 3, определяет объем отработанной кислоты и, следовательно, концентрацию в ней молибдена и соляной кислоты. С увели-

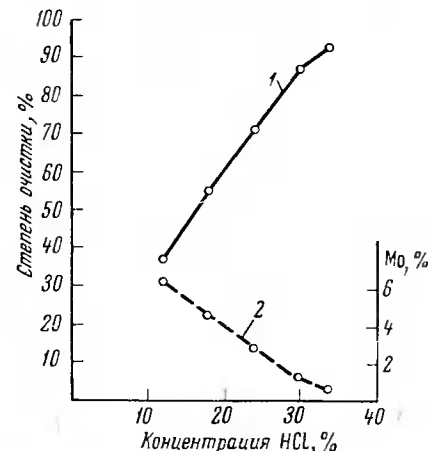


Рис. 1. Влияние исходной концентрации HCl на степень очистки от молибдена (1) и на содержание молибдена в технической вольфрамовой кислоте (2).
Расход HCl — 350%, время разложения — 2 часа, температура 100°C

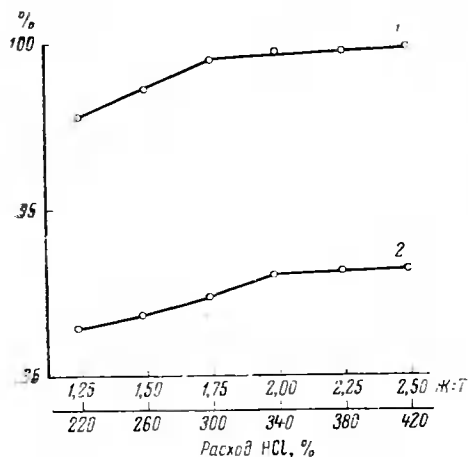


Рис. 2. Влияние расхода соляной кислоты на степень разложения промпродукта (1) и на степень очистки от молибдена (2).

Концентрация HCl — 34%, время разложения — 2 часа, температура — 100°C

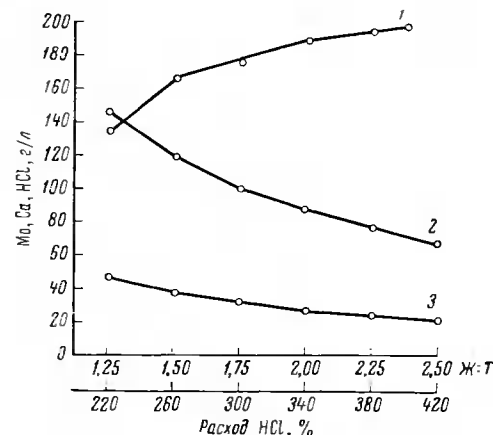


Рис. 3. Влияние расхода соляной кислоты на концентрацию HCl (1), Mo (2) и Ca (3) в отработанной кислоте.

Концентрация HCl 34%, время разложения 2 часа, температура 100°C

Таблица 1

Влияние добавок восстановителей на степень очистки от молибдена в процессе кислотного разложения промпродукта

(навеска промпродукта 100 г, Ж:Т 2, концентрация HCl—34%, время разложения—2 часа, температура—100° С)

Расход железистого порош- ка, % на Мо	Отработанная кислота, г/л			Мо, WO ₃ в H ₂ WO ₄ , %	Степень очистки от Мо, %	Отвал		Степень разложе- ния, %
	HCl	Mo	WO ₃			вес сухо- го, г	WO ₃ , %	
50	190	28,2	2,8	0,69	92,8	6,1	1,80	99,7
100	192	27,8	3,5	0,75	92,4	7,0	0,65	99,8
150	188	30,0	3,1	0,76	92,3	6,3	1,64	99,7
—	190	28,6	2,6	0,64	93,5	6,5	0,84	99,8
—	192	30,4	3,6	0,72	92,6	6,8	2,60	99,6

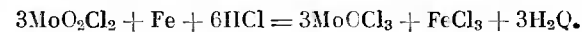
чением Т:Ж от 1,25 до 2,5 концентрация молибдена в отработанной кислоте снижается с 47 до 23 г/л. Вполне понятно, что снижение концентрации молибдена в отработанной кислоте нежелательно, так как это в дальнейшем затруднит извлечение молибдена из отработанной кислоты.

Нам не удалось установить влияние исходной и остаточной кислотности на переход вольфрама в отработанную кислоту. Содержание вольфрама в отработанной кислоте колеблется в пределах 2—5 г/л WO₃, что составляет 1—1,5% от его содержания в исходном промпродукте.

Результаты, приведенные на рис. 1—3, показывают, что промпродукт следует разлагать концентрированной соляной кислотой при Ж:Т = 1,75—2,0, температуре 100° С и непрерывном перемешивании в течение 2 час. В этих условиях степень разложения промпродукта составляет 99,5—99,7%, степень очистки от молибдена — 92—93%, а отработанная кислота содержит в среднем (г/л): 180—200 HCl, 30—40 Мо, 2—5 WO₃ и 80—100 Са.

Известно, что при кислотном разложении вольфрамо-молибденовых продуктов в присутствии восстановителей (ферросилиция [3] и других [4]) степень очистки от молибдена возрастает. В присутствии восстановителей, восстанавливающих молибден до пятивалентного состояния, отработанная кислота становится синей. В наших опытах, проводившихся без добавок восстановителей, отработанная кислота также была окрашена в синий цвет. Это обстоятельство указывает на то, что в составе тырныузских промпродуктов есть соединения, способные в кислой среде восстанавливать молибден до синих окислов. Вероятнее всего, роль восстановителя играют флотореагенты или сероводород, выделяющийся при разложении сульфидов.

Для увеличения степени очистки от молибдена промпродукт разлагали в присутствии порошкообразного железа. Расход железа рассчитывали в процентах от необходимого для восстановления молибдена по реакции



В табл. 1 представлены результаты кислотного разложения промпродукта без добавок восстановителя и в присутствии порошкообразного железа.

Как видно из табл. 1, добавки порошкообразного железа практически не увеличивают степень очистки от молибдена. Выход отвала после растворения технической вольфрамовой кислоты в аммиачной воде составляет 6—7% от веса исходного промпродукта. Содержание вольфрама в отвале не превышает 3% WO₃.

Таким образом, в результате однократного разложения вольфрамо-молибденового промпродукта концентрированной соляной кислотой вольфрам и молибден распределяются между двумя полуфабрикатами: технической

вольфрамовой кислотой и отработанной кислотой. Выход вольфрама в техническую вольфрамовую кислоту равен 98,5—99%. Содержание молибдена в технической вольфрамовой кислоте составляет 0,6—0,7% Мо/WO₃ вместо 10% Мо/WO₃ в исходном промпродукте.

Выход молибдена и вольфрама в отработанную кислоту составляет соответственно 93% и 1—1,5% от их содержания в исходном промпродукте.

Техническую вольфрамовую кислоту можно переработать на черновой вольфрамовый ангидрид, пригодный для производства ферровольфрама, и на высококачественный вольфрамовый ангидрид, удовлетворяющий требованиям твердосплавной промышленности.

В результате прокаливания технической вольфрамовой кислоты при 800 С был получен черновой вольфрамовый ангидрид, содержащий 90—93% WO₃, 0,6—0,7% Мо, 6—7% СаО и 2—4% SiO₂. Такой продукт может служить хорошим полуфабрикатом для производства ферровольфрама.

Как будет показано ниже, аммиачная очистка технической вольфрамовой кислоты позволяет получить высококачественный вольфрамовый ангидрид для твердосплавной и радиотехнической промышленности.

2. Аммиачная очистка технической вольфрамовой кислоты

Аммиачная очистка состоит из двух операций, связанных с отделением примесей:

1. Растворение вольфрамовой кислоты в аммиачной воде с получением раствора вольфрамата аммония.

2. Упаривание раствора вольфрамата аммония, при котором выкристаллизовывался паравольфрамат аммония.

Растворение технической вольфрамовой кислоты в аммиачной воде сопровождается очисткой от кремния, кальция и железа, переходящих в отвал.

Чтобы исключить образование паравольфрамата аммония в процессе растворения вольфрамовой кислоты, последнюю вводят в аммиачный раствор в виде водной пульпы. Раствор вольфрамата аммония, поступающий на упаривание, должен иметь удельный вес 1,20—1,24 и аммиачность 17—25 г/л NH₃. В наших опытах установлено, что для получения такого раствора при растворении необходимо соблюдать дозировку H₂WO₄:H₂O:NH₄OH = 1:0,8:1.

В работе изучены условия однократной и двукратной аммиачной очистки. Для второй аммиачной очистки кристаллы паравольфрамата аммония

Таблица 2

Условия и результаты первой и второй кристаллизаций паравольфрамата аммония

Стадия кристал- лизации	Степень упарива- ния раствора, %	Исходный раствор		Маточный раствор			Паравольфрамат аммония		Степень очистки от Мо, %
		WO ₃ , г/л	Мо, WO ₃ , %	WO ₃ , г/л	уд. вес г см ³	pH	Мо/WO ₃ , %	выход, %	
1	70	247	0,62	176	1,155	7,3	0,063	80,6	90,0
	80	247	0,62	210	1,187	7,2	0,076	83,2	87,8
	90	247	0,62	330	1,300	6,3	0,090	85,7	85,5
2	70	282	0,06	126	1,110	7,9	0,010	86,6	83,4
	80	282	0,06	112	1,100	7,6	0,013	92,0	78,4
	90	282	0,06	101	1,092	7,4	0,018	96,6	70,0

разлагали соляной кислотой при Ж : Т = 1 : 1 с получением вольфрамовой кислоты, которую вновь растворяли в аммиачной воде.

Кристаллизация паравольфрамата аммония сопровождается дополнительной очисткой от многих примесей, в том числе от молибдена, концентрирующихся в маточном растворе. Выход кристаллов паравольфрамата аммония, как и глубина очистки от примесей, зависят от степени упаривания раствора вольфрамата аммония.

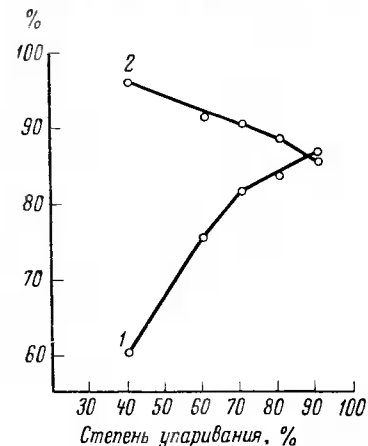


Рис. 4. Влияние степени упаривания раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ на выход паравольфрамата аммония (1) и степень очистки от молибдена (2)
Исходный раствор: 250 г/л WO_3 ; 0,62% Mo/WO_3

Как видно из табл. 2 и рис. 4, варьируя степень упаривания раствора и выход паравольфрамата аммония, можно достигнуть высокой степени очистки от молибдена. В оптимальных условиях кристаллизации паравольфрамата аммония (степень упаривания — 70%) первая и вторая аммиачные очистки обеспечивают снижение содержания молибдена в вольфрамовом ангидриде на 80—90% каждая.

Обращает на себя внимание тот факт, что при первой аммиачной очистке выход паравольфрамата аммония ниже, чем при второй. При одинаковой степени упаривания в 70 и 90% в маточных растворах после первой кристаллизации паравольфрамата аммония остается соответственно 176 и 330 г/л WO_3 , а в маточных растворах после второй кристаллизации — 126 и 101 г/л WO_3 . Это связано с тем, что первые растворы содержат больше примесей, препятствующих кристаллизации паравольфрамата аммония.

Разработана технология извлечения вольфрама из маточных растворов после кристаллизации паравольфрамата аммония. Маточные растворы подщелачивали аммиачной водой до 3—5 г/л NH_3 , а затем из них воздействием раствора хлористого кальция осаждали искусственный шеелит. Искусственный шеелит, подобно промпродукту, разлагали соляной кислотой с получением технической вольфрамовой кислоты.

Качество вольфрамового ангидрида, полученного в результате однократной и двукратной аммиачной очистки вольфрамовой кислоты, иллюстрируется данными табл. 3.

Таблица 3

Качество вольфрамового ангидрида

Число аммиачных очисток	Содержание примесей, %							сумма
	Na	Ca	Si	Fe	Al	As	Mo	
1	<0,0916	0,023	0,0046	0,0046	<0,0016	<0,0016	0,055	0,092
	<0,0916	0,013	0,0028	0,0055	<0,0016	<0,0016	0,061	0,082
2	<0,0016	0,0011	0,0016	0,0012	<0,0016	<0,0016	0,01	0,019
	<0,0016	0,0020	0,0008	0,0011	<0,0016	<0,0016	0,01	0,019

Как видно из табл. 3, такая технология позволяет получать из тир-ныауэских промпродуктов вольфрамовый ангидрид, удовлетворяющий требованиям промышленности твердых сплавов.

3. Извлечение молибдена из отработанной кислоты

Существует большое число методов извлечения молибдена и вольфрама из отработанной кислоты:

1. Осаждение известкового продукта с последующим содово-автоклавным вскрытием и выделением молибдена и вольфрама из щелоков в виде трисульфида молибдена и искусственного шеелита [5].

2. Фракционное гидротитическое осаждение вольфрамовой и молибденовой кислот [6—7] или аммонийных гетерополисоединений вольфрама и молибдена [4].

3. Осаждение ферримolibдата [8].

4. Экстракционные методы [10—12].

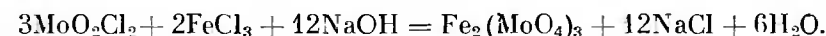
5. Ионнообменные методы [9].

Авторы опубликованных работ предполагают выделение молибдена и вольфрама из отработанной кислоты в виде полуфабрикатов, которые нуждаются в дополнительной гидрометаллургической переработке.

Нами изучена возможность выделения молибдена из отработанной кислоты в виде тетрамолибдата аммония. Известно, что из водных растворов молибдена в зависимости от pH среды осаждаются различные изополимолибдаты [13—14]. Наименьшей растворимостью обладают тетрамолибдат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, выделяемый в осадок при $\text{pH} = 3$, и еще меньшей — полимерные изомолибдаты аммония с молярным отношением $\text{Mo} : (\text{NH}_4)_2\text{O}$ выше 4 : 1, осаждаемые при $\text{pH} = 1—2$.

Для осаждения тетрамолибдата аммония пробы отработанной кислоты нейтрализовали аммиачной водой до заданного pH, полученную пульпу нагревали до 60°C и перемешивали в течение 0,5—1 часа. Осадки отфильтровывали, однократно промывали подкисленной водой при Ж : Т = 3, сушили и прокачивали при 550°C. Сухие осадки анализировали на содержание Mo, WO_3 , Ca, Fe, NH_3 и потери при прокаливании (п. п. п.).

В табл. 4 приведены результаты выделения молибдена из отработанной кислоты, нейтрализованной аммиачной водой или 50%-ным раствором едкого натра до $\text{pH} = 1,0—8,0$. В последнем опыте для сравнения осаждали ферримolibдат, для чего в отработанную кислоту перед нейтрализацией ввели FeCl_3 , расход которого составил 100% от необходимого на молибден по реакции



Из табл. 4 видно, что характер выделения молибдена при нейтрализации отработанной кислоты растворами аммиака и едкого натра различен. Так, из отработанной кислоты, нейтрализованной едким натром до $\text{pH} = 1,0$, молибден почти не осаждается, тогда как из отработанной кислоты, нейтрализованной от того же $\text{pH} = 1,0$ воздействием аммиачной воды, молибден практически полностью переходит в осадок. Эти данные свидетельствуют о том, что в указанных условиях при $\text{pH} = 1,0$ молибден осаждается не в виде молибденовой кислоты, а в виде полимолибдатов аммония.

В результате нейтрализации отработанной кислоты едким натром до $\text{pH} = 3,0$ и выше, за счет кальция, растворенного в отработанной кислоте, начинает осаждаться CaMoO_4 . Степень извлечения молибдена в осадок при $\text{pH} = 3$ и $\text{pH} = 8$ составляет соответственно 94,9 и 99,8%.

При нейтрализации отработанной кислоты аммиачной водой до $\text{pH} = 1,0—8,0$ во всех случаях получена высокая степень извлечения молибдена в осадок. Однако pH среды существенно влияет на состав осадков. С повы-

Таблица 4

Влияние pH среды и характера щелочного агента на степень выделения молибдена из кислоты и на составы полученных осадков

(отработанная кислота: 28 г/л Мо, 3 г/л WO_3 , 170 г/л HCl, объем 500 мл, время осаждения 1 час, температура 60° C)

pH осадка	Расход, мл		Маточный раствор			Степень извлечения в осадок, %	Состав сухих осадков, %					
	NH_4OH	NH_4OH (40%)	объем, мл	Мо, г/л	WO_3 , г/л		Мо	WO_3	Ca	Fe	NH_3	и.п.п.
1	170	—	390	0,34	0,01	99,2	38,6	4,2	7,8	3,5	2,2	7,1
2	200	—	380	0,30	0,01	99,2	35,7	3,8	8,7	4,2	3,4	23,0
3	225	—	375	0,20	0,03	99,5	34,5	3,7	10,0	4,6	3,3	29,0
5	280	—	440	0,02	0,03	99,8	31,9	3,2	22,7	4,3	2,2	11,3
8	365	—	650	0,01	0,01	99,9	29,0	3,0	37,8	3,2	0,8	9,8
1	—	43	480	26,9	2,75	7,9	2,0	0,7	9,2	1,7	—	—
3	—	152	315	2,4	0,40	94,9	30,6	1,8	31,1	3,9	—	10,5
8	—	175	412	0,1	0,02	99,8	21,8	1,7	37,3	3,6	—	13,6
3	—	170	670	0,9	0,07	96,0	29,4	2,0	14,3	17,8	—	6,0

пением pH среды от 1,0 до 8,0 содержание молибдена в осадках снижается от 38,6 до 29,0%, а содержание кальция возрастает от 7,8 до 37,8%. Последнее связано с тем, что в зависимости от pH среды в осадок выделяются различные соединения молибдена. При pH = 1,0, в осадок выделяются высокополимерные полимолибдаты аммония со средним молярным отношением $Mo : (NH_4)_2O = 6 : 1$. При pH = 3,0 в осадок преимущественно переходит тетрамолибдат аммония. Выделенные в этих условиях осадки содержат $Mo : (NH_4)_2O$ в отношении 4 : 1, что отвечает составу тетрамолибдата аммония — $(NH_4)_2O \cdot 4MoO_3$. Наличие кальция в осадках, осажденных при pH = 1—3, связано с высокой концентрацией кальция в отработанной кислоте.

Растворимости тетрамолибдата аммония и тетравольфрамата аммония резко различаются, поэтому можно было ожидать, что в процессе осаждения

Таблица 5

Влияние исходной концентрации соляной кислоты, молибдена и кальция в отработанной кислоте на степень извлечения молибдена в осадок в виде тетрамолибдата аммония

Ж: Т на разложение промежуток-та	Отработанная кислота				pH осадка	Расход NH_4OH , мл	Содержание молибдена в маточном растворе, %	Степень извлечения Мо в осадок, %	Сухой остаток, %			
	объем, мл	Мо, г/л	Ca, г/л	HCl, г/л					Мо	Ca	NH_3	и.п.п.
1,25	420	47,2	147	128	3,0	117	0,32	99,1	41,5	6,2	3,5	21,9
1,50	270	39,0	120	157	3,0	105	0,35	99,3	41,3	10,2	3,5	19,2
1,50	270	39,0	120	157	1,0	95	0,05	99,9	45,4	8,2	3,4	18,7
1,75	320	34,5	101	180	3,0	138	0,46	98,9	37,6	13,8	3,1	22,4
1,75	320	34,5	101	180	1,0	130	0,12	99,9	43,3	11,1	2,9	13,9
2,00	370	28,3	88	193	3,0	165	0,21	99,3	35,1	13,9	3,5	25,5
2,00	370	28,3	88	193	1,0	153	0,20	99,4	45,3	9,0	2,5	14,9
2,50	245	23,1	70	202	3,0	115	0,43	97,8	34,8	17,3	4,8	28,5
2,50	245	23,1	70	202	1,0	112	0,30	99,0	45,4	7,5	3,9	16,1

Вольфрам-молибденовый концентрат

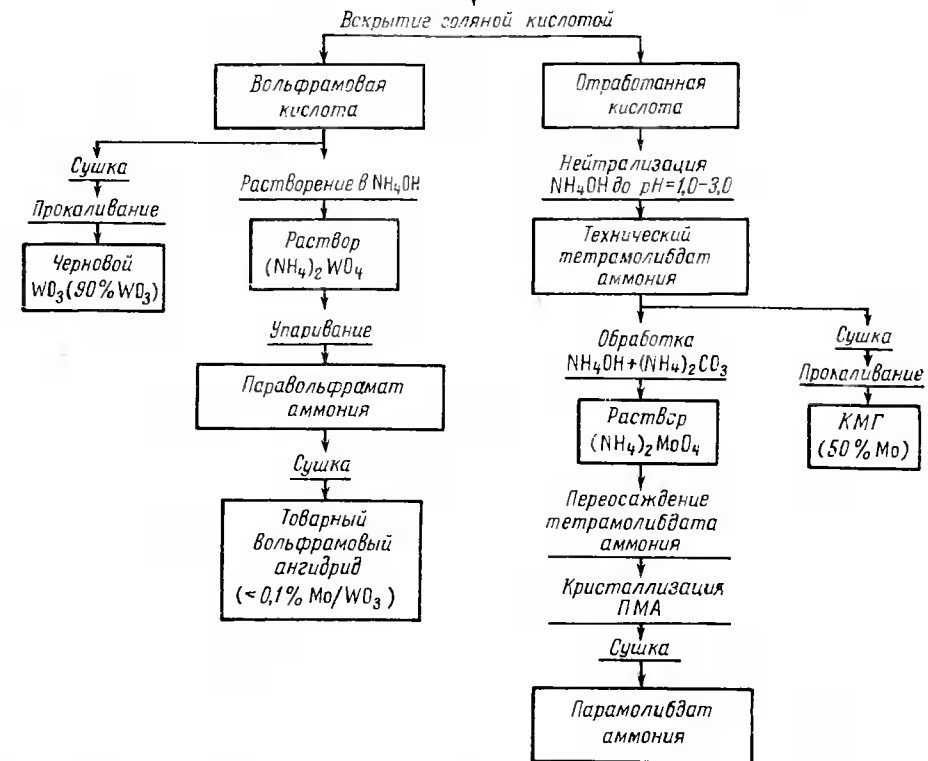


Рис. 5. Принципиальная схема кислотного метода переработки вольфрам-молибденовых концентратов и промпродуктов

тетрамолибдата аммония вольфрам будет концентрироваться в маточном растворе. Однако опыты показали, что вольфрам практически полностью соосаждается с молибденом. Это связано с тем, что нейтрализация отработанной кислоты сопровождается гидролитическим выделением вольфрамовой кислоты, поэтому при наличии больших количеств вольфрама в отработанной кислоте первоначально следует при помощи коагулянтов или высаливателей осадить вольфрамовую кислоту, а затем, нейтрализовав отработанную кислоту аммиачной водой, выделить тетрамолибдат аммония.

В табл. 5 представлено влияние исходной концентрации соляной кислоты, молибдена и кальция в отработанной кислоте на степень извлечения молибдена в осадок в виде тетрамолибдата аммония.

Из табл. 5 видно, что в результате нейтрализации отработанной кислоты, содержащей молибден в количестве 20—50 г/л Мо, аммиачной водой до pH = 1—3 практически весь молибден осаждается в виде тетрамолибдата аммония или его смеси с более полимерными изополимолибдатами аммония. После нейтрализации отработанной кислоты аммиачной водой образуются очень вязкие маточные растворы, которые плохо фильтруются и из которых со временем выкристаллизовываются кристаллы NH_4Cl . В связи с этим пульпу тетрамолибдата аммония перед фильтрацией целесообразно разбавлять водой в отношении 1 : 1.

В сухих осадках тетрамолибдата (см. табл. 4—5) содержится 34—45% Мо, в сухих осадках $CaMoO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$ — в среднем по 30% Мо. Еще больше эти продукты различаются по содержанию летучих и нелетучих компонентов. Если $CaMoO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$ содержат в сумме 30—40% железа и

кальция и 10—15% летучих, то тетрамолибдат аммония содержит 15—18% (Fe + Ca) и 15—30% летучих ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Прокаленный при 550°C тетрамолибдат аммония превращается в продукт, содержащий 48—50% Mo, 2—5% WO_3 , 8—15% Ca и 4—6% Fe. Содержание WO_3/Mo в огарке колеблется от 6 до 10%. Такой продукт по составу почти не отличается от молибденового гидрометаллургического концентрата (КМГ) и также вполне удовлетворяет требованиям черной металлургии в качестве исходного сырья для производства ферромolibдена.

Таким образом, показано, что из отработанной кислоты молибден наиболее целесообразно извлекать в виде тетрамолибдата аммония или его смеси с другими более полимерными изополимолибдатами аммония. Выделение этих продуктов не требует большого расхода реагентов и сопровождается высокой степенью извлечения молибдена в осадок. В отличие от известных методов выделения молибдена из отработанной кислоты в виде CaMoO_4 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ предлагаемый метод имеет следующие преимущества:

1. Прокаленный при 550°C тетрамолибдат аммония превращается в продукт с высоким содержанием молибдена, что позволяет без дополнительной переработки использовать его для производства ферромolibдена.

2. Высокая растворимость тетрамолибдата аммония в аммиачных растворах (с добавками углекислого аммония) позволяет использовать этот продукт в качестве микроудобрения или перерабатывать его на молибдат аммония для радиотехнической промышленности.

На основании проведенного исследования рекомендована кислотная технология переработки вольфрамо-молибденовых промпродуктов (рис. 5). Предлагаемая технология предусматривает производство четырех видов товарной продукции:

1. Технический вольфрамовый ангидрид для черной металлургии (извлечение вольфрама в товарный продукт — 98%).

2. Высококачественный вольфрамовый ангидрид для твердосплавной и радиотехнической промышленности (извлечение — 95%).

3. Молибденовый продукт для черной металлургии (извлечение — 92 и 96% соответственно при производстве WO_3 для ферросплавов и твердых сплавов).

4. Молибдат аммония для радиотехнической промышленности.

Выводы

1. Разработаны условия кислотного разложения тырнауэских промпродуктов с получением двух полуфабрикатов: технической вольфрамовой кислоты с 0,6—0,7% Mo и отработанной кислоты, в которую переходит 92—93% Mo от его содержания в исходном промпродукте. Рекомендованы следующие оптимальные условия кислотного разложения промпродукта: концентрация HCl — 30—34%, $\text{Ж} : \text{Т} = 1,75—2$, время разложения — 2 часа, температура — 100°C.

2. Изучены условия переработки технической вольфрамовой кислоты на вольфрамовый ангидрид, пригодный для производства ферровольфрама, и на вольфрамовый ангидрид для твердосплавной промышленности.

3. Разработана технология извлечения молибдена из отработанной кислоты путем нейтрализации аммиачной водой до $\text{pH} = 1—3$ с выделением в осадок тетрамолибдата аммония. Тетрамолибдат аммония прокаливанием при 550°C переводится в продукт с 48—50% Mo, пригодный для производства ферромolibдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Меерсон, Н. Н. Хавский. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1958, № 2, стр. 1124.
2. Н. С. Никитина, Р. Л. Веллер. Сб. научн. тр. Гипцветмета, № 13, 1957, стр. 159.
3. U. S. Furrey. Pat N 2255210, 1941.

4. А. Я. Зворыкин, Ф. М. Перельман, Е. Я. Род. Авторское свидетельство, № 116335. — Бюлл. изобретений, 1958, № 12.
5. Н. Н. Масленицкий и др. Авторское свидетельство № 108032. — Бюлл. изобретений, 1957, № 8.
6. Р. Л. Веллер. Авторское свидетельство № 111097. — Бюлл. изобретений, 1958, № 2.
7. J. Kasey Bakersfield, Calif. U. S. pat. № 2801152, 1957.
8. Г. М. Айрапетян. Изв. АН АрмССР, хим. н., 1963, 16, № 6, 581—586.
9. Е. П. Богомилская. Бюлл. ЦИИИЦМ, 1958, № 20, стр. 33.
10. Н. Н. Хавский, Г. А. Меерсон. — «Металлургия цветных металлов», 1958, вып. 231, стр. 438.
11. Newkirk. U. S. pat. № 3079226, 1960.
12. James Drobnick, Lewis Clifford. U. S. Pat. № 3052516, 1959.
13. G. Jander, K. Jahn. Z. anorg. chem., 1930, № 194, стр. 391.
14. К. Я. Шапиро. Ж. прикл. хим., 1962, т. 35, вып. 3, стр. 486—491.

РАЗЛОЖЕНИЕ МОЛИБДЕНИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Ю. Н. Юркевич, К. Я. Шапиро

Разложение молибденита азотной кислотой до сих пор не применяли в промышленности [1] из-за того, что при взаимодействии молибденита с кислотой частички минерала покрываются нерастворимой пленкой молибденовых соединений и реакция окисления молибденита практически прекращается, для полного разложения концентрата, поэтому, нужно очень много кислоты и времени. Кроме того, соединения молибдена, образующиеся в процессе обработки молибденита кислотой, в значительных количествах переходят в раствор, а извлечение молибдена из растворов, содержащих различные соли, азотную и серную кислоты, затруднительно.

При условии преодоления этих двух существенных недостатков метод кислотного разложения молибденита имеет ряд преимуществ перед обжигом. Самый большой недостаток обжига — пылеунос — при этом ликвидируется, а это означает сокращение потерь молибдена и упразднение дообжига.

При вскрытии молибденита азотной кислотой требуются обычные реакторы в кислотостойком оформлении и не нужно сложных и дорогих печей.

Необходимо отметить еще одно преимущество гидрометаллургического метода: все ценные компоненты, находящиеся в концентрате, не теряются и могут быть выделены либо из кислых фильтратов, либо из осадков при дальнейшей обработке.

Поэтому, несмотря на широкое распространение метода обжига в промышленности, разложение молибденита кислотами привлекало и продолжает привлекать к себе внимание исследователей, особенно в части разложения промежуточных продуктов обогащения со сравнительно малым содержанием молибдена.

В этой связи, кроме проведенной ранее работы [2], следует отметить работу Н. М. Собиняковой, Г. А. Иванцовой, Г. М. Анучиной [3]. Авторы показали, что из бедных промпродуктов молибден может быть извлечен растворением в серной кислоте с добавкой азотной кислоты в качестве окислителя.

Г. А. Меерсон с сотрудниками [4—5] показал, что разложение вольфрамовых концентратов кислотами затрудняют пленки вольфрамовой кислоты, образующейся на частичках минерала.

Нами [6] было показано, что такие пленки вольфрамовой кислоты могут быть сняты химически, после чего разложение остатка протекает так же, как и исходного концентрата.

Можно предположить, что механизмы растворения вольфрамовых и молибденовых концентратов будут однотипны — с образованием пассивной пленки на разлагаемых частичках. Следовательно, можно ожидать, что при растворении молибденовой кислоты в аммиачной воде растворяются пассивные пленки, задерживающие разложение концентрата, и при повторной обработке отвалов азотной кислотой будет достигнут коэффициент разложения молибденита, приемлемый для производства.

Кислотному разложению подвергали молибденитовые концентраты различных партий: № 1 с 48% Мо, № 2 с 48,6% Мо и промпродукт с 32,05% Мо.

Разложение проводили в трехгорлых колбах, снабженных мешалками с гидравлическими затворами и обратными холодильниками, и в открытых стаканах с мешалками. Исследовалось влияние времени разложения и расхода азотной кислоты на степень разложения молибденитового концентрата.

О степени разложения судили по весу отвала (выраженному в %), остающегося после растворения молибденовой кислоты в аммиачной воде. Влияние продолжительности разложения на степень разложения показано в табл. 1.

Таблица 1

Влияние времени на степень разложения молибденитового концентрата азотной кислотой

(навеска 50 г с 48,6% Мо, расход концентрированной HNO_3 300 мл)

Продолжительность разложения час : мин	Кислый фильтрат *			Промывные воды		Растворение технической молибденовой кислоты в NH_4OH			Отвал	
	мл	HNO_3 , г/л	Мо, г/л	мл	Мо, г/л	мл	своб. NH_4OH , г/л	Мо, г/л	вес, г	вес, % от исходного
0 : 15	160	410	25,42	150	3,45	245	25,4	49,69	13,1	26,2
0 : 30	150	415	22,28	120	10,91	240	32	58,85	12,4	24,8
1 : 0	155	415	21,52	110	11,11	395	25	40,27	12,9	25,8
2 : 0	160	384,3	16,66	200	7,52	220	18	75,43	8,8	17,6
4 : 0	150	383,3	14,36	225	5,31	235	18	70,72	8,5	17

* Кислотность фильтрата пересчитана на HNO_3 , хотя по ходу реакции в нем образуется значительное количество H_2SO_4 .

Как можно видеть из табл. 1, при разложении молибденита азотной кислотой в кислый фильтрат переходит довольно много молибдена.

Реакция в основном заканчивается за первые полчаса, а за остальное время реагирует только ~ 10%. Поэтому, чтобы сократить продолжительность процесса, целесообразно после получасового разложения растворить молибденовую кислоту, а отвал направить на новое разложение, т. е. применить двухстадийное разложение с промежуточным растворением молибденовой кислоты в аммиачной воде.

Влияние расхода азотной кислоты на степень разложения молибденита представлено в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что разложение молибденита азотной кислотой высокое и мало зависит от расхода кислоты.

В опытах применяли концентрированную азотную кислоту, которая, как известно, в ряде случаев вызывает явление пассивации. Поэтому интересно проследить, как протекает реакция в разбавленной азотной кислоте, являющейся менее сильным пассиватором.

Проведена серия опытов с азотной кислотой, разбавленной водой в отношении 3:1; 1,5 : 1; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4. Время разложения 1, 2 и 3 часа. Опыты с кислотой, разбавленной в соотношении 1 : 2 и 1 : 4 проводили в открытом стакане. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Влияние расхода азотной кислоты на степень разложения молибденита (навеска концентрата 50 г, время разложения 3 час, концентрированная HNO_3)

Расход, мл	Кислый фильтрат *			Промывные воды	
	мл	HNO_3 , г/л	Мо, г/л	мл	Мо, г/л
300	690	151,2 **	6,02	50	4,4
400	225	481,4	8,14	75	5,7
500	320	538	5,51	120	5,51

Расход, мл	Растворение технической молибденовой кислоты в NH_4OH			Отвал	
	мл	своб. NH_4OH , г/л	Мо, г/л	вес, г	вес, % от исходного
300	205	25,7	76,93	6,8	13,6
400	245	21,2	75,56	7	13,9
500	245	15	82,2	6,2	12,4

* Кислотность фильтрата пересчитана на HNO_3 .

** В реакционную колбу после разложения было добавлено 500 мл H_2O .

Из табл. 3 следует, что разложение молибденитового концентрата в разбавленной азотной кислоте протекает так же, как и в концентрированной.

Из приведенных результатов вытекает, что в концентрированной азотной кислоте не происходит дополнительное пассивирование частиц концентрата.

После разложения остаются довольно значительные отвалы, богатые молибденом, которые необходимо перерабатывать. Нами была предпринята попытка разлагать полученные отвалы азотной кислотой, как и основной концентрат.

Данные этого эксперимента приведены в табл. 4.

В первом случае были взяты отвалы после опытов, в которых разлагалось 430 г концентрата. Количество молибдена, оставшееся в окончательном от-

Таблица 3

Влияние концентрации азотной кислоты на степень разложения молибденита (навеска концентрата 50 г)

Разбавление азотной кислотой	Время разложения, час	Кислый фильтрат *			Промывные воды		Растворение технической молибденовой кислоты в NH_4OH			Отвал	
		мл	HNO_3 , г/л	Мо, г/л	мл	Мо, г/л	мл	NH_4OH , г/л	Мо, г/л	вес, г	вес, % от исходного
3 : 1	3	250	346,5	9,09	160	4,87	230	17	—	5,6	11,2
1,5 : 1	3	355	318	7,58	125	6,06	280	30	—	6	12
1 : 1	3	480	286	7,16	150	3,54	245	31	25,72	6,2	12,4
1 : 2	1	570	305,5	18,60	175	3,27	220	18	36,05	9,9	19,8
1 : 3	1	430	302	28,3	—	6,05	260	35	22,97	13	26
1 : 4	2	310	337	27,81	—	8,58	225	25	45,39	10,05	20,1

* Кислотность фильтрата пересчитана на HNO_3 .

Вес отвалов, г	Время разложения, час	Кислый фильтрат *			Промывные воды		Растворение технической молибденовой кислоты в NH_4OH		Отвал вес, г	Содержание в отвале Мо, %
		мл	HNO_3 , г/л	Мо, г/л	мл	Мо, г/л	мл	Мо, г/л		
60	3	335	535	0,889	100	0,72	200	26,86	39,8	0,42
75	0,5	810	560,7	3,07	200	2,44	285	34,6	47,4	7

* Кислотность фильтрата пересчитана на азотную кислоту.

вазе, незначительно и составляет 0,05 г, т. е. в раствор перешел практически весь молибден. Иначе говоря, в раствор переходит $> 99\%$ молибдена.

Во втором случае в раствор переходит несколько меньше молибдена, но все же около 99%. По-видимому, разлагать отвалы необходимо в течение более длительного времени.

Опыты показали, что молибденитовый концентрат хорошо разлагается азотной кислотой, но, как уже отмечалось, в отработанную кислоту переходит большое количество молибдена.

Для улавливания молибдена из кислого фильтрата был опробован анионит «Н—О».

При использовании анионита «Н—О» в ОН-форме извлечение молибдена из раствора с содержанием 5,05 г/л (кислотность 95 г/л) в пересчете на азотную кислоту составило 146,4 мг/г, а из раствора с содержанием 3,60 г/л Мо (кислотность 126 г/л) — 167,1 мг/г.

Если анионит «Н—О» заряжен в SO_4 -форме, то сорбция молибдена несколько ниже и составляет 121,5 мг/г.

В заключение было опробовано разложение в азотной кислоте промежуточного продукта, содержащего 32% Мо.

Полученные результаты показали, что промпродукт разлагается хуже, чем кондиционный концентрат, что связано с тонкой вкрапленностью молибденита в породу и расходом азотной кислоты на разложение других минералов, присутствующих в промпродукте.

Выводы

Показано, что разложение молибденита азотной кислотой протекает быстро и достаточно полно. При двухстадийной обработке молибденитового концентрата азотной кислотой с промежуточным растворением молибденовой кислоты в аммиачной воде степень разложения составляет более 99%.

Промпродукты разлагаются несколько хуже, что, по-видимому, связано с тонкой вкрапленностью молибденита в труднообогащаемых рудах.

Показано, что молибден из кислых фильтратов может быть извлечен с помощью анионита «Н—О».

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман. *Металлургия редких металлов*. Металлургияиздат, 1955.
2. «Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie», 8 Aufl., Molybdan, 1935, p. 25—26.
3. Н. М. Собинякова, Г. А. Ивацкова, Г. М. Анучина. *Минеральное сырье*. — Сб. ВИС, Госгеологиздат, 1961, 2, стр. 206.
4. Г. А. Меерсон, Р. А. Павлюк. *Ж. неорг. хим.*, 1957, т. 2, вып. 6, стр. 1377.
5. Г. А. Меерсон, Н. Н. Хавский. — *Цветные металлы*, 1957, 3, 41.
6. Ю. Н. Юркевич, К. Я. Шапиро, Р. М. Свиридовская. — *Ж. прикл. хим.* 1964, т. 37, вып. 10, стр. 2112—2120.

В. А. Резниченко

В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР изучаются электро-термический и хлоридный процессы переработки тырныауских концентратов, разрабатывается автоклавно-кислотная схема переработки вольфрамовых и молибденовых продуктов с применением метода жидкостной экстракции для разделения вольфрама и молибдена, изучаются электролитическое рафинирование металлических отходов вольфрама и молибдена и микрометаллургический процесс получения изделий осаждением их из газовой фазы на медную подложку.

Электротермический метод переработки вольфрамового и молибденового сырья. Строительство крупных электростанций и дешевая электроэнергия открывают широкие возможности развития эффективных, но энергоемких процессов производства тугоплавких металлов. Один из них — возгонка легколетучих соединений вольфрама и молибдена в условиях дуговой электроплавки концентратов в герметичных закрытых электропечах с улавливанием возгонов в системе конденсации. Не менее интересны разложение и возгонка шеелита, вольфрамита и других минералов сложного состава в дуге высокой интенсивности (плазме). Эти опыты показали принципиальную возможность не только процесса разложения минералов сложного состава, но и восстановления ангидрида вольфрама с получением порошка металлического вольфрама. Опыты проводили с использованием расходного электрода диаметром 16 мм.

Исследования электротермического восстановления тырныауского шеелитового концентрата показали, что в первую очередь протекает восстановление повеллита, несмотря на его растворение в шеелите. Образующаяся металлическая смесь легко выделяется методом обработки продуктов восстановления на гидроциклоне. Электролитическим рафинированием металлической фазы разделяют вольфрам и молибден и выделяют их в самостоятельные металлические фазы. Крупность получаемых порошков вольфрама определяется плотностью тока и температурными условиями процесса.

Изучением углетермического процесса восстановления тырныауского шеелитового концентрата установлено, что наиболее полно шеелит восстанавливается до металла при 1300°C и избытке углерода (нефтяной кокс) 30% (продолжительность восстановления ~ 2 часа). По разработанным режимам в лабораторных условиях была восстановлена партия шеелитового концентрата, а затем из нее на гидроциклоне была выделена металлическая фаза. Электролитическое рафинирование вольфрама и молибдена — высокоэффективный процесс, который может быть доведен до применения в промышленности.

Хлоридный процесс переработки вольфрамового и молибденового сырья. Непосредственное хлорирование хлористой серой промпродуктов, содержащих ~ 20—25% основного компонента, при температурах $\leq 300^\circ\text{C}$ разрабатывается Институтом химии АН Таджикской ССР. Этот процесс несомненно имеет большое значение для решения проблемы использования некондиционных промпродуктов и отходов производства, содержащих небольшие количества вольфрама и молибдена.

Однако, на наш взгляд, более правильно в случае получения оксихлоридов использовать в качестве хлорагентов хлористые соли щелочных и щелочноземельных металлов.

В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР разрабатывается процесс переработки низкосортных концентратов с использованием в качестве хлорирующих агентов хлористого кальция и хлористого натрия. Лабораторные исследования показали возможность отгонки вольфрама и

молибдена в виде их оксихлоридов, однако при использовании в качестве хлорирующего агента CaCl_2 полнота извлечения их не превышает 50%. Ангидрид молибдена хлорируется при сравнительно низких температурах (400—500°C), ангидрид вольфрама — при более высоких (800—900°C). Однако использовать этот процесс для разделения вольфрама и молибдена в концентратах, полученных из руд тырныаузского месторождения, трудно из-за того, что молибден находится в рудах в форме повеллита ($\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$) или изоморфной примеси в шеелите. Использование в качестве активаторов процесса добавок серы, углерода и кремнезема не повышает степень извлечения вольфрама и молибдена в летучую фазу — оксихлориды.

Опыт производства титана и циркония показывает, что из хлоридов могут быть непосредственно получены чистые металлы (особенно по примесям внедрения — газовым примесям), если вести непосредственное восстановление чистых хлоридов металлами-восстановителями. Видимо, этот путь должен быть предпочтительным и для хлорной металлургии вольфрама и молибдена.

С учетом опыта производства титана нами было исследовано получение металлических вольфрама и молибдена из хлоридов восстановлением их металлами-восстановителями.

Использование высших хлоридов вольфрама и молибдена для этих целей показало, что получить чистые по металлическим примесям металлы невозможно, поскольку высшие хлориды вольфрама и молибдена — активные хлорирующие агенты, разрушающие металлическую аппаратуру, а это способствует загрязнению вольфрама или молибдена примесями. Высшие хлориды — чрезвычайно неустойчивые в атмосферных условиях соединения. Они гидролизуются на воздухе с образованием оксихлоридов. Это заставило нас отказаться от использования высших хлоридов и исследовать возможность получения солей вольфрама и молибдена, в составе которых они имеют низшую валентность.

В лабораторном масштабе разработана методика получения солей вольфрама и молибдена типа $n \cdot \text{KCl} \cdot \text{MoCl}_{3+4}$ и $n \cdot \text{KCl} \cdot \text{WCl}_5$ с общим содержанием 20—24% Mo и 17—20% W.

Сложные соли вольфрама получали в кварцевой аппаратуре, где через слой хлористого калия, нагретого до 400—450°C, пропускали пары гексахлорида вольфрама или пентахлорида молибдена. При 800—850°C эти соли переплавлялись с образованием плавок черного или черно-коричневого цвета сложных низших хлоридов молибдена и темно-синего — хлоридов вольфрама. Процесс образования сложных хлоридов вольфрама и молибдена сопровождается выделением газообразного хлора, по объему которого и количеству вольфрама и молибдена в сложной соли была оценена их средняя валентность в указанных солях. Она оказалась для вольфрама равной ~ 5 и для молибдена $\sim 3 \div 4$.

Более подробно в лабораторных условиях была изучена стойкость хлоридов молибдена на воздухе. Оказалось, что стойкость их к гидролизу увеличивается с уменьшением валентности от 6—5 до 3. Так, привес MoCl_5 на воздухе при влажности 46% за 15 мин составляет 1%, а привес сложной соли молибдена, в которой молибден имеет валентность 4, составляет 0,01% и при валентности 3 (соль молибдена красного цвета) сложные хлориды, особенно молибдена, имеют необычную стойкость: в течение 7—8 дней во влажной атмосфере они практически не взаимодействуют с влагой. Сложные соли молибдена сыпучи, с ними можно работать на открытом воздухе без опасения загрязнения их в результате гидролиза.

Таким образом, важным итогом работы можно считать то, что открыты сложные соли молибдена, не боящиеся влаги.

Металлотермия хлоридов вольфрама и молибдена. Использование чистых хлоридов вольфрама и молибдена исключает загрязнение металлов кислородом и азотом.

При восстановлении хлоридов вольфрама и молибдена металлами-восстановителями (магнием и натрием) изменение свободной энергии гораздо меньше, чем при восстановлении ангидридов этих металлов водородом, поэтому реакции металлотермического восстановления протекают более полно, и создаются условия для получения более чистых металлов. Если учесть, что разработаны совершенные способы рафинирования хлоридов методами сублимации и ректификации, то станет понятно, что металлотермия открывает возможность получения вольфрама и молибдена высокой чистоты.

Сопоставление различных металлов-восстановителей — цинка, натрия и магния — показало, что наиболее полно процесс взаимодействия протекает при использовании металлического магния в качестве восстановителя сложных хлоридов вольфрама и молибдена.

Процесс восстановления сложных солей молибдена магнием активно протекает в интервале 750—850°C со 100%-ным использованием магния. При этом образуются крупные кристаллы молибдена размером 4—5 мм и мелкий порошок с частицами $< 1 \text{ мк}$ (по данным электронномикроскопических исследований). Выход крупных кристаллов не превышает 25%.

При аппаратурном оформлении процесса в лабораторном масштабе оказалось, что сложно выбрать материал для аппарата восстановления. Наиболее стойкими в среде сложных хлоридов молибдена материалами оказались молибден, вольфрам и кварц. В технологических условиях для процесса восстановления, видимо, будет использоваться аппаратура, футерованная плавленным кварцем.

Итогом работ по металлотермии является разработка в лабораторном масштабе технологии получения чистого молибдена крупнокристаллического строения восстановлением сложных хлоридов магнием с содержанием Fe, Si, Cu около 0,001%; Mn, Ni, Al, Zn, Pb, Cr, Sn, S и Na — меньше 0,001%.

Таким образом, в основе хлоридного способа переработки вольфрамомолибденового сырья лежит процесс хлорирования черного металла с получением в результате высших хлоридов вольфрама и молибдена, которые вступают во взаимодействие с солями щелочных металлов в специальных колонках, образуя плав сложных солей вольфрама и молибдена, плавящихся при 350—400°C. Этот плав, устойчивый на воздухе, переливают в аппараты восстановления, где низшие хлориды вольфрама и молибдена восстанавливаются магнием с образованием чистых кристаллов и мелких порошков вольфрама и молибдена.

Использование хлоридной схемы позволит снизить кондиции на концентраты, увеличить извлечение вольфрама и молибдена и организовать высокопроизводительные процессы их получения.

Электролитические процессы в производстве вольфрама и молибдена. Опытное рафинирование металлических отходов вольфрама и молибдена, рациональное использование которых в промышленности практически не осуществляется, показало, что этот процесс возможен. Обычно металлические отходы подвергают окислению и возвращают в производство. Около 30% металла практически находится в обороте наших предприятий, снижая их производительность.

Переработка металлического скрапа методом электролитического рафинирования позволяет быстро и экономично получить металл высокой чистоты, который после отмывки электролита можно непосредственно направить на дуговую плавку или переработку в металлокерамику.

Нами изучены возможности электролитического рафинирования отходов вольфрама и молибдена.

Электролитическое рафинирование отходов вольфрама осуществляли на электролизере, имевшем диаметр 100 мм при силе тока 25 а. Были проверены электролиты трех типов: хлоридные, хлоридно-фторидные и хлоридно-окисные.

В хлоридных и хлоридно-фторидном электролитах в качестве затравки для перенесения вольфрама с анода на катод использовали хлорид вольфрама (WCl_6). В хлоридном электролите усвоение WCl_6 было незначительным. В хлоридно-фторидном электролите растворимость вольфрама не превышала 5%.

В хлоридном электролите выход по току составлял 15% и потенциал катода отвечал выделению на нем натрия. В хлоридно-фторидном электролите выход по току составил 74—84%.

Наиболее обнадеживающие результаты были получены при использовании хлоридно-окисных электролитов: $CaCl_2 - CaO - WO_3$, $Na_2B_4O_7 - NaCl - WO_3$, $NaCl - Na_4P_2O_7 - WO_3$.

Лучшие результаты были получены в электролите хлористый натрий — пиррофосфат натрия. В этом случае выход по току составлял до 70%. Длительные испытания показали, что можно создать устойчивый, непрерывный процесс электролитического рафинирования вольфрама с высоким выходом по току.

Чистота катодного вольфрама была того же порядка, что и при работе на хлоридно-фторидном электролите. Крупность порошка составляла 0,03—0,4 мм.

Важное преимущество окисных электролитов перед фторидными заключается в лучшей очистке в них вольфрама от молибдена.

Таким образом, лабораторными исследованиями доказана принципиальная возможность электролитического рафинирования отходов вольфрама и разделения вольфрама и молибдена в процессе электролиза.

Видимо, электролитический процесс является одним из немногих, который позволяет очищать металлические отходы вольфрама от молибдена.

Исследование автоклавно-кислотного способа переработки шеелитового концентрата тырныаузского месторождения и применение жидкостной экстракции для разделения вольфрама и молибдена. Автоклавно-кислотный процесс переработки шеелитового концентрата — основного вида вольфрамового сырья в стране — позволяет значительно увеличить извлечение вольфрама из концентрата, доведя его до 99%, получить минимальные расходы соляной кислоты (не более 120% от теоретического) и ангидрид вольфрама высокой чистоты. В этом процессе шеелитовый концентрат обрабатывается соляной кислотой в две стадии. Сначала из концентрата удаляется кальцит обработкой слабой отработанной 20%-ной кислотой, затем после фильтрации и промывки сырой осадок разлагается в автоклаве при давлении 8—12 атм и температуре 180—220°С. После охлаждения к смеси добавляют окислитель (HNO_3), и при 40°С смесь промывают ацетоном. После отфильтровывания осадок подвергают аммиачной обработке, и из прозрачного раствора соляной кислотой осаждается чистая вольфрамовая кислота, после сушки и прокалки которой при 700°С получается вольфрамовый ангидрид с ~ 0,01% Мо.

Большой интерес, с нашей точки зрения, представляет получение чистой WO_3 из тырныаузского шеелитового концентрата с применением метода жидкостной экстракции. Сущность процесса состоит в одновременном разложении и экстракции шеелита смесью соляной кислоты и метилизобутилкетона. В твердой фазе при этом находится вольфрамовая кислота и неразложившийся концентрат, в органической фазе — молибден, по-видимому, в форме комплекса MoO_2Cl_2 с метилизобутил-кетон.

Опыты, проведенные с тырныаузским концентратом, позволили получить вольфрамовый ангидрид с содержанием в нем 0,05—0,01% Мо, в зависимости от условий проведения опытов.

Исследования по получению изделий металлического вольфрама осаждением его из газовой фазы на металлическую подложку. Применение методов механической обработки при изготовлении из вольфрама и молибдена небольших изделий, предназначенных для использования в электронных прибо-

рах, приводит к загрязнению поверхности этих изделий материалом инструмента, а это сокращает срок службы приборов.

Между тем из зарубежной практики известен способ прямого получения изделий для электронных приборов методом осаждения на нагретой поверхности тугоплавких металлов из газовой фазы посредством восстановления галогенидных соединений.

Таким путем осаждаются хрупкие сверхпроводящие материалы (сплавы) на пластичные металлы и хрупкие соединения ниобия и олова на ниобий или цирконий.

В выполненных работах в качестве исходного вещества использовали тексахлорид вольфрама (WCl_6), который восстанавливался водородом (соотношение объемов водорода и WCl_6 10 : 1) и осаждался на металлическую подложку требуемой формы (при 800—900°С).

На плоской медной подложке, после ее вытравливания, были получены плотные мелкокристаллические равномерные осадки толщиной 100—380 мк, имеющие длину 50—150 мм.

Выводы

1. Проведенные исследования показали, что применение электротермических процессов и электролиза в расплавленных средах, наряду с совершенствованием существующих технологических процессов, позволяет решить многие задачи, например, такие, как рациональное использование металлических отходов, увеличение извлечения металлов из сырья, повышение общей чистоты вольфрама и молибдена.

2. Использование хлорных процессов в производстве вольфрама и молибдена позволяет получать чистые тугоплавкие металлы, особенно вольфрам и молибден, при восстановлении солей сложных хлоридов.

3. Показана возможность получения плотных компактных осадков и полуфабрикатов (фольги, трубчатых и других изделий для радиоэлектроники) при использовании особенностей процесса восстановления WCl_6 водородом на медной подложке при 800—900°С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

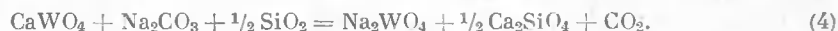
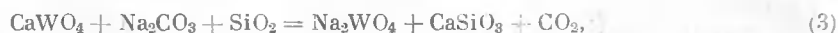
В. А. Резниченко, В. И. Соловьев,
Б. А. Бочков

Вольфрамат натрия из шеелитовых концентратов получают автоклавно-содовой переработкой этих концентратов или спеканием их с содой и кремнеземом при 900°С с последующим водным выщелачиванием вольфрамата из спека [1]. Процессы характеризуются большим расходом реагентов, особенно соды (значительно выше стехиометрического), отличаются малой производительностью и громоздкой гидрометаллургической схемой обработки спеков и очистки растворов. Этими процессами эффективно можно перерабатывать только сравнительно богатые вольфрамом концентраты.

Согласно данным работы [2], вольфрамат натрия можно получать методом сплавления реагентов. Однако в литературе нет данных о характере развития процессов при сплавлении реагентов, природе вольфраматного расплава и его взаимодействии с силикатным расплавом.

Авторы данного исследования стремились разработать физико-химические основы и технологию получения электротермического вольфрамата натрия в лабораторных условиях.

Процесс образования вольфрамата натрия при спекании или сплавлении шеелита с содой можно представить следующими реакциями:



Термодинамический анализ вероятности развития реакций (1) — (4), проведенный на основе данных литературы [3—6], позволил получить следующие уравнения:

$$\Delta F_T^0 = 14120 - 35,7T, \quad (1a)$$

$$\Delta F_T^0 = -13400 + 6,9T, \quad (2a)$$

$$\Delta F_T^0 = 100 - 29,1T, \quad (3a)$$

$$\Delta F_T^0 = 4700 - 28,7T. \quad (4a)$$

Полученные данные (рис. 1) позволяют предположить, что реакции непосредственного взаимодействия шеелита с содой и кремнеземом (3), (4) являются более предпочтительными при температурах сплавления реагентов, причем повышение температуры увеличивает полноту протекания этих реакций. В реальных условиях двуокись углерода — летучий продукт взаимодействия — непрерывно выводится из системы, что сдвигает рассматриваемые реакции в сторону образования вольфрамата натрия при температурах процесса.

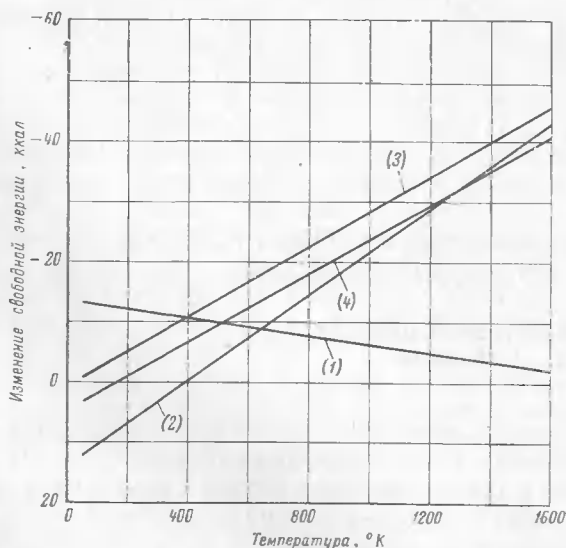


Рис. 1. Зависимость изменения значений свободной энергии реакций, возможных в процессе сплавления, от температуры (см. уравнения (1) — (4))

Возможная летучесть вольфрамата натрия может привести к осложнениям при сплавлении шеелита с содой, так как, согласно работе [7], нормальные вольфраматы щелочных металлов термически неустойчивы и испаряются при высоких температурах. Однако среди всех вольфрамов минимальной летучестью и максимальной термической устойчивостью обладает вольфрамат натрия. Так, при 1200° С за 6 час обнаруживается распад, который составляет 0,59% и испарение — 0,25%. Несмотря на то что температуры при

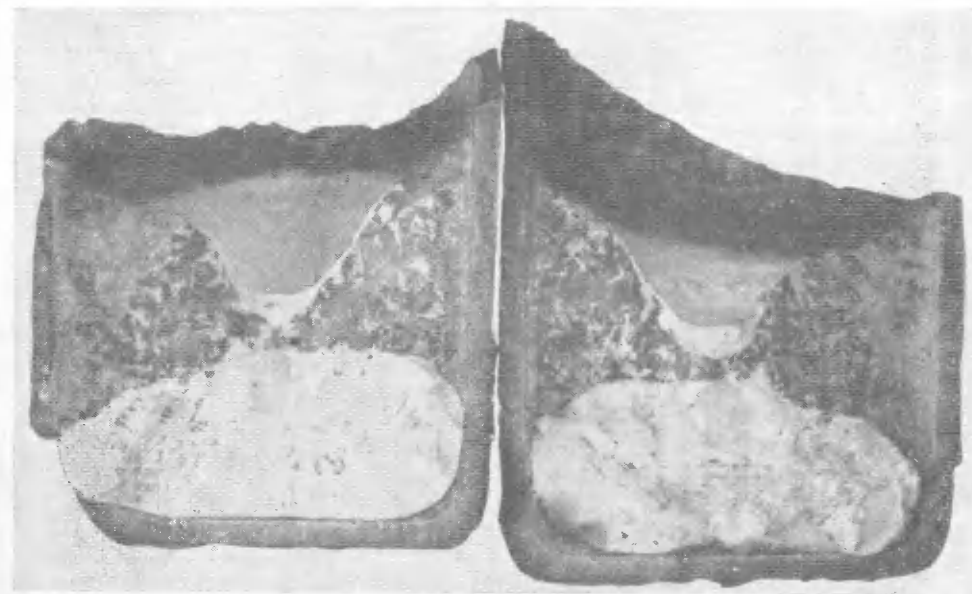


Рис. 2. Макроструктура расплава после затвердевания
Верхний темный слой — шлак, нижний светлый — вольфрамат натрия

электротермическом процессе несколько выше рассмотренных, летучесть вольфрамата натрия заведомо не может быть высокой, так как он находится под слоем силикатного расплава и получает тепло от этого слоя.

Методика проведения опытов. В качестве реагентов использовали тырн-аусский шеелитовый концентрат, содержащий 47% WO_3 и 8% MoO_3 , безводный углекислый натрий (марка «ХЧ») и кремнезем (марка «ЧДА»). Из указанных компонентов составляли шихту (см. таблицу), которую перемешивали, брикетировали и расплавляли в корундовом тигле (нагрев от генератора ЛГПЗ-30).

В качестве индуктора использовали графитовый экран. Температура опытов 1450—1500° С. Продукты сплавления подвергали гидрометаллургической переработке.

Результаты исследований и их обсуждение. Обнаружено расслоение продуктов сплавления на два несмешивающихся слоя (рис. 2), верхний слой представляет собой силикатный расплав, а нижний — вольфраматный расплав. Обнаруженное явление представляет большой научный и практический интерес. Это явление можно использовать для выделения вольфрамата натрия при раздельном выпуске силикатного шлака и вольфраматного расплава. Явление расслоения расплавов широко используют в черной и цветной металлургии, на нем основаны массовое производство чугуна, получение штейнов и другие процессы.

Полученный при таком процессе вольфрамат натрия, в отличие от приготавливаемого другими методами, назван электротермическим вольфраматом натрия.

После охлаждения расплавов они легко отделялись один от другого и каждый в отдельности подвергался выщелачиванию водой при 80° С, $T : Ж = 1 : 3$.

В твердых остатках от выщелачивания определяли содержание вольфрама.

Исследованиями установлено, что уменьшение избытка соды (ниже 64%) понижает степень извлечения вольфрама в раствор, а избыток (до 96%) прак-

Состав шихты для сплавления и спекания

Компонент шихты	Сплавление		Спекание [2]		Экономия материалов
	вес. %	на единицу WO ₃	вес. %	на единицу WO ₃	
Шеелитовый концентрат	61,45	—	49,5	—	—
Кремнезем	10,55	0,286	16,6	0,56	В 2 раза
Сода	28,00	0,765	33,9	1,14	В 1,5 раза
Всего	100,0	—	100,0	—	—
Избыток соды	64,0	—	96,0	—	—
Степень извлечения вольфрама в раствор .	98,25	—	96,00	—	—

тически не оказывает влияния на извлечение вольфрама, но ухудшает разделение расплава на два несмешивающихся слоя.

Уменьшение содержания кремнезема в шихте, как и увеличение его выше 12%, снижает степень извлечения вольфрама в раствор.

Из диаграмм состояния CaO — SiO₂ и CaO — SiO₂ — Na₂O — CO₂ [8, 10] следует, что в составе шлака могут находиться мета- и ортосиликаты кальция, а также конгруэнтно плавящееся соединение Na₂Ca₂Si₃O₉ и соединения Na₂Ca₃Si₆O₁₆ и Na₄CaSi₃O₉, плавящиеся incongruently. При этом при любом соотношении CaO : SiO₂ [9, 10] в системе вначале всегда образуется ортосиликат кальция, индифферентный к карбонатным расплавам, и лишь при температурах выше 1100°С ортосиликат кальция, при наличии несвязанной двуокиси кремния, распадается, и образуется метасиликат кальция, который полностью растворяется в расплаве соды, образуя названные трехкомпонентные соединения.

Минералогический анализ продуктов сплавления показал, что шлак состоит в основном из ярко поляризующих скелетных кристаллов гроздевидной формы тонковолокнистого строения. Недостаточно четкая кристаллизация их не дает возможности надежно определять их в сходящемся свете. Кристаллы, как правило, тонко переплетены со стеклом, что препятствует определению их показателей преломления. Чистые сколы кристаллов отличаются высоким светопреломлением ($> 1,706$ и $< 1,730$), что позволяет отнести их к двукальциевому силикату — ларниту — Ca₂SiO₄. Кроме ларнита, в шлаке встречаются низкодвуупреломляющие кристаллы с показателем преломления, близким к 1,599, т. е., по всей вероятности, кристаллы соединения Na₂Ca₂Si₃O₉. Ни метасиликат кальция, ни силикат натрия в шлаке обнаружены не были. Таким образом, данные минералогических исследований хорошо согласуются с данными термодинамического анализа. В нижнем слое, кроме вольфрамата натрия, обнаруживаются шеелит и соединения Na₂Ca₂Si₃O₉ и Na₂Ca₃Si₆O₁₆. Эти три соединения образуют нерастворимый остаток, который при оптимальной шихтовке не превышает 3,0—3,5% от веса нижнего слоя. Содержание ангидрида вольфрама в шлаке при этом не превышает 2,5%. Изучение распределения примесей между вольфраматным и силикатным расплавами показало, что до 40—50% S, 65—75% P и 100% Fe переходят в шлак, что позволяет значительно упростить дальнейшую гидрометаллургическую переработку электротермического вольфрамата натрия.

Выводы

1. В результате изучения процесса взаимодействия шеелита, соды и кремнезема установлено, что реакция полно протекает с образованием вольфрамата натрия. При этом образуются два несмешивающихся слоя: шлак и вольфрамат натрия. Содержание ангидрида вольфрама в шлаке не превышает 2,5%, а содержание силикатной фазы и шеелита в вольфрамате натрия находится на уровне 3,0—3,5%. В шлак переходит также до 50% S, до 75% P и почти 100% Fe. Это позволит уже на стадии электротермии освободиться от большинства примесей путем отдельного слива шлака и вольфрамата натрия из печи.

2. Изученный процесс переработки шеелитового концентрата позволяет уменьшить по сравнению с процессом спекания расход соды в 1,5 раза и кремнезема в 2 раза. Извлечение вольфрама при этом составляет около 98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. *Металлургия редких металлов*. Металлургиздат, 1964.
2. Г. И. Абашии, Г. М. Погосян. *Технология получения вольфрама и молибдена*. Металлургиздат, 1960.
3. «Справочник химика», т. I, 1962; т. II, 1962; т. III, 1962. Госхимиздат.
4. «Справочник доменщика», т. II. Металлургиздат, 1963.
5. Т. Н. Резухина, В. А. Левицкий, М. Я. Френкель. Термодинамические свойства вольфраматов бария и кальция. — *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, 1966, т. II, № 2.
6. W. M. Latimer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, стр. 818.
7. В. И. Слицин. Термическая устойчивость и летучесть нормальных вольфраматов. — *Ж. общ. хим.*, 1950, 20, вып. 3.
8. M. E r n s t. *Phase Diagrams for Ceramists*, part I, The American Ceramic Society, 1956.
9. В. Эйтель. *Физическая химия силикатов*. ОНТИ. — *Химтеорет*, 1936.
10. В. Эйтель. *Физическая химия силикатов*. ИЛ, 1962.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ ОТ ЗАТОЧКИ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА

А. Н. Зеликман, Ф. А. Гимельфарб

В пылевидные отходы от заточки твердосплавного инструмента (ПЗ) уходит более половины вольфрама и кобальта, идущих на производство твердосплавных резцов, однако это ценное вторичное сырье до сих пор не собирают и не перерабатывают из-за отсутствия приемлемой технологии регенерации ценных компонентов.

Твердосплавные резцы затачивают на абразивных кругах из зеленого карборунда на керамической связке. В состав ПЗ входят карбиды вольфрама, титана и кремния, металлическое железо, медь, кобальт, трехокись алюминия и т. д. В табл. 1 приведен рациональный состав двух проб ПЗ, отобранных на крупных металлообрабатывающих заводах, где заточка твердосплавного инструмента централизована.

Ситовой анализ ПЗ показал, что большая часть ПЗ (~ 75%) имеет крупность меньше 100 меш (табл. 2), при этом частицы твердого сплава концентрируются в наиболее мелких фракциях.

Выделить фракцию, обогащенную вольфрамом, очень трудно. Обогащение путем рассева дорого и малопроизводительно. Гравитационные же методы обогащения здесь непригодны из-за того, что мелкие кусочки тяжелого твердого сплава и более крупные, но легкие кусочки карборунда мало различаются по весу.

Много лет пытались разработать рациональную технологию обогащения и химико-металлургической переработки ПЗ [1], но положительных результатов до сих пор нет.

Таблица 1

Рациональный состав ПЗ, вес. %

Проба	WC	WO ₃	Co	SiC	Si	SiO ₂	Fe	Cu	TiC	Прочие
1	3,46	0,29	0,40	63,3	2,42	1,00	13,60	1,69	0,60	13,24
2	7,82	0,19	0,40	Н. о.	Н. о.	Н. о.	21,00	0,65	Н. о.	—

Нами изучены три технологических варианта переработки ПЗ.

I. Кислотный вариант (схема). Проводится выщелачивание металлических составляющих ПЗ (Co, Fe, Cu) серной, азотной, соляной кислотами или их смесями («обратный меланж» — $H_2SO_4 : HNO_3 = 9 : 1$), которые берут с небольшим избытком против расчетного количества.

При 50—80° С и $T : Ж = 1 : 4$ за 2 час в кислые растворы переходит практически все железо и 75—85% Co. Наиболее рентабельно сернокислотное выщелачивание. Растворы после выщелачивания содержат около 1 г/л кобальта, < 50 г/л железа (в основном в закисной форме) и < 5 г/л меди. Медь достаточно полно выщелачивается лишь в присутствии окислителей. Дальнейшую переработку щелоков для получения кобальтового концентрата можно осуществлять известными методами (ступенчатый гидролиз, осаждение химических соединений, ионный обмен, жидкостная экстракция и т. д.). Наиболее рациональный из них — жидкостная экстракция [2, 3]. Так, Мэгнер [3] предлагает избирательно экстрагировать кобальт из растворов, содержащих двухвалентное железо, динонисульфонафталиновой кислотой.

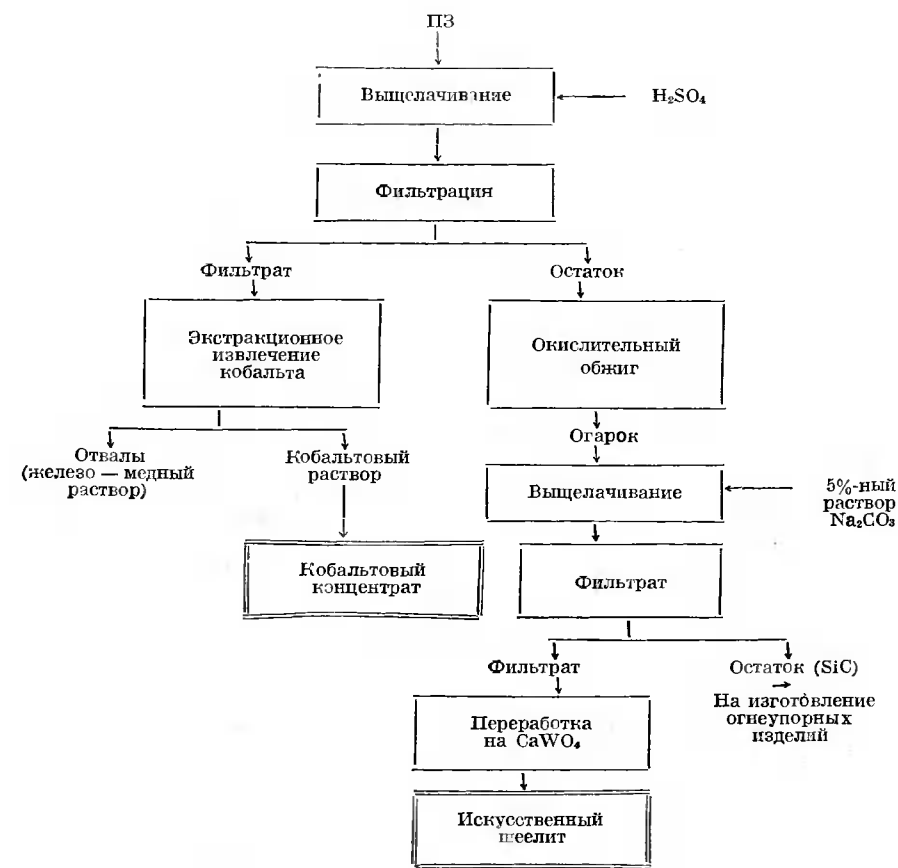
Таблица 2

Гранулометрический состав ПЗ (проба 1)

Фракция, мм	Выход фракции, вес. %	Содержание вольфрама		Выход вольфрама, вес. %
		вес. %	г	
+0,14	24,20	0,54	0,13	3,7
—0,1+0,070	44,11	1,09	0,49	14,0
—0,070	31,30	8,95	2,77	79,1
Потери	0,39	—	0,12	3,2
Итого	100,00		3,50	

Остаток от выщелачивания, содержащий в основном WC и карборунд (SiC), подвергают окислительному обжигу при 600—700° С в течение 1—2 час. При этом карбид вольфрама окисляется более чем на 95%, а карборунд практически не окисляется (< 1%).

Огарок выщелачивается 5%-ным раствором соды при $T : Ж = 1 : 3$ и подогреве раствора до 80° С. За 30 мин в раствор извлекается 98% окислен-



Технологическая схема кислотного варианта переработки пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента

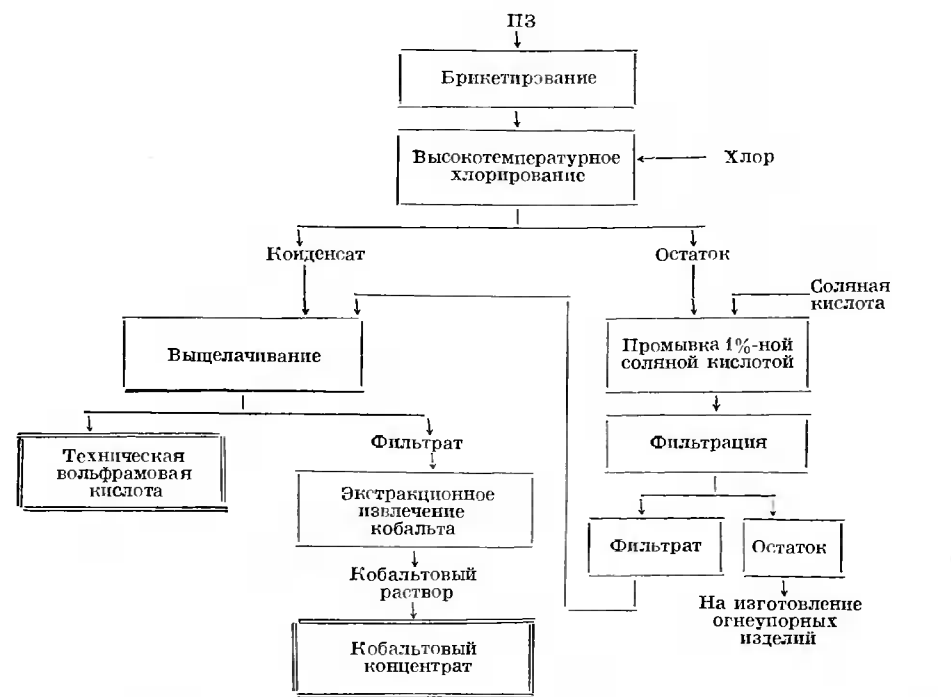
ного вольфрама. При этом в раствор переходит $\leq 0,5\%$ Si (от его общего количества в пыли). При пятикратном обороте раствора извлечение вольфрама снижается незначительно (до ~ 96%), а его концентрация достигает 60—80 г WO_3 на 1 л. Затем растворы перерабатывают известными методами [4] для получения искусственного шеелита или вольфрамового ангидрида.

Прямой обжиг ПЗ (без предварительного выщелачивания кислотами) непригоден из-за сильного спекания пыли (большая экзотермичность реакции окисления металлического железа), препятствующего дальнейшему окислению карбида вольфрама. Кроме того, образуются трудновыщелачиваемые соединения типа вольфрамита [5, 6, 7].

Остаток после содового выщелачивания, содержащий в основном карборунд, можно использовать в производстве огнеупорных изделий на основе карборунда.

II. Хлорный вариант (схема). Было установлено, что при определенных режимах происходит избирательное хлорирование карбида вольфрама, кобальта и других металлических примесей, тогда как карбид кремния хлорируется в малой степени. Опыты показали, что в присутствии железа, которое всегда содержится в ПЗ, скорость хлорирования карбида вольфрама (WC) резко возрастает благодаря активирующему действию хлоридов железа (см. табл. 3).

При 600° С за 2 час WC, содержащийся в ПЗ, хлорируется на 96%, и гексахлорид WCl_6 возгорается вместе с хлоридами железа. Частично возгораются также хлориды меди и кобальта. Карборунд практически не хлорируется.



Технологическая схема хлорного варианта переработки пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента

Примерно половина хлоридов кобальта и меди не возгоняется. Промывка остатка 1%-ной соляной кислотой обеспечивает полное извлечение в раствор хлоридов кобальта и меди. Конденсат хлоридов обрабатывают тем же раствором 1%-ной соляной кислоты при нагревании, при этом хлориды железа, меди, кобальта переходят в раствор, а хлориды вольфрама гидролизуются с образованием вольфрамовой кислоты.

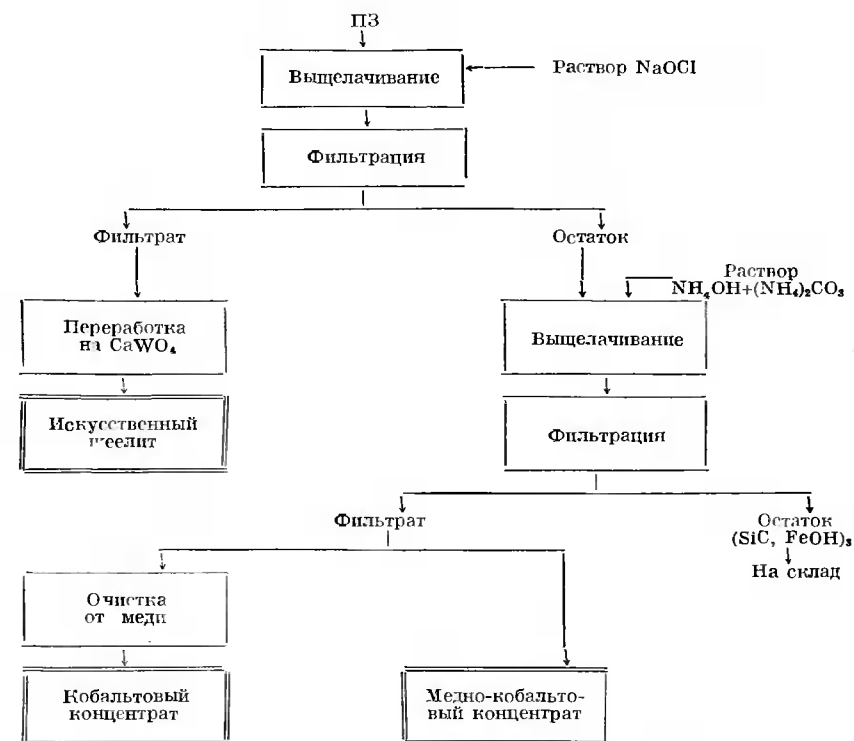
Полученную техническую вольфрамовую кислоту очищают обычными способами [4].

Кобальтовый концентрат выделяют из кислых растворов теми же методами, что и в варианте I [2, 3].

Таблица 3

Хлорирование WC в различных материалах (температура 600° С, продолжительность опыта 2 час, расход хлора ~15 л/час)

Материал	Исходный материал						Извлече- ние воль- фрама в конденсат, %
	навеска, г	содержание вольфрама		содержание железа		Fe W	
		%	г	%	г		
Чистый WC	3,0	93,8	2,81	0	0	0	36,0
Кек после кислотной обработки							
пыль 1	40,0	5,0	2,00	0,5	0,2	0,10	60,0
пыль 2	20,0	3,5	0,70	13,6	2,72	3,89	96,2



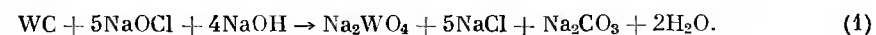
Технологическая схема гипохлоритного метода переработки пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента

Остаток после хлорирования, содержащий в основном карборунд и керамическую связку, можно использовать в производстве карборундовых огнеупорных изделий.

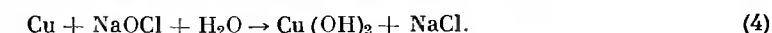
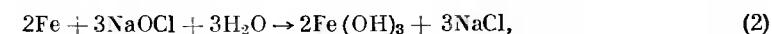
При промышленном осуществлении процесса в хлоратах шахтного типа потребуются предварительная грануляция (брикетирование) материала, поэтому были приготовлены гранулы диаметром 4—6 мм с использованием бентонита в качестве связующего компонента. Опыты показали, что хлорирование гранулированного пыли протекает практически так же, как и негранулированного материала, но прочность гранул после опытов недостаточна. Необходимы поиски каких-либо других связующих материалов.

III. Гипохлоритный вариант (схема). Как показали эксперименты, карбиды вольфрама достаточно быстро и полно окисляются растворами гипохлорита натрия в присутствии кобальта, железа, меди и их окислов, служащих катализаторами процесса. Карборунд в этих условиях окисляется очень незначительно (~1%). На основании этого нами был разработан [8] гипохлоритный способ извлечения вольфрама и кобальта из ПЗ.

При обработке пыли щелочным раствором гипохлорита натрия карбид вольфрама окисляется по реакции



Наряду с окислением WC происходит и окисление металлических составляющих — железа, меди, кобальта:



При окислении WC щелочными растворами гипохлорита образуется хорошо растворимый вольфрамат натрия, поэтому существует постоянный контакт частиц WC с окислителем. Напротив, при окислении металлических компонентов образуются нерастворимые в щелочах пленки гидроокисей, которые могут существенно тормозить процесс окисления железа, меди, кобальта.

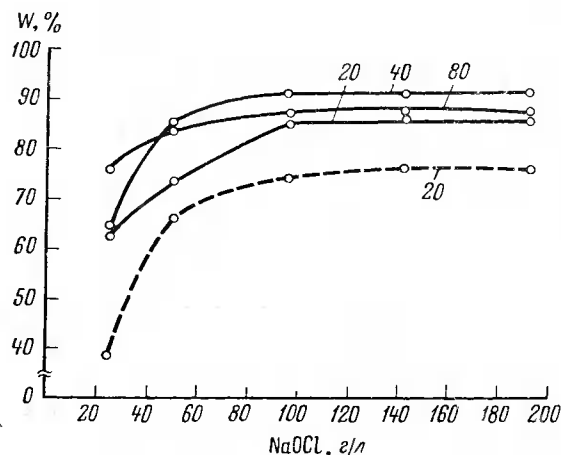


Рис. 1. Влияние исходной концентрации гипохлорита на извлечение вольфрама в раствор

Исходная навеска пыли 50,0 г; Т:Ж = 1:14; время выщелачивания 4 час; исходная температура — 20°С; концентрация NaOH 18 г/л

Пыль 1 — сплошные линии, пыль 2 — пунктирная линия. Цифры у кривых — температура, °С

Было изучено влияние ряда факторов на скорость реакции окисления карбида вольфрама в ПЗ (концентрация гипохлорита, температура, концентрация едкого натра, соотношение твердой и жидкой фаз и длительность выщелачивания).

Как видно из рис. 1, пыль 2 окисляется меньше, чем пыль 1. Это обусловлено, вероятно, большим содержанием кобальта, железа и меди (катализаторов) в пыли и ее тонкостью. Увеличение концентрации NaOCl выше 100 г/л в обоих случаях почти не влияет на извлечение вольфрама. Кроме того, при увеличении концентрации NaOCl реакция протекает очень бурно с большим выделением тепла. Увеличение скорости разложения гипохлорита при повышении его концентрации в присутствии твердых частиц существенно влияет на расход гипохлорита в процессе выщелачивания.

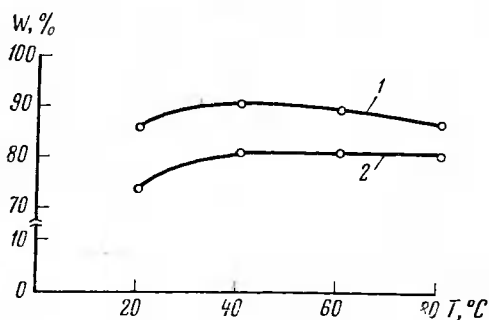


Рис. 2. Влияние температуры на степень извлечения вольфрама в раствор

Исходная навеска пыли 25,0 г; Т:Ж = 1:8; время выщелачивания 4 час; $C_{NaOCl} = 95$ г/л; $C_{NaOH} = 18$ г/л; 1 и 2 — пыль 1 и 2 соответственно

рис. 3, где после перемешивания в течение 2 час извлечение вольфрама при 40° С продолжает расти, а при 80° С прекращается.

Увеличение избытка жидкой фазы (Ж : Т ≥ 4) не приводит к повышению извлечения вольфрама. При любых Ж : Т переход вольфрама в раствор становится максимальным при 40° С.

Изменение концентрации едкого натра в пределах 20—200 г/л не влияет на извлечение вольфрама, но заметно ускоряет разложение гипохлорита.

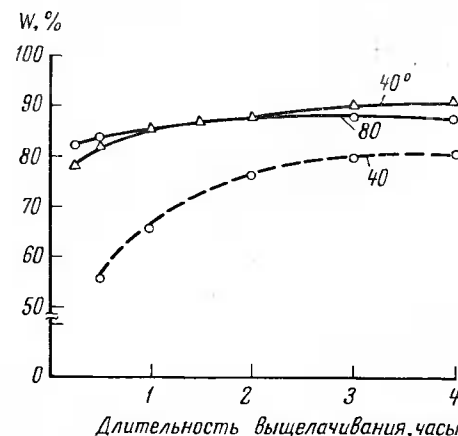


Рис. 3. Влияние длительности выщелачивания на степень извлечения вольфрама в раствор

Исходная навеска 25,0 г; Т:Ж = 1:8; $C_{NaOCl} = 95$ г/л; $C_{NaOH} = 18$ г/л

Пыль 1 — сплошные линии, пыль 2 — пунктирная линия. Цифры у кривых температуры, °С

Кроме того, при повышении концентрации едкого натра начинают образовываться неустойчивые комплексные соединения кобальта, меди и даже железа, которые переходят в раствор. Разрушить их можно либо нагреванием, либо добавкой перекиси водорода. Поэтому целесообразно использовать минимальную концентрацию едкого натра, но не ниже 15—20 г/л, так как иначе начнется интенсивный распад гипохлорита еще до загрузки твердого материала.

В результате было установлено, что максимальное извлечение вольфрама в раствор достигается при следующих условиях:

Концентрация NaOCl, г/л	100
Концентрация NaOH, г/л	20
Т:Ж	4—8
Температура, °С	40
Время выщелачивания, час	2—4

При этом 80—90% W окисляются и переходят в щелочные растворы. Карборунд в этих условиях практически не окисляется.

Кобальт извлекают из кеков после гипохлоритной обработки выщелачиванием аммиачно-карбонатными растворами. Этот способ извлечения кобальта давно используют в металлургии для переработки окисленных кобальтовых руд и всевозможных промпродуктов [9]. Наиболее целесообразны для извлечения кобальта в аммиачно-карбонатные растворы следующие условия: выщелачивающий раствор — 50 г/л NH_4OH + 100 г/л $(NH_4)_2CO_3$; температура 40—50° С; время выщелачивания 4 час.

При этом в раствор переходит 70—75% Со. Одновременно в раствор переходит медь. Из раствора можно выделить коллективный сульфидный медно-кобальтовый концентрат (соотношение Cu : Со = (4 : 1)), или, предварительно очистив раствор от меди известными методами (ионный обмен, цементация [9]), осадить из него более богатый кобальтовый концентрат (оксалат, сульфид и т. д.).

В 1964 г. на заводе Скопинцветмет была проведена проверка «гипохлоритного» варианта технологии с загрузками до 100 кг ПЗ. Результаты укруп-

Таблица 4

Химический состав искусственного шеелита (в пересчете на абсолютно сухое вещество), вес. %

	WO ₃	SiO ₂	Mo *	Cu	CaO	Прочие примеси
Искусственный шеелит	63,36	1,32	0,30	0,02	25,25	Не опр.
ТУ на КШИ	≥60	≤1,5	≤0,30	≤0,10	—	—

* Вероятно, внесен со стороны.

ненных опытов подтвердили данные лабораторных исследований. Растворы после гипохлоритного выщелачивания были переработаны по обычной технологической схеме с получением вольфрамата кальция. Полученный искусственный шеелит удовлетворяет техническим условиям, установленным на заводе Скопинцветмет (табл. 4).

Выводы

Приведенные выше результаты позволяют предварительно сопоставить три изученные технологические варианта переработки пыли (кислотный, хлорный, гипохлоритный).

1. Общее извлечение вольфрама в техническую вольфрамовую кислоту (или искусственный шеелит) по вариантам I и II — 90—95%, по варианту III — 80—85%.

2. В кислотной и хлорной технологических схемах кобальт вместе с железом и медью переходит в кислые растворы. Высокое содержание железа усложняет регенерацию кобальта из таких растворов, в частности, разработанным в СССР экстракционным методом с использованием жирных кислот.

В гипохлоритном варианте кобальт извлекается в аммиачно-карбонатные растворы, которые содержат только медь. Из этих растворов можно выделить коллективный сульфидный кобальто-медный концентрат с 10—30% Со.

3. Наиболее простая аппаратура у гипохлоритного варианта (пригодна стальная аппаратура), наиболее сложная — у «хлорного» из-за необходимости создания печей хлорирования и перехода в конденсат больших количеств хлорного железа.

4. Гипохлоритный вариант можно рекомендовать для переработки наиболее бедного сырья, содержащего достаточно много железа.

Хлорный вариант, напротив, целесообразно применять при низком содержании железа.

Более универсальным представляется кислотный вариант технологии, так как он практически не зависит от состава сырья и пригоден и для бедных материалов и для богатых концентратов (в том случае, если будет разработан рациональный вариант обогащения ПЗ).

Важной задачей является разработка экономичного способа извлечения кобальта из кислых растворов, содержащих медь и большие количества железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. М а л а х о в. Бюлл. ЦИИНЦМ, 1959, № 15 (40), стр. 35.
2. A. W. F l e t c h e r, I. G. W i l s o n. Inst. Mining and metallurgy, 1961, № 652, p. 355—366; 1962, № 666, p. 492—495.
3. J. E. M a g n e r. Extractive metallurgy copper, nickel and cobalt. N. Y.—London, 1961.
4. Г. И. А б а ш и н, Г. М. П о г о с я н. Технология получения вольфрама и молибдена. Металлургия, 1960.

5. Ю. Д. К о з м а н о в. Ж. неорг. хим., 1960, т. 5, вып. 9, стр. 2048.
6. Ю. Д. К о з м а н о в. Физика металлов и металловедение, 1957, т. 5, вып. 1, стр. 74.
7. Ю. Д. К о з м а н о в. Ж. физ. хим., 1957, 21, вып. 8, стр. 1861.
8. А. Н. З е л и к м а н, Ф. А. Г и м е л ь ф а р б. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1966, № 2, 110.
9. Г. Н. К р а с к о в с к и й. Сб. материалов по металлургии кобальта. Изд. ЦИИНЦМ, 1962, стр. 145.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ТЫРНЫАУЗСКОГО ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

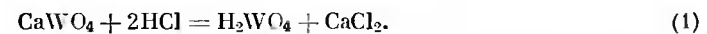
Ф. Я. Ирко в, П. Н. Крепков, А. В. Померанцева,
В. А. Резниченко

Цель настоящей работы состояла в разработке способа получения вольфрамовой кислоты высокой степени чистоты из отечественного сырья — тырныаузского шеелитового концентрата.

Трудность получения чистых индивидуальных химических соединений вольфрама и молибдена, входящих в состав данного концентрата в виде изоморфной смеси шеелита — CaWO₄ и повеллита — CaMoO₄, состоит в том, что химические свойства этих элементов подобны. Ни один существующий гидрометаллургический процесс переработки шеелитового концентрата на вольфрамовый ангидрид и паравольфрамат аммония (спекание или сплавление с содой, содово-автоклавный способ, выщелачивание растворами едких щелочей и разложение кислотами) не позволяет получить готовый продукт, удовлетворяющий по чистоте требованиям электронной и радиотехнической промышленности, особенно по примесям молибдена, кремния и др.

Чистую вольфрамовую кислоту получали методом одновременного разложения и экстракции шеелита смесью концентрированной HCl с одним из указанных ниже экстрагентов [1]. Основное внимание обращали на подбор наилучшего экстрагента, полную вскрытия концентрата, выход WO₃ и его чистоту.

Разложение концентрата проводили в присутствии небольших количеств концентрированной азотной кислоты, необходимой для окисления примесей и полноты разложения. При этом техническая вольфрамовая кислота, содержащая 2—3% примесей, получается уже на первой стадии. Количество концентрированной HCl для разных вариантов схемы может составлять 100%-ный и даже 400%-ный избыток от теоретически необходимого. Разложение происходило при нагревании в течение нескольких часов по реакции



В качестве экстрагентов были опробованы аналитически чистые метилизобутилкетон (МИБК), метилэтилкетон (МЭК), ацетофенон (АФ) и трибутилфосфат (ТБФ). Три первых растворителя применяли индивидуально, а ТБФ — в смеси с инертным разбавителем — керосином. Метилизобутилкетон очень полно экстрагирует шестивалентный молибден из 6—8-М растворов HCl [2, 3, 4]. Добавление HClO₄ к солянокислым растворам несколько повышает экстрагируемость шестивалентного молибдена, если концентрация HCl сравнительно невелика. Из растворов 6-М HCl, кроме молибдена, экстрагируются: Fe^{III}, Sb^{III,IV}, As^{IV}, Se^{IV}, Te^{IV}, Ge^{IV}, Cr^{III}, V^V; не экстрагируются: Fe^{II}, Sn^{II}, Cr^{III}, Mn^{II}, V^{IV}, Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Ta, B, W, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Th [5].

Трибутилфосфат также экстрагирует шестивалентный молибден из солянокислых растворов настолько полно, что точно определить величину коэффициента распределения не удалось [2,6]. Экстракция шестивалентного молибдена ТБФ происходит более полно при пониженных температурах (+ 5; + 10; + 25° С) [2].

В литературе нет данных об экстракции шестивалентного молибдена МЭК и АФ.

1. Методика исследований

Во всех опытах исходили из одноступенчатого разложения — экстракции. В процессе вскрытия концентрата образуется осадок H_2WO_4 , молибден из шеелита переходит в солянокислый раствор, из которого экстрагируется, видимо, в форме $MoOCl_2 \cdot 2H_2O$ (или $MoO_3 \cdot 2HCl$) [7]. Полученную фольфрамовую кислоту подвергали повторной аммиачной очистке и повторному осаждению из растворов вольфрамата аммония. Чистую H_2WO_4 высушивали и прокаливали в муфете при 700—800° С до WO_3 , затем проводили анализ на содержание молибдена и других примесей спектральным и колориметрически роданидным методом [8, 9]. «Отвалы» — неразложившиеся твердые остатки — анализировали колориметрически на вольфрам и молибден. Кислотное вскрытие шеелитового концентрата ¹ и экстракцию проводили в колбе с тремя горлышками, снабженной механической мешалкой, обратным водяным холодильником и термометром. Измельченный до 170 меш концентрат, крепкую HCl (34%) и экстрагент в количествах соответственно 50 г, 107 мл и 100 мл загружали в реактор и энергично перемешивали 7—8 час при 80° С. При применении в качестве экстрагента МЭК (температура кипения 80° С) экстракцию проводили при 60° С после разложения концентрата. За полчаса до окончания разложения в реакционную смесь добавляли 2,6 мл концентрированной HNO_3 . После охлаждения реакционной смеси жидкую фазу над осадком H_2WO_4 декантировали, осадок отфильтровывали и промывали на фильтре или декантацией. Промывку проводили сначала чистым МИБК

Таблица 1

Зависимость чистоты WO_3 от состава промывных вод

Опыт	Промывные воды	Содержание Мо (вес.%) в WO_3		Опыт	Промывные воды	Содержание Мо (вес.%) в WO_3	
		спектральный анализ	колориметрический анализ			спектральный анализ	колориметрический анализ
4	А	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	9	Б	$8 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
5		$3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	10		$< 1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
6		$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	11		$2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
7		$4 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	12		$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
8		$2 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	13		$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
				14		$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
				15		$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$

(при экстракции метилизобутилкетонем), затем 0,01 N HCl и H_2O (А) — в опытах 3—8, во всех остальных опытах — ацетоном, 0,01 N HCl и H_2O (Б). В табл. 1 приведены данные о влиянии состава промывных вод на чистоту готового вольфрамового ангидрида.

Из данных табл. 1 видно, что состав промывных вод существенно влияет на чистоту готового WO_3 . Все примененные в работе экстрагенты за исключе-

¹ Состав шеелитового концентрата КИИТ-2, вес. %: 47, 45 WO_3 ; 7,98 MoO_3 ; 2,98 SiO_2 ; 1,38 Al_2O_3 ; 31,58 CaO ; 1,09 MgO ; 0,40 FeO ; 1,50 CoO ; 0,49 S; 0,02 Cu (п. п. 0,30).

нием ТБФ в процессе разложения шеелита и особенно при добавлении HNO_3 сильно осмоляются. Вследствие этого осадок H_2WO_4 очень трудно отмыть от продуктов осмоления чистым экстрагентом, в то время как отмывка ацетоном осуществляется очень легко и полно.

Результаты исследований и их обсуждение

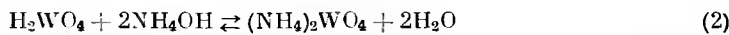
При кислотном вскрытии шеелитового концентрата процесс разложения сопровождается очисткой от многих примесей, отделяемых вместе с солянокислым фильтратом (P, As, Ca, Mo, S и др.). Полученную при разложении шеелита H_2WO_4 подвергали аммиачной очистке. Для этого ее пульпировали с водой и пульпу при постоянном перемешивании вносили в аммиачный раствор. После выдержки в течение 12 час растворы вольфрамата аммония отфильтровывали от твердого остатка — «отвала», состоящего из неразложившего концентрата, кремнезема и других примесей. Отвалы промывали, высушивали, прокаливали в муфете и анализировали, как указано выше. Результаты анализа приведены в табл. 2, из них видно, что в отвалах содержится до 14% W. Отвалы следует подвергать дополнительной переработке.

Таблица 2

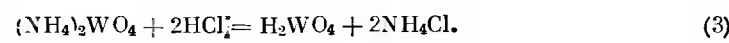
Выход отвала и содержание в нем вольфрама и молибдена

Опыт	Выход отвала (% от веса концентрата)	Степень вскрытия концентрата, %	Колориметрический анализ		Опыт	Выход отвала (% от веса концентрата)	Степень вскрытия концентрата, %	Колориметрический анализ	
			W, %	Mo, %				W, %	Mo, %
1	2,32	97,4	9,5	1,74	15	4,20	95,8	10,43	1,55
2	2,86	97,7	9,9	1,65	16	4,00	96,0	11,2	1,53
3	2,86	97,7	7,9	1,46	17	2,75	97,2	8,64	1,36
4	3,92	96,0	6,6	1,18	18	3,20	98,8	11,5	$9,33 \cdot 10^{-1}$
5	2,86	97,7	4,8	$8,94 \cdot 10^{-1}$	19	3,92	96,08	10,75	1,38
6	3,54	96,4	4,3	1,32	20	3,75	96,2	11,2	1,12
7	4,20	95,8	4,4	1,43	21	2,55	97,2	12,3	$9,4 \cdot 10^{-1}$
8	5,54	94,2	4,2	$9,75 \cdot 10^{-1}$	22	2,95	97,6	11,2	$9,7 \cdot 10^{-1}$
9	3,70	96,3	3,4	$9,95 \cdot 10^{-1}$	23	3,22	96,7	7,49	1,45
10	3,92	96,0	7,65	$8,45 \cdot 10^{-1}$	24	3,65	96,3	8,52	1,52
11	2,20	97,8	13,8	1,12	25	4,00	96,0	10,15	1,31
12	3,5	96,5	10,5	$7,33 \cdot 10^{-1}$	26	2,75	97,6	8,97	1,32
13	4,20	95,8	11,4	$9,34 \cdot 10^{-1}$	27	2,98	97,2	7,55	1,57
14	2,20	97,8	9,25	1,27	28	2,65	97,3	6,35	1,53

При растворении H_2WO_4 в водном растворе аммиака по реакции



происходит дополнительная очистка ее от SiO_2 , кальция, серы, железа и других примесей, однако аммиачный раствор может содержать соли натрия и молибдена, а также некоторое количество гидроксидов железа, поэтому его необходимо дополнительно очищать путем переосаждения H_2WO_4 из солянокислого раствора по реакции



Для получения хорошо фильтрующейся H_2WO_4 необходимо соблюдать условия получения ее желтой модификации [10]. Чистую H_2WO_4 высушивали п

Анализ готового WO_3 на содержание примесей и его выход(расход HCl — 200%, концентрация HCl — 34%, время 7—8 час, температура — $80^\circ C$, расход экстрагента — 100 мл)

Опыт	Содержание (вес.%) в WO ₃						колориметри- ческий анализ	Выход WO ₃ (вес.% от содержания его в концен- trate)	Наименование экстрагента (в индивидуальном виде или в смеси с инертным разбавителем)
	спектральный анализ								
	Si	Mo	Mg	Fe	Al	Ca			
1	1·10 ⁻²	6·10 ⁻¹	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻¹	97,3	Без экстрагента
2	5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻¹	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻¹	97,0	То же
3	1·10 ⁻²	4,7·10 ⁻¹	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻¹	96,8	»
4	1·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻²	95,9	МИБК
5	5·10 ⁻³	3·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻²	96,5	МИБК
6	1·10 ⁻³	2,5·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2·10 ⁻²	97,0	МИБК
7	1·10 ⁻²	4·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6,7·10 ⁻²	96,5	МИБК
8	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻²	96,8	МИБК
9	3·10 ⁻⁴	8·10 ⁻³	8·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6,9·10 ⁻³	96,3	МИБК
10	<3·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻³	4·10 ⁻³	1·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	95,6	МИБК
11	1·10 ⁻²	2·10 ⁻³	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	96,7	МИБК
12	>1·10 ⁻²	2·10 ⁻³	<3·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻³	97,0	МИБК
13	>1·10 ⁻²	6·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	97,5	МИБК
14	3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	96,9	МИБК
15	3·10 ⁻³	1·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	96,0	МИБК
16	4·10 ⁻³	3·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	95,5	МИБК + керосин 1 : 1,5
17	3·10 ⁻³	3·10 ⁻¹	3·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻¹	96,8	МИБК+керосин(40мл+60мл)
18	3·10 ⁻³	<3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	95,5	МИБК + ТБФ(40 мл+60 мл)
19	1·10 ⁻²	4·10 ⁻³	3·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻²	95,0	ТБФ + керосин 1 : 1,5
20	1·10 ⁻³	4·10 ⁻³	3·10 ⁻³	<3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻²	96,4	ТБФ + керосин 1 : 2
21	1·10 ⁻³	4·10 ⁻³	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻²	94,8	ТБФ + керосин 1 : 2
22	3·10 ⁻³	5·10 ⁻³	4·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻³	96,0	ТБФ + керосин 1 : 2
23	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻³	3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻³	95,8	ТБФ + керосин 1 : 2
24	8·10 ⁻⁴	3·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5,5·10 ⁻²	94,5	АФ
25	4·10 ⁻³	2,5·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻²	93,8	АФ
26	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻²	3·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻²	95,2	АФ
27	4·10 ⁻³	4,5·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6·10 ⁻²	93,5	МЭК
28	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻¹	93,2	МЭК
29	4·10 ⁻³	6·10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻²	94,0	МЭК

прокаливали до WO_3 , который анализировали, как указано выше. Результаты анализа приведены в табл. 3. На основании данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что с помощью МИБК и ТБФ как экстрагентов получен вольфрамовый ангидрид, содержащий $\geq 2 \cdot 10^{-2} \% \text{ Mo}$. При дополнительной промывке ацетоном H_2WO_4 , полученной при разложении концентрата и применении тех же экстрагентов, содержание молибдена в WO_3 снижается до $1-8 \cdot 10^{-3} \%$. Число опытов, проведенных с экстрагентами АФ и МЭК, недостаточно для однозначного вывода относительно их экстрагирующей способности по молибдену.

Выводы

1. При солянокислотном вскрытии тырныаузского шеелитового концентрата достигнута высокая степень его разложения (до 98%). Выход WO_3 при этом до 97%, а количество отвалов $\leq 5,5\%$ от веса концентрата.

2. Показано, что применение жидкостной экстракции в дополнение к обычным химическим методам очистки позволяет получать из данного концентрата вольфрамовый ангидрид с $2-7 \cdot 10^{-2} - 1-8 \cdot 10^{-3} \% \text{ Mo}$.

3. Наиболее чистый по молибдену WO_3 получен с помощью экстрагента МИБК ($1-8 \cdot 10^{-3} \%$). Большой недостаток МИБК — значительные потери его из-за осмоления и трудность регенерации.

4. ТБФ уступает МИБК по экстрагирующей способности относительно молибдена, но он стоек к действию HNO_3 и легко регенерируется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Abstr., 1963, v. 58, № 3, p. 1296.
2. G. R. Nelidow, R. M. Diamond. J. Phys. Chem., 1959, 59, p. 710.
3. G. R. Waterbury, C. E. Bricker. Z. analyt. Chem., 1957, 29, p. 129.
4. H. Goto, J. Kakita. Science Rept. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A., 1959, v. II, p. 1.
5. A. Cleassen, L. Bastings. Z. analyt. Chem., 1958, 160, p. 403.
6. T. Ishimaru, R. Watanabe, E. Nakamura. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, p. 633.
7. J. Вуе. Compt. rend., 1963, 203, p. 321.
8. Л. Б. Гинзбург. Э. П. Шкробот. Труды Гинцветмета, № 12. Metallurgizdat, 1956, стр. 52.
9. А. А. Астанина, П. И. Пономарев. Фотометрические методы определения элементов. ИМЕТ им. А. А. Байкова, 1960, вып. 1, стр. 41.
10. К. Агте, И. Вацек. Вольфрам и молибден. Изд-во «Энергия», 1964.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Получение металлических вольфрама и молибдена основано на восстановлении ангидридов водородом. Полученные металлические порошки переводят в компактное состояние методами металлокерамики. К изделиям из вольфрама и молибдена предъявляются все более высокие требования. Это заставляет повышать чистоту исходных порошков, осуществлять рафинирование металлов и сплавов на стадиях перевода их в компактное состояние путем проведения процессов в вакууме (сварка, дуговая и электроннолучевая плавка штабиков), раскисления вольфрама и молибдена при плавке и рафинирования тугоплавких металлов методом зонной электроннолучевой плавки. Основные достижения процесса рафинирования тугоплавких металлов — получение чистых монокристаллов вольфрама и молибдена, обладающих высокой пластичностью, все более широко применяемых для производства проволоки, некоторых полуфабрикатов и изделий, например трубок.

Исследования природы низкотемпературной хрупкости вольфрама, обобщенные в данной главе, позволяют сделать вывод о том, что хладноломкость вольфрама обусловлена природой этого металла: особенностями электронного строения и чрезвычайно низкой растворимостью в нем примесей внедрения. Уменьшить хладноломкость можно созданием мелко- и монокристаллической структуры металла высокой чистоты, легированием вольфрама, а главное, значительным повышением чистоты исходного металла и сохранением ее на стадиях перевода его в компактное состояние. К чистоте вольфрама предъявляют следующие требования: общее содержание примесей $\leq 7 \cdot 10^{-4} \%$, содержание каждой примеси $\leq 10^{-4} \%$.

Для повышения чистоты вольфрама и молибдена очень важно изучить поведение примесей на всех стадиях получения металла и влияние условий каждого из переделов на чистоту металла. Такие исследования позволили определить условия повышения чистоты металлов: более тщательная очистка рапторов, дробная кристаллизация молибдатов, исключение загрязнения от аппаратуры на стадиях разложения парамолибдата, восстановления ангидридов водородом и перевода его в компактное состояние.

Дальнейшее повышение чистоты вольфрама и молибдена возможно при использовании хлорного, карбонильного, металлотермического, электрохимического и других процессов получения чистых металлов, исключающих возможность загрязнения, особенно примесями внедрения, и полностью предотвращающих частичное окисление тугоплавких металлов.

Применение галогенидов для получения чистых металлов, обладающих высокой летучестью, открывает возможность использования транспортных реакций для получения не только отложений чистых металлов, но также компактных полуфабрикатов и изделий. Этот процесс широко используется в зарубежной практике для изготовления изделий для электроники и микрорадиоэлектроники. Изучение этого процесса представляет большой интерес в теоретическом аспекте, так как при восстановлении, например, гексахлорида вольфрама водородом на медной подложке в условиях пониженного давления обнаружено, что медная подложка не только является своеобразным кристаллизатором металла из газовой фазы, но и оказывает каталитическое влияние на развитие рассматриваемой реакции восстановления, которая носит сорбционный характер.

Немаловажное значение в рафинировании тугоплавких металлов имеют процессы испарения основного металла и примесей. Экспериментальное изучение этих процессов осложняется трудностями методического характера, например, оценки скорости испарения металлов в твердом и жидком состояниях. Поэтому методические работы, связанные с процессом испарения, могут представлять большой интерес для исследователей.

Важное значение, особенно для практики, имеют обобщения работы коллектива инженеров МЭЛЗ по созданию, освоению, улучшению свойств и применению сплавов и различных марок вольфрама и молибдена. Этот завод сыграл важную роль в создании и развитии производства и применения тугоплавких металлов в нашей стране.

Немаловажное значение для увеличения сроков и эффективности службы тугоплавких металлов имеют защита этих металлов и сплавов от окисления и других видов поражения в агрессивных средах, особенно при высоких температурах, повышение излучательной способности, нанесение электропроводных слоев и покрытий для облегчения обработки тугоплавких металлов и др. Защита металлов нанесением покрытий представляет очень важную и трудную задачу. Одним из наиболее распространенных методов получения покрытий является электрохимический метод, который позволяет получать надежные покрытия высокого качества.

Материалы данной главы охватывают широкий круг вопросов, связанных с повышением чистоты вольфрама и молибдена, разработкой способов получения чистых металлов и сплавов, их обработкой с целью защиты от внешних агрессивных воздействий и применением тугоплавких металлов в технике.

О НЕКОТОРЫХ ФАКТОРАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ХРУПКОСТИ ВОЛЬФРАМА

Ч. В. Копецкий, В. М. Пановко,
В. Л. Гиршов

Хладноломкость металлов, т. е. резкое падение пластичности при понижении температуры испытания ниже некоторой критической температуры T_x , изучалась целым рядом исследователей, обзор работ которых дан Н. Н. Давиденковым и Т. Н. Чучманом [3], а также А. А. Пресняковым и Л. И. Даутовой [4].

Н. Н. Давиденков и Т. Н. Чучман указывают, что с механической точки зрения склонность металла к хладноломкости связана со значительным ростом предела текучести при понижении температуры и достаточно низким сопротивлением металла отрыву при этих температурах. В пользу этого положения свидетельствуют данные Бехтольда [43], приведенные в табл. 1.

Резкое повышение предела текучести при понижении температуры испытания — характерная особенность ОЦК-металлов. Например, если при понижении температуры испытания от комнатной до 77°K предел текучести металлов с решетками ГЦК и ГПУ возрастает на 20%, то металлы с ОЦК решетками становятся прочнее в 4—10 раз [44]. Это можно объяснить с позиций блокирования дислокаций примесями (механизм Коттрела) и с точки зрения механизма «самоупрочнения» Пайерлса — Набарро и Шека, который должен действовать в металлах любой чистоты [44].

В соответствии с этим существуют две различные точки зрения и на природу хладноломкости. Более распространенная из них состоит в том, что хладноломкость связана, главным образом, с действием примесей [6, 10];

Таблица 1

Температура начала резкого повышения предела текучести и температура хрупкого разрушения некоторых металлов [43]

Элемент	Температура начала резкого повышения предела текучести, °C	Температура хрупкого разрушения, °C
Fe (0,2% C)	—50	—200
Mo	+200	—50
Ta	+300	—
W	+400	+120

сейчас развивается другая точка зрения, рассматривающая это явление как результат влияния не только примесей, но и таких факторов, как тип кристаллической решетки, электронное строение металла, характер межатомных связей и т. п. [11, 12, 38]. Однако во всех случаях очень большое значение имеют факторы, связанные с изготовлением и обработкой тугоплавких металлов («металлургические» факторы), такие, как степень чистоты, тип, вид и характер распределения примесей, а также характер структуры металла.

1. Влияние примесей внедрения

Отрицательное влияние примесей внедрения (O_2 , N_2 , H_2 , C) на хрупкость тугоплавких металлов общепризнанно [2, 6, 10]. Однако все еще неясно, чем определяется повышенная хрупкость менее чистых металлов — выпадением второй фазы, располагающейся по границам зерен, или усилением взаимодействия примесей с дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки в твердом растворе. Хан, Жилберт и Джэффи [6], обобщая вопрос о влиянии примесей внедрения на порог хладноломкости тугоплавких металлов, рассчитали предельное содержание примесей в металлах Va и VIa групп; их данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание примесей внедрения в твердых растворах на базе элементов Va и VIa групп [6] $\times 10^4$ %

Элемент	Va			VIa		
	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
H_2	10 000	9000	40 000	0,1—1,0	0,1	Н. опр.
C	1000	100	70	0,1—1,0	0,1—1,0	0,1
N_2	5000	300	1000	0,1	1,0	0,1
O_2	3000	1000	200	0,1	1,0	1,0

Результаты, приведенные в табл. 2, соответствуют температурам, при которых коэффициент диффузии становится равным 10^{-11} $см^2/сек$. Наши подсчеты показывают, что такое значение коэффициента диффузии в вольфраме достигается для углерода при 1100—1200° K, а для кислорода при 400—600° K. Следует отметить, что данных о растворимости примесей внедрения в тугоплавких металлах группы VIa даже при высоких температурах явно недо-

Таблица 3

Растворимость азота в молибдене и вольфраме при 1 атм [40]

Температура, °C	Mo		W	
	вес. %, $\times 10^4$	$см^3/100 г$	вес. %, $\times 10^4$	$см^3/100 г$
2400	2,0	16,0	3,8	0,304
2000	1,05	8,4	1,1	0,038
1600	0,43	3,44	0,19	0,015
1200	0,105	0,84	0,013	0,001

статочно. Можно указать лишь работы [6, 40, 41, 42] по растворимости азота (табл. 3) и углерода (табл. 4).

Сравнивая растворимость примесей внедрения в металлах Va и VIa групп (см. табл. 2) и различие их механических (в первую очередь пластических) характеристик, Хан и др. [6] пришли к выводу, что повышенная хрупкость металлов группы VIa определяется выпадением и неблагоприятным расположением избыточных фаз, образованных примесями. Действительно, сравнивая данные, приведенные в табл. 2—4, и данные химического анализа чистейшего вольфрама (табл. 5), можно установить, что получаемый сейчас вольфрам — сплав, пересыщенный относительно примесей внедрения, в котором образуется значительное количество избыточных фаз. В конечном счете это может привести к трещинам и межзеренному разрушению.

В то же время авторы работы [6] не отрицают, что существенный вклад в снижение пластичности вносят примеси, находящиеся в твердом растворе (блокирование дислокаций, образование насыщенных атмосфер примесей и т. д.).

Таблица 4

Растворимость углерода в молибдене и вольфраме

Температура, °C	Металл	Растворимость		Источник
		атом. %	вес. %, $\times 10^4$	
2100	Mo	0,9	11,4	[41]
1650		0,2	2,68	
2600	W	0,7	4,62	[41]
2400		0,3	1,96	[42]
2300		0,18	1,18	[42]
2000		0,05	0,328	[42]
1800		0,1	0,656	[41]

Интересная работа по выявлению влияния примесей на пластичность монокристаллического вольфрама опубликована Ку [18]. Автор исследовал характеристики пластичности металлов различной степени чистоты: общее количество примесей Ку определял химическим анализом, а содержание примесей в твердом растворе — по значению остаточного удельного электросопротивления, предполагая, что каждый 1 ат. % примесей повышает электросопротивление на 1 $мкОм \cdot см$. При очистке монокристаллов от примесей за счет увеличения числа проходов зоны содержание примесей в твердом раство-

Таблица 5

Содержание примесей внедрения в чистейшем вольфраме

Материал, метод получения	Содержание примесей, $\times 10^4$ %				Источник
	H ₂	C	N ₂	O ₂	
Порошковый	1—3	2—50	5—30	1—50	[13]
Исходный порошковый	1,2	Не опр.	3	2,8	[14]
Тот же после зонной очистки	0,3—0,6	» »	0,4—0,6	2,0—2,6	[14]
Монокристалл после зонной очистки в ваку- уме 10^{-9} мм рт. ст. . .	0,1	» »	0,3	0,5	[14]
Монокристалл	0,5	20	20	20	[16]
Монокристалл	Не опр.	32	0,4	0,2	[9]
Поликристалл (дуговая плавка)	1,0	6—8	10—12	5—7	[50]
Поликристалл (элект- роннолучевая плавка)	1,0	6—9	6—7	3—4	[50]
Монокристалл	0,7—1,5	17—30	1—20	4—30	[15]

ре (по данным измерения удельного электросопротивления) уменьшилось на $4 \cdot 10^{-4}$ ат. %. Подсчитывая затем предполагаемое снижение предела текучести, K_u получил значения более низкие, чем фактически полученные в его эксперименте. Это дало основание принять, что образование избыточных частиц второй фазы более заметно повышает предел текучести, чем загрязнение твердого раствора.

Иной путь измерения чистоты твердого раствора вольфрама по примесям внедрения применял Шнитцель [49, 45]. Он закаливал полученные монокристаллы от температур максимальной растворимости примесей (2200 — 2400° C) и сравнивал механические свойства литых и закаленных образцов при различных температурах. Перераспределение примесей между твердым раствором и избыточной фазой контролировалось изменением остаточного электросопротивления. Опыты Шнитцеля показывают, что переход примесей в твердый раствор при закалке заметно повышает предел текучести по сравнению с исходным «литым» состоянием (табл. 6).

Таблица 6

Влияние загрязненности твердого раствора примесями внедрения на предел текучести монокристаллов вольфрама [45]

Состояние металла	$\frac{R_{293^\circ K}}{R_{4,2^\circ K}}$	Предел текучести, кг/мм^2 при $T, ^\circ\text{C}$			
		550	600	700	800
Исходное (литое)	12,209	1,4	1,55	2,81	2,1
Закалка 2200° C, 15 мин	630	6,19	4,07	5,62	3,51

Аналогичные опыты провели Кайрис и Грант [21], показавшие, что с увеличением скорости охлаждения от высоких температур порог хладноломкости хрома повышается. Вместе с тем есть сведения [34], что закалка молибдена от температур порядка 2100° C резко повышает его пластичность. Жилберт и Клейн [46] в опытах по определению температуры хладноломкости хромовой проволоки также показали, что пластичность закаленного

хрома понижается, если его после закалки от 1000° C подвергнуть длительному отжигу. Этот процесс сопровождается уменьшением пика внутреннего трения, соответствующего растворенному азоту. Авторы считают свои опыты аргументом в пользу охрупчивающего влияния выделившихся примесей и полагают, что результаты других авторов отличаются от приводимых ими из-за недостаточной скорости закалки. По их мнению, это способствует модифицируемому влиянию избыточной фазы, что и вызывает противоположный эффект.

Следует все же признать, что многие исследователи считают основной причиной охрупчивающего влияния примесей не выделение неблагоприятно расположенной избыточной составляющей, а специфический характер поведения примесей в твердом растворе. М. И. Гаврилюк и др. [20] полагают, что хрупкость возникает как результат межкристаллитной внутренней адсорбции примесей, ослабляющей межзеренные прослойки, но не сопровождающейся выделением избыточной примеси. Майерс и др. [34] считают, что основное влияние на характеристики хрупко-вязкого перехода поликристаллических тугоплавких металлов оказывают зоны упрочненного твердого раствора, образующиеся вблизи границ зерен и препятствующие передаче скольжения от зерна к зерну. Диффузия примеси к границе зерна осуществляется за счет энергии активации сегрегации примеси U , определяемой разностью энергии искажений, вызываемых примесными атомами на границе и в теле зерна. Математически эта зависимость описывается уравнением

$$C_{г.з} = \frac{C_l}{v_{г.з} \left(1 - e^{-\frac{U_n}{RT}} \right) + e^{-\frac{U_n}{RT}}}, \quad (1)$$

где:

- C_l — средняя концентрация примеси в единичном объеме зерна;
- $C_{г.з}$ — концентрация примеси вблизи границы зерна;
- $v_{г.з}$ — объем приграничного слоя с концентрацией примеси $C_{г.з}$;
- U — энергия активации сегрегации;
- T — абсолютная температура;
- R — газовая постоянная.

Это уравнение позволяет построить зависимость $C_{г.з} = f(T)$ при заданных U , C_l , $v_{г.з}$ (рис. 1); получить математическое выражение для температуры хрупко-вязкого перехода тугоплавких металлов $T_{хл}$:

$$T_{хл} = \frac{\frac{U}{R}}{\ln(1 - v_{г.з}) - \ln\left(\frac{C_l}{C_{г.з}^*} - v_{г.з}\right)}, \quad (2)$$

где:

$T_{хл}$ — температура хладноломкости; $C_{г.з}^*$ — концентрация примеси на границе зерна, при которой исключена передача скольжения.

Кроме того, уравнение (1) дает возможность теоретически определить температуру хладноломкости ($T_{хл}$), в зависимости от содержания примесей внедрения для различных значений энергии активации сегрегации (рис. 2).

Сопоставив полученные теоретические значения $T_{хл}$ с известными эмпирическими значениями, авторы определили значения U ($U \leq 5000$ кал/моль для металлов Va группы и $U \leq 5000$ кал/моль для металлов VIa группы). Ряд зависимостей, выведенных авторами на основании указанной модели, оказался в хорошем соответствии с практическими данными. Учитывая изложенное выше, а также то, что металлографический анализ не обнаруживает присутствия избыточных фаз в вольфраме [9, 20], следует считать, что механизм, предложенный в работе [10], связанный с образованием вторых фаз по границам зерен, не единственный.

Общепризнанного мнения о вредном влиянии примесей внедрения также нет. Для элементов группы Va наиболее вредной примесью считается водород, далее азот, кислород и углерод [6]. Для молибдена предложен другой порядок: кислород, азот, углерод [2], хотя известно, что молибден с $200 \cdot 10^{-4}\%$ O₂ и размером зерна 500 м.м.^{-2} обладает удовлетворительной пластичностью.

Стефенс [35], изучая влияние добавок кислорода и углерода на характеристики прочности моно- и поликристаллического вольфрама, установил, что углерод снижает пластичность, образуя облака примесей возле дислокаций, а кислород сегрегирует к границам зерен, образуя зоны упрочненного твердого раствора в соответствии с указанными представлениями [20, 34].

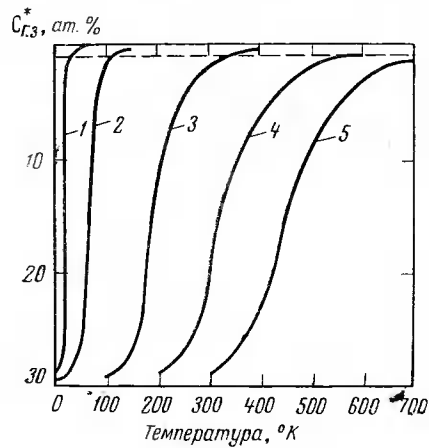


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов примесей на границе зерна от температуры [34]
1 — $u = 300 \text{ кал/моль}$; 2 — 1000; 3 — 3000;
4 — 5000; 5 — 7000

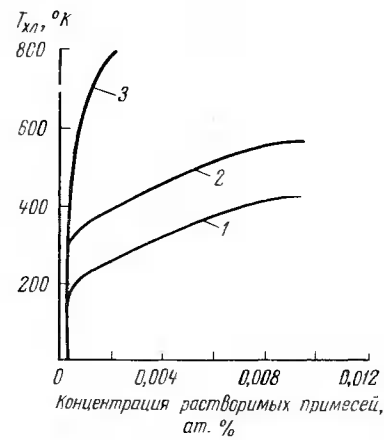


Рис. 2. Теоретические данные о влиянии номинальной концентрации примесей хладноломкости тугоплавких металлов [34]
1 — $u = 3500 \text{ кал/моль}$; 2 — 5000; 3 — 10000

В работе [34] сделана попытка теоретически решить вопрос о вредном влиянии примесей внедрения. Учитывая, что энергия активации сегрегации примеси зависит от температуры хладноломкости $T_{хл.}$ [см. уравнение (2)], а также, что ее значения растут при увеличении степени несоответствия и диффузионной подвижности атома примеси, авторы заключают, что наиболее вредными с точки зрения хрупкости будут легкоподвижные атомы с большой степенью несоответствия. Однако отсутствие экспериментальных значений U не дает возможности конкретизировать это положение. Других результатов или хотя бы исследований, к сожалению, в печати нет. Тайц и Вилсон [2] указывают, что весьма трудно не только разделить влияние различных примесей, но даже отделить их суммарное влияние от влияния размера зерна и деформационного упрочнения. Признано лишь то, что все примеси снижают пластичность, что их влияние не аддитивно и что оно может быть преодолено легированием или термомеханической обработкой, а может быть и их совокупностью. Эксперименты последних лет позволяют предположить, что одной из вреднейших примесей в вольфраме является углерод [9, 15, 16, 23].

2. Влияние металлических примесей

Металлические примеси оказывают относительно меньшее влияние на пластичность тугоплавких металлов. Все же по мере повышения чистоты этих металлов по примесям внедрения роль металлических примесей будет возрастать. Аллен, Майкус и Джэффи [9] полагают, что при суммарном содержании примесей внедрения порядка $40 \cdot 10^{-4}\%$ именно содержание метал-

лических примесей определяет пластичность вольфрама. Суммарное количество примесей в металлокерамическом вольфраме составляет примерно $150 \div 400 \cdot 10^{-4}\%$; основные из них — молибден, железо и кремний. Однако возможно присутствие и других элементов, в частности Al, Sn, Sb, Cu, Bi, Mg, P, S, Cd, Na, K, Ca, Cr, Ni, Co, Ti, Zr и т. д. Опубликованных данных относительно поведения примесей при обработке тугоплавких металлов почти нет. Известны только данные Бэша [13], указавшего, что вакуумный отжиг при 2000°C снижает содержание в вольфраме титана, кремния, и алюминия, а отжиг при 2485°C — содержание кислорода, азота и углерода. Резко снизить содержание примесей внедрения и замещения в металле можно, только тщательно соблюдая технологию, применяя пооперационный контроль химического состава и новейшие методы плавки и химической очистки порошка вольфрама в процессе его получения (хлорирование, фторидный вольфрам, переоочистка паравольфрамата и т. п.).

3. Влияние границ зерен

Повышенную пластичность монокристаллов тугоплавких металлов по сравнению с поликристаллами иногда ошибочно объясняют только повышенной чистотой монокристаллов, связанной с особенностями их получения. Известно, однако, что усложнение характера скольжения (множественность систем скольжения) и трудности его передачи от зерна к зерну, возникающие при введении границ зерен, являются, по крайней мере, не менее важным фактором понижения пластичности поликристалла. Не удивительны поэтому результаты экспериментов Аллена и др. [9], наблюдавших резкое падение пластичности вольфрама при переходе от монокристаллов к поликристаллу при одинаковом химическом составе по примесям.

Появление границ зерен [9] оказывает отрицательное действие, значительно превосходящее влияние загрязнений, исследованное авторами; изменение размера зерна поликристалла имеет меньшее значение. Приводимые в

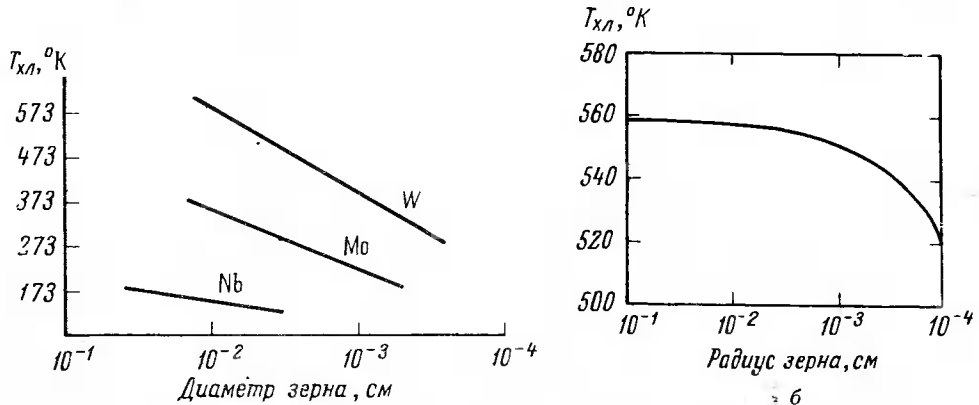


Рис. 3. Влияние размера зерна на порог хладноломкости [36]
а — экспериментальные данные [5]; б — теоретические данные [36]

литературе данные о сравнительном влиянии степени чистоты и изменения размера зерна достаточно противоречивы. Орехотский и Стениц [7], например, указывают, что размер зерна имеет гораздо меньшее значение, чем очистка металла от примесей; Майкус и Огдэн [16] придерживаются противоположной точки зрения. Эти разногласия, возможно, связаны с тем, что степень влияния одного из этих параметров определяется значениями другого. Указанное справедливо и для влияния размера зерна на положение температуры хрупкости $T_{х.}$

Сейгл и Диккенсон [5] показали, что существует прямая зависимость между размером зерна и температурой хладноломкости для ниобия, молибдена и вольфрама (рис. 3,а). Известно также положительное влияние измельчения зерна методом гарнисажной плавки на свойства молибдена в литом и деформированном состояниях. Вместе с тем имеются прямые указания Ку [17] на отсутствие корреляции между размером зерна и порогом хладноломкости для вольфрама, а Олкотт и Батчелор [1] сообщают, что крупнозернистый вольфрам обнаруживает больший запас пластичности, чем мелкозернистый. Методические трудности с выявлением влияния «чистого» размера зерна связаны, очевидно, с тем, что практически невозможно получить металл с различным размером зерна, но совершенно одинаковой субструктурой и распределением примесей. Изменение размера зерна, как правило, достигается термической обработкой, а она приводит к изменению субструктуры и перераспределению примесей, что создает побочные эффекты.

Теоретически вопрос о влиянии размера зерна рассмотрен Майерсом и др. [34]. Принимая толщину приграничных участков, обогащенных примесями до концентрации $C_{г.з.}$, равной t , авторы определили объем этих участков $v_{г.з.}$ [см. уравнение (1)] как произведение

$$v_{г.з.} = S_{п.з.} \cdot t, \quad (3)$$

где $S_{п.з.}$ — удельная поверхность зерна;

$$S_{п.з.} = \frac{\text{площадь поверхности зерна}}{\text{объем зерна}} = \frac{Pr^2}{Qr^3} = \frac{P}{Qr}$$

(здесь P и Q — коэффициенты поверхности и формы зерна соответственно).

Тогда объем приграничного слоя

$$v_{г.з.} = S_{п.з.} \cdot xt = \frac{Pt}{Qr} \quad (4)$$

или для случая, когда зерна имеют сферическую форму и $P = 4\pi$, $Q = \frac{4}{3}\pi$,

$$v_{г.з.} = \frac{3t}{r}. \quad (5)$$

Сопоставляя уравнения (2), (4) и (5), можно, задавшись значениями U , $C_{г.з.}^*$ и t , определить зависимость температуры хладноломкости от величины зерна r . Эти расчеты (для частного случая $C_t = 10^{-2}$ ат. %, $C_{г.з.}^* = 1$ ат. %, $t = 40$ Å) приведены на рис. 3,б и оказываются аналогичными эмпирическим данным Сейгла и Диккенсона (см. рис. 3).

4. Влияние электронного строения металла

Как указывалось выше, предел текучести с решеткой ОЦК металлов резко повышается при понижении температуры, что объясняется особенностями плотноупакованных кристаллических решеток. Для выяснения сравнительных свойств тугоплавких металлов групп Va и VIa, имеющих одинаковую решетку ОЦК, привлекаются представления об электронном строении атомов этих элементов. Наиболее подробная работа в этом направлении опубликована Робинсом [36]. На основании теории резонансной ковалентной связи Полинга и последующих работ Юм-Розери Робинс показал, что растворимость элементов внедрения, по крайней мере для переходных металлов, находится в прямой связи с числом «связывающих» электронов на атом в твердом растворе и донорно-акцепторной способностью примеси. Согласно Робинсу, у переходных металлов с ОЦК решеткой растворимость примесей внедрения в твердом растворе понижается при увеличении e/a и примерно равняет-

ся нулю при $e/a = 6^1$. Далее Робинс показал, что в условиях реального кристаллического строения металла кроме геометрической будет происходить «электронная» сегрегация примесей у дефектов структуры (например, у дислокаций и границ) с созданием соответствующих атмосфер, причем влияние этого электронного взаимодействия, по мнению Робинса, значительно сильнее, чем влияние упругого взаимодействия, и приводит в конечном итоге к повышению хрупкости металла. Гипотеза Робинса подтверждена данными Брайанта [30], Стрингера и Розенфельда [31], Джонса [32] и Броффи, Роуза и Вульфа [37].

В. И. Трефилов [11, 38] связывает явление хрупкости с существованием жестко направленной в пространстве гомеоплярной составляющей связи, осуществляемой при взаимодействии d -электронов и выраженной наиболее сильно у элементов группы VIa. Существование направленных связей приводит к резкому повышению сил Пайерлса и тем самым затрудняет деформацию скольжением; деформация двойникованием у этих металлов также затруднена в связи с высокими значениями энергии дефекта упаковки, что в свою очередь определяется низкой плотностью состояний у поверхности Ферми (табл. 7).

Таблица 7

Сопоставление энергии дефекта упаковки тугоплавких металлов с электронной структурой [47] и данными по порогу хладноломкости [48]

Металл	Полное число внешних электронов	Низкотемпературная электронная теплоемкость β^* , кал/моль·град ²	Энергия дефекта упаковки γ , эрг/см ²	Порог хладноломкости t , °C
Nb	5	18,0	>30	-160
Ta	5	14,8	110±40	-180
Cr	6	3,7	>300	+400
Mo	6	5,1	>300	0
W	6	2,5	>300	+300

* β — величина, пропорциональная плотности состояний у поверхности Ферми.

Влияние величины энергии дефекта упаковки на температуру хладноломкости тугоплавких металлов признается различными исследователями. Ю. И. Демкин [49], исследовавший пластичность сплава Mo — Re, показал, что понижение энергии дефекта упаковки, происходящее при легировании рением, приводит к изменению механизма скольжения из-за понижения стартового напряжения дислокационных источников и тем самым облегчает релаксацию внутренних локальных напряжений. Снижение предела текучести при уменьшении энергии дефекта упаковки математически обосновано В. А. Павловым [48], показавшим, что

$$\tau = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial C} \cdot \Delta C, \quad (6)$$

где

τ — критическое скалывающее напряжение;
 b — вектор Бюргерса;
 γ — энергия дефекта упаковки;
 C — концентрация примеси.

Таким образом, легирование тугоплавких металлов элементами, способствующими понижению сил Пайерлса или энергии дефекта упаковки, может повысить пластичность металлов, либо облегчая существующий, либо создавая дополнительный механизм деформации.

¹ e/a — отношение числа валентных электронов к числу атомов.

Следует отметить также недавно выдвинутую гипотезу В. С. Ивановой и Ю. И. Рагозина [12], которые, предположив энергетическое подобие механического разрушения и локального плавления в металле с предельно искаженной решеткой, рассчитали энергию нарушения межатомных связей в решетке по известным значениям термодинамических констант. Полученные авторами чрезвычайно низкие значения энергии нарушения межатомных связей для элементов группы VIa дали возможность говорить о природной хрупкости этих металлов. При этом роль примесных атомов сводится к дополнительному снижению энергии разрушения. Легирование, наоборот, может повысить удельную энергию разрушения и тем самым пластичность металлов.

5. Влияние легирования

В этом разделе рассматривается легирование вольфрама элементами замещения, так как назначение и перспективность раскисления и модифицирования хорошо известны [2, 27, 39]. К сожалению, данных, которые позволили бы твердо установить влияние элементов замещения на пластичность вольфрама, явно недостаточно. Тайц и Вилсон [2] отмечают, что даже имеющиеся данные невозможно обобщить, так как исследования выполнены по различным методикам на материалах разной, часто совсем неизвестной, чистоты и зернистости. Сейчас можно назвать лишь два сплава, для которых удалось существенно снизить температуру перехода: W — 27Re [2, 10] и W — 15Mo [2]. Эффект повышения пластичности для сплава с рением достигается, по-видимому, благодаря возникновению дополнительного механизма деформации; повышение пластичности сплава с молибденом пока не объяснено.

Все большее внимание уделяется попыткам повысить пластичность металлов группы VIa добавками небольших количеств элементов VII и VIII групп. Изменение свойств твердых растворов тугоплавких металлов в зависимости от электронной концентрации растворенного вещества впервые отметил Абрахамсон [28, 29], а затем авторы работ [8, 25, 26]. Обнаружено, что при содержании некоторых легирующих элементов в литом металле группы VIa в количестве $< 10\%$ на кривой состав — твердость появляется минимум. Данные Раттлифа и др. [8] (рис. 4) показывают, что для выплавленного в вакууме вольфрама минимум твердости обнаруживается при $\approx 0,3$ ат. % Ir, 1,0 ат. % Os, 2 ат. % Ru и 5 ат. % Re.

Определение пластичности металллокерамических сплавов того же состава дало авторам основание говорить о повышении пластичности этих композиций металлов. Карлсон, Шервуд и Шмид [26] исследовали влияние малых легирующих добавок на порог хладноломкости хрома. Наибольшее снижение T_x они наблюдали при легировании Os, Re, Ag (возможно, что легирование Al, Cu, Au, Ir, Nb, Mn, Mo, Pd, Pt, Rh, Ru, Ta, W дает такой же эффект, хотя и очень небольшой). Интерпретация положительного влияния добавок указанных элементов различна. Аллен и Джэффи [25], а также Раттлиф и др. [8] считают, что введение этих легирующих в количествах, меньших предела растворимости, способствует очистке твердого раствора от примесей. Карлсон и др. [26] обнаружили, что снижению температуры перехода T_x способствует легирование лишь теми элементами, атомный диаметр которых на 2—40% больше, чем у хрома, и связывают это явление с небольшим увеличением параметра решетки твердого раствора и ослаблением в связи с этим вредного влияния примесей. Как только предел растворимости легирующего элемента будет превзойден, образующаяся вторая фаза будет способствовать резкому увеличению T_x . Абрахамсон [28, 29] отрицает влияние на порог хладноломкости атомных размеров вводимого элемента и считает, что скорость изменения переходной температуры с изменением количества легирующего элемента зависит только от строения наружных d - и s -оболочек растворенного вещества и растворителя. При данной сумме d - и s -электронов степень положительного эффекта увеличивается при увеличении d -электронов растворенного

вещества [28]. Сущность эффекта, по Абрахамсону, состоит в том, что при легировании переходных элементов небольшими добавками в металле создается неоднородная электронная плотность из-за локализации электронов легирующих элементов. При этом атомы легирующего элемента изменяют силы межатомной связи в прилегающем к ним объеме растворителя, причем протяженность такого объема должна зависеть от электронной структуры легирующего и легируемого металлов [29]. Автор отрицает роль легирования

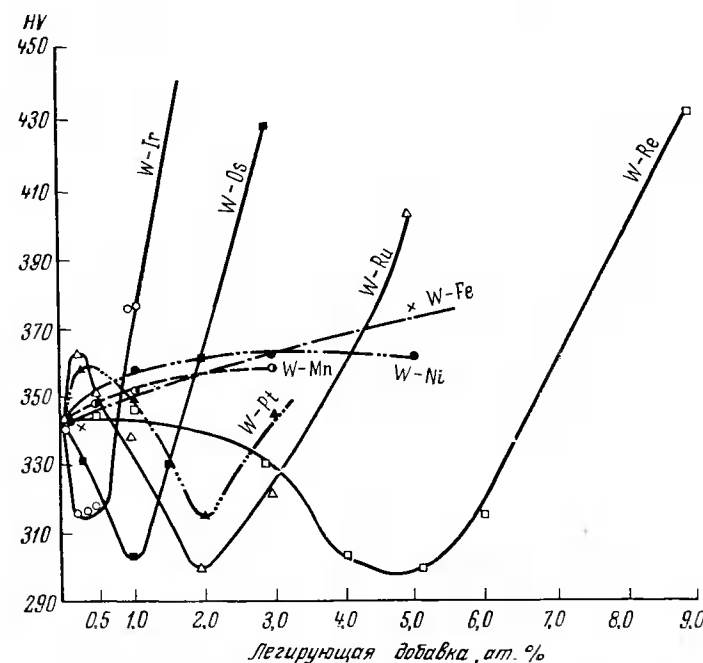


Рис. 4. Влияние легирующих элементов VII—VIII групп на твердость литых вольфрамовых сплавов [8]

с точки зрения очистки твердого раствора [29], равно как и влияние образования хрупких интерметаллидных соединений на положение порога хладноломкости [28].

Возможно иное объяснение механизма влияния легирующих, однако сам факт некоторого снижения твердости литых вольфрамовых сплавов при введении оптимальных количеств Ir, Pt, Ru, Os, Re можно считать установленным. Нужно отметить, однако, что опубликованных данных по другим низкотемпературным свойствам двойных малолегированных сплавов вольфрама явно недостаточно для окончательной оценки этого влияния. Необходимы дальнейшие эксперименты для определения влияния легирующих на температуру хладноломкости T_x , температуру рекристаллизации, свойства металла в различных структурных состояниях, а также его высокотемпературные характеристики, как это сделано, например, для сплава W — 3% Re [33]. Только после проведения всего комплекса испытаний можно будет сделать выводы о влиянии этих элементов.

Выводы

1. Особенности электронного строения вольфрама и чрезвычайно низкая растворимость в нем примесей внедрения существенно повышают порог хладноломкости этого металла, что препятствует его широкому применению, несмотря на ряд уникальных свойств.

2. Основные направления решения проблемы хрупкости вольфрама:

а) существенное повышение чистоты вольфрама на стадии металлургии; получение порошков или кристаллов вольфрама с общим содержанием вредных примесей, равным по крайней мере $7 \cdot 10^{-4}\%$, в том числе примесей внедрения $\leq 1 \cdot 10^{-4}\%$ каждой;

б) сохранение полученной чистоты вольфрама на стадии переработки (выплавка слитка, прессование или спекание заготовки);

в) создание мелкозернистой структуры, а также оптимальной тонкой структуры слитка, прессованной заготовки и окончательного изделия. Оптимальная тонкая структура вольфрама, обеспечивающая повышение его пластичности при низких температурах пока не исследована.

Низкотемпературная хрупкость может быть снижена получением заготовки с монокристаллической структурой. Увеличение пластичности, происходящее при этом, определяется не только повышением чистоты монокристаллов, но и устранением границ зерен и облегчением процесса пластической деформации. Весьма важный фактор — ориентация монокристалла относительно действующей силы;

г) исследование и выбор режимов термической и термомеханической обработки, позволяющих добиться наиболее благоприятного перераспределения примесей с соответствующим повышением пластичности при данном уровне чистоты;

д) применение легирования элементами VII и VIII групп периодической системы, оказывающими, по-видимому, благоприятное с точки зрения повышения пластичности влияние на электронную структуру твердого раствора либо облегчающими механизм пластической деформации;

3) успешные исследования в указанных направлениях могут позволить вплотную подойти к решению рассматриваемой проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Olcott, J. D. Batshelor. «AIAA» (Preprints), 1964, № 103.
2. T. E. Tietz, J. M. Wilson. Behaviour and Properties of Refractory Metals, Stanford, 1965.
3. Н. Н. Давиденков, Т. Н. Чучман. Сб. «Исследования по жаропрочным сплавам». Изд-во АН СССР, 1957, стр. 9.
4. П. А. Пресняков, Л. И. Даутова. Труды Ин-та ядерной физики АН Каз. ССР, 1961, стр. 13.
5. L. L. Seigle, C. D. Dickenson. Refractory Metals and Alloys II, N. Y.—London, 1963, p. 22.
6. G. T. Hahn, A. Gilbert, R. I. Jaffee. Refractory Metals and Alloys II, N. Y.—London, 1963, p. 40.
7. J. L. Orenhotskya. o. Trans. Metallurg. Soc. AIME 1962, 224, № 3, p. 1029.
8. J. L. Rattliffa. o. Trans. Metallurg. Soc., AIME, 1964, 230, № 3, p. 998.
9. B. C. Allen, D. J. Maykuth, R. I. Jaffee. J. Inst. Metals, 1961, 90, № 4, p. 120—128.
10. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, Ч. В. Копецкий. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 6, стр. 13.
11. Ю. В. Мильман, А. И. Рачек, В. И. Трефилов. Вопросы физики металлов и металловедения. Киев, 1964, т. 20, стр. 3.
12. В. С. Иванова, Ю. И. Рагозин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, 1, № 10, стр. 1684—1692.
13. J. Basche. Materials in Design Eng., 1964, 60, № 2, p. 82.
14. F. Sperner, K. Koch. Metal, 1964, 18, № 7, p. 701—704.
15. R. H. Schnitzel. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1965, 233, № 1 p. 186.
16. D. J. Maykuth, H. R. Ogden. High Temperature Materials II, N. Y.—London, 1963.
17. R. C. Koo. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1963, 227, № 1, p. 280.
18. R. C. Koo. Acta Metallurgica, 1963, v. 11, № 9, p. 1083.
19. R. H. Schnitzel. Trans. ASM, 1965, 58, № 1, p. 74.
20. М. И. Гаврилюки др. Физика металлов и металловедение, 1962, 13, № 5, стр. 693.
21. R. E. Cairns, L. J. Grant. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1964, 230, № 5, p. 1150.

22. W. D. Klopp, W. R. Witzke, P. L. Raffo. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1965, 233, № 10, p. 1860.
23. Н. П. Попов, Е. М. Савицкий, Г. Л. Царев. Докл. АН СССР, 1965, 162, № 1, стр. 64—66.
24. R. J. Stokes, C. H. Li. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1964, 230, № 4, p. 1104.
25. B. C. Allen, R. I. Jaffee. Trans. ASM, 1963, 56, № 3, p. 387.
26. O. N. Carlson, L. L. Scherwood, F. A. Schmidt. J. Less-Common Metals, 1964, 6, № 6, p. 403.
27. A. D. Zumbrennen, J. M. Fitzpatrick. J. Less-Common Metals, 1964, 7, № 5, p. 356.
28. E. P. Abrahamson, N. J. Grant. Trans. ASM, 1958, 50, p. 705.
29. E. P. Abrahamson, J. A. Alexander. Trans. ASM, 1963, 56, p. 377.
30. R. T. Bryant. J. Less-Common Metals, 1962, 4, № 1, p. 62.
31. Dr. J. Stringer, A. R. Rosenfield. Nature, 1963, 199, № 4891, p. 337.
32. D. W. Jones. Phil. Mag., 1964, 9, № 100, p. 709.
33. J. L. Taylor. J. Less-Common Metals, 1964, 7, № 4, p. 278.
34. C. L. Meyers a. o. Trans. Met. Soc. AIME, 1965, 233, № 4, p. 720.
35. J. R. Stefens. J. Inst. Met., 1965, 93, № 13, p. 1035.
36. D. A. Robins. J. Less-Common Metals, 1959, 1, № 5, p. 396.
37. J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff. J. Less-Common Metals, 1963, 5, № 1, p. 90.
38. В. И. Трефилов. Сб. «Физическая природа хрупкого разрушения металлов». Киев, Изд-во «Наукова думка», 1965, стр. 22.
39. В. Н. Гринев и др. Вопросы физики металлов и металловедения. Киев, 1964, № 20, стр. 25.
40. E. J. Norton, A. L. Marshall. Trans. Met. Soc. AIME, 1944, 156, p. 351.
41. E. Fromm. U. R. Roy. Phys. stat. sol., 1965, 9, № 2, p. 83.
42. H. I. Goldschmidt, J. A. Brand. J. Less-Common Metals, 1963, 5, № 2, p. 181.
43. J. Bechtold. Acta Metallurgica, 1955, 3, № 3, p. 249.
44. Р. Смит, А. Гедриксон. Сб. «Сверхчистые металлы». Изд-во «Металлургия», 1966, стр. 78.
45. R. H. Schnitzel. J. Less-Common Metals, 1965, 8, № 2, p. 81.
46. A. Gilbert, M. J. Klein. Acta Metallurgica, 1966, 14, № 4, p. 541.
47. Н. И. Носкова, В. А. Павлов, С. А. Неманов. Физика металлов и металловедение, 1965, 20, № 6, стр. 920.
48. В. П. Павлов. Физика металлов и металловедение, 1966, 21, № 2, стр. 286.
49. Ю. И. Демкин. Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1, стр. 71.

О ПОВЕДЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

К. Г. Бурцева, Л. И. Клячко

Качество компактных ковких металлов сильно зависит от присутствия примесей. Даже малейшие следы других элементов существенно влияют на структуру и физические свойства молибдена и вольфрама [1—2].

Целью настоящей статьи является обобщение исследований по изучению поведения примесей на различных стадиях технологического процесса производства вольфрама и молибдена.

1. Примеси в вольфраме

Поведение олова, свинца, сурьмы, фосфора, мышьяка, серы, железа и цинка при производстве паравольфрамата аммония изучалось в лаборатории на производственных растворах. Для контроля степени очистки продуктов от примесей применяли метод радиоактивных индикаторов.

Растворы «метили» радиоактивными изотопами тех элементов, поведение которых изучали. Радиоизотопы вводили в форме таких соединений, существование которых наиболее вероятно в производственных растворах.

При добавлении ничтожно малых количеств радиоактивных изотопов содержание примесей в растворах не изменялось. При введении изотопов с носителями содержание примесей возрастало, его рассчитывали в весовых процентах к содержанию молибдена и вольфрама. Количество «меченой» примеси определяли путем измерения радиоактивности и выражали числом импульсов в минуту.

Все дальнейшие изменения содержания примесей на различных ступенях процесса определяли измерениями активности и выражали в процентах по отношению к начальному, принятому за 100%. Радиоактивность измеряли в одинаковых условиях для всех проб.

Исходным продуктом для получения паравольфрамата аммония служила вольфрамовая кислота, в которой были определены следующие примеси: остаток после гидрохлорирования — 0,1%; полуторные окислы — 0,04%; 0,015% As; 0,025% P; 0,015% S.

Кислоту растворяли в аммиачной воде, получали раствор вольфрамата аммония удельного веса 1,22 со свободной аммиачностью, равной 20 г/л (первый раствор), нагревали до 80° С и осаждали вольфрамат кальция техническим хлористым кальцием. Для каждого опыта брали 200 мл первого раствора вольфрамата аммония и добавляли 66 мл раствора хлористого кальция удельного веса 1,21. Осадок нагревали 20 мин при перемешивании, и потом он отстаивался. Затем вольфрамат кальция переносили на фильтр, промывали дистиллированной водой. Отжатый вольфрамат кальция репульпировали в небольшом количестве воды и пульпу вливали в 120 мл соляной кислоты удельного веса 1,15, нагретой до 60° С.

Полученную смесь нагревали еще 20 мин, после чего вольфрамовую кислоту отфильтровывали и промывали слегка подкисленной водой. Затем получали вольфрамат аммония растворением вольфрамовой кислоты в аммиаке. Упариванием этого (второго) раствора вольфрамата аммония получали паравольфрамат аммония.

Изученные нами примеси можно разделить на две основные группы: очистка от одних идет в кислой среде, от других — в аммиачной.

К первой группе можно отнести олово, цинк, железо, серу.

Содержание олова в технической вольфрамовой кислоте очень низкое (1,2 · 10⁻⁴ %). Поэтому первый раствор вольфрамата аммония искусственно загрязняли станнатом натрия, содержащим Sn¹¹³⁻¹²³, после чего содержание олова возрастало до 0,14% (в пересчете на WO₃). При осаждении вольфрамата кальция 93—95% Sn (от имеющегося в первом растворе вольфрамата аммония) осаждается с вольфрамом кальция.

Разложение вольфрамата кальция соляной кислотой дает высокую степень очистки от олова; в кислый раствор уходит 80—86%. Вольфрамовая кислота после промывки содержит 5—19% Sn (по отношению к начальному количеству). При растворении ее в аммиаке значительная часть олова выпадает в осадок. Второй раствор вольфрамата аммония содержит 3—1% Sn (к начальному количеству его в первом растворе).

Поведение цинка изучали при помощи Zn⁶⁵, который добавляли к раствору вольфрамата аммония в форме сульфата. При осаждении вольфрамата кальция в него переходит 71—70% Zn, остающегося в кислом растворе после разложения вольфрамата кальция.

В вольфрамовой кислоте и паравольфрамате, полученном из нее, цинка не обнаружили.

S³⁵ добавляли к раствору вольфрамата аммония в виде сульфата аммония. Установлено, что 67—82% S осаждается с вольфрамом кальция. При разложении его соляной кислотой сера уходит с отработанной кислотой, кислотность которой составляла 115 г/л. Содержание серы во втором растворе вольфрамата аммония не превышает 2,8%.

Предполагают, что железо находится в аммиачном растворе в форме двухвалентных аммиачных комплексов [2], поэтому перед добавлением в ра-

створ Fe⁵⁹ его хлорид восстанавливали йодидом калия и вводили в первый раствор вольфрамата аммония.

Основная масса железа (77—82)% осаждается с вольфрамом кальция, а при разложении его переходит в отработанную кислоту. Вольфрамовая кислота содержит 1,5% Fe от начального содержания его в первом растворе вольфрамата аммония.

Вторую группу примесей составляют мышьяк и фосфор.

P³² и As⁷⁶ вводили в первый раствор вольфрамата аммония в форме Na₃PO₄ и Na₃AsO₄. Опыты показали, что оба эти элемента из указанных соединений осаждаются совместно с вольфрамом кальция (98—98,48% от содержания их в растворе). При разложении вольфрамата кальция соляной кислотой 30—32% их переходит в кислый раствор, полученная вольфрамовая кислота содержит 70% P и 50% As. После растворения ее в аммиачной воде и упаривания раствора паравольфрамат аммония содержал 2—20% P к начальному содержанию его в первом растворе вольфрамата аммония. Такую разницу в содержании фосфора, вероятно, можно объяснить тем, что фосфор не образует соединений с вольфрамом в аммиачной среде и попадает в паравольфрамат аммония, благодаря процессам сорбции. Были проведены специальные опыты и показано, что в зависимости от скорости упаривания растворов образуются мелкие и более крупные кристаллы паравольфрамата аммония. Мелкие кристаллы в наших опытах содержали 2,2—7% P и 0,9—2% As, крупные — до 20% P по отношению к исходному его количеству во втором растворе вольфрамата аммония. Основная масса фосфора и мышьяка оставалась в маточном растворе.

Поведение сурьмы изучали при помощи Sb¹²⁴, вводимой в форме NaSbO₃. Установлено, что из первого раствора вольфрамата аммония 50—52% Sb осаждается с вольфрамом кальция. При его разложении соляной кислотой 1—2% Sb переходило в отработанную кислоту. Второй раствор вольфрамата аммония содержал 50% Sb к начальному ее количеству. При упаривании его сурьма концентрируется в маточном растворе.

Первая фракция кристаллов паравольфрамата аммония содержала 10% Sb, а последняя — 50% от содержания ее во втором растворе.

Сурьма — хороший комплексообразователь, поэтому вольфрамат кальция подвергали разложению соляной кислотой с добавкой 3% винной кислоты. Однако в этих условиях сурьма не переходила в отработанную кислоту.

При разложении паравольфрамата аммония соляной кислотой очистка от сурьмы значительно больше. Если же в соляную кислоту добавлять небольшое количество винной кислоты, то содержание сурьмы в отработанной кислоте можно повысить до 93% (табл. 1). Полученная таким образом вольфрамовая кислота будет очищена от сурьмы.

При производстве компактного вольфрама идет дальнейшая очистка металла от примесей на операциях восстановления вольфрамового ангидрида, спекания порошка и особенно при сварке штабиков.

В литературе есть указания на то, что большинство примесей улетучивается при сварке, а легколетучие примеси, такие, как мышьяк, фосфор, сера, цинк, начинают удаляться уже в процессе восстановления вольфрамового ангидрида [3].

Поведение примесей, как и прежде, изучали методом радиоактивных индикаторов [4], позволяющим следить за малейшими изменениями содержания примесей на различных стадиях технологического процесса независимо от того, загрязняется ли данным элементом вольфрам в процессе производства или нет.

Можно предположить, что поведение примесей зависит от формы химических соединений, в которых они находятся в вольфрамовом ангидриде, полученном прокаливанием паравольфрамата аммония. Поэтому радиоактивные примеси, поведение которых изучалось, добавляли к вольфрамату аммония, полученному растворением вольфрамовой кислоты в аммиаке.

Поведение сурьмы при разложении паравольфрамата аммония и вольфрамата кальция соляной кислотой

Опыт	Количество винной кислоты в 2 на 1 кг паравольфрамата аммония	Содержание сурьмы, $\mu\text{мг/мин}$ (%)		
		в вольфрамате кальция	в паравольфрамате аммония	в отработанной кислоте
1	Нет	—	6 000 000 (100)	4000 000 (66,0)
2	»	—		3100 000 (50,2)
3	10	—		4200 000 (70,0)
4	10	—		4230 000 (70,6)
5	20	—		5000 000 (83,0)
6	20	—		5000 000 (83,0)
7	30	—		5402 000 (90,0)
8	30	—		5600 000 (93,0)
9	Нет	4 000 000 (100)	—	200 000 (5)
10	»		—	280 000 (7)
11	30		—	320 000 (8)
12	30		—	240 000 (6)

При упаривании раствора происходил обмен радиоактивным изотопом между введенной примесью и такой же примесью, имевшейся в растворе ранее, даже если их валентные состояния были разными. Добавленный таким образом радиоактивный изотоп распределялся в примеси равномерно.

Раствор вольфрамата аммония упаривали при перемешивании и образующийся паравольфрамат аммония высушивали и прокалывали в муфеле при 600° С.

Вольфрамовый ангидрид подвергали восстановлению сухим водородом в 11-трубных печах при двух режимах.

Первое восстановление: навеску вольфрамового ангидрида, равную 250 г, помещали в лодочку размером 25 × 50 × 250 мм и продвигали со скоростью 2 лодочки за 23 мин. Температуры зон восстановления: 560° С (1 зона), 580° С (2 зона), 620° С (3 и 4 зоны), 530° С (последняя).

Второе восстановление: навеска 300 г при скорости продвижения 2 лодочки за 30 мин. Температура по зонам: 690° С (1), 800° С (2, 3, 4) и 630° С (последняя зона).

Восстановленные порошки металлического вольфрама просеивали и определяли крупность по адсорбции метана. Подбирали такие же по крупности порошки без радиоактивных индикаторов и по ним устанавливали режимы сварки. После этого порошки, содержащие радиоактивные индикаторы, прессовали в штабики, спекали и сваривали на сварочном аппарате ЦЭП-223.

Спрессованные штабики сечением 7 × 7 мм спекали в атмосфере водорода при 1100° С. Усадки после спекания не наблюдалось.

Ток переплава (расплавления штабика в месте наибольшей температуры) составлял 1,4 ка. Ток сварки был равен 1,2 ка.

Для каждого опыта приготавливали два штабика из одного металлического порошка, сварку вели на полном токе (1,2 ка) для одного штабика и на половинном для другого. Температура второго процесса 1550° С, первого — 2600° С.

Режим сварки: повышение тока в течение 15 мин, выдержка при максимальном токе 15 мин. Плотность спрессованных штабиков после спекания — 89% от теоретической. После первого этапа сварки усадка по длине

составляла 1%, плотность — 89% от теоретической. После окончательной сварки усадка по длине составляла 5%, а плотность — 92% от теоретической.

После каждой технологической операции от тщательно перемешанных материалов отбирали пробы для измерения активности. Из спеченных и сварных штабиков для измерения активности употребляли среднюю часть и измельчением в ступке готовили порошок.

Были применены две методики, которые позволяли по измерению активности проб определять степень удаления примесей на различных ступенях получения компактного вольфрама.

Активности паравольфрамата аммония, вольфрамового ангидрида, бурых окислов и металлического порошка, полученного при втором восстановлении, сравнивали после превращения этих материалов в вольфрамат натрия. Для этого навески паравольфрамата аммония и вольфрамового ангидрида сплавляли с безводной содой. Бурые окислы и металлический порошок сплавляли со смесью соды и азотнокислого натрия. Плав выщелачивали водой и готовили растворы вольфрамата натрия одинаковой концентрации. Затем на металлическую тарелочку, предварительно покрытую лаком, наносили равные объемы раствора и высушивали. Активность измеряли в одинаковых геометрических условиях. Таким образом определяли степень летучести (примесей при восстановлении, а также содержание летучих примесей: мышьяка, фосфора, калия в виде хлорида.

Содержание остальных примесей контролировали, измеряя активность металлических порошков.

Навески порошков из материала спеченных и сварных штабиков насыпали в стаканчики из оргстекла диаметром 2 см и высотой 4 см. Получался толстый слой материала, величина активности не зависела от толщины слоя, а определялась только содержанием радиоактивного изотопа в образце. При расчетах активность проб паравольфрамата принимали за 100%, и все изменения активности относили к этой величине.

Содержание примесей, не летучих при восстановлении, спекании, сварке, рассчитывали по отношению к содержанию их в металлическом порошке, принятому за 100%.

Изучено поведение кальция, калия, мышьяка, фосфора, железа, алюминия, кремния и молибдена при производстве компактного вольфрама.

Поведение кальция изучали с применением Ca^{45} , который в виде хлорида добавляли к раствору вольфрамата аммония. Упариванием последнего при перемешивании получали паравольфрамат аммония. Брели большое количество проб паравольфрамата аммония и измеряли их активность, которая была практически неизменной, что свидетельствовало о равномерном распределении кальция в паравольфрамате аммония.

Таким образом были приготовлены три партии паравольфрамата аммония равной активности (по 1,5—2 кг каждая) с 0,02—0,012% Са в пересчете на вольфрам. Из них были получены три партии штабиков по режимам, приведенным выше.

Установлено, что при восстановлении активность вольфрамового ангидрида, бурых окислов и порошков не изменялась.

Основная часть кальция (до 40% от содержания его в металле) удалялась на первом этапе сварки (при силе тока 0,6 а, наибольшая температура 1550° С). На втором этапе сварки улетучивается еще 15—20% Са от содержания его в металле. За время сварки удаляется около 60% Са от исходного его количества.

Поведение щелочных металлов изучали на примере калия с применением K^{42} . Поведение калия зависит от формы химического соединения, в котором он находится в вольфрамовом ангидриде, поэтому были проведены опыты двух типов.

В одном случае калий добавляли к раствору вольфрамата аммония, из которого упариванием получали паравольфрамат аммония, при этом калий

связывался с вольфрамом. Было приготовлено 3,5 кг паравольфрамата аммония, содержащего 0,05—0,03% К (в пересчете на вольфрам).

Установлено, что при восстановлении и спекании калий не улетучивается. Основная часть калия (50% от содержания его в металле) улетучивается на первом этапе сварки. На втором этапе улетучивается еще 3—15% К. В компактном металле остается 30—45% К (к начальному содержанию его в металлическом порошке).

Другая серия опытов была проведена иначе. Вольфрамовый ангидрид смачивали раствором хлористого калия, содержащего K^{42} . Было приготовлено две партии ангидрида весом 1,5 кг каждая, содержащие 0,05—0,03% калия по отношению к вольфраму.

Все технологические операции проводили так же, как в предыдущих опытах. Результаты измерений активности показали, что некоторая часть калия (20—25%) улетучивается уже на втором восстановлении. После спекания содержание калия резко уменьшается до 30—33% к начальному содержанию его в металлическом порошке. Остальная часть калия улетучивается на первом этапе сварки. После сварки содержание калия уменьшается в 50 раз.

Применяя R^{32} и As^{76} , изучили поведение этих элементов. Оба элемента, вероятно, присутствуют в паравольфрамате аммония в виде аммонийных солей. Поэтому к растворам вольфрамата аммония добавляли фосфорную кислоту, меченую R^{32} , к другой порции такого же раствора — мышьяковокислый натрий, содержащий As^{76} . Так было приготовлено три партии паравольфрамата аммония весом по 1,2—1,5 кг каждая с 0,002% Р и 0,02% As. Установлено, что мышьяк значительно улетучивается при втором восстановлении. Содержание его в металлическом порошке составляет 12—19%. Фосфор менее летуч, содержание его в металлическом порошке составляет 82—72% от начального. Оба элемента почти полностью улетучиваются при сварке штабиков.

Поведение железа изучали с применением Fe^{55} . Было приготовлено 5 кг паравольфрамата аммония, содержащего 0,001% Fe, введенного в виде сульфата. Установлено, что около 25% железа улетучивается на втором этапе сварки при силе тока 1,2 ка, температуре 2600°С. Добавляя к раствору вольфрамата аммония молибденовый ангидрид, содержащий Mo^{99} , получили паравольфрамат аммония, меченный молибденом. Установлено, что на первом этапе сварки улетучивается 13—16% Мо.

Поведение алюминия и кремния изучали на пробах производственного вольфрама марки ВА3. Содержание кремния и алюминия убывало только при сварке штабиков: окиси кремния от 0,2 до 0,007—0,009%, окиси алюминия от 0,3 до 0,0035%.

Из литературы известно, что многие примеси концентрируются в металлах и сплавах на границах зерен. Можно предполагать, что большинство примесей в вольфраме находятся в виде окислов, которые восстанавливаются в процессе получения металлического порошка и компактного вольфрама. Удаление примесей происходит вследствие диффузии, скорость которой зависит от температуры, наличия пор в штабиках, степени летучести примесей, их распределения в металлах. Диффузия примесей, расположенных по границам зерен, протекает со значительно большей скоростью, чем примесей, растворенных в металлах.

Можно ожидать, что легколетучие примеси с высокой упругостью насыщенного пара, не образующие соединений и твердых растворов с окислами вольфрама или вольфрамом, а также примеси, образующие гидриды, должны улетучиваться в процессе восстановления вольфрамового ангидрида до металлического порошка.

Эти предположения находят подтверждение в наших опытах. Мышьяк и фосфор, образующие гидриды, улетучиваются при восстановлении. Особен-

но хорошо удаляется мышьяк. Содержание мышьяка после второго восстановления снижалось в 5—5,5 раза, а фосфора — на одну треть по сравнению с содержанием их в вольфрамовом ангидриде. Большинство примесей удаляется при сварке штабиков, а фосфор и мышьяк — уже на первом этапе сварки.

Кальций в паравольфрамате аммония находится в форме вольфрамата. При нагреве в атмосфере водорода происходит разложение его на окись кальция и вольфрамовый ангидрид. Последний восстанавливается водородом до металла. Окись кальция, как указывает Смителлс [1], нерастворима в вольфраме и располагается по границам зерен металла. При 1440°С металлический вольфрам восстанавливает окись кальция до металла, который испаряется (упругость насыщенного пара кальция достигает 760 мм рт. ст. при 1487°С). Удаление кальция наиболее эффективно при наличии пор в штабике на первом этапе сварки, когда удаляется до 40% Са. На втором этапе сварки улетучивается еще 15—20% Са к начальному содержанию его в металле. Такой механизм удаления кальция косвенно можно подтвердить тем, что из восстановленных порошков вольфрама, а также из порошков, полученных из сварных штабиков, кальций вымывается 0,01-н раствором соляной кислоты.

Калий, связанный с вольфрамом, не улетучивается при восстановлении. Большая доля его удаляется на первом этапе сварки (55—60%).

Картина была совершенно иной, когда к вольфрамовому ангидриду добавляли калий в виде хлорида калия. Калий располагался тонкой пленкой по поверхности зерен ангидрида и удалялся уже при втором восстановлении. Значительная доля хлористого калия удалялась при спекании порошка (1100°С), в металле оставалось 37—33% К от начального количества. Больше половины оставшегося калия удалялось на первом этапе сварки. После второго этапа сварки содержание калия уменьшалось в 50 раз к начальному количеству его в вольфраме. При этом следует учесть, что упругость насыщенного пара хлорида калия невелика. Это наблюдение может помочь объяснить действие кремнещелочной присадки при производстве непровисающего вольфрама. Одна из составных частей этой присадки — хлористый калий. Возможно, что только некоторая часть добавленного калия связывается с алюминием, кремнием и вольфрамовым ангидридом, образуя сложное гетерополисоединение — алюмокалиевый кремневольфрамат. При восстановлении вольфрамового ангидрида и спекании порошка вольфрама большая часть избытка хлористого калия улетучивается, а сложный алюмокалиевый кремневольфрамат разлагается при сварке, что сказывается на структуре вольфрама.

Кремний и алюминий удаляются при сварке, вероятно, вследствие способности образовывать летучие субокислы.

Летучесть молибдена на первом этапе сварки невелика, возможно, потому, что молибден содержит небольшое количество улетучивающихся окислов.

К малолетучим примесям относится также железо. Можно полагать, что при восстановлении вольфрамового ангидрида железо восстанавливается до металла, а так как при малых концентрациях оно растворимо в вольфраме, то летучесть его ограничена. Кроме того, упругость насыщенного пара железа достигает 100 мм рт. ст. при 2360°С и 760 мм рт. ст. при 2735°С. Поэтому железо малолетуче даже на втором этапе сварки.

2. Примеси в молибдене

Сырьем для получения чистого компактного молибдена служит осажденный молибдат аммония, от степени чистоты которого в значительной мере зависит качество компактного молибдена.

Нами было изучено поведение некоторых примесей при производстве молибдата аммония по описанной выше методике.

Распределение цинка в процессе производства молибдата аммония

Опыт	Содержание цинка * в растворе						
	исходном			после осаждения тяжелых металлов и длительного отстаивания		после очистки азотнокислым железом	
	мг/мл	%	вес. % к Мо	мг/мл	%	мг/мл	%
1	5 610 000	100	0,06	1 524 576	27,2	1 376 160	24,5
2	5 878 000	100	0,06	1 612 383	27,5	1 356 050	22,6
3	6 100 094	100	0,06	6 097 201	99,9	5 225 850	85,6
4	5 941 936	100	0,06	5 684 000	95,7	5 602 400	94,5
5	1 410 218	100	0,06	1 376 043	97,6	1 347 780	95,6
6	1 037 102	100	0,06	872 631	84,1	858 480	82,7
7	665 992	100	0,06	579 500	87,0	579 200	86,8
8	5 694 000	100	0,06	5 241 183	91,8	4 773 600	83,8
9	5 664 000	100	0,06	5 483 200	96,8	5 003 240	88,8

Опыт	Содержание цинка * в растворе						
	после очистки от цинка		в кислом маточном растворе		в осаждаемом молибдате аммония		рН раствора
	мг/мл	%	мг/мл	%	мг/мл	%	
1	645 540	11,5	613 800	10,9	27 315	0,48	2,8
2	653 840	11,1	638 960	10,85	11 023	0,19	2,9
3	1 849 950	30,3	1 830 400	30	17 160	0,28	2,9
4	2 836 620	47,7	2 824 800	47,5	12 090	0,2	3,0
5	1 334 580	94,8	1 324 580	94	10 698	0,76	2,8
6	858 000	82,0	843 480	81,3	10 690	1,03	2,3
7	474 300	71,2	471 900	70,86	2 510	0,37	3,0
8	3 933 120	69,0	3 809 200	66,8	90 552	1,6	4,0
9	3 550 000	62,7	3 457 200	61,7	12 240	0,21	3,0

* Везде даны проценты к исходному содержанию.

жки в течение 16 час из них выпадает часть кристаллов, обогащенных цинком.

Однако очистка осаждаемого молибдата аммония от цинка достигается не этой операцией, а в результате нейтрализации растворов молибдата аммония соляной кислотой. После упаривания растворов до удельного веса 1,27 и отстаивания выпадает небольшая часть кристаллов, содержащих 50% Zn, находящегося в растворе. В результате же нейтрализации раствора соляной кислотой до 94% Zn остается в маточном растворе и только 0,2—1,6% Zn переходит в осаждаемый молибдат аммония (табл. 2).

К третьей группе примесей относятся фосфор, мышьяк и вольфрам. Очистка молибдата аммония от этих примесей может быть достигнута в аммиачной среде. Растворы молибдата аммония очищаются от мышьяка и фосфора адсорбцией на гидроокиси железа. Для этого к исходному раствору молибдата аммония добавляют аммиак и раствор нитрата железа (из расчета 2,5 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на 1 кг молибдата аммония при $\leq 0,01\%$ As), нагревают до

Для очистки молибдата аммония, содержащего 0,008% Fe_2O_3 ; 0,0001% As; 0,001% S; 0,16% W; 0,01% Zn (P — следы), его растворяли в 4%-ной аммиачной воде. Полученный раствор имел удельный вес 1,42 и свободную аммиачность, равную 9,8 г/л.

Для каждого опыта брали 200 мл раствора и все операции очистки проводили по технологической схеме. Методом радиоактивных индикаторов изучали поведение меди, свинца, сурьмы, олова, железа, цинка, фосфора, мышьяка и вольфрама. Установлено, что эти примеси можно разделить на три группы.

К первой группе примесей относятся медь и свинец, которые из растворов молибдата аммония осаждались сернистым аммонием (осаждение на холоду свежеприготовленным раствором сернистого аммония); затем раствор с осадком нагревали до 80° С и отстаивали в течение часа, после чего осадок отфильтровывали. Во избежание окисления сульфидов меди осадок во время фильтрования находился под слоем раствора.

Содержание свинца определяли с помощью RaD, который вводили в исходный раствор. При описанных условиях только 0,4—0,8% Pb оставалось в растворе.

Для контроля степени осаждения меди применяли Cu^{64} , которую добавляли к раствору молибдата аммония в форме сульфата меди. В наших опытах медь осаждалась почти полностью, только 0,5—0,7% ее оставалось в растворе. Свинец и медь легко осаждаются полностью при несколько большем избытке осадителя.

Сульфидную серу можно в дальнейшем окислять пергидролем, сульфатная сера не увеличивает содержание серы в осаждаемом молибдате аммония.

Вторую группу примесей составляют сурьма, олово, железо, цинк, которые легко остаются в кислом маточном растворе после нейтрализации раствора молибдата аммония соляной кислотой. Нейтрализация производилась химически чистой соляной кислотой удельного веса 1,45 в интервале величин pH маточного раствора 2,5—3,5.

Содержание сурьмы в исходном растворе составляло 0,004—0,003%, после добавления изотопа Sb^{124} с носителем количество ее возрастало до 0,66% (к молибдену). Основная часть сурьмы остается в кислом маточном растворе, только 0,7—0,4% ее осаждается с молибдатом аммония. Установлено, что при более глубокой нейтрализации раствора молибдата аммония содержание сурьмы в осаждаемом молибдате возрастает до 15%.

В раствор молибдата аммония радиоактивное железо (Fe^{55}) добавляли в виде хлорида, предварительно восстановленного йодидом калия. После осаждения тяжелых металлов сульфидом аммония значительное количество железа не осаждалось.

При нейтрализации молибдата аммония соляной кислотой основная масса железа остается в кислом маточном растворе, только 1,5% его от начального содержания сорбировалось осаждаемым молибдатом аммония.

$\text{Sn}^{113-123}$ добавляли к раствору молибдата аммония в форме станната натрия, содержание олова составляло 0,15% к молибдену. Установлено, что олово частично осаждается сернистым аммонием, некоторая доля его сорбируется гидроокисью железа.

После нейтрализации раствора молибдата аммония олово остается в маточном растворе, в осадок переходит только 1,3—2,2% к начальному его количеству.

Исходный раствор молибдата аммония содержал 0,01% Zn. Поведение его изучали с помощью Zn^{65} , который добавляли в виде хлорида, содержание цинка повышалось до 0,06%. Установлено, что цинк осаждается сернистым аммонием, но при фильтрации снова попадает в раствор (вероятно, в форме коллоидного раствора проходит через фильтр). По технологической схеме предусматривается дополнительная очистка растворов молибдата аммония от цинка упариванием их до удельного веса 1,22—1,27. После выдер-

60°С и оставляют на 1 час для отстоя. Содержание мышьяка и фосфора снижается в 10 раз и более.

Исходный молибдат аммония содержал 0,16% W. Его поведение изучали с применением W¹⁸⁵. Было установлено, что при упаривании растворов молибдата аммония до удельного веса 1,27 совместно с цинком осаждается 50% W, имеющегося в растворе. Кроме того, до 50% W сорбируется гидроокисью железа, если ее достаточно в растворе (табл. 3).

Таблица 3
Адсорбция вольфрама на гидроокиси железа

Опыт	Количество азотнокислого железа в г на 1 кг молибдата аммония	Содержание вольфрама в исходном растворе		Содержание вольфрама после очистки в растворе	
		мгп/млн	%	мгп/млн	%
1	2,25	183 000	(100)	169 540	92,3
2	2,25			164 150	90,0
3	22,5			115 640	63,0
4	22,5			122 500	66,6
5	45,0			83 790	45,7
6	45,0	608 000	(100)	83 798	45,7
7	90,9			320 000	52,6
8	90,9			303 000	50,0
9	112,5			256 000	42,1
10	112,5			258 000	42,4

Применяя радиоактивные индикаторы, изучали поведение кальция, калия, мышьяка и фосфора. Радиоактивные изотопы добавляли к парамолибдату аммония при перекристаллизации его из аммиачного раствора.

Молибдат аммония восстанавливали в девятирубной трехзонной печи восстановления. Температура по зонам: 350—500—500°С. Расход водорода составлял 1 м³/час; 100 г парамолибдата аммония помещали в никелевую лодочку размером 500 × 40 × 25 мм и продвигали в печи со скоростью 1 лодочка за 30 мин. Второе восстановление проводили в муфельной печи с молибденовым нагревателем и холодильником. Материал помещали в никелевую лодочку размером 300 × 130 × 50 мм, навеска составляла 250 г. Время восстановления 1 час, расход водорода 0,75 м³/час, температура 1000°С.

Металлический порошок молибдена просеивали, прессовали и спекали в атмосфере водорода при 900—1000°С в течение 30 мин, а затем сваривали на сварочном аппарате ЦЭП-223 при следующем режиме: подъем температуры до 2000°С — 1 час 5 мин, от 2000 до 2300°С — 10 мин, выдержка при наиболее высокой температуре (2350°С) — 10 мин. Штабики имели размеры 9 × 4,5 × 410 мм. После каждой технологической операции отбирали пробы для измерения активности.

Применяя K⁴², установили, что калий при восстановлении и спекании не удаляется. Он улетучивается при сварке штабиков, так что в компактном молибдене его остается от 1,3 до 1,4 к начальному содержанию в металлическом порошке.

Поведение кальция изучали с помощью Са⁴⁵. Установлено, что кальций не улетучивается при восстановлении и спекании. Большая доля его удаляется при сварке штабиков. В компактном молибдене остается 30—37% Са к начальному количеству его в металлическом порошке.

Применением Р³² и As⁷⁶ было показано, что мышьяк начинает удаляться уже при первом восстановлении, на втором восстановлении улетучивается 80—85% As к начальному содержанию его в молибдате аммония.

При спекании штабиков и сварке мышьяк удаляется почти полностью. Фосфор начинает удаляться при втором восстановлении, однако в меньшей степени, чем мышьяк. Только 30—35% Р от содержания его в молибдате аммония удаляется при восстановлении. Значительная доля фосфора удаляется при спекании и сварке. Только 0,4—0,5% Р (по отношению к начальному содержанию в молибдате аммония) остается в компактном молибдене.

Выводы

1. Примеси в вольфраме.

1. Методом радиоактивных индикаторов изучено поведение примесей при производстве паравольфрамата аммония и компактного вольфрама.

2. Установлено, что от одной группы примесей (олово, цинк, железо, сера) очистка происходит в кислой среде при разложении вольфрамата кальция соляной кислотой; от другой (фосфор и мышьяк) — в аммиачной при получении паравольфрамата аммония упариванием раствора вольфрамата аммония.

3. Очистка вольфрамовой кислоты от сурьмы наиболее эффективна при разложении паравольфрамата аммония соляной кислотой с небольшим добавлением винной кислоты.

4. Дальнейшая очистка вольфрама от примесей происходит на операциях восстановления (мышьяк и фосфор), спекания и сварки (кальций, калий, алюминий, кремний, мышьяк и фосфор), второго этапа сварки (железо).

II. Примеси в молибдене.

1. Методом радиоактивных индикаторов изучено поведение меди, свинца, сурьмы, олова, железа, цинка, фосфора, мышьяка и вольфрама при производстве парамолибдата аммония.

2. Установлено, что изученные примеси можно разделить на три группы: 1) медь и свинец осаждаются сернистым аммонием; 2) сурьма, олово, железо, цинк остаются в кислом маточном растворе после нейтрализации раствора молибдата аммония соляной кислотой; 3) очистка от фосфора, мышьяка и вольфрама достигается в аммиачной среде.

3. Изучено поведение кальция, калия, мышьяка и фосфора при производстве компактного молибдена и установлено, что мышьяк и фосфор начинают удаляться уже при восстановлении молибденового ангидрида водородом, а калий и кальций удаляются при сварке штабиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колин Дж. Смителлс. Вольфрам. Металлургиздат, 1955.
2. Г. А. Меерсон, А. И. Зеликман. Металлургия редких и благородных металлов. Metallurgizdat, 1955.
3. В. И. Спицын и др. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. Изд-во АН СССР, 1955.
4. Л. И. Клячко и др. Цветные металлы, 1965, № 2, стр. 77.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

Ч. В. Копецкий, В. А. Резниченко, С. И. Егоров,
Ф. Я. Ирко, С. Г. Мойнов, В. Д. Мутовин

Для производства молибдена используются молибденитовые концентраты, и существующая технология их переработки не позволяет пока получать такой молибден, который полностью удовлетворял бы требованиям электронной и некоторых других отраслей техники. Вместе с тем ряд зарубежных фирм, пользуясь тем же процессом, получают металл более высокого качества по общей чистоте и по содержанию отдельных примесей, особенно щелочных металлов и вольфрама. По-видимому, существующая технология получения металлического молибдена имеет некоторые резервы.

За рубежом для осаждения парамолибдата используют более чистые реагенты, применяя многократную дробную кристаллизацию парамолибдата, широко используют иониты для очистки технологической воды и полученных растворов и т. д.

Нами были изучены возможности получения молибдена повышенной чистоты.

Был использован каджаранский молибденитовый концентрат состава: 49,7% Mo; 34,8% S; 0,7% Cu; 0,2% Si; 0,027% As; 0,003% P; 0,014% W; 0,02—0,002% Re.

Эксперименты проводили на заводском оборудовании. Обжиг сухого молибденитового концентрата (фракция 2,5 мм) осуществляли в печи кипящего слоя при 545—555°С в окислительных условиях с коэффициентом избытка воздуха ~ 2. Огарок после дообжига имел равномерный желто-зеленый цвет без каких-либо отличных по цвету включений. Содержание серы в нем не превышало 0,8%. Огарок подвергали выщелачиванию водой. Извлечение молибдена в раствор не превышало 95%. Полученные растворы наряду с молибденом содержали примеси тяжелых металлов (Cu, Fe и др.), которые выделялись из раствора в виде осадка сульфидов. После осаждения тяжелых металлов растворы упаривались до плотности 1,28—1,24, при этом происходила коагуляция примесей и содержание MoO₃ возрастало до 330 г/л. Полученные чистые аммиачные растворы молибдена подвергали нейтрализации при 60—70°С в эмалированном аппарате, при этом образовывались легкофильтрующиеся осадки полимолибдатов аммония. Обычно такие осадки подвергают дополнительной перекристаллизации для получения чистого нормального парамолибдата аммония, однако в наших опытах уже на стадии переработки сырья были внесены некоторые изменения в существующую технологию.

Для осаждения и кристаллизации парамолибдата аммония применяли чистую соляную кислоту марки «реактивная». Вместо однократной кристаллизации парамолибдат подвергали дополнительной дробной двукратной перекристаллизации с использованием новых количеств аммиака и чистой соляной кислоты и отделением первых фракций кристаллов на фильтре. На стадии перекристаллизации использовали дистиллированную воду. Были приняты меры, предотвращающие загрязнение парамолибдата аммония на стадии расфасовки и упаковки.

Полученная опытная партия парамолибдата резко отличалась по цвету от серийных заводских партий. Она почти не имела желтого оттенка, однако по химическому составу, видимо, из-за недостаточной чувствительности методов анализа, существенных отличий от заводских партий установить не удалось (табл. 1).

Парамолибдат аммония прокаливали в трехзонной девятитрубной горизонтальной печи опытного цеха: первую партию в лодочках из нержавеющей стали (в восьми трубах), а вторую — в лодочках, футерованных

Таблица 1
Химический состав парамолибдата аммония опытной партии, вес. %

Исполнитель анализ	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MoO ₃	As	Cl	Ni	W
Завод ИМЕТ	0,01 <0,01	0,003 <0,001	80,0 80,0	0,001 0,001	0,006 <0,001	0,001 5·10 ⁻⁴	0,12 <0,1
Исполнитель анализ	Zn	Mn	P	S	Оксиды щелочных металлов	Cr	Si
Завод ИМЕТ	0,001 <0,001	Сл. 5·10 ⁻⁴	0,001 <0,001	0,01 0,001	0,1 0,003	Не опр. 5·10 ⁻⁴	Не опр. 5·10 ⁻⁴
Исполнитель анализ	Co	Mg	Fe	Cu	Al	Na	K
Завод ИМЕТ	Не опр. 5·10 ⁻⁴	Не опр. 5·10 ⁻⁴	Не опр. 5·10 ⁻⁴	Не опр. 3·10 ⁻⁴	Не опр. 5·10 ⁻⁴	Не опр. 0,02	Не опр. 0,039

молибденовой жестью (одна труба). Перед использованием лодочки тщательно очищали от следов окислы и других загрязнений. Температура во всех трех зонах печи поддерживалась на уровне 450—500°С. Металл находился в печи ~ 5 час.

Прокаленный материал — ангидрид молибдена — просеивали через сито 40 меш и направляли на двухступенчатое восстановление. Первое восстановление проводили в муфельной печи при 600°С для получения бурых окислов молибдена (табл. 2). Длительность процесса 35 мин.

Таблица 2
Химический состав ангидрида молибдена, вес. %

Партия	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ni	Оксиды щелочных металлов	SiO ₂	CaO+MgO
1	0,014	0,02	0,001	0,09	0,002	Сл.
2	0,007	0,002	0,001	0,09	0,002	Сл.
Партия	P	S	Mn	Zn	As	Cl
1	0,001	0,002	Следы	0,001	0,001	0,002
2	0,001	0,002	Следы	0,001	0,001	0,002

Ангидрид молибдена первой партии восстанавливался в никелевых лодочках, а второй — в лодочках, футерованных молибденом. Загрузка материала 1200 г. Для восстановления использовали водород с точкой росы 50—70°С и содержанием кислорода ≤ 0,08%. Для получения мелкодисперсного порошка молибдена время пребывания материалов в печи было увеличено до 45 мин и навеска уменьшена до 600 г.

Таблица 3

Химический состав полученных партий порошка молибдена, вес. %

Исполнители анализа	Партия *	R ₂ O ₃	Mo	Cu	SiO ₂	MgO+CaO
Завод	1	0,008	99,71	Не опр.	0,001	Следы
	2	0,01	99,73	Не опр.	0,001	Следы
	3	0,009	99,70	Не опр.	0,001	Следы
ИМЕТ	1	Не опр.	Не опр.	0,002	0,001	Не опр.
	2	Не опр.	Не опр.	0,002	0,001	Не опр.
	3	Не опр.	Не опр.	0,001	0,001	Не опр.
ВНИИТС	1	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,0013	0,001
	2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,0015	0,001

Исполнители анализа	Пар- тия *	P	S	C	Fe	Al	Ni
Завод	1	0,001	0,002	Следы	Не опр.	Не опр.	0,015
	2	0,001	0,002	Следы	Не опр.	Не опр.	0,015
	3	0,001	0,002	Следы	Не опр.	Не опр.	0,038
ИМЕТ	1	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,0005	0,0005	0,006
	2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,0005	0,0005	0,005
	3	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,0005	0,0005	0,018
ВНИИТС	1	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,001	0,001	0,010
	2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,001	0,001	0,010

Исполнители анализа	Пар- тия *	Cr + Mn	K	Ni	W	Co	[O]
Завод	1	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,25
	2	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,26
	3	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,25
ИМЕТ	1	0,0005	0,039	0,02	0,01	0,001	Не опр.
	2	0,0005	0,068	0,019	0,01	0,001	Не опр.
	3	0,0005	0,055	0,046	0,01	0,001	Не опр.
ВНИИТС	1	0,001	0,052	0,07	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	2	0,001	0,075	0,04	Не опр.	Не опр.	Не опр.

* № 1 — порошок получен в лодочках, футерованных молибденовой жестию; № 2 — в лодочках из нержавеющей стали; № 3 — порошок с повышенной дисперсностью.

Второе восстановление проводили в пятизонной одиннадцатитрубной горизонтальной печи в никелевых лодочках. Температура во всех зонах печи составляла 900°С. Время пребывания материалов в печи составляло 8 час; водород указанной выше чистоты подавали в избытке (в 2—3 раза больше). Процесс восстановления проводили под избыточным давлением ≤ 25 мм рт. ст.

Верхний слой полученного металлического порошка в каждой лодочке исключали из партии. Всего получили три партии порошкового молибдена (табл. 3 и 4), который использовали по назначению.

Таблица 4

Крупность порошка молибдена, %

Партия	Распределение зерен, мк						
	1	2	3	4	5	6	>6
2	91	7	1	1	—	—	—
2	90	5	2	2	1	—	—
1	93	4	2	1	—	—	—
3	92	7	1	—	—	—	—
375*	87	7	1	1	2	1	1
371*	84	11	3	1	—	—	1
367*	82	10	3	1	1	2	1

* Заводские партии.

Порошки молибдена всех партий по сравнению с порошками, выпускаемыми заводами, имеют несколько повышенное содержание никеля, низкое содержание вольфрама и низкое — щелочных металлов. Кроме того, в них преобладают более мелкие фракции, причем наибольшей дисперсностью обладает партия № 3, содержащая 99% частиц, размеры которых не выше 2 мк. Насыпной вес основной партии (№ 2) молибденового порошка составляет 1,2 г/см³ и партии № 3 — 1,05 г/см³.

Партия № 2 была использована для дальнейших исследований. Порошки были подвергнуты прессованию и спеканию, штабики сваривали и подвергали деформации.

Деформирование штабиков молибдена из партии № 2 проводили по существующей заводской технологии: 1 — нагрев в водородной печи до 1250 ± 50°С; 2 — ковка и рубка на пластины сечением 5 × 25 × 200 мм; 3 — нагрев в водородной печи до 1250 ± 50°С; 4 — прокатка до толщины 1 мм; 5 — травление; 6 — холодная прокатка до 0,5 мм.

Для исследования механических свойств из листа 0,5 мм в продольном направлении вырезали образцы шириной 5 мм и длиной 50 мм. Прочность (σ_B) и пластичность (δ) молибдена технической чистоты и молибдена опытной партии определяли в зависимости от температуры отжига. Отжиг проводили

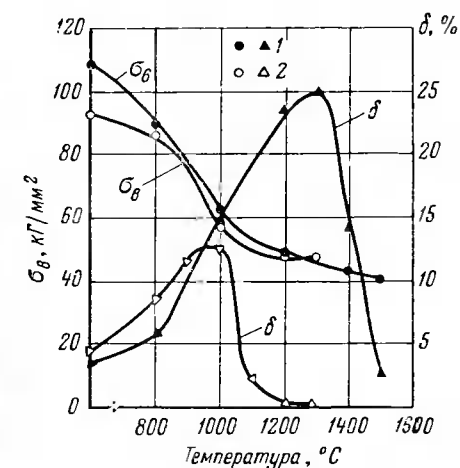


Рис. 1. Результаты испытания на разрыв молибдена повышенной (1) и технической (2) чистоты

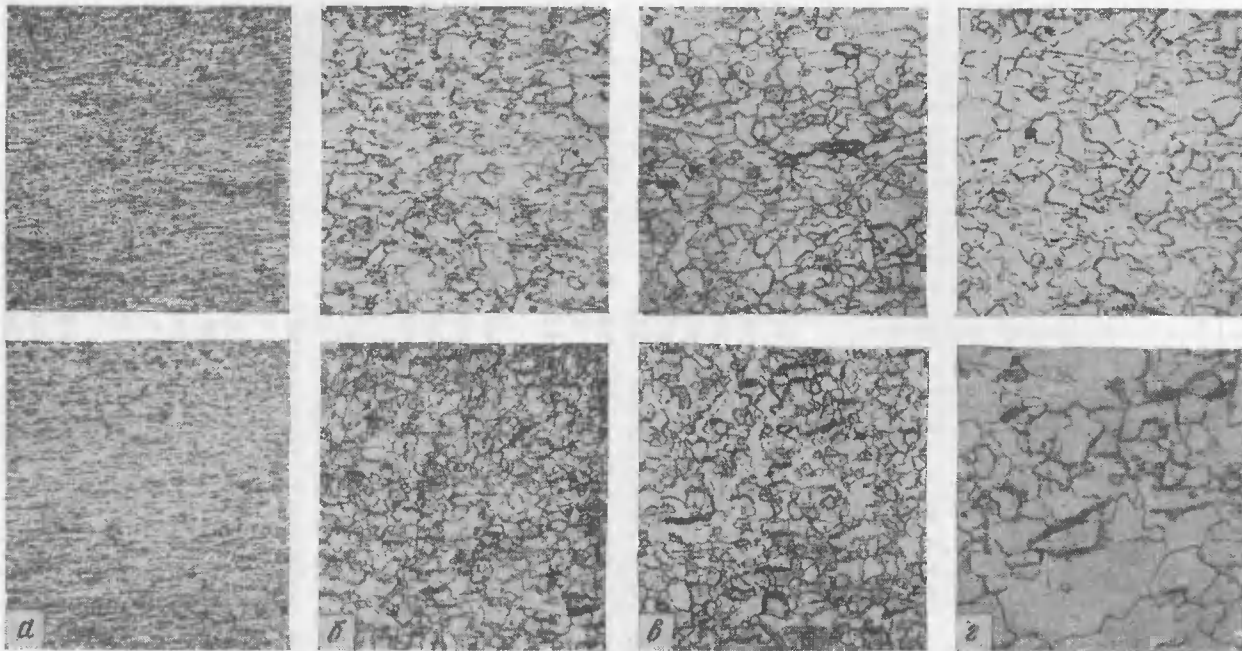


Рис. 2. Микроструктура образцов молибдена технической (верхний ряд) и повышенной (нижний ряд) чистоты в исходном состоянии (*a*) и после отжига при 1000° С (*б*), 1300 (*в*), 1500° (*г*)

Выдержка при отжиге — 1 час. $\times 100$

ли в вакуумной печи ТВВ-2 при температурах от 800 до 1500°С (с интервалом через каждые 100°С). Вакуум при отжиге был на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Выдержка при каждой температуре 1 час. Испытание на растяжение проводили на разрывной машине ИРМ-12 со скоростью движения захватов 2 мм/мин. Результаты испытаний представлены на рис. 1. Видно, что прочность молибдена при повышении температуры отжига монотонно падает, а пластичность растет. Повышенная прочность молибдена опытной партии в исходном состоянии объясняется отсутствием межоперационного отжига во время прокатки. Максимальная пластичность молибдена технической чистоты соответствовала отжигу при 1000°С. Повышение температуры отжига до 1100—1200°С привело к резкому охрупчиванию. Пластичность же молибдена опытной партии продолжала возрастать до 1300°С, а затем также падала. Из анализа состояния микроструктуры следует, что рекристаллизация обработки у молибдена технической и повышенной чистоты началась при температуре отжига 900°С. После отжига при 1000°С молибден повышенной чистоты имел полностью рекристаллизованную, равноосную структуру. Структура же молибдена технической чистоты сохраняла некоторую направленность (рис. 2). Процесс первичной рекристаллизации у молибдена технической чистоты полностью закончился при отжиге 1100°С. Этому состоянию соответствует резкое падение его пластичности.

У молибдена повышенной чистоты при аналогичном состоянии микроструктуры (отжиг при 1300°С) величина пластичности оказалась максимальной ($\delta = 25\%$). Резкое падение пластичности молибдена повышенной чистоты после отжига при 1400—1500°С соответствовало развитию собирательной рекристаллизации. У молибдена технической чистоты собирательная рекристаллизация не наблюдалась при отжиге до 1600°С.

Способность молибдена к процессу глубокой вытяжки исследовали методом вытяжки цилиндрических стаканчиков в штампе с диаметром матрицы 20 мм. Критерием штампуемости служил предельный коэффициент вытяжки $K = D/d$, где D — максимальный диаметр заготовки, не разорвавшейся при испытании, d — средний диаметр вытянутого стаканчика. Испытания проводили на кривошипном прессе со скоростью движения ползуна $0,5 \div 0,8$ м/сек. Рекристаллизованный молибден текущих партий и опытных партий в процессе деформирования при комнатной температуре и повышенной скорости охрупчивается, поэтому штампуемость изучали на молибдене с деформированной волокнистой структурой после отжига при 850°С для снятия напряжений после прокатки. Испытания показали, что максимальный коэффициент вытяжки для молибдена повышенной чистоты составлял $K_{\max} = 1,7$, а для молибдена технической чистоты $K_{\max} = 1,65$.

При вытяжке партии стаканчиков (15 шт.) из молибдена технической чистоты с предельным коэффициентом вытяжки бракованными оказались 4 стаканчика. При вытяжке же такого же количества стаканчиков из молибдена повышенной чистоты (с большим коэффициентом вытяжки) — один стаканчик.

Таким образом, молибден повышенной чистоты не только обладает большой способностью к вытяжке, но и дает более стабильные результаты.

Обсуждение результатов

Как следует из результатов работы, проведение некоторых мероприятий на стадии гидрометаллургии (применение реагентов повышенной чистоты и дробной перекристаллизации парамолибдата) и на стадии получения порошка существенно влияет на механические свойства молибденового листа, и в первую очередь на его пластичность.

У образцов, изготовленных из молибденового листа (опытная партия порошка № 2), относительное удлинение при испытании на разрыв в принятых условиях значительно повысилось по сравнению со значениями для

образцов, изготовленных из молибдена текущего производства. Отжиг молибдена, полученного по заводской технологии, при температурах выше 1100°C приводит к резкому охрупчиванию, в то время как охрупчивание молибдена опытной партии начинается только после отжига при 1300°C .

Интересен тот факт, что в интервале температур отжига $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ молибден опытной партии находится в полностью рекристаллизованном состоянии и обладает высокой пластичностью, которая начинает падать лишь при температурах, близких к температурам начала собирательной рекристаллизации. В то же время охрупчивание молибдена текущего производства начинается сразу же после окончания процесса первичной рекристаллизации при 1100°C .

Химический и спектральный анализ из-за недостаточной чувствительности методов, а также микроструктурный анализ (чистота границ) существенной разницы в чистоте молибдена опытной партии и текущего производства не устанавливают. Однако по примесям молибден опытной партии чище, по-видимому, этим и объясняется его повышенная пластичность в условиях испытания при растяжении. Влияние степени чистоты на пластичность молибдена довольно подробно исследовано, и общеизвестно, что при прочих равных условиях молибден более высокой чистоты более пластичен. С точки зрения теории и практики очень важно, что пластичность молибдена опытной партии повышается при рекристаллизации вплоть до температур, близких к началу собирательной рекристаллизации. Это, по-видимому, тоже связано с повышенной чистотой, однако для более подробного объяснения необходимы дополнительные исследования.

Молибден опытной партии отличается от молибдена текущего производства и по характеру процесса рекристаллизации. В молибдене опытной, партии при 1500°C происходит собирательная рекристаллизация, а в молибдене текущего производства это явление не наблюдается. По-видимому в молибдене опытной партии, более чистом по примесям, собирательная рекристаллизация начинается при более низкой температуре.

Молибден различных партий различается и по способности к глубокой вытяжке — молибден опытной партии имеет более высокий коэффициент вытяжки, а изготовленный из него лист отличается высокой равномерностью свойств.

Выводы

1. Изготовлена партия молибденового листа из опытной партии порошка, при получении которого применяли более чистые реактивы и проводили дробную перекристаллизацию парамолибдата аммония.

2. Молибденовый лист, изготовленный из опытной партии порошка, отличается повышенной пластичностью в рекристаллизованном состоянии и повышенной способностью к глубокой вытяжке, а также и по характеру процесса рекристаллизации.

3. Различие объясняется повышенной чистотой порошка, из которого изготовлена опытная партия молибдена.

4. Показано, что в рекристаллизованном состоянии (отжиг 1300°C) молибден опытной партии сохраняет высокую пластичность в условиях растяжения при комнатной температуре, относительное удлинение достигает 25%.

ПРОИЗВОДСТВО МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА КАРБОНИЛЬНЫМ СПОСОБОМ

Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская

Карбонилами молибдена и вольфрама называются соединения $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$.

Идеальная симметрия (рис. 1) в построении молекул обеспечивает диамагнетизм, высокую летучесть и относительную инертность соединений. Это открывает возможности полного разделения молибдена и вольфрама различными физическими методами.

При нормальных условиях карбонилы вольфрама и молибдена — белые кристаллические вещества. При нагреве выше 150°C они легко диссоциируют на окись углерода и чистый металлический порошок.

В отличие от карбониллов никеля, кобальта и железа карбонилы вольфрама и молибдена не токсичны.

1. Хлорирование концентратов

Работами советских и зарубежных ученых [1—20] показано, что наиболее подходящими исходными соединениями для получения карбониллов вольфрама и молибдена являются шестихлористый вольфрам и пятихлористый молибден.

Оба хлорида получают хлорированием рудных концентратов при повышенных температурах, при этом извлечение молибдена в хлоридный возгон для молибденитовых продуктов обогащения (температура хлорирования 500°C) составляет в среднем 99,7% (табл. 1). Извлечение вольфрама ($800\text{--}900^{\circ}\text{C}$) из юбнеритовых концентратов — 99,7—99,9% и шеелитовых концентратов — 99,8% (900°C).

Хлорирование молибденовых и вольфрамовых рудных концентратов проводится на полупромышленной установке, созданной в институте Гипро-никель (рис. 2).

Исходные тонкодисперсные продукты обогащения вольфрамовых и молибденовых руд подвергают предварительному брикетированию или окатыванию. Диаметр брикетов 25×30 мм, окатышей $20\text{--}30$ мм; усилие на прессе $200\text{--}250$ ат. Для этого молибденовые и вольфрамовые концентраты перемешивают с измельченным древесным углем, нефтяным коксом или другим восстановителем (5—6 вес. %) в механическом смесителе. В юбнеритовые и шеелитовые концентраты добавляют до 12% восстановителя.

Уголь делает прочным отработанные брикеты (окатыши) молибденитовых концентратов, а в вольфрамовых (окисленных) концентратах он играет роль восстановителя окисленных соединений.

В качестве связующего применяется сульфитцеллюлозная барда (5 вес. %).

Получающиеся брикеты или окатыши сушат при $\sim 100^{\circ}\text{C}$ для удале-

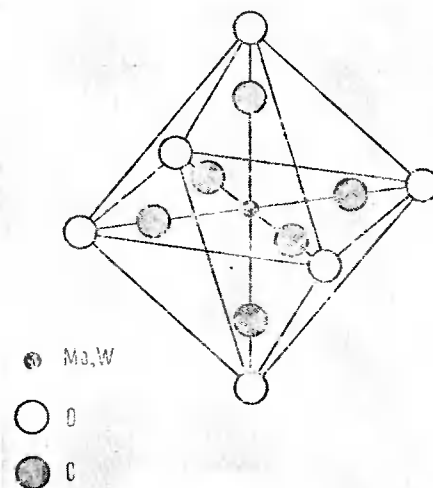


Рис. 1. Структура молекул карбониллов молибдена и вольфрама

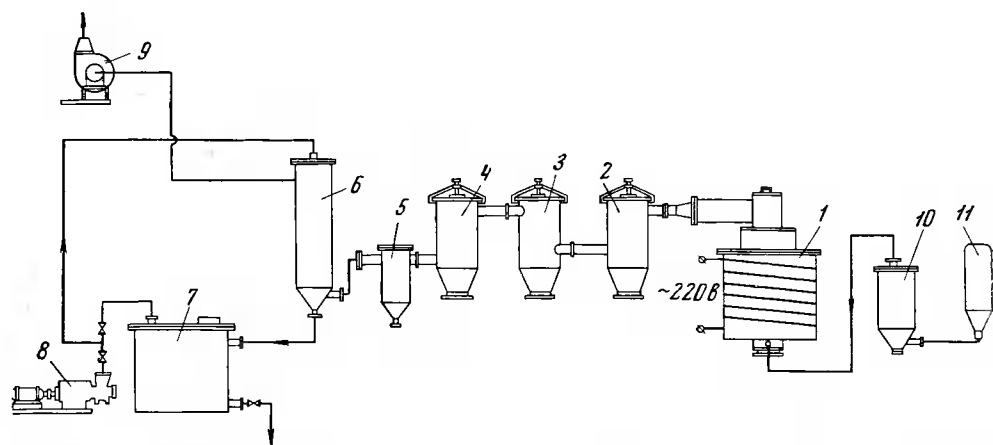


Рис. 2. Принципиальная схема установки для хлорирования молибденовых и вольфрамовых концентратов

1 — печь хлорирования; 2, 3, 4 — конденсаторы; 5 — ловушка; 6 — скруббер; 7 — бак с раствором щелочи; 8 — циркуляционный насос; 9 — вентилятор; 10 — осушитель хлора; 11 — баллон с хлором

ния влаги и кальцинируют при 600—700°C в течение 12 час для удаления флотационных масел и летучих в специальной печи без доступа воздуха.

Газообразный хлор (см. рис. 2) подается из баллонов (11) через осушитель хлора (10) в нижнюю часть электрической печи хлорирования (1). Расход хлора принимается равным 110% от стехиометрически необходимого количества.

Таблица 1

Химический состав исходных концентратов, использованных для хлорирования, вес. %

Месторождение	Продукт обогащения руд	Mo	W	Fe	Cu	Zn
Каджаран	Кондиционный концентрат	51,4	—	2,2	0,9	—
»	Черновой концентрат	10,4	—	27,0	7,1	—
»	Промпродукт	3,8	—	31,6	11,4	—
Шахтома	Некондиционный концентрат	16,4	—	16,5	5,1	8,6
Бугдая	То же	6,8	—	15,6	3,2	14,5
Давенда	» »	16,9	—	16,8	—	—
Джида	Гюбнеритовый концентрат	—	56,2	3,4	—	—
Тырныауз	Шеелитовый концентрат	5,1	63,2	0,5	—	—

Таблица 1 (продолжение)

Месторождение	Продукт обогащения руд	Pb	S	SiO ₂	Mn	Ca
Каджаран	Кондиционный концентрат	—	37,1	8,0	—	—
»	Черновой концентрат	—	32,0	21,6	—	—
»	Промпродукт	—	35,0	16,0	—	—
Шахтома	Некондиционный концентрат	7,4	22,4	23,9	—	—
Бугдая	То же	22,4	22,4	1,0	—	—
Давенда	» »	—	33,6	—	—	—
Джида	Гюбнеритовый концентрат	—	—	2,2	15,2	—
Тырныауз	Шеелитовый концентрат	—	—	2,6	—	15,1

Образующиеся в печи летучие хлориды металлов (WCl_6 , $MoCl_5$, $FeCl_3$) и серы (S_2Cl_2) возгоняются и улавливаются в трех последовательно расположенных сборниках-конденсаторах (2—4).

Для фракционной конденсации хлоридов металлов и серы сборники термостатируются при различных температурах путем подключения электрообогрева или охлаждения проточной водой или рассолом. Пары шестихлористого вольфрама и треххлористого железа конденсируются при 205—225°C, пятихлористого молибдена — при 120—125°C, а полухлористой серы — при 0°C или —10°C.

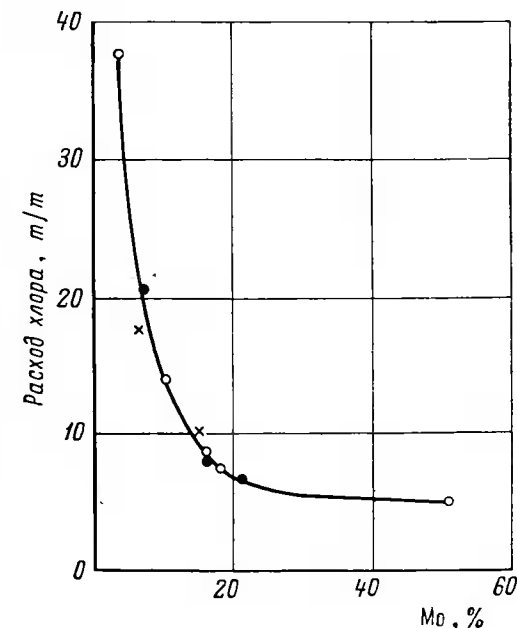


Рис. 3. Зависимость расхода хлора, необходимого для полного вскрытия молибденового концентрата, от содержания молибдена в исходном материале (1 т хлора на 1 т металлического молибдена)

Хвостовые газы, содержащие капельки полухлористой серы, нейтрализуются раствором известкового молока в скруббере (6), после чего вентилятор (9) выбрасывает их в атмосферу.

Благодаря фракционной конденсации, основанной на парциальной упругости пара, состав получающихся хлоридов вольфрама и молибдена практически постоянный и не зависит от состава исходного материала, поступающего на хлорирование (табл. 2).

Состав технического хлорида вольфрама: 90—98% WCl_6 , 1—7% $FeCl_3$, прочие 1—3%, состав технического хлорида молибдена: 96—98% $MoCl_5$, до 4% $FeCl_3$, до 1% S_2Cl_2 , прочие 1%.

Таблица 2

Состав технических хлоридов вольфрама и молибдена, получаемых при хлорировании рудных концентратов, вес. %

Исходный материал	W	Mo	Fe	S	Прочие
Шеелитовый концентрат	45,8	—	0,6	—	1,5
Гюбнеритовый концентрат	40,0	—	3,7	—	3,0
То же	42,1	—	2,3	—	2,2
Молибденовый, кондиционный концентрат	—	33,1	1,6	0,8	—
То же	—	35,2	1,6	0,3	—
Бугдаинский концентрат	—	35,0	1,3	0,4	—
Шахтаминский концентрат	—	34,8	1,2	0,8	—

Расход хлора на 1 *т* готового продукта (металлического вольфрама или молибдена) колеблется в зависимости от состава исходного рудного концентрата (рис. 3), он резко возрастает при работе с концентратами, содержащими менее 15% Мо (10,8 *т* при 14,8% Мо и 37,6 *т* при 3,83% Мо). Установлено, что использование концентратов, содержащих < 15% Мо, экономически нецелесообразно.

Удельный расход хлора на хлорирование 20–30%-ных вольфрамовых концентратов составляет около 6 *т*.

Применение хлорирования для извлечения вольфрама и молибдена из рудных концентратов позволяет полностью перевести оба металла в технические хлориды и понизить кондиции на содержание вольфрама и молибдена в концентратах до 15–25%, это значительно повышает общее извлечение ценных компонентов из руды в готовую продукцию.

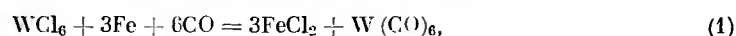
В процессе подготовки концентратов для хлорирования механически теряется ~ 0,1% материала. В остатках от хлорирования задерживается около 0,3% W (или Мо), с полухлористой серой удаляется от 0,5 (для кондиционных концентратов) до 2,5% Мо (для грубых концентратов). Таким образом, общие потери достигают 0,9–2,9%.

2. Карбонилирование

Схема аппаратуры высокого давления, в которой при 20°С под давлением 280 *ат* производится синтез карбонил вольфрама и молибдена, представлена на рис. 4.

Предварительно хлориды технической чистоты смешивают с равным по весу количеством железной стружки, брикетируют (без связующего и без добавок) под давлением 200–250 *кг/см²* в штабики диаметром 20–25 *мм* и длиной 30 *мм* и загружают в колонну синтеза (реактор).

Реактор имеет автоматически регулируемый электрообогрев. Окись углерода подается в реактор из газгольдера компрессором, нагнетающим ее в промежуточную емкость, ресивер. Для обезвоживания газа на пути его из ресивера в реактор помещают осушитель—аппарат, заполненный плавленым хлористым кальцием. Окись углерода, проходя через загрузку в реакторе, вступает во взаимодействие с хлоридами вольфрама и молибдена:



Образующиеся пары карбонил вольфрама и молибдена увлекаются потоком реакционного газа (окси углерода) из реактора и конденсируются в специальных сборни-

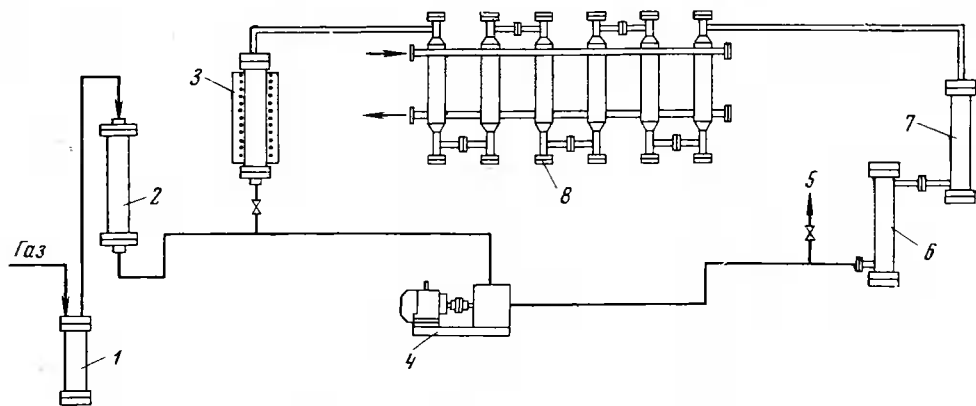


Рис. 4. Аппаратура отделения высокого давления. Схема

1 — ресивер; 2 — осушитель; 3 — реактор; 4 — циркуляционный насос; 5 — разряжение; 6 — сосуд с NaOH; 7 — фильтр; 8 — конденсаторы

ках, охлаждаемых проточной водой или рассолом. Твердые частички карбонил вольфрама, не осевшие в конденсационной системе, улавливаются фильтром.

Для предохранения циркуляционного насоса, возвращающего окись углерода в колонну синтеза, между ним и фильтром помещают сосуд, наполненный твердой щелочью для нейтрализации кислых газов.

За одну операцию карбонилирования 85% шестихлористого вольфрама или 67,5% пятихлористого молибдена превращаются в соответствующие карбонилы.

Остатки непрореагировавших хлоридов из колонны синтеза практически без потерь возвращаются на повторное карбонилирование.

Гетерогенная реакция образования карбонил вольфрама со временем неизбежно должна затухать из-за появления на поверхности одного из реагирующих компонентов (железной стружки) постепенно уплотняющейся пленки хлористого железа (рис. 5).

Если в остаток непрореагировавших хлоридов добавить свежую порцию железной стружки, процесс синтеза карбонил вольфрама возобновляется с прежней силой, а для хлоридов молибдена даже более энергично, чем в первой операции.

В том случае, когда карбонилообразование затухает из-за пассивирования непрореагировавших остатков технических хлоридов вольфрама и молибдена, эти остатки направляют на повторное хлорирование.

При загрузке и выгрузке хлоридов из аппаратуры неизбежно теряется около 0,7% полупродукта, считая на исходное содержание металла в рудных концентратах.

Рабочая емкость колонны синтеза на полупромышленной установке института Гипроникель составляет 30 *л*. Аппаратурное оформление отделения синтеза карбонил вольфрама и молибдена в заводском масштабе может быть выполнено на основе стандартного оборудования.

3. Очистка карбонил вольфрама

Темный оттенок сырых карбонил вольфрама и молибдена определяется главным образом наличием в них различных примесей: хлорида железа, хлористых соединений вольфрама или молибдена, сернистых и хлористых соединений других компонентов исходных материалов.

Полученные сырые карбонилы очищают общеизвестным методом — перегонкой с водяным паром, в ходе которой вся масса примесей гидролизуются или переходят в раствор.

Для более глубокой очистки однажды очищенный карбонил обрабатывают в паровой мельнице 5%-ным раствором едкого натра, отфильтровывают на нутч-фильтре и вновь перегоняют с водяным паром.

Общее содержание примесей в дважды очищенном карбониле не превышает 0,005%.

Если полученные карбонилы вольфрама и молибдена должны быть более чистыми, цикл размола в шаровой мельнице и перегонки с водяным паром можно повторить, используя бидистиллат и химически чистую щелочь.

Установка для очистки карбонил вольфрама смонтирована из стандартной эмалированной аппаратуры.

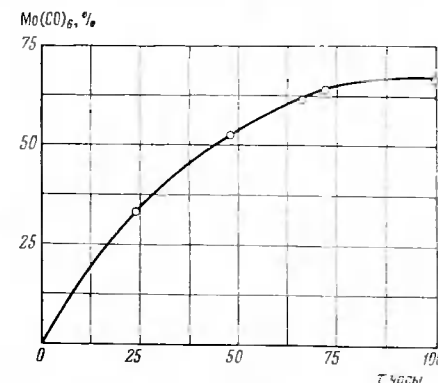


Рис. 5. Степень извлечения молибдена в карбонил в зависимости от продолжительности опыта

Сырой карбонил загружают в мешалку, через которую пропускается водяной пар, образующийся в дистилляторе. Пары воды и карбонила поступают в винилластовую колонну, откуда вода и кристаллы карбонила спускаются на эмалированный нутч-фильтр. Очищенные кристаллы карбонила собираются на фильтре, а дистиллят насосом через змеевиковый холодильник подается для орошения колонны. Для орошения стенок колонны струя охлажденной дистиллированной воды разбрызгивается обычной форсункой, смывая при этом со стенок осаждающееся на них кристаллы карбонилы.

Потери вольфрама и молибдена в этом переделе минимальны и оцениваются порядком 0,2% от исходного содержания этих металлов в рудных концентратах.

4. Термическое разложение

Чистые карбонилы вольфрама и молибдена при нагревании их выше 150°С начинают диссоциировать на чистейшие металлические порошки и газообразную окись углерода:



Выделяющиеся атомы металла тотчас образуют кристаллики, средний размер которых составляет десятки доли микрона.

Для термического разложения можно вводить пары карбонилы вольфрама или молибдена током инертного газа в нагретое до необходимой температуры свободное пространство разложителя. Можно также, не переводя карбонилы в парообразное состояние, из бункера при помощи шнека направлять непрерывно кристаллический карбонил в горизонтально расположенный обогреваемый цилиндр со шнековым устройством.

Кристаллы карбонила, поступающие в нагретое пространство разложителя, начинают немедленно диссоциировать, а образующийся металлический порошок передвигается принудительно с требуемой скоростью в приемный бункер.

5. Очистка металлических порошков

Между образующимся металлическим порошком и освобождающейся окисью углерода или продуктами ее распада идут вторичные реакции, поэтому в нагретой зоне металлический вольфрам или молибден загрязняются примесями углерода и кислорода



Для удаления этих примесей металлический карбонильный порошок при высоких температурах (900—1200°С) обрабатывают влажным водородом. При этом металл частично окисляется, так как протекает реакция



Для раскисления металл обрабатывают сухим водородом. Обе операции — окисления и восстановления — проводят в одной аппаратуре с изменением режима подачи водорода.

Окончательно отафринированный карбонильный металлический порошок вольфрама и молибдена содержит минимальное количество примесей. Так, в молибденовом порошке содержится $\leq 0,004\%$ Fe, $\leq 0,002\%$ Cu, $\leq 0,001\%$ Pb, $\leq 0,0003\%$ As, $\leq 0,0003\%$ Mn, кадмия, кобальта, висмута, сурьмы, олова не обнаружено.

При основных технологических операциях карбонил-процесса кроме реакций, приводящих к получению чистого металлического вольфрама или молибдена, частично протекают процессы, при которых ценные реагенты расходуются на образование побочных продуктов.

Так, при высокотемпературном хлорировании рудных концентратов значительное количество хлора расходуется на образование хлоридов почти всех компонентов исходного материала. Из-за этого удельный расход хлора возрастает с уменьшением содержания вольфрама или молибдена в исходном концентрате.

При использовании шенгита хлор расходуется на образование хлористого кальция, а в случае использования гюбнерита и вольфрамита образуются хлориды железа и марганца. При хлорировании молибденитовых руд образуются хлорное железо и полухлористая сера.

В концентратах полиметаллических руд присутствуют медь, свинец, цинк, которые при 500—800°С полностью хлорируются, часть их уходит из печи хлорирования с потоком реакционного газа, но основная масса остается в печи в остатках от хлорирования.

Хлорное железо образуется также при повторном хлорировании остатков от синтеза карбонилы.

Сводный баланс побочных продуктов при операции хлорирования приведен в табл. 3.

Таблица 3

Баланс вольфрама и молибдена по переделам, %

	Пинкур (21,7% W)	В. Кай- ракта (19,8% W)	Каджаран (51,4% Mo)	Шахтама (16,4% Mo)	Бугдая (6,8% Mo)
	W	W	Mo	Mo	Mo
В исходном концентрате	100	100	100	100	100
Потери при брикетировании	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Хлорируется	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
В остатках от хлорирования	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Уходит с полухлористой серой	—	—	0,5	1,1	2,5
Карбонилируется	99,7	99,7	99,1	98,5	97,1
Потери при синтезе	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Потери в сыром карбониле	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
Поступает на очистку	98,1	98,1	97,6	97,0	95,6
Потери при очистке	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Поступает на разложение	97,9	97,9	97,4	96,8	95,4
Потери при разложении	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Поступает на обезуглероживание	97,7	97,7	97,2	96,6	95,2
Потери при обезуглероживании	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Готовая продукция	97,6	97,6	97,1	96,5	95,1

Следует отметить, что все эти побочные продукты можно использовать как таковые или после переработки на соответствующий металл.

При карбонилировании, наряду с образованием карбонилы вольфрама и молибдена, образуется некоторое количество карбонила железа (из железной стружки). Опыты показали, что на 1 т хлорида молибдена получается 0,5 т карбонила железа. Карбонил железа и получаемый из него чистейший металлический железный порошок — ценный продукт.

7. Разделение вольфрама и молибдена

Нередко вольфрамовые руды содержат некоторое количество молибдена и наоборот молибденовым рудам иногда сопутствует вольфрам. Как известно, близость химических свойств этих металлов затрудняет отделение малых количеств вольфрама от молибдена или малых количеств молибдена от вольфрама.

Переработка смешанных вольфрамо-молибденовых материалов карбонил-процессом позволяет использовать для разделения такие физико-химические свойства карбониллов вольфрама и молибдена, как различная растворимость в органических растворителях, инертность и летучесть при относительно низких температурах и т. п.

8. Техничко-экономические показатели

На основании данных, полученных при исследованиях, составлен баланс, приведенный в табл. 3.

Себестоимость вольфрама и молибдена при получении их карбонильным способом снижается в среднем на 20% по сравнению с существующими способами производства.

Таблица 4

Сопоставление существующего (I) и карбонильного (II) способов

Месторождение	Извлечение в готовую продукцию, %					
	при обогащении		в металлургическом переделе		суммарное в металл от руды	
	в некондиционном концентрате	в кондиционном концентрате	I	II	I	II
Пикур (W) . . .	65	68	90	97,6	58,5	66,4
В. Кайракта (W)	65	73	84,7	97,6	55,1	71,2
Каджараи (Mo) . .	82,4	82,4	88,6	97,1	73,0	80,0
Коктенкуль (Mo)	86	91	88,6	96,5	76,2	86,8
Бугдая (Mo) . . .	63	82,7	88,6	96,5	55,8	79,8

Следует отметить еще одно преимущество этого процесса. Для получения металлических вольфрама и молибдена применяют (50—60%) кондиционные концентраты с высоким содержанием этих металлов. Для карбонильного способа можно использовать относительно бедные (15—25%) некондиционные концентраты. Применение некондиционных концентратов дает целый ряд преимуществ, особенно при использовании труднообогатимых руд (например, бугдаинских) (табл. 4).

Выводы

1. Гипроникель разработал карбонильный способ производства вольфрама и молибдена, этот способ рекомендуется для новых и реконструируемых предприятий промышленности.

2. Применение карбонильного способа производства вольфрама и молибдена позволяет получать металлы высокой чистоты, причем себестоимость вольфрама и молибдена значительно ниже, чем рядового металла, получаемого по существующим способам; это позволяет существенно снизить капитальные затраты на добычу и производство металлического вольфрама и молибдена, а также извлекать из тех же объемов руды гораздо больше воль-

фрама, молибдена и других ценных компонентов; кроме того, карбонильный способ создает возможности построения вполне современных, полностью механизированных и автоматизированных предприятий и дает конкретные и надежные пути для глубокого разделения вольфрама и молибдена при их совместном присутствии в исходных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов. Получение карбониллов металлов VI группы.— Докл. АН СССР, 1940, 26, № 1, стр. 57.
2. К. А. Кочешков и др. Получение карбониллов металлов VI группы.— Докл. АН СССР, 1940, 26, № 1, стр. 53.
3. А. Н. Несмеянов и др. Синтез гексакарбонила хрома.— Ж. неорг. хим., 1959, 4, вып. 8, стр. 1827.
4. О. Д. Кричевская и др. Изучение кинетики термического разложения твердых карбонильных соединений металлов.— Ж. неорг. хим., 1963, 8, вып. 8, стр. 1806.
5. А. Н. Несмеянов и др. Получение карбонила вольфрама.— Ж. неорг. хим., 1959, 4, вып. 2, стр. 249.
6. Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. Металлургиздат, 1958.
7. Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. Способ получения карбониллов хрома, молибдена и вольфрама и производство порошков этих металлов. Авторское свидетельство № 149224.— Бюлл. изобретений, 1962, № 15.
8. Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. Применение карбонилпроцесса в производстве молибдена и вольфрама высокой чистоты.— Труды Ин-та «Гипроникель», 1958, вып. 3.
9. Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. Карбонильный способ получения молибдена и вольфрама.— Бюлл. ЦИНИЦМ, 1958, № 15.
10. Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. Получение молибдена и вольфрама высокой чистоты карбонильным способом.— В Сб. «Чистые металлы и полупроводники». Металлургиздат, 1959.
11. Н. А. Белозерский и др. Авторское свидетельство № 157674.— Бюлл. изобретений и товарных знаков, 1963, № 19.
12. А. Н. Зелпкман. Металлургия вольфрама и молибдена. Металлургиздат, 1949.
13. Д. М. Чижиков. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, 1936.
14. W. Hieber. Z. anorg. allgem. Chem., 1935, 221, p. 620.
15. L. Schlecht, F. Spoun. DRP 586.162, 1933.
16. M. Naumann. DRP 531.402, 1931; 547.025, 1932, Fr. P. 708.379, 1930.
17. H. Klippel u. a. DAS 1.016.246, 1958.
18. D. T. Hurd. USP 2.601.022, 1952; Br. P. 679.906, 1950.
19. W. Hieber, E. Romberg. Z. anorg. allgem. Chem., 1935, 221, p. 626.
20. M. Naumann, L. Schlecht. USP 1.921.536, 1933; 1.894.239, 1933.

МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ ВОЛЬФРАМА

В. А. Резниченко, Т. П. Уколова

Металлический вольфрам получают методом восстановления его ангидрида чистым водородом; полученный металлический порошок используют для приготовления полуфабрикатов вольфрама и сплавов на его основе методами порошковой металлургии [1, 2]. Однако при этом трудно получить чистый вольфрам из-за присутствия кислорода и сплавления его с легкоплавкими металлами. Наибольшие сложности создает сплавление вольфрама с алюминием при содержании в сплаве $< 20\%$ Al, очевидно, именно поэтому сторона диаграммы W—Al, примыкающая к вольфраму, изучена весьма мало.

Кислород растворяется в вольфраме в незначительных количествах, хотя в порошке его содержание колеблется в пределах 0,2—0,4%. При спе-

кании штабиков вольфрама содержание кислорода снижается на целый порядок, однако такой металл нельзя использовать в ответственных изделиях. Кроме того, при изготовлении сплавов вольфрама с высокореактивными металлами, имеющими большее сродство к кислороду, возможно поглощение кислорода, находящегося в порошке вольфрама, сплавом, а это снижает чистоту и качество сплава.

Сопоставляя изменение свободных энергий реакций восстановления ангидрида вольфрама водородом и металлами-восстановителями, можно сделать вывод, что реакции металлотермического восстановления протекают полнее с выделением тепла, достаточного для внепечного алюмотермического восстановления ангидрида вольфрама и превращения сплава в компактное состояние



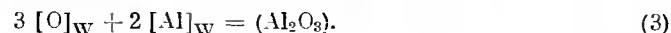
$$\Delta F = 25623 - 24,54T, \quad (1a)$$



$$\Delta F = -188877 + 7,53T. \quad (2a)$$

В сталеплавильном производстве используют алюминий как наиболее активный раскислитель, это позволяет получать железо, чистое по кислороду. Однако при металлотермическом восстановлении оксидов реакции протекают с большой скоростью и завершаются образованием компактного металла, который подвергается закалке при охлаждении лигатуры. Это затрудняет завершение реакции раскисления лигатуры алюминием, которая в условиях расплава из-за небольшой концентрации кислорода протекает медленнее, чем основная реакция [см. уравнение (2)].

Раскисление вольфрама алюминием протекает по реакции



Изменение свободной энергии реакции (3) можно оценить, имея значения ΔF для растворения кислорода, алюминия в вольфраме и Al_2O_3 в шлаке [3].

Для оценки свободной энергии растворения кислорода в жидком вольфраме нами принята закономерность, характерная для растворения кислорода в железе.

Температурную зависимость свободной энергии растворения кислорода в вольфраме определяли по уравнению (3) при концентрации кислорода 0,16% для 3653°C и 0,27% для 3853°C.

В результате расчета получено уравнение изменения свободной энергии растворения кислорода в вольфраме

$$\Delta F = 46609 - 16,4T. \quad (4)$$

Для оценки ΔF растворения алюминия в вольфраме исходили из формулы

$$\Delta F = RT \lg \frac{(1,84 \cdot x)}{W}, \quad (5)$$

где $(1,84 \cdot x)/W$ — молярная доля легирующего элемента в растворе; x , % — содержание легирующего вещества; W — атомный вес легирующего элемента.

Для температур жидкого состояния вольфрама применяли тот же закон растворимости алюминия в вольфраме, что и при 1300–1650°C по данным диаграммы. Соответственно растворимость алюминия в вольфраме была принята следующая: 1,4 и 2,4% (рис. 1).

В результате расчетов было получено уравнение изменения свободной энергии растворения алюминия в вольфраме

$$\Delta F = -30191 + 15,6T. \quad (6)$$

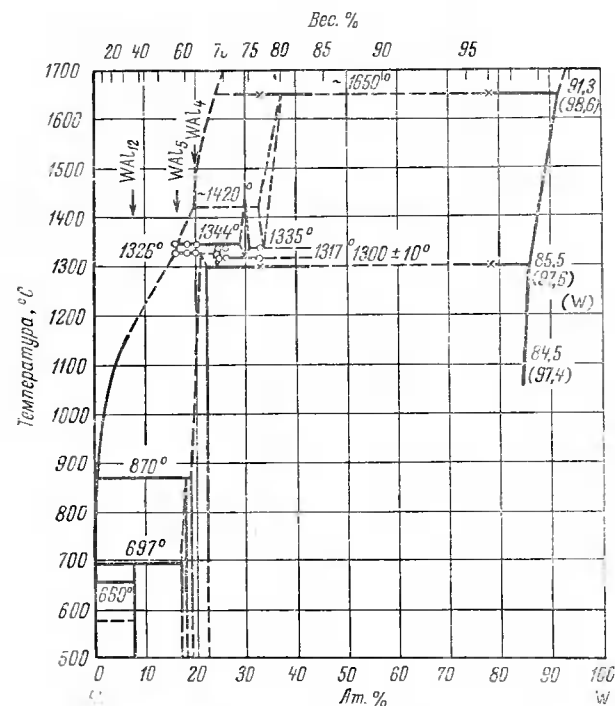
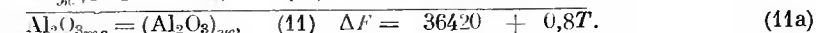


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al — W

Для оценки ΔF растворения Al_2O_3 в шлаке суммируем ΔF уравнений (7)–(10)



Суммируя ΔF уравнений (4), (6), (10) и (11), получим уравнение изменения свободной энергии раскисления вольфрама алюминием

$$\begin{aligned} 2\text{Al}_{\text{жс}} + \frac{3}{2} \text{O}_2 &= \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}, & \Delta F &= 399800 - 74,8T, \\ 2\text{Al}_{\text{жс}} &= 2\text{Al}_{\text{жс}}, & \Delta F &= 30191 - 15,6T, \\ 3\text{O}_{\text{жс}} &= \frac{3}{2} \text{O}_2, & \Delta F &= -46609 + 16,4T, \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= (\text{Al}_2\text{O}_3), & \Delta F &= 36420 + 0,8T, \\ 2[\text{Al}]_{\text{W}} + 3[\text{O}]_{\text{W}} &= (\text{Al}_2\text{O}_3), & \Delta F &= 466441 - 73,2T, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\lg K' = -\frac{101950}{T} + 16,0,$$

$$\lg K' = -11,9; K' = 1,26 \cdot 10^{-12}. \quad (13)$$

Растворимость кислорода в вольфраме при температуре его плавления (3653°K) можно определить из формулы

$$[\text{Al}]^2 \cdot [\text{O}]^3 = K, \quad (14)$$

$$[\text{O}]^3 = \frac{K'}{[\text{Al}]^2}, \quad [\text{O}]^3 = 6,45 \cdot 10^{-13}, \\ [\text{O}]_{\text{W}} = 1,86 \cdot 10^{-5}\%.$$

Таким образом, при восстановлении ангидрида вольфрама алюминием может быть получен вольфрам с содержанием кислорода порядка 10⁻³%.

Однако при внепечном приготовлении лигатуры не исключена возможность загрязнения металла, особенно в период его охлаждения, кислородом и азотом воздуха [4, 5].

При алюмотермическом же процессе восстановления ангидрида вольфрама в нейтральных условиях с регулируемым нагревом (печная алюмотермия) могут быть получены лигатуры, чистые по содержанию примесей.

В задачи данного исследования, посвященного изучению алюмотермического процесса, входило определение оптимальных условий процесса восстановления (температуры, избытка алюминия и добавки флюса) и процесса вакуумной дистилляции алюминия из вольфрама.

1. Методика исследований

Для опытов использовали чистый ангидрид вольфрама, полученный термическим разложением паравольфрамата аммония при 300—400° С. Полученный ангидрид вольфрама по чистоте не уступал исходному паравольфрамату и, согласно данным рентгенографического исследования, имел решетку α-WO₃.

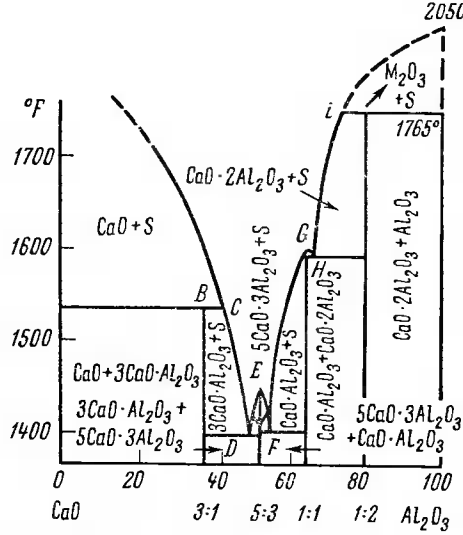


Рис. 2. Диаграмма состояния системы CaO — Al₂O₃

алюминиевую крупку предварительно очищали от посторонних примесей, обрабатывая ее концентрированной азотной кислотой и промывая затем водой и четыреххлористым углеродом.

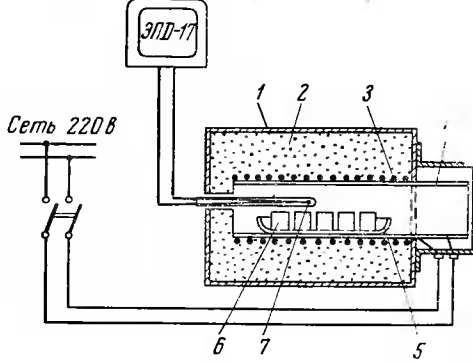


Рис. 3. Трубчатая печь для предварительного обжига брикетов
1 — корпус печи; 2 — теплоизоляционная за-
сыпка; 3 — нагреватель; 4 — корундовая
труба; 5 — кварцевая лодочка; 6 — брикеты;
7 — термопара Pt — PtRd

Шихту, состоящую из окиси кальция, вольфрамового ангидрида и алюми-
ниевой крупки, тщательно перемешивали и подвергали брикетированию
на лабораторном прессе под давлением 150 кг/см².

2. Проведение исследований

Опыты проводили в печи ТВВ-2М в атмосфере аргона, подаваемого в
печь после откачки воздуха (рис. 4).

Шихту в виде брикетов загружали в корундовый тигель и нагревали
до 1500° С, при этой температуре брикеты выдерживали < 5 мин, что было
вполне достаточно для прогрева шихты и начала самопроизвольного про-
цесса, сопровождающегося выделением тепла. Далее выделившаяся теплота
реакции сохранялась при помощи внешнего нагрева до 1700° С. При этой
температуре делали выдержку 2—3 мин и затем продукты плавки охлаждали
вместе с печью. В результате плавки происходило разделение металла и
шлака по удельным весам: металл имел форму компактного королька серого
цвета, шлак же имел черный цвет и полностью отделялся от металла грани-
цей раздела. Лигатура состояла из вольфрама и алюминия.

Для отделения избыточного алюминия из лигатуры применялся метод
вакуумной дистилляции.

Исходный материал измельчали до фракции —2 + 0,5 мм, загружали в
корундовый тигель и подвергали нагреву в вакууме (10⁻³ мм рт. ст.) в
печи ТВВ-4.

Между вольфрамовым нагревателем печи и
тиглем с материалом помещали кварцевую тру-
бу, на которой в процессе нагрева осаждался
алюминий в виде спеченного порошка серого
цвета.

Печь нагревали постепенно, понижение ва-
куума в печи допускалось до 10⁻² мм рт. ст.,
максимальная температура дистилляции состав-
ляла 1500° С, время дистилляции 3 часа.

В таких условиях после первой дистилля-
ции измельченная лигатура сильно спекалась
и представляла собой очень твердый монолит,
имеющий форму тигля, в котором осущест-
влялась дистилляция.

После первой дистилляции монолит с боль-
шим трудом снова подвергали измельчению в
железной ступке до той же фракции, что и
первый раз, и в тех же условиях проводили
вторую дистилляцию.

В результате вторичной дистилляции мате-
риал уже не был монолитной массой и очень
легко измельчался до заданной фракции (—2 +
+ 0,5 мм), после чего подвергался третьей ди-
стилляции также в течение 3 час.

Перед началом дистилляции и после нее ма-
териал взвешивали и определяли убыль веса.

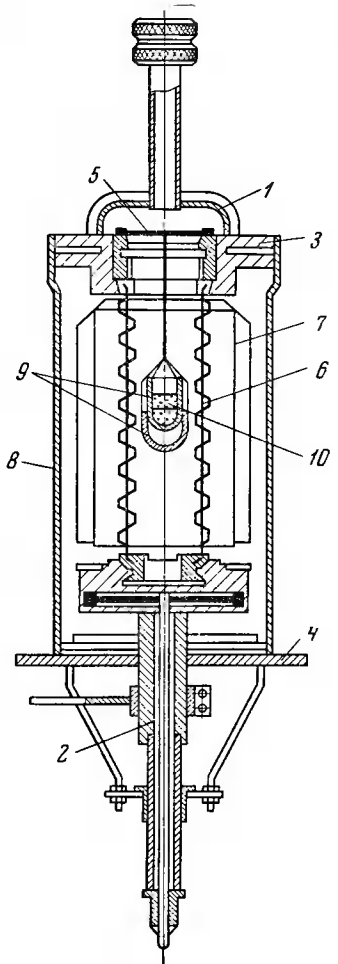


Рис. 4. Печь ТВВ-2М для алюмотермического вос-
становления окислов металлов

1 — верхняя крышка; 2 — нижний токоподвод; 3 — верхний то-
коподвод; 4 — нижняя крышка; 5 — подвеска тигля; 6 — воль-
фрамовый нагреватель; 7 — молибденовый экран; 8 — корпус;
9 — корундовые тигли; 10 — шихта (брикеты)

Дистилляция прекращалась после того, как вес становился постоянным. Убыль веса составляла после первой дистилляции 14,0%, после второй — 6,0% и после третьей — 0,0%.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Реакция алюмотермического восстановления окислов металлов является экзотермической, однако для полного разделения металла и шлака выделяющегося тепла явно недостаточно, поэтому необходимо поддерживать в печи требуемую температуру, используя внешний источник тепла.

Предыдущими исследованиями [7] было установлено, что для интенсивного протекания реакций образования титано-ниобиевых и ниобиево-алюминиевых лигатур достаточно, чтобы в начале взаимодействия была температура порядка 1500° С.

При алюмотермическом восстановлении вольфрама, как показали исследования, эта температура составляет 1600° С.

Реакция протекает особенно интенсивно при начальной температуре 1700° С.

Кроме температуры на развитие процесса существенное влияние оказывает избыток восстановителя, который не только определяет экзотермичность процесса, но и облегчает коагуляцию лигатуры в единую металлическую массу.

В случае содержания в шихте строго стехиометрического количества восстановителя наблюдается расплавление шихты с образованием единого блока металла и шлака. Отделить металл от шлака в таком конгломерате практически не представлялось возможным.

При двойном избытке алюминия от стехиометрического и постоянном содержании окиси кальция наблюдается разделение металла и шлака, но не полное; между металлом и шлаком обнаруживается слой, представляющий собой тесную смесь металла и шлака. Выход лигатуры при этом составляет 89%. Наличие такого промежуточного слоя указывает на тугоплавкость шлака, что вызывается недостатком в шихте окиси кальция, которая понижает плавкость шлака (см. рис. 2).

Количество Al, превращенного в Al ₂ O ₃ , %	Добавка СаО, г	Химический состав лигатуры, %		Выход лигатуры, %	Разделение
		W	Al		
10	1,76	80,56	19,32	95	Хорошее
20	3,52	80,00	17,46	97	Очень хорошее
25	4,40	80,46	19,32	98	То же
30	5,28	78,11	19,62	93	Хорошее
50	8,80	74,70	23,38	83	Пенный шлак, плохо отделяется

Для определения оптимальной добавки флюса в шихту задавали различные количества окиси кальция свыше стехиометрического из расчета связывания алюминия в глинозем, который образуется при использовании 10, 20, 25, 30 и 50% избыточного алюминия от стехиометрического по реакции (1).

Результаты опытов обобщены в таблице (содержание ангидрида вольфрама постоянно и составляет 40 г; отношение СаО : Al₂O₃ также постоянно и равно 1 : 1, избыток Al — 100%).

Как видно из таблицы, максимальный выход лигатуры, а следовательно, и лучшее разделение металла от шлакового расплава имеет место, когда 25%

избыточного алюминия окисляется до глинозема, добавка окиси кальция в этом случае составляет 27,4% от веса шихты.

Дальнейшее увеличение добавки окиси кальция нежелательно, так как приводит к снижению выхода лигатуры, увеличивается при этом и вязкость шлака, что затрудняет образование хорошего королька металла.

В результате проведенных исследований была получена лигатура W—Al с высоким выходом металла (98%), содержащего ≤20% Al.

Полученные вольфрамо-алюминиевые лигатуры можно использовать в качестве легирующей добавки в производстве специальных сплавов. Для получения чистого вольфрама эти лигатуры нужно очищать от алюминия, что можно осуществить физическими, химическими и электрохимическими методами.

Нами был применен физический метод — возгонка алюминия в вакууме. В результате получен металлический порошок с 98% W и 0,32% Al, который был частично загрязнен металлическим железом в момент измельчения материала в железной ступке. Железо легко удалить из порошка, обрабатывая его слабой соляной кислотой.

В единичных пробах вольфрамового порошка содержались сотые доли процента кислорода.

Выводы

1. Определены условия получения металлического вольфрама методом алюмотермического восстановления вольфрамового ангидрида. Процесс состоит из двух стадий: 1) получение вольфрамо-алюминиевой лигатуры восстановлением вольфрамового ангидрида алюминием в нейтральных условиях при 1500—1700° С; 2) очистка лигатуры возгонкой алюминия в вакууме при 1500° С.

2. Установлено влияние на процесс восстановления температуры, избытка восстановителя-алюминия и добавки окиси кальция. Процесс протекает успешно при нагреве исходной шихты в две ступени: медленный прогрев до 1500° С, выдержка при этой температуре 2 мин и последующий быстрый нагрев до 1700° С. Лучший выход лигатуры достигнут при двукратном избытке восстановителя. Выход лигатуры при этом составляет 0,98.

Добавка окиси кальция способствует снижению плавкости шлакового расплава, улучшает разделение металла и шлака и тем самым увеличивает выход лигатуры.

3. Предварительными исследованиями были определены возможные пути проведения дальнейших систематических работ по металлотермии вольфрама и других тугоплавких металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Зеликман, Г. В. Самсонов, О. Е. Крейн. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1954.
2. И. П. Кисляков. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1957.
3. Мартеновское производство стали (основной процесс). Металлургиздат, 1947.
4. И. Н. Мурач, В. Г. Мусиенко. Алюмотермия титана, г. Вельск, 1958.
5. Ю. М. Плисер. Алюмотермическое производство ферросплавов и лигатур. Металлургиздат, 1963.
6. Д. С. Белянкин, В. А. Торопов, В. В. Ланин. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1949.
7. В. А. Резниченко, В. И. Луканин, В. И. Соловьев. Алюмотермия титановых сплавов. Титан и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1962, вып. VIII.

И. А. Карязин, В. А. Резниченко,
Ф. Б. Халимов

Один из перспективных способов получения чистых тугоплавких металлов или их сплавов — метод осаждения на нагретой поверхности из паров легколетучих соединений, содержащих эти металлы [1—8].

Летучие соединения металла пропускают над поверхностью, нагретой до температуры, при которой соединение разлагается или восстанавливается с образованием плотного покрытия. Побочные продукты реакции могут выноситься струей газа либо их приходится откачивать из системы. В большинстве случаев этим методом можно нанести покрытие при температуре гораздо ниже точки плавления металла [4]. Метод позволяет также получать изделия из тугоплавких или из дефицитных металлов путем осаждения их на подложку необходимой формы с последующим ее удалением (выплавлением или растворением).

В общем виде процесс осаждения вольфрама из парогазовой фазы восстановлением водородом описан в работе [5]. Показано, что этот метод во многих случаях более экономичен, чем другие известные методы, а иногда и незаменим. Он может быть осуществлен в довольно крупных масштабах и широко применяется в различных областях новой техники.

Вольфрам хорошо осаждается на меди, никеле, кобальте, родии, сталях, железе, графите, фарфоре, глиноземе, плавленом кварце, стеклянных волокнах и т. д. [5]. Такое разнообразие материалов для подложки представляет большие возможности для получения различных изделий.

Структура получаемых осадков металла определяется температурой восстановления, давлением, скоростью парогазового потока, концентрацией хлорида, структурой, размерами и формой поверхности, на которую производится осаждение [2, 3, 5].

В литературе указано [5], что качественные вольфрамовые покрытия получают при очень низких давлениях газа в системе, однако есть сообщения и о получении хороших покрытий при давлениях порядка атмосферного и выше [6]. В работе [6] приводятся данные о влиянии давления парогазовой смеси на качество покрытий из молибдена — металла родственного вольфраму. При атмосферном давлении необходимо поддерживать парциальное давление $MoCl_5$ ниже 1,5 мм рт. ст., чтобы не образовался порошкообразный плохо пристающий осадок. В этих условиях хорошее покрытие может быть получено только при 500° С и очень маленькой скорости осаждения металла. При давлениях в 20 мм рт. ст. покрытие из молибдена получали при 800—1000° С, и порошкообразный осадок не образовывался. Парциальное давление водорода в 10 раз превышало давление хлорида, что давало большой избыток водорода сверх необходимого для полного восстановления пентахлорида до металла.

Однородность осадка зависит от многих факторов и в первую очередь от равномерности температурного поля подложки, от скорости подачи парогазовой смеси в реакционное пространство и ее состава.

Из данных работы [7] следует, что получить качественные покрытия довольно трудно. Например, скорость осаждения тантала на внутренней поверхности никелевой трубки малого диаметра неодинакова на разных участках. Она максимальна лишь на небольшом отрезке длины трубки со стороны входа парогазовой смеси и уменьшается по мере удаления от него. Неравномерность осаждения обусловлена значительным увеличением концентрации HCl в парогазовой смеси по мере ее продвижения вдоль трубки. Это подтверждается и данными работы [8]. Такое изменение концентрационных условий приводит к тому, что отложения компактного металла на стенках трубки

неравномерны. Кроме того, осаждение компактного металла сопровождается восстановлением значительных количеств хлоридов в объеме с образованием мелкодисперсных порошков, содержащих, согласно данным химического, фазового и рентгеноструктурного анализов, еще и пирипы хлориды.

Скорость осаждения металла возрастает с увеличением концентрации хлорида в парогазовой смеси и уменьшается с увеличением скорости парогазового потока. На скорость осаждения большое влияние оказывает направленность парогазового потока по отношению к поверхности, на которой происходит осаждение. Такой характер осаждения определяется большой скоростью процесса и относительно высоким выходом металла, из-за чего концентрации начальных и конечных продуктов реакции по длине реакционного пространства резко различаются.

Авторы данной работы стремились разработать аппаратуру для осаждения вольфрама в виде равномерного покрытия на медной фольге путем восстановления водородом паров гексахлорида вольфрама, а также изучить влияние на скорость осаждения давления парогазовой смеси и температуры подложки.

1. Методика и аппаратура

Использованная схема процесса показана на рис. 1.

В опытах использовали гексахлорид вольфрама марки «Ч» (таблица).

Водород из баллонов очищали от кислорода платинированным асбестом при 350° С, осушали хлористым кальцием и пятиокисью фосфора, а затем

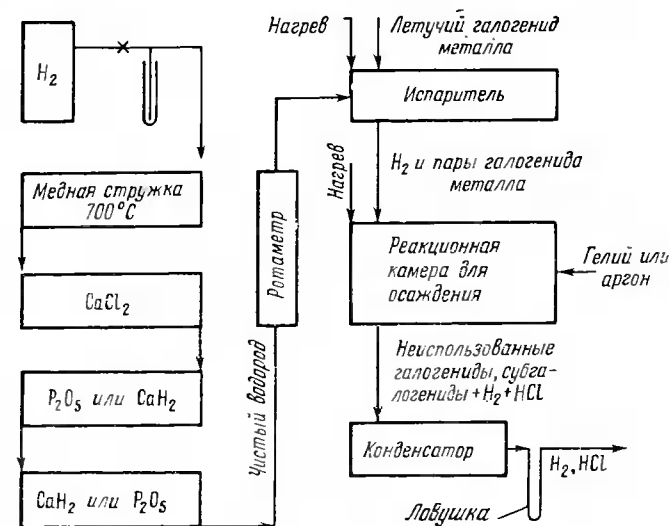


Рис. 1. Схема процесса получения покрытий тугоплавких металлов методом восстановления водородом паров галогенидов

пропускали через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, для окончательной очистки. Аргон подвергали очистке от кислорода титановой губкой, нагретой до 800° С, и осушали последовательно $CaCl_2$ и P_2O_5 .

Расходы газов измеряли ротаметрами, проградуированными при атмосферном давлении.

Были сконструированы два аппарата для осаждения вольфрама из парогазовой фазы восстановлением водородом на нагретой медной подложке.

В первом аппарате проводили опыты при атмосферном давлении газов в реакционном пространстве; во втором — при пониженных давлениях.

В обоих случаях медную подложку нагревали до необходимой температуры, пропускавая через нее переменный ток низкого напряжения от силового трансформатора ОСУ-80. Напряжение на высокой стороне трансформатора регулировалось автотрансформатором АОСК-25.

Т а б л и ц а
Данные спектрального и химического
анализа * гексахлорида вольфрама

Примесь	WO ₃ , %	WCl ₆ , %
Fe	Следы	0,052
Mg	Слабые следы	Н. о.
Co	—	0,02
Al	1	0,0115
Ni	—	—
Cu	Следы	—

* Спектральному анализу подвергали WO₃, полученный гидролизом гексахлорида вольфрама, а химическому — исходный WCl₆.

Подложки изготавливали из медной фольги толщиной 0,055 мм. Температуру подложек в обоих случаях измеряли контактным методом хромель-алюмелевой термопарой с электронным потенциометром типа ЭПП-09М1.

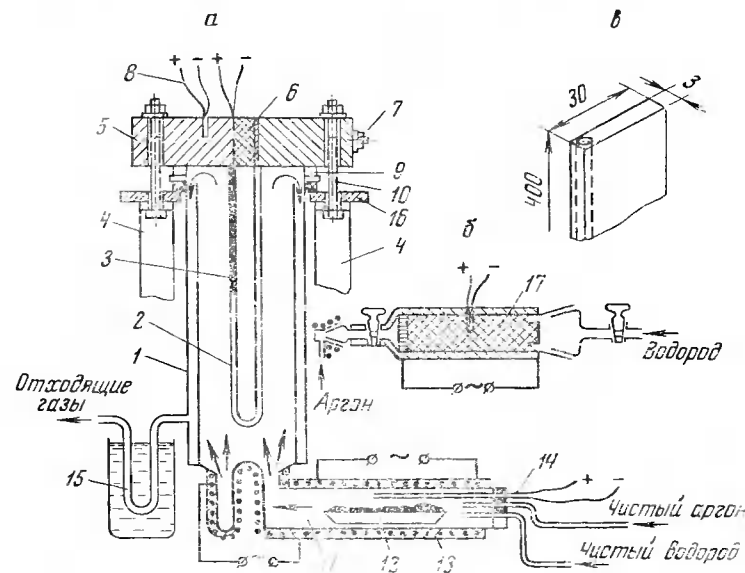


Рис. 2. Аппарат для осаждения вольфрама из парогазовой фазы восстановлением водородом на нагретой медной подложке при атмосферном давлении газов

а — аппарат; б — конструкция испарителя; в — вид и размеры двухслойной подложки из медной фольги; 1 — корпус кварцевого реактора с двойными стенками; 2 — подложка из медной фольги; 3 — спай термопары между двумя слоями фольги подложки; 4 — медные токоподводящие шины; 5 — медная разъемная крышка реактора; 6 — изоляционная прокладка из фторопласта; 7 — шпильки для скрепления половинок крышки реактора; 8 — термопара; 9 — уплотнительное кольцо из фторопласта; 10 — прижимные болты; 11 — испаритель; 12 — подложка с гексахлоридом вольфрама; 13 — нагреватель испарителя; 14 — термопара; 15 — ловушка; 16 — опорное кольцо из асбестоцемента; 17 — скелетная вата

Аппарат для осаждения вольфрама при атмосферном давлении. Опыты проводили в кварцевом вертикальном аппарате (рис. 2) диаметром 100 и высотой 250 мм с боковым отводом для испарения гексахлорида вольфрама 11 и медной крышкой — токоподводом 5.

Подложка 2 длиной 340 мм была двухслойной (рис. 2, в). покрытие вольфрама наносилось только с одной стороны медной фольги и медь затем можно было легко стравить. Для предотвращения сваривания двух слоев фольги при нагреве подложки до 900—1000° С была сделана полость, в которую помещали электроды термопары в фарфоровой соломке и они, таким образом, были надежно защищены от агрессивной газовой атмосферы реакционного пространства. Спай термопары 3 располагался посередине петли, образуемой медной фольгой.

Концы медной фольги зажимали между половинками медной крышки реактора 5 и изоляционной прокладкой из фторопласта 6 шпильками 7. Таким образом, половинки крышки реактора служили токоподводами. От токоподводящих медных шин 4 ток передавался на крышку реактора через прижимные болты 10. Герметизация реактора обеспечивалась уплотнительным кольцом 9 из фторопласта.

Парогазовая смесь образовывалась в испарителе 11. Необходимая концентрация гексахлорида вольфрама в водороду обеспечивалась поддержанием определенной температуры в испарителе.

При такой конструкции испарителя, когда водород омывает только поверхность хлорида, невозможно получить равновесные парогазовые смеси даже при малых скоростях водорода, поэтому были проведены специальные опыты для установления зависимости между концентрацией гексахлорида вольфрама в парогазовой смеси (g/l) и температурой испарителя при различных скоростях потока водорода (рис. 3). Был использован метод непрерывного взвешивания навески хлорида в токе водорода при различных температурах.

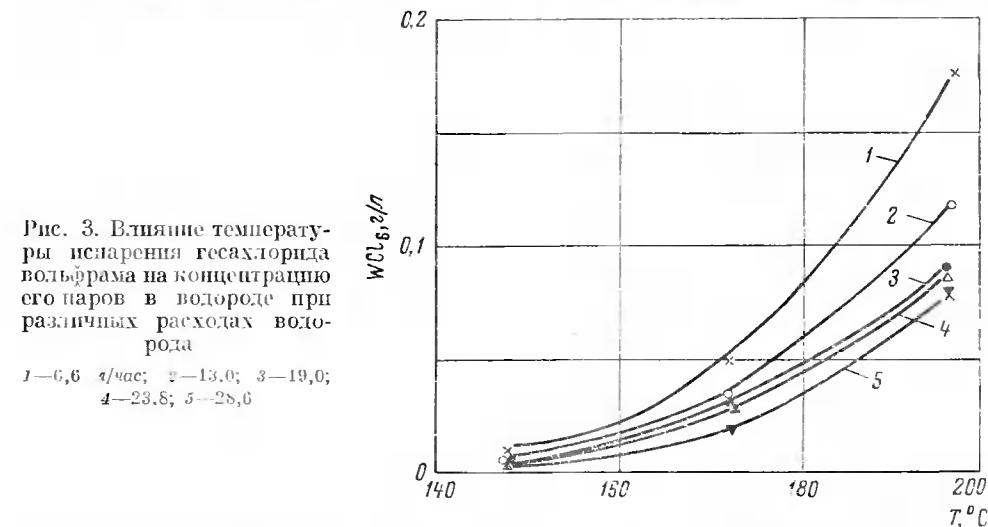


Рис. 3. Влияние температуры испарения гексахлорида вольфрама на концентрацию его паров в водороде при различных расходах водорода

1—6,6 г/час; 2—13,0; 3—19,0; 4—23,8; 5—28,6

В некоторых опытах был использован испаритель, показанный на рис. 2, б. Его конструкция позволяла получать концентрации хлорида в парогазовой смеси, близкие к равновесным в более широком диапазоне скоростей водорода, поскольку в этом случае водород постоянно контактировал с гексахлоридом вольфрама, проходя через испаритель.

Температуры подложки, крышки реактора и испарителя записывались с помощью трехточечного электронного потенциометра ЭПП-09М1. В испарителе температура к тому же регулировалась этим прибором.

Перед началом опыта и после его окончания медную подложку и подложку с гексахлоридом вольфрама взвешивали.

Толщину покрытия определяли под микроскопом и микрометром. Качество вольфрамовых покрытий оценивали металлографическим анализом и осмотром мест излома. Медную подложку стравливали водным раствором азотной кислоты.

Аппарат для осаждения вольфрама при пониженном давлении. Для проведения исследований при давлениях парогазовой смеси ниже атмосферного был сконструирован и построен аппарат, схема которого показана на рис. 4.

Конструкция этого аппарата предусматривала осаждение вольфрама на внутренних стенках трубы (подложки) четырехугольного сечения, изготовленной из медной фольги толщиной 55 мк (30). Медная фольга нагревалась при прохождении через нее тока низкого напряжения.

Выбранная форма подложки должна обеспечить хорошую степень использования гексахлорида вольфрама, так как осаждение металла может происходить только на ее внутренних стенках, а также позволяет получить за один процесс четыре образца фольги.

Подложку помещали внутри медного реактора. Отогнутые нижние концы медной подложки 3 были прижаты кольцом к опорной медной плите 7, а верхние — крышкой реактора 6 к его корпусу. Опорная медная плита была изолирована от корпуса прокладкой из фторопласта, и ток к ним подавался по медным шинам 5. Прокладка из фторопласта, а также другая прокладка — между корпусом 1 и верхней крышкой 6 — служили уплотнением для герметизации пространства внутри корпуса реактора 1. Температуру подложки измеряли хромель-алюмелевой термопарой, электроды которой были приварены в двух точках одного поперечного сечения подложки 4.

Чтобы исключить коробление подложки при нагреве (при 800° С ее длина увеличивается на 2,5 мм), в центре опорной плиты 7 был сделан паз, а на отогнутые нижние концы подложки клали грузик, который всегда, таким образом, растягивал ее вдоль оси трубы.

Остальные детали аппарата были изготовлены из молибденового стекла и кварца.

Места ввода парогазовой смеси в реакционное пространство через газопровод 9 и вывода газообразных продуктов через газоотвод 23 были уплотнены кольцами из фторопласта 8, которые расширялись конусными медными шайбами.

Водород и аргон поступали из баллонов, и их расход контролировался ротаметрами (21), которые были отградуированы (л/час) при атмосферном давлении и нормальной температуре. Для сбрасывания избыточного давления (сверх атмосферного) водорода и аргона в системе использовали ртутные клапаны 22, сделанные из стеклянных фильтров № 4.

Скорости поступления водорода и аргона в реакционное пространство регулировались вакуумным краном I (16). После крана I очищенный водород поступал в обогреваемый печью испарителя 12 участок газопровода, где смешивался с парами гексахлорида вольфрама, которые поступали из ампулы с WCl_6 13. Парогазовая смесь проходила через обогреваемую той же печью 12 трубку в термостат 10 и затем по газопроводу 9 поступала в реакционное пространство.

Запаянная перед опытом ампула с гексахлоридом вольфрама 13 вскрывалась бойком 14, который сбрасывался магнитом. Очищенный аргон после крана I поступал в нижнюю часть обогреваемого газопровода 9, нагревался и перед входом в реакционное пространство перемешивался с парогазовой смесью, поступающей из термостата.

Газообразные продукты реакции, аргон и избыток водорода, по обогреваемому газоотводу 23 поступали в ловушку 24, погруженную в жидкий азот.

Давление в системе контролировалось ртутным манометром 25. Вакуумным краном II 26 в системе поддерживалось необходимое давление газовой фазы. Разряжение создавалось вакуумным насосом РВН-20.

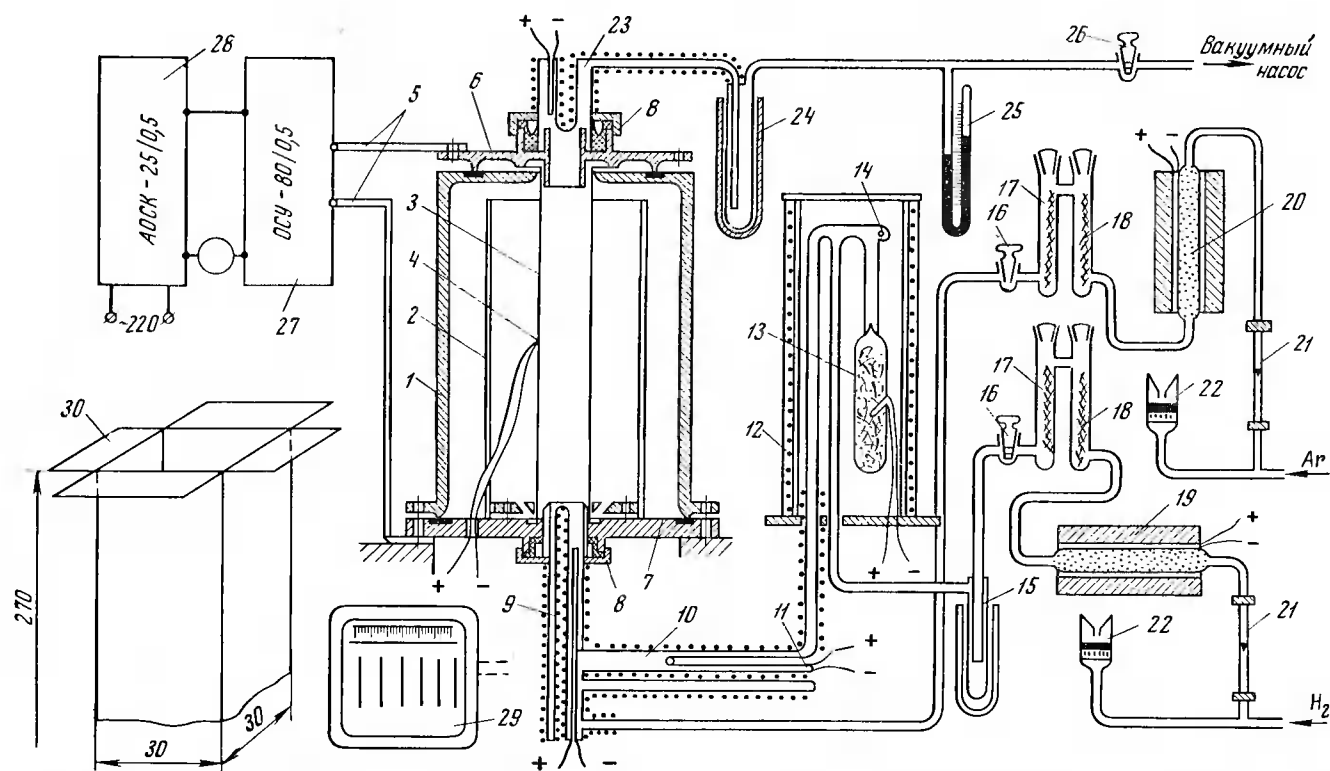


Рис. 4. Аппарат для осаждения вольфрама из паровой фазы восстановлением водородом на нагретой медной подложке при пониженном давлении газов

1 — корпус медного реактора; 2 — кварцевый экран; 3 — подложка из медной фольги; 4 — место приварки электродов термопары к подложке в двух точках; 5 — токоподводящие штыри; 6 — верхняя крышка реактора; 7 — опорная медная плита; 8 — уплотнения из фторопластовых колец; 9 — обогреваемый газопровод; 10 — термостат с регулируемым нагревом; 12 — печь испарителя; 13 — ампула с гексахлоридом вольфрама; 14 — боек (остеклованный металлический шарик) для вскрытия колбы с хлоридом вольфрама; 15 — ловушка с жидким азотом; 16 — вакуумный кран; 17 — колонки с пятиокисью фосфора; 18 — колонки с хлористым кальцием; 19 — платинированный асбест; 20 — титановая губка; 21 — ротаметры; 22 — ртутные клапаны избыточного давления; 23 — обогреваемый газопровод; 24 — ловушка с жидким азотом; 25 — ртутный манометр; 26 — вакуумный кран II; 27 — силовой трансформатор ОСУ-80; 28 — автотрансформатор АОСК-25/05; 29 — потенциометр ЭПП-09М1; 30 — вид и размеры подложки из медной фольги толщиной 0,055 мм

Температура подложки регулировалась изменением напряжения с помощью автотрансформатора АОСК-25 28, через который питалась обмотка высокого напряжения силового трансформатора 27.

Вторичным прибором всех термпар служил электронный потенциометр ЭПП-09М1 (29). В термостате 10 этот же прибор регулировал температуру.

Перед началом опыта и после его окончания взвешивали подложки и ампулы с гексахлоридом вольфрама.

Толщину и качество вольфрамовых покрытий контролировали, как и в предыдущих опытах, проводимых при атмосферном давлении.

2. Результаты исследований и их обсуждение

Было исследовано влияние ряда факторов на степень использования хлорида, скорость осаждения вольфрама и качество осадков.

Проведено две серии опытов. Первую серию проводили в кварцевом аппарате при атмосферном давлении парогазовой смеси, вторую — в медном аппарате при давлении парогазовой смеси 20 мм рт. ст.

Получение покрытий осаждением вольфрама при атмосферном давлении. Опыты проводили при температуре подложки 750—1000° С и концентрации гексахлорида в газовой фазе 0,04—0,22 г/л, скорость газового потока 12—37 л/час, с добавлением аргона и без него.

Собранный аппарат (см. рис. 2) до загрузки подложки с гексахлоридом вольфрама в испаритель продували аргоном в течение 20—30 мин.

Подложку наполняли измельченным WCl_6 в камере с аргоновой атмосферой и там же помещали в трубку, закрытую с концов пробками, затем вместе с трубкой ее взвешивали и быстро перегружали в токе аргона в испаритель аппарата.

Через подготовленный к опыту аппарат (см. рис. 2) в течение 30 мин продувался водород с определенным расходом, затем нагревали до заданной температуры (750—1000° С) подложку, нижнюю часть кварцевого реактора (до 200° С) и газоотводящую трубку до ловушки (до 150—170° С).

Прогрев аппарата заканчивался через 40—45 мин (температура медной крышки и стенок кварцевого реактора стабилизировалась, достигнув значений 170—200° С). В опытах с добавкой к парогазовой смеси аргона по ротаметру устанавливали определенный его расход. После этого быстро поднимали температуру испарителя до заданного значения (150—200° С), и этот момент принимали за начало опыта.

Продолжительность опыта 2—10 час.

Заданную концентрацию гексахлорида вольфрама в парогазовой смеси при различных расходах водорода устанавливали по температуре в испарителе с помощью графика зависимости между этими параметрами (см. рис. 3).

Обычно, израсходовав почти всю загрузку гексахлорида вольфрама, опыт прекращали, выключая нагрев испарителя. Аппарат охлаждался при продувке системы аргоном. Подложку с осадком вольфрама и остаток гексахлорида вольфрама взвешивали.

По данным расхода WCl_6 за опыт и весу осадка вольфрама определяли степень использования гексахлорида вольфрама (отношение количества осажденного вольфрама к испаренному в виде WCl_6). Подложку разрезали, и медь стравливалась в водном растворе азотной кислоты.

Следует сразу же отметить, что при работе на аппарате данной конструкции (см. рис. 2) степень использования гексахлорида вольфрама была не выше 45%. Объясняется это конструктивными особенностями реактора (большое реакционное пространство и к тому же до высокой температуры нагревается не только подложка, но и внутренняя перегородка кварцевого реактора).

Без добавления к парогазовой смеси аргона при температуре подложки

800° С плотный, хрупкий, но равномерный по толщине осадок вольфрама при степени использования WCl_6 , равной 43,5%, получен только при больших расходах водорода (26 л/час) и при концентрации WCl_6 в нем 0,2 г/л. При тех же условиях осаждения, но при малой скорости водорода (12 л/час) вольфрам оседал только на нижней части подложки неравномерным слоем, и степень использования гексахлорида вольфрама составила 10,2%.

Очень эффективным оказалось добавление аргона к парогазовой смеси. При сравнении двух опытов, в которых температура подложки составляла 800° С, концентрация WCl_6 в водороде 0,13—0,14 г/л и расход водорода 19 л/час, оказалось, что добавка аргона в количестве 10 л/час повысила степень использования гексахлорида вольфрама с 10 до 44%, и при этом получившийся осадок был более равномерным по толщине.

Плотные равномерные осадки вольфрама при атмосферном давлении парогазовой смеси (с добавлением аргона в количестве 15 л/час) были получены при небольших скоростях осаждения, температуре подложки 900° С, концентрации WCl_6 в водороде 0,07 г/л и расходе водорода 26 л/час. Листочки фольги вольфрама из этого осадка толщиной даже 5 мк пластичны и не ломаются, если их сгибать.

При тех же параметрах были проведены еще два опыта, в которых изменили только температуру подложки (750 и 950° С). При той же длительности опыта при 750° С осадок вольфрама получился тонким и неравномерным, при 950° С вольфрам осел рыхлым, образованным очень крупными дендритами слоем.

Таким образом, установлено, что равномерные и плотные осадки на медной подложке получаются в используемом нами аппарате только при очень низких скоростях осаждения из парогазовой смеси (пары гексахлорида вольфрама и водорода) с низкой концентрацией WCl_6 (0,07 г/л) и при добавлении газоносителя — аргона. Расходы водорода и аргона составили соответственно 26 и 15 л/час.

Получение покрытий осаждением вольфрама при пониженном давлении. Опыты проводили в аппарате, схема которого показана на рис. 4. В этом аппарате можно исследовать процесс осаждения при давлениях от 1,0 мм рт. ст. до 1,0 атм.

Гексахлорид вольфрама в камере с атмосферой аргона загружали в ампулу, которую после этого запаивали. Ампулу приваривали к водородопроводу (см. рис. 4), над ней помещался боек (стальной остеклованный шарик).

В корпусе аппарата закрепляли подложку, и аппарат герметизировали. Затем часть аппарата между кранами I—II откачивали, проверяли на герметичность с помощью ртутного манометра. Проверенный таким образом аппарат отключали от вакуумного насоса и продували сначала аргоном, а затем водородом в течение 20—30 мин. По ротаметру устанавливали заданный расход водорода (30 л/час) при свободном выходе его на воздух через кран II.

В это же время включали все нагреватели газопроводов, кроме печи испарителя, и в них устанавливалась температура 170—200° С.

При атмосферном давлении водорода в аппарате вскрывали ампулу с гексахлоридом вольфрама. Для этого боек с помощью электромагнита сбрасывали на тонкий спай ампулы.

Перекрыв кран I, систему вновь откачивали. Водород в это время выходил через ртутный клапан 22. Затем перекрывали кран II, а краном I, чуть приоткрыв его, устанавливали поступление водорода в систему со скоростью 30 л/час. Краном II, также чуть приоткрыв его, устанавливали необходимое давление водорода в системе. При хорошо отрегулированном положении кранов I—II давление водорода в системе не изменяется в течение очень длительного времени (до 20 час). При этом скорость его (по ротаметру, считая на нормальное атмосферное давление) также не меняется и он не пробулькивает через ртуть клапана 22.

Состав парогазовой смеси (концентрация гексахлорида вольфрама в водороде) в аппарате устанавливается по парциальным давлениям компонентов. По данным литературы [5] при осаждении вольфрама и молибдена из газовой фазы при пониженных давлениях рекомендуется принимать 10—11-кратный избыток газообразного восстановителя.

В наших опытах было принято парциальное давление водорода в 10 раз большее, чем давление гексахлорида вольфрама. Парциальное давление WCl_6 (мм рт. ст.), зависящее от температуры испарения, можно определить по формуле [9].

$$\lg P = -4580 \cdot T^{-1} + 10,73.$$

Пользуясь этой формулой, определили также температуру гексахлорида вольфрама, при которой парциальное давление его паров составляет 2 мм рт. ст. (давление водорода в данной серии опытов было задано 20 мм рт. ст.).

В нашем аппарате водород с большей скоростью проходит мимо ампулы с гексахлоридом вольфрама и маловероятно, что при этом успеет установиться равновесное парциальное давление пара WCl_6 . Поэтому конструкцией установки был предусмотрен термостат (10), в котором поддерживалась температура несколько ниже температуры испарителя и равная температуре, необходимой для обеспечения парциального давления гексахлорида вольфрама в 2 мм рт. ст. При этом избыток WCl_6 оседал в термостате.

Температура испарителя была на 50° С выше температуры термостата и парциальное давление WCl_6 в парогазовой смеси составляло при этом 2 мм рт. ст.

После установления в аппарате необходимого давления водорода (20 мм рт. ст.) и нагрева подложки до заданных температур (750—800° С), а также нагрева всех участков газопровода включали печи испарителя. Увеличение парциального давления гексахлорида вольфрама в парогазовой смеси отмечается ртутным манометром.

С этого момента считали, что процесс начался. Все параметры процесса контролировали постоянно. Аппарат работал надежно и стабильно в течение длительного времени (до 20 час).

По разработанной методике была проведена серия опытов при температуре подложки 750—800° С. При общей длине подложки 260 мм осаждение вольфрама проходило только в нижней ее части — 100—120 мм, что связано с малой производительностью испарителя. Длину зоны осаждения можно увеличить, применяя газоноситель (аргон). Полученные образцы фольги и вольфрама имели толщину до 380 мк в центральной части и по краям 300 мк. Изучение излома образцов под микроскопом показало, что осадки имеют плотную структуру и мелкозернистое строение, по качеству они значительно лучше, чем осадки, полученные при нормальном давлении парогазовой смеси.

В заключение можно отметить, что такой способ получения вольфрамовых покрытий — сложный и тонкий технологический процесс, требующий очень тщательного выполнения, хорошей подготовки аппаратуры и использования материалов высокой чистоты.

Процесс этот можно использовать для получения тонкой фольги и покрытий, а также для приготовления полуфабрикатов и изделий заданных размеров.

Выводы

1. Разработана методика получения фольги из вольфрама восстановлением водородом из паров гексахлорида вольфрама на нагретой медной поверхности при различных давлениях газов:

а) в условиях атмосферного давления парогазовой смеси получены плотные, мелкокристаллические, равномерные по толщине, гибкие образцы вольфрамовой фольги толщиной 5—10 мк размером 15 × 40 мм;

б) при давлении парогазовой смеси 20 мм рт. ст. получены плотные, мелкокристаллические, однако несколько неравномерные по толщине (300—380 мк), образцы фольги размером 25 × 60 мм.

2. Разработаны аппараты двух типов для получения вольфрамовой фольги восстановлением из парогазовой смеси (пары гексахлорида вольфрама, водород и аргон) на медной подложке, нагреваемой непосредственным пропусканием тока при различных давлениях газов;

а) аппарат из кварца с двухслойной подложкой из медной фольги размером 340 × 30 мм, работающий только при атмосферном давлении газов;

б) медный аппарат, конструкцией которого предусмотрено осаждение вольфрама на внутренних стенках трубы (подложки) квадратного сечения, изготовленной из медной фольги, при давлении газов от 1 мм рт. ст. до 1 атм (длина трубы 260 мм, квадрат 30 × 30).

3. Изучено влияние температуры подложки, концентрации гексахлорида вольфрама в парогазовой фазе и скоростей потоков водорода и аргона на степень использования гексахлорида вольфрама и качество осадка при проведении процессов в условиях атмосферного давления газов.

4. При понижении давления газов процесс осаждения вольфрама из парогазовой фазы на нагретую медную поверхность значительно ускоряется.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Беляев. Химические транспортные реакции и их применение для получения чистых металлов и полупроводниковых материалов. — Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 1.
2. C. F. Powell, J. E. Campbell, B. W. Gofseer. J. Electrochem. Soc., 1948, 93, p. 258.
3. J. E. Campbell, C. F. Powell, B. W. Gofseer. Vapor plating. The formation of coatings by vapor deposition techniques, London, 1956.
4. W. J. Childs. o. J1956. Trans. ASM, 1961, 43, p. 105.
5. H. W. Schultze. Metal Progress, 1959, 76, № 3, p. 74—80.
6. J. E. Campbell a. o. J. Electrochem. Soc., 1949, 96, p. 318.
7. Я. М. Поляков, Г. З. Земскова. К вопросу осаждения тантала из парогазовой фазы. — Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, № 4.
8. Я. М. Поляков, Л. А. Нисельсон, А. Н. Крестовников. Исследование процесса получения тантала и ниобия восстановлением их пентахлоридов. — ИК. прикл. хим., 1963, 36, вып. 1.
9. У. Д. Верятин и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, 1965.

ИСПАРЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

В. И. Баташев, А. А. Морозов,
В. А. Резниченко

За последние 5—10 лет в производстве тугоплавких металлов и сплавов на их основе все больше применяют плавки в высоком вакууме и инертной атмосфере. Одновременно особое значение приобрели сведения, относящиеся к кинетике испарения тугоплавких металлов и компонентов сплавов на их основе, так как во многих практических случаях необходимо учитывать потери металлов во время плавки, которые при высоких температурах и особенно низких давлениях в печах могут становиться весьма большими. Однако подобных сведений, особенно для жидких металлов и сплавов, очень мало.

Авторы данной работы стремились разработать более или менее простой способ определения скорости испарения в высоком вакууме таких относительно легко летучих металлов, как молибден и вольфрам.

Метод основан на определении потери веса образца с единицы поверхности за определенный промежуток времени при контролируемой температуре.

Образец металла в виде цилиндрического стержня диаметром 5—6 мм укрепляли в вертикальном положении в рабочей камере электроннолучевой печи, как это показано на рисунке.

Нижний конец образца нагревался до расплавления, при этом на конце его появлялась висящая капля. Весь образец выдерживали в установившемся состоянии некоторое время для удаления газов и установления спокойного, без разбрызгивания, процесса испарения. После этого дегазированный образец вынимали из печи, взвешивали с максимальной точностью и на инструментальном микроскопе устанавливали его точные размеры. Диаметры измеряли через каждые 0,5 мм длины образца и капли (точность измерений 0,01 мм).

Подготовленный таким образом образец снова помещали в электроннолучевую печь, после чего начинался собственно опыт по определению скорости испарения жидкого металла. Для этого образец нагревали так, что расплавлялась ранее затвердевшая капля, затем его выдерживали при неизменном режиме в течение заданного промежутка времени. С помощью оптического пирометра определяли разность температур вблизи поверхности раздела жидкой и твердой фаз и на периферии капли. В расчетах за температуру опыта принимали температуру плавления исследуемого металла (плюс измеренная в опыте разность температур).

В случае молибдена измеренная максимальная разность истинных температур в различных участках капли составляла меньше 50° С. По истечении заданного времени испарения образец охлаждали, взвешивали и вновь измеряли на инструментальном микроскопе. Разность веса образца до и после опыта определяет количество испарившегося в течение опыта металла. Однако в это количество входит также вес металла, испарившегося с бывшей твердой в процессе опыта части образца. Долю сублимированного металла определяли по плотности металла и изменению объема образца после опыта (рассчитывали по данным первого и второго измерения размеров образца).

Площадь поверхности жидкого металла рассчитывали по результатам измерения размеров твердой капли. Скорость испарения определяли делением потери веса с жидкой части образца на величину площади поверхности капли и время выдержки ее в расплавленном состоянии. Разработанный метод использовали для определения скорости испарения жидкого молибдена. Опыты проводили при остаточном давлении в холодной установке порядка $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В процессе опыта в результате дегазации расплавленного металла давление повышалось до 10^{-4} мм рт. ст. Несмотря на то, что в качестве исходного использовали молибден, переплавленный ранее в вакууме дуговым методом, а затем двукратно методом зонной плавки, количество газа, покидающего молибден при расплавлении, оставалось значительным, о чем свидетельствует указанное повышение давления в печи во время опыта (10^{-4} мм рт. ст.).

Результаты измерения скорости испарения молибдена указанной степени чистоты приведены в таблице. По порядку величины они хорошо совпадают со значениями, приведенными в работе [1] и полу-

ченными расчетным путем на основании данных работы [2]. Несколько большая величина скорости испарения, а также разброс данных в наших опытах определяются, по-видимому, загрязненностью металла газами.

Измерение скорости испарения молибдена при температуре плавления

Вес испарившегося металла, г	Время выдержки в расплавленном состоянии, мин.—сек.	Поверхность испарения, мм ²	Скорость испарения, г/см ² сек. $\cdot 10^{-4}$
0,31	10—00	104,9	4,92
0,478	10—00	131,0	6,08
0,51	11—00	142,0	5,44
0,77	15—00	139,2	6,15
0,58	13—20	115,0	6,30
0,255	11—10	78,9	4,82
0,65	11—45	150,4	6,13
0,44	8—00	166,8	5,49
0,21	4—35	153,6	4,97
0,38	8—10	142,9	5,43

Выводы

Методом испарения с поверхности расплавленной капли произведена оценка скорости испарения молибдена при температуре плавления. По полученным данным эта величина составляет $4,8—6,3 \cdot 10^{-4}$ г/см²сек.

ЛИТЕРАТУРА

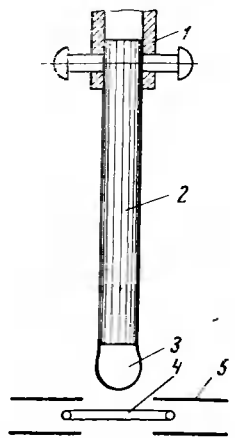
1. С. Д э ш м а н. Научные основы вакуумной техники. ИЛ, 1950.
2. А. Н. Н е с м е я н о в. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1961.

ОБЗОР НЕКОТОРЫХ РАБОТ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

В. М. Амосов

Эксплуатационные особенности применения таких тугоплавких металлов, как вольфрам и молибден, в электровакуумных приборах и источниках света предъявляют к их качеству ряд специфических требований. Многие из этих требований привели в свое время (помимо использования чистых металлов) к необходимости создания специальных марок вольфрама и молибдена, таких, как вольфрам отечественных марок ВА, ВК, ВМ и ВТ, молибден марки МК, а также молибдено-вольфрамовые сплавы марок МВ-20 и МВ-50, которые были разработаны и освоены в различное время на Московском электроламповом заводе (МЭЛЗ).

Следует напомнить, что до последнего времени для того, чтобы обеспечить требуемую устойчивость формы и пластичность изделий из вольфрама



Крепление образца в рабочей камере электроннолучевой печи

1 — медный держатель; 2 — образец; 3 — капля; 4 — кольцевой катод; 5 — фокусирующие пластины

и молибдена при высоких температурах, у них в рекристаллизованном состоянии стремились получить особую структуру (так называемую стапельную)¹ и повысить температуру первичной рекристаллизации. Для этого в полуфабрикаты вольфрама и молибдена вводили специальные присадки с последующим изготовлением из них методами порошковой металлургии требуемых изделий: прутков, проволоки, плющенко, ленты и т. п. Такими присадками являются у вольфрама марки ВК и молибдена марки МК — $(K_2O + SiO_2)$, у вольфрама марки ВА — $(K_2O + SiO_2 + Al_2O_3)$ и у вольфрама марки ВМ — $(K_2O + SiO_2 + ThO_2)$. Повышенные эмиссионные свойства обеспечиваются, как правило, добавлением к чистому вольфраму 1,5—2% ThO_2 (вольфрам марки ВТ-15). Характеристика проволоки из вольфрама и молибдена этих марок приведена С. И. Ипатовой [4].

Бурное развитие электронной техники в течение последних 10—15 лет и особенно в последнее время поставило перед исследователями и технологами в области получения тугоплавких металлов и сплавов со специальными свойствами новые, значительно более сложные задачи. За этот период изменилось и расширилось само понятие качества металлов для электронной техники. Выпуск приборов повышенной надежности выдвинул на первый план вопросы стандартизации и улучшения качества изделий из вольфрама и молибдена, а также создания новых марок этих металлов и сплавов на их основе. В этой связи отделом тугоплавких металлов МЭЛЗ проводились ранее и в последнее время серии исследовательских работ, направленных на решение указанных вопросов. К ним, в частности, относятся:

работы по установлению степени влияния ряда технологических факторов на стандартность свойств и качество специальных марок вольфрама и молибдена;

работы по исследованию влияния различных присадок на некоторые свойства вольфрама и молибдена;

работы по созданию и исследованию некоторых свойств сплавов на вольфрам-ренийевой и молибден-ренийевой основе, получаемых методами порошковой металлургии;

исследования в области термомеханической обработки вольфрама, молибдена и их сплавов с рением;

разработка и освоение методик контроля ряда физических, механических и структурных характеристик порошков, штабиков, прутков и проволоки из вольфрама и молибдена;

работы по получению вольфрамовых и молибденовых порошков заданной зернистости, а также по изготовлению методом порошковой металлургии различных фасонных изделий из этих металлов;

работы по электрохимической обработке и ренированию поверхности вольфрамовой и молибденовой проволоки, а также проволоки из других тугоплавких металлов;

исследования по выяснению механизма влияния кремнещелочной и алюминиевой присадки на рекристаллизационные свойства вольфрама и разработка на этой основе эффективных направлений работ по улучшению качества, стандартизации свойств и созданию новых марок вольфрама.

В результате осуществления указанных работ за последние 5—10 лет созданы и освоены в производстве такие материалы, как вольфрам-ренийевые сплавы марок ВР-20, ВР-10 и ВР-5 [2], широко используемые для изготовления подогревателей катодов радиоламп и в качестве термоэлектродной проволоки; вольфрам с присадками окислов лантана и иттрия марок ВЛ и ВЛ [3,4], позволивший решить проблему замены сварочных электродов с радиоактивной присадкой из ThO_2 с одновременным улучшением качества

сварных швов; сплав вольфрама с никелем и окисью бария марки ВНБ-3, нашедший эффективное применение в качестве электродов импульсных газоразрядных приборов [5]; крупнозернистые вольфрамовые и молибденовые порошки для синтерированных катодов [6, 7]. Кроме того, проведение этих работ позволило значительно расширить сортмент и ужесточить допуски выпускаемых изделий из вольфрама и молибдена существующих марок, стандартизовать и улучшить качество некоторых из их характеристик, повысить технико-экономические показатели процессов их изготовления.

Ясно, что в рамках настоящего обзора практически невозможно дать не только краткую характеристику каждой из проведенных работ в отдельности, но и даже перечислить их названия с указанием состава авторов. Поэтому ниже следует обзор лишь части исследований последних лет, представляющих, по нашему мнению, интерес, как для определения некоторых направлений дальнейших работ в области металлургии вольфрама и молибдена, так и для решения ряда вопросов стандартизации свойств и улучшения качества выпускаемых изделий на предприятиях, имеющих относительно меньший опыт работы.

1. Вольфрам

Известно, что основное количество выпускаемой для нужд электровакуумной промышленности вольфрамовой проволоки приходится на долю специальных марок, в первую очередь это так называемый невпровисающий вольфрам марки ВА. Говоря в дальнейшем о качестве вольфрамовой проволоки этой марки, мы будем иметь в виду те свойства, которые обуславливают ее поведение на различных стадиях изготовления и испытания деталей электровакуумных приборов. Так, поведение вольфрамовой проволоки при изготовлении спиралей определяется ее прочностью и пластичностью; хрупкость алунированных подогревателей из вольфрама после их отжига при $1650^\circ C$ связана с температурой начала первичной рекристаллизации проволоки и наконец, провисание, потеря первоначальной формы при испытании или эксплуатации приборов обусловлены характером структуры проволоки в рекристаллизованном состоянии и ее сопротивлением ползучести при высоких температурах. Работоспособность самих приборов или уже изготовленных деталей определяется рекристаллизационными свойствами и сопротивлением ползучести проволоки при высоких температурах, поэтому наиболее важными следует считать именно эти характеристики. Каждая из этих характеристик вольфрама марки ВА, как и их стандартность, в значительной степени связаны с условиями его изготовления. Проведенные в отделе тугоплавких металлов МЭЛЗ исследования позволили установить зависимость качества вольфрамовой проволоки марки ВА от ряда технологических факторов. К ним, в частности, относятся: 1) термическая предистория вольфрамового ангидрида; 2) условия пропитки вольфрамового ангидрида кремнещелочной и алюминиевой присадками; 3) температура первого восстановления WO_3 водородом; 4) влажность водорода на втором восстановлении окислов вольфрама; 5) влажность водорода на второй стадии высокотемпературного спекания (сварки) вольфрамовых штабиков.

Полученные результаты позволили рекомендовать оптимальные условия проведения наиболее ответственных операций изготовления вольфрама марки ВА.

Для изыскания новых более эффективных присадок, обеспечивающих повышенную формоустойчивость вольфрама, а также с целью замены радиоактивной двуокиси тория в вольфраме марки ВТ было исследовано влияние добавок окислов бора, бериллия, циркония, гафния, титана, лантана, иттрия, иттербия, неодима, гадолиния, диспрозия, самария, эрбия и церия на чистый вольфрам и на вольфрам с кремнещелочной присадкой. Исследования показали, что эффективное действие на вольфрам с кремнещелочной при-

¹ «Стапельная» структура характеризуется наличием в продольном сечении проволоки вытянутых длинных кристаллов с малым углом наклона их границ к оси проволоки.

садкой оказывает только добавка W_2O_3 . Полученный при этом вольфрам по свойствам был подобен вольфраму марки ВА, но не имел существенных преимуществ. Вольфрам с термоэмпсионными свойствами, подобными вольфраму марки ВТ, был получен с присадками к чистому вольфраму оксидов лантана и иттрия. Преимущество этого вольфрама по сравнению с торированным состоит в отсутствии радиоактивности у этих присадок, что дало возможность заменить в промышленности применявшиеся ранее для аргонодуговой сварки цветных и черных металлов электроды из торированного вольфрама электродами из лантанированного и иттрированного вольфрама марок ВЛ и ВИ.

Как уже указывалось, очень важной характеристикой качества вольфрамовой проволоки являются ее прочностные и пластические свойства, определяемые равномерностью диаметра, наличием различных дефектов (расслоя, заусеницы, отслоения, риски и т. п.), а также величиной внутренних напряжений. Эти свойства, предопределяющие поведение проволоки при изготовлении из нее деталей электровакуумных приборов, в значительной мере связаны с режимами термомеханической обработки вольфрама. Работы, проведенные в этой области отделом тугоплавких металлов МЭЛЗ, позволили установить оптимальные технологические режимы термомеханической обработки вольфрама и степень влияния возможных отклонений от этих режимов на качество и стандартность свойств конечной продукции. Установлено, в частности, что число и характер трещин на поверхности кованых прутков, из-за которых впоследствии возникают обрывы при волочении, заусеницы на проволоке, отслоения при изготовлении спиралей, во многом зависят от атмосферы нагрева вольфрамовых штабиков перед ковкой. Показано, что на образование трещин, расслоя и появление хрупкости вольфрамовых прутков и проволоки в большой степени влияют температурные условия обработки. Выяснено также, что отклонения от принятых режимов волочения отрицательно влияют на равномерность диаметра по длине проволоки, удельного электросопротивления, предела прочности до и после отжига, прочности на изгиб и способности к прямлению. Изучено влияние промежуточных отжигов в процессе обработки на свойства вольфрамовой проволоки и ее поведение при изготовлении спиралей.

Снижение содержания газовых и других примесей, а также повышение пластических свойств при обычных температурах в результате электроннолучевой зонной плавки вольфрама стали в свое время основанием для рекомендации использования проволоки из плавленого вольфрама (взамен металлокерамического) для изготовления подогревателей катодов радиоламп и тела накала осветительных ламп. В этой связи нами были исследованы технологические свойства вольфрамовой проволоки различных диаметров, полученной из монокристаллов. Установлено, что температуры начала первичной ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) и собирательной (900°C) рекристаллизации проволоки из монокристаллов вольфрама в 2—2,5 раза меньше, чем у проволоки вольфрама марки ВА. В рекристаллизованном состоянии проволока из монокристаллов, как и следовало ожидать, имеет поликристаллическую равноосную структуру, подобную вольфраму марки ВЧ. Ее прочность после отжига в интервале $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ примерно в 2,5 раза меньше прочности проволоки марки ВА. Низкая температура рекристаллизации проволоки из монокристаллов вольфрама и связанная с этим хрупкость (потеря прочности) не позволяют использовать ее для керн подогревателей радиоламп и спиралей ламп накаливания. Таким образом, температура рекристаллизации и структурные свойства проволоки остаются и в этом случае основными критериями, определяющими ее качество.

Выше уже отмечалось значительное влияние многих технологических факторов на рекристаллизационные свойства вольфрама марки ВА и его сопротивление ползучести при высоких температурах. К сожалению, наблюдаемая зависимость указанных характеристик проволоки от ряда парамет-

ров процесса в большинстве случаев не может быть удовлетворительно объяснена на основании существующих гипотез о механизме влияния вводимых в вольфрам присадок на рекристаллизацию проволоки из него. Созданный в настоящее время определенный разрыв между практикой получения «непровисающего» вольфрама и состоянием теоретических исследований в этой области в значительной мере затрудняет выбор эффективных направлений работ, которые могли бы привести к дальнейшему совершенствованию технологического процесса или к созданию новых марок вольфрама. Повышение качества источников света и электровакуумных приборов так или иначе связано с созданием новых и стандартизацией свойств существующих марок вольфрама, поэтому изучение физико-химических основ процессов получения вольфрама специальных марок имеет немаловажное значение. Одна из первоочередных задач в серии работ на эту тему — выяснение роли компонентов так называемой стандартной присадки (K_2O , SiO_2 , Al_2O_3) в процессе получения «непровисающего» вольфрама. С этой целью в отделе тугоплавких металлов МЭЛЗ продолжены ранее проводившиеся [8—10] исследования механизма взаимодействия некоторых присадок с вольфрамовым ангидридом и вольфрамом на различных стадиях технологического процесса получения «непровисающего» вольфрама. В результате теоретических и технологических исследований взаимодействия вольфрамового ангидрида и вольфрама с различными присадками и рядом возможных промежуточных продуктов этих реакций показано, что наиболее вероятная форма существования присадки в вольфраме марки ВА — соединения типа алюмосиликатов калия. Предполагается, что алюмосиликаты калия — поверхностно-активные вещества по отношению к вольфраму. Это определяет механизм влияния присадки на процесс рекристаллизации вольфрамовой проволоки и необходимость обязательного присутствия в составе присадки по крайней мере двух ее компонентов — оксидов калия и кремния в виде соответствующих силикатов. При высокотемпературном нагреве вольфрамовой проволоки роль алюмосиликатной присадки калия, расположенной по межкуристаллитной поверхности зерен вольфрама заключается в уменьшении поверхностной энергии межкуристаллических границ, что снижает движущую силу роста зерен и повышает в связи с этим температуру рекристаллизации. Образование при этом специфической структуры обусловлено, как это следует из литературы, преимущественным расположением присадки вдоль волокон проволоки в направлении ее волочения. Проведенные исследования позволили наметить эксперименты, в результате осуществления которых оказалось возможным рекомендовать ряд путей улучшения качества и стандартизации свойств вольфрама марки ВА.

1. Повышение температуры прокалики вольфрамового ангидрида при изменении вещественного состава вводимой присадки или подборе оптимальной продолжительности переменывания кремнещелочной присадки при пропитке ею трехоксида вольфрама.

2. Введение щелочного раствора алюмосиликатной присадки в паравольфрамат аммония с последующей его прокалкой при 600°C до полного удаления аммиака.

3. Вакуумная дегазация сваренных в водороде штабиков вольфрама. Последнее приводит к снижению ползучести вольфрамовой проволоки при $2800\text{--}2900^\circ\text{K}$ в 5—8 раз. Использование для пропитки вольфрамового ангидрида вместо присадки обычного состава H_2 [$\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6$], KCl и AlCl_3 позволяет повысить температуру прокалки паравольфрамата аммония с $450\text{--}550^\circ\text{C}$ до 800°C без ухудшения рекристаллизационных свойств проволоки, ее структуры и сопротивления ползучести.

Одновременно эти исследования показали, что для создания новых марок вольфрама с повышенной температурой рекристаллизации в соответствии с предложенным механизмом влияния присадки на это свойство проволоки, следует проводить работы в двух направлениях.

1. Повышение поверхностно-активных свойств присадки введенным новым или заменой старых компонентов кремнещелочной присадки другими.

2. Снижение поверхностной энергии зерен вольфрама марки ВА путем растворения в них других металлов, уменьшающих подвижность атомов вольфрама на поверхности зерен и химически инертных по отношению к алюмосиликатной присадке калия.

Следует предполагать, что наиболее перспективно легирование вольфрама марки ВА такими тугоплавкими металлами, заведомо инертными по отношению к присадке, как рений, молибден и хром.

2. Молибден

Как и для вольфрама, установлена зависимость качества проволоочных изделий из молибдена от свойств исходного сырья, металлического порошка и штабиков, а также режимов термомеханической обработки этого металла. Исследования последних лет позволили улучшить характеристики и обрабатываемость молибденовой проволоки. Однако и сейчас в производстве часто встречается проволока диаметром ≤ 40 мк, нестандартная по механическим свойствам. В связи с этим представляет большой интерес изучение влияния присадки металлов группы железа на механические свойства молибденовой проволоки, в частности на величину относительного удлинения после ее отжига. Установлено, что проволока с присадкой 0,1% Со (или Fe) после отжига имеет более высокое и стабильное удлинение, чем проволока из молибдена марки МЧ. При этом наиболее стандартное удлинение имеет проволока из молибдена с присадкой 0,1% Со. Такая проволока в широком интервале температур отжига (1250—1750° С) имеет разброс по удлинению внутри одной партии не более 3%, а между партиями не более 6% при относительном удлинении на диаметре 40 мк и менее свыше 13%. Все исследованные присадки увеличивают предел прочности молибдена, причем наибольшее упрочнение вызывает добавка 0,1% Со. При сопоставлении пределов текучести и прочности отожженной проволоки с присадками металлов группы железа и марки МЧ найдено, что наименьшее отношение предела прочности к пределу текучести (0,780) имеет молибден с добавкой 0,1% Со, у молибдена с присадкой 0,1% Fe это отношение равно 0,885, а у молибдена МЧ — 0,93¹. Одновременно изучено влияние этих примесей на температуры начала рекристаллизации и перехода из пластичного состояния в хрупкое. Установлено, что добавка кобальта и железа в количестве до 0,1% не изменяет температуру начала рекристаллизации молибденовой проволоки, а присадки никеля (до 0,1%) снижают ее на 100° С. Все эти данные позволили разработать новую марку молибдена, предназначенного для изготовления сеток радиоламп.

Исследовано также влияние добавок окислов лантана, иттрия, титана и циркония на температуру рекристаллизации, упрочнение, обрабатываемость и некоторые другие свойства молибдена, полученного методом порошковой металлургии. Самую высокую температуру рекристаллизации имеет лантанированный молибден (1700—1900° С при 0,5—1,5% La₂O₃), а наименьшую композиция Mo—TiO₂. Установлено при этом, что молибден с присадками окислов редкоземельных элементов имеет стапельную структуру, аналогичную структуре молибдена марки МЧ, температура рекристаллизации которого составляет 1500—1700° С.

Была также изучена возможность обработки молибдена при пониженных температурах. Для этого определяли пластичность молибденовых штабиков

¹ Отношение предела текучести к пределу прочности — важная характеристика для оценки качества молибденовой проволоки, идущей на изготовление сеток радиоламп; чем эта величина меньше, тем качественнее считается проволока. Фирма «Люма» (Швеция) гарантирует, например, для отожженной молибденовой проволоки величину этого отношения $\leq 0,85$.

в интервале температур от комнатной до 500° С. Основным критерием пластичности служила температура перехода из пластичного состояния в хрупкое, которую устанавливали на цилиндрических, трубчатых и конических образцах при статических и динамических испытаниях. Исследования выявили достаточно высокую пластичность молибдена при сравнительно низких температурах и позволили наметить связь между температурой перехода, зернистостью и плотностью штабиков. Технологические эксперименты подтвердили возможностьковки молибденовых штабиков при 700° С (вместо обычных 1400° С) с повышенными обжатиями за переход. Полученная из этих штабиков проволока диаметром 30 мк имела более широкий температурный интервал отжига, чем изготовленная по существующей технологии. Показано, что пластичность молибденовой проволоки вполне позволяет подвергать ее волочению без нагрева (при диаметрах меньше 1 мм). Однако износ волок при этом повышается. Холодное волочение дает преимущества лишь при покрытии молибденовой проволоки металлической оболочкой.

3. Рений и его сплавы

Современный этап развития электронной техники и специального приборостроения характеризуется значительным расширением круга используемых для конструирования материалов, имевших до сих пор весьма ограниченное применение либо из-за своей малой доступности, либо из-за отсутствия хорошо отработанной технологии изготовления. Ярким примером этого могут служить рений и его сплавы с вольфрамом. Этими материалами в отделе тугоплавких металлов МЭЛЗ начали заниматься несколько лет назад. Одновременно с разработкой процессов получения пластичного рения приходилось уделять внимание переочистке исходных полуфабрикатов. Исследования позволили вначале установить технические требования к чистоте исходных материалов, а затем получить пластичные рений и его сплавы с вольфрамом марок ВР-20, ВР-10 и ВР-5. Материалы, связанные с получением пластичных рения, вольфрам-рения и изделий из них методом порошковой металлургии, были опубликованы ранее [2], [11]. В последнее время изучена деформация плавного рения с целью изготовления из него тончайшей проволоки. Исходные для деформации прутки рения были получены электроннолучевой зонной плавкой в Институте металлургии им. А. А. Байкова. Их ковку осуществляли при комнатной температуре с 10%-ными единичными обжатиями и последующими отжигами в водороде при 1500° С в течение 10 мин. В работе показана возможность проведения отжига рениевой проволоки перемоткой при 1500° С в защитной атмосфере водорода. Разработанный процесс позволяет вести волочение проволоки с использованием существующих машин. При этом единичные обжатия составляют 10—12%, скорость движения проволоки 5—10 м/мин, а отжиг в указанных условиях производится по достижении суммарного обжатия 25—30% со скоростью 1—8 м/мин (в зависимости от диаметра проволоки). Предложенный процесс деформации рения позволяет получать из плавного и металлокерамического рения проволоку диаметром до 20 мк.

Разработана также технология изготовления сплавов рения с молибденом методами порошковой металлургии. Исходные материалы — молибденовый порошок марки МЧ и перренат аммония. Высокотемпературное спекание проводили в водороде и в вакууме. Получены образцы прутков и проволоки диаметром до 15 мк из сплавов молибдена с 5—50 вес. % Re. Определены некоторые физико-механические свойства этих сплавов и дано их сравнение со свойствами сплавов вольфрама с рением. Отмечено, что с увеличением содержания рения в сплаве увеличиваются удельное электросопротивление и прочность при испытании на разрыв, рекристаллизационная хрупкость снижается. Эти сплавы опробованы в некоторых электровакуумных приборах.

Выводы

1. Обобщены материалы ряда работ, проведенных отделом тугоплавких металлов МЭЛЗ, по созданию и исследованию специальных марок вольфрама, молибдена, рения и их сплавов.
2. Указаны наиболее перспективные направления работ по стандартизации, повышению качества и созданию новых марок вольфрама для электронной и светотехнической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Ипатов. Некоторые свойства проволок из вольфрама, молибдена и их сплавов (МВ-20 и МВ-50). Госэнергоиздат, 1952.
2. С. И. Ипатов, Е. И. Павлова. Сборник материалов по вакуумной технике, вып. 23. Госэнергоиздат, 1960, стр. 74.
3. С. И. Ипатов, В. Н. Романова, Г. З. Замесова. Сборник материалов по вакуумной технике, вып. 23. Госэнергоиздат, 1960, стр. 3.
4. Д. М. Рабкин и др. Автоматическая сварка, 1964, № 4, стр. 5.
5. Я. М. Поляков. Сборник материалов по вакуумной технике. Госэнергоиздат, 1960, вып. 23, стр. 81.
6. Е. И. Кулагина. Сборник материалов по вакуумной технике, вып. 23. Госэнергоиздат, 1960, стр. 16.
7. И. В. Карякин, Н. Н. Бобкова. Вопросы радиоэлектроники, 1962, серия 1, вып. 8, стр. 72.
8. Е. А. Никитина, А. С. Кокурина. Ж. общ. хим., 1949, 19, вып. 5, стр. 967.
9. Е. А. Никитина, А. С. Кокурина. Ж. общ. хим., 1950, 20, вып. 8, стр. 1380.
10. Е. А. Никитина, А. С. Кокурина. Ж. общ. хим., 1951, 21, вып. 7, стр. 1181; вып. 8, стр. 1395.
11. Е. И. Павлова. Рений. Труды Всесоюзного совещания по проблеме рения, 26—27 мая 1958 г. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 159.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРИСАДОК НА СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМА

В. Н. Романова, С. И. Ипатов, А. А. Котляр,
Г. З. Замесова

Вольфрамовую проволоку различных марок широко применяют в промышленности. Предъявляемые к ней требования определяются условиями ее работы в приборах. Так, проволока, из которой изготавливают спирали и биспираль лампы накаливания, должна обладать устойчивостью формы («непровисаемостью») при высоких температурах. Для этого в вольфрам вводят кремнещелочную присадку с различными добавками, например, Al_2O_3 (отечественный вольфрам марки ВА), $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (вольфрам марки GK венгерской фирмы «Tungsram»), $Al_2O_3 + As_2O_3$ (вольфрам марки BSD — немецкая фирма «Osram») и т. д.

Термоэмиссионные свойства вольфрама, предназначенного для катодов генераторных ламп и для сварочных электродов, обеспечиваются добавкой к чистому вольфраму окиси тория. Торируемый вольфрам обладает устойчивой термоэлектронной эмиссией, но из-за естественной радиоактивности тория процесс его изготовления вреден для здоровья.

В связи с развитием производства редких и редкоземельных металлов и их соединений в СССР и за рубежом проводились и проводятся исследования термоэмиссионных свойств вольфрамовых катодов с пленкой из окислов редких и редкоземельных металлов [1].

Отделом тугоплавких металлов МЭЛЗ в последние годы исследовалось влияние на термоэмиссионные свойства чистого вольфрама добавок окислов

циркония, гафния, лантана, иттрия, иттербия, неодима, гадолиния, диспрозия, самария, эрбия и церия с целью получения вольфрама, подобного торированному, но не радиоактивного. Кроме того, исследовалось влияние добавок окислов бора, бериллия, циркония, гафния, титана, гадолиния, неодима, иттрия и иттербия на свойства вольфрама с кремнещелочной присадкой с целью получения непровисающего вольфрама.

1. Влияние окислов редких и редкоземельных металлов на свойства вольфрама с кремнещелочной присадкой

Изучено влияние окислов редких и редкоземельных металлов (табл. 1) на вольфрам с кремнещелочной присадкой.

Каждую присадку вводили в вольфрамовый ангидрид одновременно с раствором кремнекислого калия. Количество кремнекислого калия, по аналогии с вольфрамом марки ВА, составляло $0,45\% SiO_2 + 0,45\% KCl$.

При введении в вольфрам бора в виде буры меняли состав кремнещелочной присадки. Были изготовлены партии $0,3—0,4—0,8\% SiO_2$ и $0,45—0,60—0,80\% KCl$ (считая к металлическому вольфраму).

Из вольфрамового ангидрида с присадкой исследуемых окислов по режимам, принятым для вольфрама марки ВА, получали металлические порошки, а затем штабики и проволоку.

Из того же исходного сырья параллельно с опытными партиями готовили контрольные партии проволоки со стандартной присадкой марок ВА и ВК.

Качество вольфрама всех партий проверяли так же, как это принято для вольфрама марки ВА: по структуре проволоки диаметром $1,0—0,70—0,47—0,30—0,10—0,043—0,02—0,015$ мм после рекристаллизационного отжига при $2400^\circ C$ и по устойчивости в вакууме при $2500^\circ C$ с механической нагрузкой, равной $0,67$ кг/см², проволоки диаметром $1,25$ мм. Вольфрамовая проволока марки ВА хорошего качества должна иметь после отжига длиннокристаллическую столбчатую структуру (на любом диаметре), а проволока диаметром $1,25$ мм при испытании на устойчивость в вакууме в течение 4 час не должна обрываться; после выключения накала остаточное удлинение не должно быть выше 3 мм.

Результаты металлографического исследования образцов рекристаллизованной вольфрамовой проволоки и результаты испытания проволоки диа-

Таблица 1

Окислы-добавки к вольфрамовому ангидриду с кремнещелочной присадкой

Окисел (присадка)	Количество, % (к металлическому вольфраму)	Соединение, в виде которого дана присадка	Состояние присадки
ZrO ₂	0,03—0,05—0,025	Zr(NO ₃) ₄	Водный раствор
BeO	0,01—0,03—0,05—0,10	BeCl ₂	То же
B ₂ O ₃	0,1—0,2—0,3—0,5	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	» »
B ₂ O ₃	0,5	K ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	» »
B ₂ O ₃	0,5	KB ₃ O ₈ ·4H ₂ O	» »
B ₂ O ₃	0,3	WB ₄	Водная суспензия
HfO ₂	0,05—0,10	HfCl ₄	Водный раствор
TiO ₂	0,05—0,10	TiO ₂	Водная суспензия
Gd ₂ O ₃	0,05	JdCl ₃	Водный раствор
Nd ₂ O ₃	0,05	NdCl ₃	То же
Y ₂ O ₃	0,03—0,05	YCl ₃	» »
Yb ₂ O ₃	0,03—0,05	YbCl ₃	» »

метром 1,25 мм на ползучесть в вакууме при высокой температуре приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что наиболее интересный результат дает присадка В₂О₃. В этом случае проволока по структуре и ползучести в вакууме подобна вольфраму марки ВА, качество проволоки с остальными присадками хуже, чем проволоки марки ВА.

Таблица 2

Характеристика* проволоки, изготовленной из вольфрама с кремнеземной присадкой и добавками окислов редких и редкоземельных металлов

Окисел	Количество, % (к металлическому вольфраму)	Структура рекристаллизованной проволоки диаметром 1000—43 мк: типа вольфрама марки	Окисел	Количество, % (к металлическому вольфраму)	Структура рекристаллизованной проволоки диаметром 1000—43 мк: типа вольфрама марки
ZrO ₂	0,03	ВЧ	Т О ₂	0,05	ВЧ
	0,05	ВЧ		0,10	ВЧ
	0,25	ВЧ—ВТ	Gd ₂ O ₃	0,05	ВЧ
Hf O ₂	0,05	ВЧ	Nd ₂ O ₃	0,05	ВЧ
	0,10	ВЧ	Y ₂ O ₃	0,03	ВК
BeO	0,01	ВК	Yb ₂ O ₃	0,05	ВК
	0,03	ВК		0,05	ВК
	0,05	ВК	ВА (контрольная) ВА (контрольная)*	0,03	ВА
	0,10	ВК		0,05	ВА
B ₂ O ₃	0,20*	ВА			
	0,30	ВК			
	0,50	ВЧ			

* Испытания на ползучесть во всех случаях, кроме отмеченных звездочкой, заканчивались обрывом.

Из проволоки с присадкой 0,2% В₂О₃ и проволоки контрольных партий были изготовлены спирали для ламп типа КЛЖ-6 (110 в × 10 000 вт) и самолетных типа ПЖ-26 (24 в × 340 вт); условия работы тела накала в этих лампах наиболее тяжелые. Испытания ламп показали, что вольфрам с присадкой 0,2% В₂О₃ (вводился в виде буры) подобно вольфраму марки ВА обладает свойством «непровисаемости» и, следовательно, его можно применять в качестве тела накала в лампах и приборах. При дальнейших исследованиях вольфрама с присадкой окиси бора (в виде буры) было установлено оптимальное количество присадки, которое составляет 0,2% В₂О₃ + 0,45% SiO₂ (в виде K₂SiO₃ — кремнекислого калия) + 0,6% KCl. Однако вольфрам с присадкой окиси бора не был внедрен в производство, так как он не имеет преимуществ перед вольфрамом марки ВА; кроме того, технология его изготовления имеет довольно существенный недостаток: увеличивается общее количество присадки (0,2 + 0,6 + 0,45 = 1,25% вместо 0,03 + 0,45 = 0,93% для вольфрама марки ВА), которая, испаряясь при сварке, загрязняет сварочные аппараты.

2. Изучение влияния окислов
некоторых редких и редкоземельных металлов
на термоэмиссионные свойства вольфрама

Как уже было указано, в качестве эмиттера для катодов электровакуумных приборов применяют торированный вольфрам, эмиссионные свойства которого обусловлены присадкой окиси тория, равномерно распределенной в вольфраме. В качестве катодов применяют также вольфрамовую прово-

локу, на поверхность которой нанесена пленка из окислов редких и редкоземельных металлов.

ОТМ МЭЛЗ исследованы термоэмиссионные свойства вольфрама, в котором окись тория, обладающая, как уже указывалось выше, естественной радиоактивностью, была заменена нерадиоактивными окислами редких и редкоземельных металлов: циркония (1,5%), гафния (1,0%), иттрия (1,0%), гольмия (1,0%), церия (1,0%), эрбия (1,0%), лантана (1,0 и 1,5%), иттербия (1,0%), гадолиния (1,0%), неодима (1,0%), самария (1,0%). Контрольными для них были партии марок ВТ-15 и ВЧ. Вольфрам с указанными присадками изготавливали в основном по режимам, принятым для вольфрама марки ВТ-15. В тех случаях, когда изготовить образцы по этим режимам не удавалось (обычно из-за плохой обрабатываемости материала), подбирали другие режимы введения присадки и восстановления ангидрида, а также режимы спекания штабиков.

Введение присадок в вольфрам, как правило, осуществлялось смешиванием водной суспензии вольфрамового ангидрида (полученного прокаливанием на воздухе кристаллов паравольфрамата аммония при 800—850°) с рассчитанным количеством раствора нитрата или хлорида присаживаемого металла; при этом достигается наиболее равномерное распределение присадки в вольфраме. Однако присадка в ангидриде способствует образованию при восстановлении мелкозернистых металлических порошков, что вызывает затруднения при прессовании, спекании и механической обработке штабиков в прутки, в тем большей степени, чем больше количество присадки. При изготовлении вольфрама с присадкой окиси тория больше 2% для улучшения механической обрабатываемости штабиков окись тория вводят не в ангидрид, а в металлический порошок. В данной работе применялся этот метод введения присадки для некоторых, особенно трудно обрабатывавшихся партий вольфрама. При этом в фарфоровой мельнице в течение 3 час смешивали сухой вольфрамовый порошок марки ВЧ-5 с сухой окисью присаживаемого металла, а затем из смеси прессовали штабики.

Вольфрамовый ангидрид с присадкой исследуемого окисла восстанавливали водородом в трубчатых электропечах.

Полученные металлические порошки, а также смеси порошков с окислами увлажняли смесью спирта с глицерином, после чего прессовали в штабики размером 9 × 9 × 400 мм при удельном давлении 6 т/см². Затем штабики подвергали предварительному спеканию в водороде и «сварке» (высокотемпературному спеканию). Режим предварительного спекания в водороде подбирали в зависимости от прочности спрессованных штабиков. Наиболее прочные штабики спекали в одну стадию, менее прочные — либо в две стадии, либо в одну, но температуру постепенно поднимали до максимума.

Штабики сваривали в одну стадию по режиму, принятому для вольфрама марки ВТ-15. Однако этот режим оказывался непригодным для штабиков с присадкой окиси гафния, которые из-за хрупкости, вызванной, вероятно, образованием гидридов, совершенно не поддавались ковке. Для этих штабиков применяли высокотемпературное спекание в вакуумной печи косвенного нагрева.

Сваренные в водороде и спеченные в вакууме штабики обрабатывали в прутки, а затем в проволоку диаметром 150 мк. Обработку проводили по режимам, принятым для вольфрама марки ВТ-15. Если штабики обрабатывались особенно трудно, то прутки и проволоку подвергали дополнительному отжигу.

Полученную проволоку (диаметром 150 мк) подвергали электролитической очистке и отжигу.

Эмиссию измеряли в статическом режиме на экспериментальных диодах с охранными кольцами. Перед измерением проволоку, смонтированную в диод, после предварительной дегазации подвергали специальной обработке, состоящей из двух этапов — кратковременный перекал, в результате

которого окись восстанавливается до чистого металла, и активирование — длительная выдержка при температуре, обеспечивающей диффузию восстановленного металла к поверхности и создание на поверхности монокристаллической пленки. Оптимальный режим такой обработки подбирали для каждой присадки отдельно. Режимы предварительной обработки и эмиссионные характеристики катодов, изготовленных из вольфрама с различными присадками, приведены в табл. 3.

Таблица 3
Режимы предварительной обработки и эмиссия катодов, изготовленных из вольфрама с различными присадками

Присадка		Режим обработки катода				Работа выхода $\phi_{\text{вых}}^*$
окисел	количество, % W	перекал		активировка		
		T, °K	τ , сек	T, °K	τ , сек	
ZrO ₂	1,5	2600	20	1800	120	3,97
HfO ₂	1,0	2600	20	1800	120	3,84
La ₂ O ₃	1,0	2000	20	1500	150	2,96
Y ₂ O ₃	1,0	2600	5	1800	60	3,30
Gd ₂ O ₃	1,0	2000	30	1500	30	3,96
Yb ₂ O ₃	1,0	2100	30	1500	60	4,05
La ₂ O ₃	0,5	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	0,5	2000	20	1500	30	4,1
Nd ₂ O ₃	1,0	2300	30	1430	120	3,88
CeO ₂	1,0	2100	30	1615	120	3,40
Er ₂ O ₃	1,0	2300	20	1615	120	3,75—3,80
ВЧ (контр.)	—	—	—	—	—	4,50
ВТ-15 (контр.)	—	2600	5	1300—1800	120	2,7—3,0
ВТ (данные литературы)	—	—	—	—	—	3,02**
						2,63

* При постоянной уравнения эмиссии $A_{\text{эф}} = 120,4 \text{ а (см}^2 \cdot \text{град}^2)$.
** Постоянная уравнения Ричардсона $A = 3,0 \text{ а (см}^2 \cdot \text{град}^2)$.

Испытания показали:
1. Эмиссионные свойства вольфрама с присадками 1,5% окисла циркония и 1% окисла гафния выше, чем вольфрама марки ВЧ, но ниже, чем вольфрама марки ВТ. Электронная эмиссия вольфрама с присадкой окиси циркония резко уменьшается при 2200° К.
2. Эмиссия вольфрама с присадкой 1% окиси лантана в ряде случаев значительно выше, чем у торированного вольфрама, но очень неустойчива и чувствительна к действию прикладываемого анодного напряжения: напряжение в 150—200 в вызывает сильное падение эмиссии тем больше, чем выше температура катода. Это, вероятно, связано с тем, что активная пленка лантана на поверхности вольфрама крайне неустойчива и легко разрушается. Из-за этого величина работы выхода такого катода подсчитана лишь приблизительно.
3. Вольфрам с присадкой 1% окиси иттрия легко активируется и имеет относительно устойчивую эмиссию, по величине близкую к эмиссии торированного вольфрама. Такой вольфрам, вероятно, позволит создать эмиттер, не уступающий по качеству торированному вольфраму.
4. Вольфрам с присадкой 1% окиси неодима был исследован только на эмиссионном микроскопе, поэтому электронную эмиссию такого катода можно характеризовать только качественно. Такой вольфрам активируется легче, чем вольфрам с присадкой окиси иттрия, но столь же легко дезакти-

вируется без каких-либо внешних изменений условий работы. Однако большая способность этого катода к активации позволяет предполагать, что при соответствующей обработке он также может быть хорошим эмиттером.
5. Вольфрам с присадками окисей гадолиния, гольмия, церия, эрбия, иттербия в количествах 1% и смеси окислов гадолиния — 0,5% и лантана — 0,5% был исследован на эмиссионном микроскопе и в лампах. Ни один из опробованных режимов активации не дал хороших результатов. Все эти материалы оказались по эмиссионным свойствам хуже, чем торированный вольфрам и вольфрам с присадкой окиси иттрия.
6. Вольфрам с присадкой 1% окиси самария не активируется ни при каких условиях и обладает эмиссией, присущей чистому вольфраму.
Таким образом, из всех испытанных материалов перспективным с точки зрения возможности создания эмиттера, не уступающего по качеству эмиттеру из торированного вольфрама, можно считать вольфрам с присадкой окиси иттрия.
Вероятно, вольфрам с присадкой окиси неодима может также обладать хорошими эмиссионными свойствами, однако для подтверждения этого необходимо исследовать этот материал в лампах.
3. Изготовление вольфрама с присадками окислов редких и редкоземельных металлов для сварочных электродов
Совместно с Институтом электросварки им. Патона нами проводилась работа, цель которой — подбор нерадиоактивного материала для нерасходуемых сварочных электродов взамен применявшегося для этой цели радиоактивного торированного вольфрама. Отделом тугоплавких металлов МЭЛЗ были изготовлены, а Институтом им. Патона испытаны электроды из вольфрамовых прутков диаметром 3, 4 и 5 мм с присадками окислов лантана (1 + 1,5 + 2%), гадолиния (1%), гафния (1%), неодима (1,0%), диспрозия (1%), эрбия (1%), самария (1%), церия (1,0%) и иттрия (1%). Вольфрамовые прутки с этими присадками изготавливали в основном по режимам, принятым для вольфрама марки ВТ-15. В тех случаях, когда из-за поломок штабиков при прессовании, спекании или ковке изготовить образцы по этим режимам не удавалось, подбирали другие режимы введения присадки, а также другие режимы получения порошков и штабиков (см. раздел 2).
Сваренные в водороде и спеченные в вакууме штабики вначале подвергали ковке до диаметра 5 мм на ротационных ковочных машинах с постепенным уменьшением диаметра на 0,55 мм за один переход. Перед ковкой штабики нагревали в электропечи с графитовым вкладышем до 1475—1500° С (яркостная) в атмосфере водорода. Ковка прутков с 5 до 4 и 3 мм производилась с уменьшением диаметра на 0,25 мм за переход; при этом прутки нагревали в газовой печи (1300—1400° С яркостная).
В процессековки прутки отжигали на ϕ 10 мм (для штабиков сечением 12 × 12 мм) и 7,5 мм (для штабиков сечением 12 × 12 и 9 × 9 мм) в сварочном аппарате при 2000—2100° С (яркостная) в течение 5 мин (подъем до 2000° С за 3 мин) в атмосфере водорода.
В табл. 4 приведены режимы получения и характеристики обрабатываемости вольфрамовых штабиков с присадками окислов редких и редкоземельных металлов, изготовленных для электродов.
Из вольфрамовых прутков с присадками окислов редких и редкоземельных металлов изготавливали электроды и исследовали их сварочные свойства¹.

¹ Исследования проведены старшим инженером лаборатории сварки цветных металлов Института им. Е. О. Патона (г. Киев) О. Н. Ивановой. Подробное описание результатов этих исследований приведено в работе [3].

Таблица 4

Режимы получения и характеристики вольфрамовых штабиков опытных партий с присадками окислов редких и редкоземельных металлов, изготовленных для электродов

Исходный материал	Присадка		Режим восстановления пропитанного ангидрида	Прочность штабиков при прессовке	Предварительное спекание штабиков		Обрабатываемость штабиков на операции ковки (до диаметра 5,4 и 3 мм)	Содержание окисла в сваренном штабике, вес. %
	окисел	вес. % (считая к металлическому вольфраму)			повышение температуры	прочность		
Вольфрамовый ангидрид	Gd ₂ O ₃	1,0	Режим ВТ в две стадии	Прочные	Постепенное	Прочные	При ковке ломались	1,01
	HfO ₂	1,0	То же	»	В две стадии	»	Поломок нет	Не опр.
	Nd ₂ O ₃	1,0	В одну стадию	»	Постепенное	Хрупкие	При ковке ломались	0,98
	Dy ₂ O ₃	1,0	То же	Хрупкие	В одну стадию	Прочные	Поломок нет	0,96
	Er ₂ O ₃	1,0	В одну стадию	Прочные	В одну стадию	»	Поломок нет	1,05
Вольфрамовый порошок	Sm ₂ O ₃	1,0	—	Прочные	Постепенное	Прочные	Поломок нет	0,63
Вольфрамовый ангидрид	CeO ₂	1,0	В одну стадию	Прочные	В одну стадию	Прочные	Поломок нет	0,87
	La ₂ O ₃	1,0	Режим ВТ в две стадии	»	То же	»	То же	0,99
	La ₂ O ₃	1,5	То же	»	Постепенное	»	» »	1,54
Вольфрамовый порошок	La ₂ O ₃	1,5	—	Прочные	Постепенное	Прочные	Поломок нет	1,0
	La ₂ O ₃	2,0	—	Хрупкие	То же	»	При ковке ломались	Не опр.

Сварочные свойства электродов при испытаниях оценивали по влиянию присадки на изменение допустимого тока, расходу электродов и степени перехода вольфрама в шов. Для сравнения испытывали электроды из вольфрама марок ВЧ (без присадок) и ВТ-15 (с присадкой 1,5% окиси тория). Вольфрам ВТ-15 обладает более высокими сварочными свойствами, чем вольфрам марки ВЧ. Сварку проводили в атмосфере аргона при постоянном и переменном токе.

По данным Института им. Патона электроды с присадкой 1—2% окиси лантана обладают технологическими характеристиками, подобными характеристикам электродов из вольфрама марки ВТ-15 (наибольшая допустимая плотность тока и наименьший расход вольфрама, что уменьшает загрязнение шва вольфрамом).

Испытания электродов, изготовленных из вольфрама с другими, описанными в данной работе, присадками, показали, что они по своим технологическим характеристикам значительно уступают вольфраму марки ВТ-15 и вольфраму с присадкой окиси лантана.

Выводы

1. Из всех проверенных присадок положительное влияние на свойства вольфрама с кремнещелочной присадкой оказывает окись бора в количестве 0,2% (добавленная в виде буры Na₂B₄O₇·10H₂O совместно с 0,45% SiO₂ и

0,6% KCl). Вольфрам с этой присадкой подобен вольфраму марки ВА, т. е. обладает свойством «непровисаемости», но не имеет перед ним никаких преимуществ.

2. Исследование термоэмиссионных свойств вольфрама марки ВЧ с присадками окиси циркония (1,5%), окислов гафния, лантана, иттрия, неодима, гадолиния, иттербия, гольмия, церия, эрбия (1,0%) и смеси окислов лантана и гадолиния (по 0,5%) показало, что наиболее перспективным с точки зрения возможности создания эмиттера, не уступающего по качеству торированному вольфраму, можно считать вольфрам с присадкой окиси иттрия. Термоэмиссионные свойства вольфрама с остальными исследованными присадками хуже, чем у торированного вольфрама.

3. Электроды из вольфрама с присадкой 1—2% окиси лантана подобны электродам из вольфрама марки ВТ-15 по основным сварочным характеристикам: наибольшей допустимой плотности тока и наименьшему расходу вольфрама. Лантанированный вольфрам обладает существенным преимуществом перед торированным вольфрамом: он нерадиоактивен, поэтому в промышленности торированный вольфрам для сварочных электродов заменен лантанированным вольфрамом.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kronin, N. Erpelbaum. The oxides of rare earth metals cathodes. — JRE Nat. Conv., 1957, 5, № 3, p. 108.
2. С. И. Ипатова, В. Н. Романова, Г. З. Замесова. Влияние различных присадок на некоторые свойства вольфрама. Сборник материалов по вакуумной технике, вып. 23. Госэнергоиздат, 1960, стр. 3.
3. Д. М. Рабкин и др. Автоматическая сварка, 1964, № 4, стр. 5.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОВЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ ПРОВОЛОК, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Р. Т. Андреева, Н. С. Розина

Один из наиболее эффективных методов получения чистых металлов — электроннолучевая плавка, которая внедряется в промышленность в последние годы. Эффект, полученный при изготовлении электронных приборов с деталями из цветных металлов, плавленных электронным пучком (улучшение параметров приборов благодаря резкому уменьшению газовыделения из них при длительной работе), вызвал повышенный интерес к тугоплавким металлам, рафинированным этим же методом. Однако возможность использования вольфрама, плавленного в вакууме, в качестве тела накала электровакуумных приборов и ламп накаливания вызывало сомнения, так как вольфрам высокой чистоты должен иметь более низкую (по сравнению с применяемым сейчас вольфрамом марки ВА с кремнеалюминевой присадкой, изготовленным металлокерамическим методом) температуру рекристаллизации, что нежелательно для целого ряда изготавливаемых из него деталей (например, керн подогревателей) электровакуумных приборов.

Впервые вольфрам и молибден, плавленные электронным пучком, были получены в нашей стране сравнительно давно, однако свойства изготовленных из него проволок диаметром < 200 мк изучены не были, что не позволяло решить вопрос о возможности их пользования.

В связи с этим нами были изучены механические свойства, температура рекристаллизации и структура проволок диаметром 20—25 мк, изготовленных из монокристаллов вольфрама и молибдена¹.

Эксперименты проводили на образцах, отожженных при разных температурах в печи с алундовым муфелем в атмосфере водорода.

Механические свойства определяли на разрывной машине с нагрузкой до 500 г и на микромашине с нагрузкой до 500 г.

Структуру образцов изучали на горизонтальном микроскопе типа МИМ-7 при увеличении 200 и 600². Для сопоставления параллельно проводили эксперименты с образцами из вольфрама марок ВА и ВЧ и молибдена марки МЧ, изготовленными металлосталлерами способом.

На графиках рис. 1—2 показано изменение прочности проволоки из вольфрама после отжига при разных температурах.

С увеличением температуры отжига (особенно при 900° С и выше) прочность наиболее резко падала у проволок, изготовленных из монокристаллов вольфрама, причина этого — начавшийся процесс рекристаллизации.

Прочность проволок из вольфрама марки ВЧ и особенно марки ВА падает менее резко благодаря сохранению волокнистого строения до более высоких температур.

Прочность проволоки, изготовленной из монокристалла вольфрама, снижается при отжиге в 2—2,5 раза по сравнению с проволокой марки ВА и в 1,5—2 раза по сравнению с проволокой марки ВЧ.

В табл. 1 приведены значения температур первичной и собирательной рекристаллизации проволок из монокристалла вольфрама и вольфрама марок ВА и ВЧ².

Таблица 1

Температура рекристаллизации, °С, вольфрамовых проволок диаметром 50—25 мк

Вольфрам	Первичная рекристаллизация	Собирательная рекристаллизация	Интенсивный рост зерен
Монокристалл	600+900	900+1000	1300
Марки ВЧ . .	900—1200	1200+1300	—
Марки ВА . .	1500+1800	1800+1900	2300

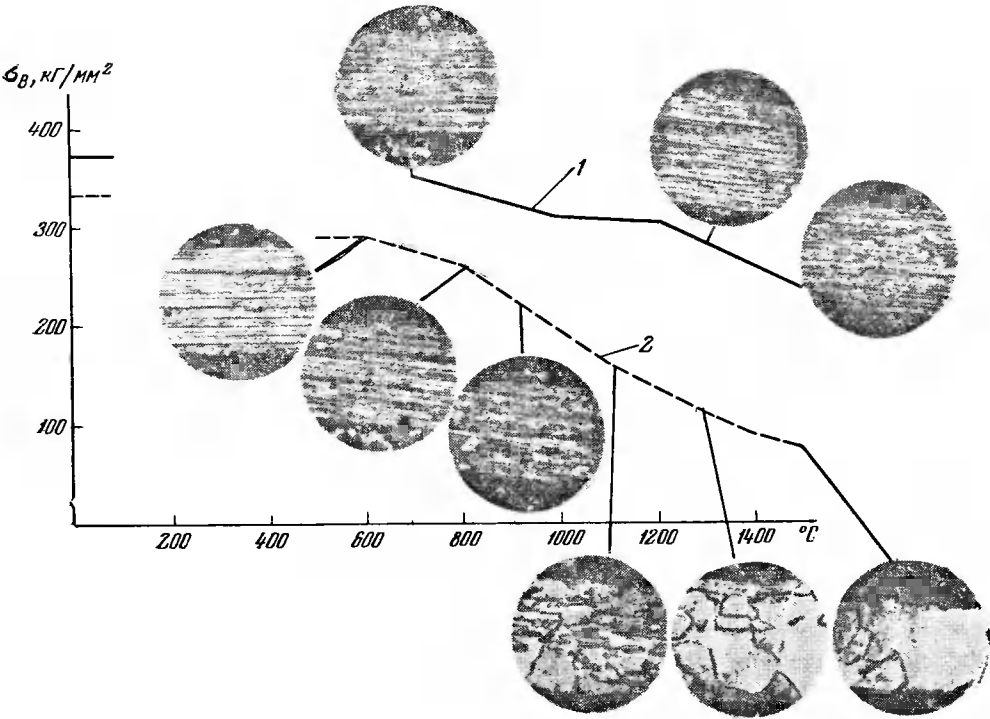
Температура рекристаллизации проволок, изготовленных из монокристаллов вольфрама низка, поэтому они очень хрупки уже после отжига выше 1200° С.

Необходимо отметить, что у проволок, изготовленных из монокристалла вольфрама, структура после рекристаллизации, как и следовало ожидать, поликристаллическая, подобная вольфраму марки ВЧ (равновесные зерна разной величины с короткими прямыми границами) и подобная ему хрупкость в рекристаллизованном состоянии.

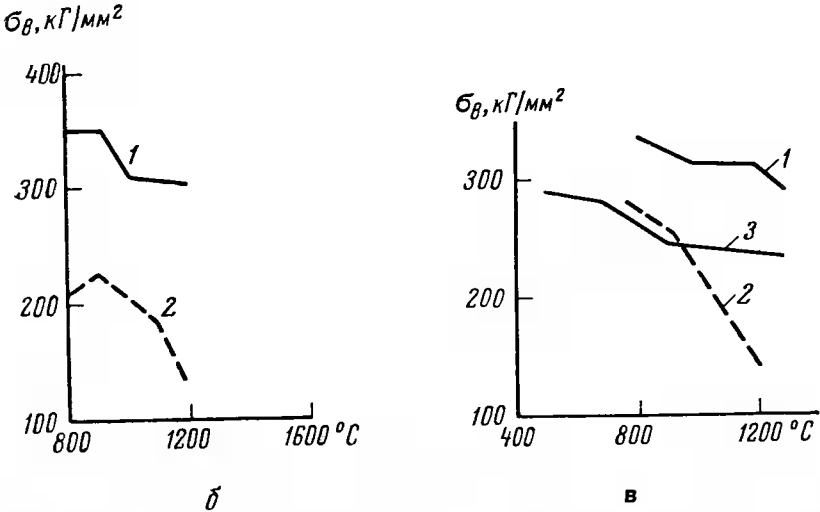
Таким образом, проволока, изготовленная из монокристалла вольфрама, значительно уступает по механической прочности, структуре и температуре первичной и собирательной рекристаллизации не только вольфраму марки ВА, но и вольфраму марки ВЧ.

¹ Монокристаллы вольфрама и молибдена были получены инженером И. В. Карякиным (методом зонной плавки прутков диаметром 5 мм, изготовленных из металлосталлеров, сваренных в вакууме). Обработку их до проволоки проводил инженер А. А. Спняков (ковка монокристаллов вольфрама и молибдена при 800 и 300°С в атмосфере водорода на ротационных машинах, протяжка через твердосплавные и алмазные волокна — на машинах с газовыми нагревательными печами).

² С. И. И п а т о в а. Некоторые свойства проволок из вольфрама, молибдена и их сплавов (МВ-20 и МВ-50). М., Госэнергоиздат, 1952.



а



б

в

Рис. 1. Механические свойства и структура вольфрамовой проволоки после отжига
а — диаметр проволоки 40 мк; б — 25 мк; в — 39, 44, 47 мк 1 — вольфрам марки ВА; 2 — монокристалл, 3 — вольфрам марки ВЧ

Низкая температура рекристаллизации, высокая хрупкость и характерная для материала неустойчивой формы структура (равноосные зерна с прямыми короткими границами) в рекристаллизованном состоянии не позволяют использовать проволоку из монокристаллов вольфрама ни для керн подогревателей радиоламп, ни для спиралей ламп накаливания.

На графиках рис. 3 показано изменение прочности и удлинения проволоки из молибдена после отжига при разных температурах.

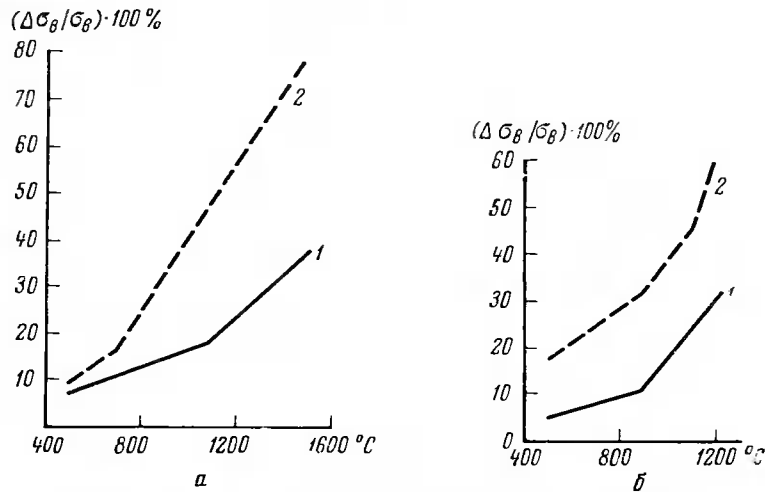


Рис. 2. Снижение прочности у вольфрамовой проволоки
а — диаметр проволоки 40 мк; 2 — 25 мк. 1 — вольфрам марки ВА; 2 — монокристалл

У проволок, изготовленных из монокристалла молибдена (как и у вольфрамовых), рекристаллизация наблюдается при более низких температурах, чем у образцов тех же размеров из металлокерамического молибдена (табл. 2) марки МЧ [1].

Таблица 2
Температура рекристаллизации молибденовой проволоки °C (истинная)

Диаметр, мк	Температура, °C		
	первичной рекристаллизации	собирательной рекристаллизации	интенсивного роста зерна
Проволока из монокристаллов			
200	400	600	1200
100	400	800	1200
50	400	600	1200
30	400	600	1200
Из молибдена марка МЧ			
200	1000	1200	1700
100	1200	1400	1900
50	1200	1400	1900
30	1200	1400	1900

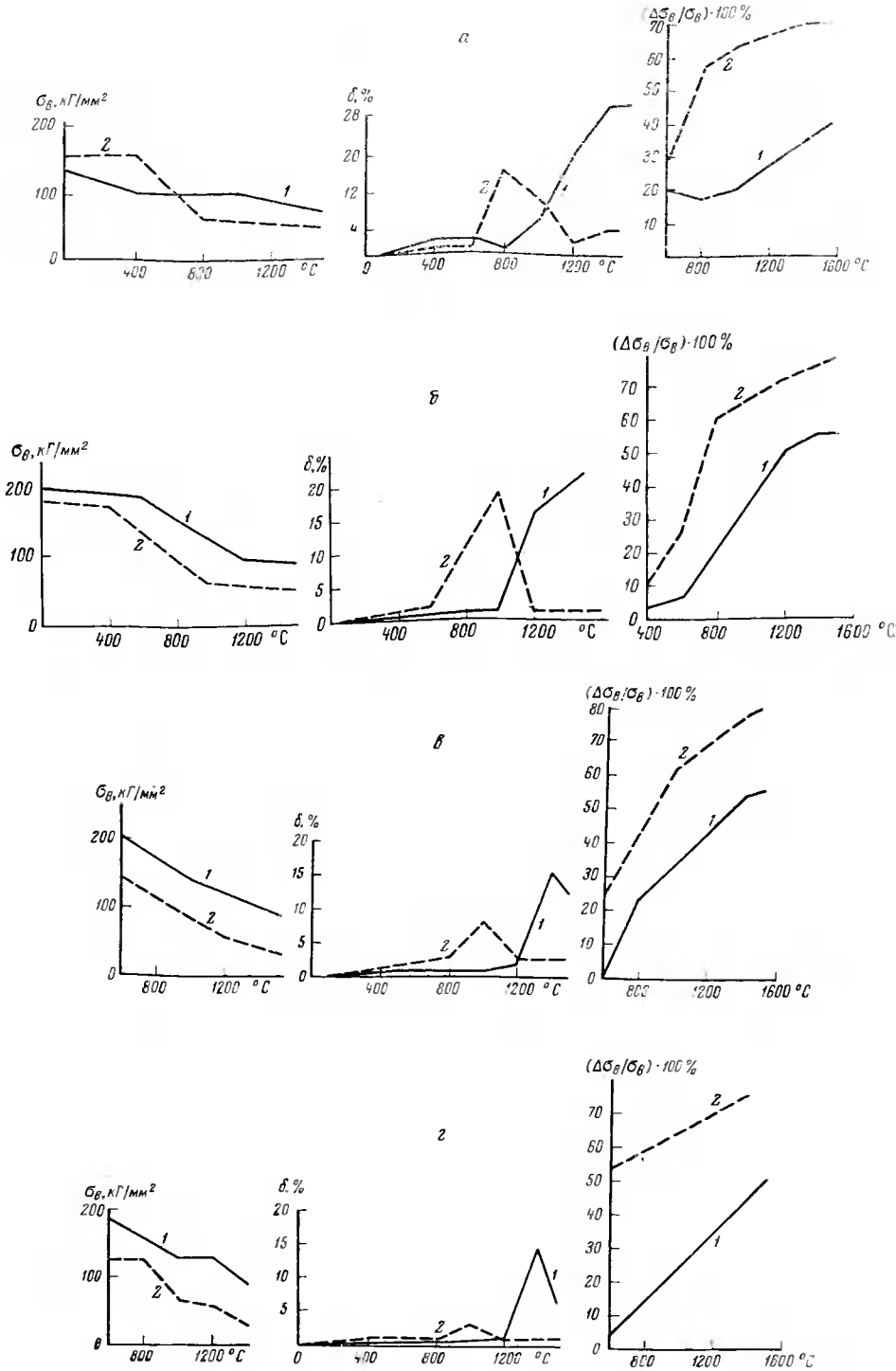


Рис. 3. Механические свойства молибденовой проволоки после отжига
а — диаметр проволоки 200 мк; б — 100 мк; в — 50 мк; г — 30 мк. 1 — молибден марки МЧ. 2 — монокристалл

Прочность их при отжиге в интервале $600-1500^{\circ}\text{C}$ также падает сильнее: у первых она снижается примерно в 2 раза больше, чем у вторых (см. значения $\Delta \sigma_B/\sigma_{B\text{исх.}}$ 100% на графиках рис. 3).

Удлинение у проволок соответствующего диаметра, изготовленных из монокристаллов молибдена, примерно в 1,5—2 раза (а у некоторых образцов диаметром 50 мк и в 5 раз) ниже, чем у изготовленных из металлокерамического молибдена.

Максимальное удлинение у образцов диаметром 200, 50, 30 мк, изготовленных из монокристалла молибдена, наблюдается после отжига при $800-1000-1200^{\circ}\text{C}$ соответственно.

У образцов из молибдена марки МЧ удлинение становится максимальным после отжига при 1400°C (независимо от диаметра).

В рекристаллизованном состоянии проволока из монокристаллов молибдена обладает такой же хрупкостью, как и проволока из молибдена марки МЧ (только у первой хрупкость наблюдается после отжига при 1400°C , а у второй после отжига при $1700-1800^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, проволока, изготовленная из монокристалла молибдена, имеет после отжига в диапазоне $400-500^{\circ}\text{C}$ более низкую прочность, меньшее удлинение и более низкую температуру первичной и собирательной рекристаллизации, чем проволока тех же размеров из молибдена марки МЧ (металлокерамического).

Выводы

Результаты исследования свойств проволоки диаметром 20—25 мк, изготовленной из монокристаллов вольфрама и молибдена, показали, что по прочности и удлинению после отжига, температуре первичной и собирательной рекристаллизации такая проволока значительно уступает изготовленной из вольфрама и молибдена промышленных марок (ВА, ВЧ, МЧ) и не может быть рекомендована взамен их для изготовления деталей (кern подогревателей и материал навивки сеток радиоламп, спирали ламп накаливания) электровакуумных приборов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

В. Н. Парусников

Электрохимическая обработка поверхности тугоплавких металлов преследует различные цели. Гальванические покрытия наносят для защиты от окисления, для чернения поверхности с целью повышения излучательной способности, для подавления термоэмиссии, для облегчения волочения проволоки и процессов пайки, для создания электропроводящих слоев и т. д. [1—6, 11—16].

Анодную электрохимическую обработку используют главным образом для травления, очистки, полирования и оксидирования поверхности [1, 6—10].

Вопрос о нанесении качественных покрытий на тугоплавкие металлы освещен в литературе и, несмотря на то, что получить прочное сцепление с основой трудно, принципиально решен.

Сложность получения покрытий с прочным сцеплением связана, по всей вероятности, с наличием на поверхности этих металлов тончайших пассивных

пленок окисной или адсорбционной природы. Образование таких пленок можно объяснить большим сродством тугоплавких металлов к кислороду, что подтверждается также значением теплот образования соответствующих окислов. Кроме того, окисные пленки, образующиеся на поверхности тугоплавких металлов при повышенных температурах, не являются защитными, поэтому газовая коррозия протекает по линейному закону.

Таким образом, тугоплавкие металлы, обладающие весьма ценными свойствами, при эксплуатации на воздухе должны быть надежно защищены от окисления, особенно при повышенных температурах. Защите молибдена и его сплавов от окисления посвящены работы Борисенко, Харвуда, Ранка, Корбелака и др. [11—16], эта проблема еще не решена окончательно.

Естественно, что при использовании тугоплавких металлов в вакуумных приборах или в инертной атмосфере, проблема защиты от окисления не возникает.

Известно несколько способов получения прочно сцепленных покрытий на тугоплавких металлах.

1. Предварительное электролитическое хромирование вольфрама и молибдена, после которого наносится никель из хлористого электролита, а затем любое другое покрытие. Причинами хорошего сцепления являются, по мнению Корбелака, сходство кристаллических решеток и близость коэффициентов термического расширения хрома, вольфрама и молибдена [14].

2. Электролитическое нанесение тонкого подслоя меди, никеля или железа толщиной 2—3 мк на подготовленную поверхность, последующий термодиффузионный отжиг в водороде, вакууме или инертной среде и вторичное осаждение более толстого слоя требуемого металла [3, 14, 31].

3. Горячая металлизация или комбинация горячего способа с последующим электролизом [5]. Этот способ применяют главным образом для покрытия проволоки и ленты и осуществляют путем перемотки через расплавленный металл покрытия. Прочное сцепление покрытия обеспечивается благодаря термодиффузионным процессам. Горячим методом можно получить покрытие ограниченной толщины из сравнительно легкоплавких металлов ($t_{\text{пл}} 1400^{\circ}\text{C}$). Толщина покрытия увеличивается последующим электролитическим осаждением.

4. Осаждение покрытий термическим разложением летучих соединений — галогенидов, карбониллов и т. п. [17, 18]. Прочная связь в этом случае обеспечивается высокой температурой основания и теми же термодиффузионными процессами, разрушающими пассивные пленки, препятствующие сцеплению.

В литературе описаны методы нанесения гальванических осадков на поверхность металлов 4, 5 и 6-й групп, предварительно покрытую гидридными или окисными пленками [32]. Однако экспериментальная проверка этих методов не дала положительных результатов: прочного сцепления покрытия достигнуто не было.

Общим для перечисленных способов (кроме метода предварительного хромирования) является то, что прочное сцепление покрытий с основой возникает либо при диффузионном отжиге, либо при нагревании металлической основы до $800-1200^{\circ}\text{C}$ в защитной среде.

1. Электролитическое хромирование вольфрама и молибдена

В производстве такую обработку применяют для защиты вводов электровакуумных приборов от переокисления при впаивании в тугоплавкие стекла и с целью получения дозированных хромовых навесок для последующего термического испарения в приборах.

В случае хромирования вводов используют известное свойство хрома образовывать тонкую защитную пленку Cr_2O_3 , имеющую хорошую адгезию со

стеклом. Хромирование вводов производится в стандартном хромовом электролите на толщину 3—5 мк после предварительной обработки поверхности электролитическим травлением переменным током в 10—20%-ных растворах едкой щелочи. Такая толщина оказалась достаточной для предохранения вводов от переокисления в процессе изготовления впаев со стеклом, она достаточна также для приобретения вводами хрупких свойств. Как показано в работах МЭЛЗ, хрупкость вольфрама и молибдена «исчезает», если хромовое покрытие удалить химическим растворением. Этот факт приводит к мысли, что приобретенная хрупкость основы проявляется из-за образования хрупкой поверхностной оболочки хрома. Это предположение подтверждается тем, что при нанесении не сцепляющихся с основой хромовых покрытий хрупкость вольфрама и молибдена не возникает. Экспериментально установлено, что хрупкость при хромировании не связана с выделяющимся на катоде водородом [33].

Измерение напряжений в спаях хромированного вольфрама со стеклом С40-1 (ЗС-11) показало, что они не превышают 1 кг/мм² и являются допустимыми.

Для защиты от атмосферной коррозии молибденовые выводы некоторых разрядников после очистки поверхности от окислов подвергали хромированию в стандартном электролите на толщину 10 мк. При испытании в камере влажности при 40° С в течение 20 суток поверхность изделий была полностью защищена от окисления.

2. Меднение танталовой и вольфрамовой проволоки

Для осуществления холодного волочения танталовую проволоку диаметром 100—200 мк подвергали меднению. Известно, что, несмотря на высокую пластичность тантала, его холодное волочение осложняется налипанием на фильеры. Был разработан процесс холодного волочения танталовой проволоки в медной оболочке с последующим ее удалением. Медную оболочку наносили, комбинируя горячий и электролитический методы [5].

Такой комбинированный метод был взят за основу при нанесении медного покрытия на тончайшую вольфрамовую проволоку диаметром 8 мк до общего диаметра 15 мк. Вольфрамовую проволоку подвергали меднению, чтобы повысить ее электропроводность. Предварительное горячее меднение проволоки осуществляли, пропуская ее через расплавленную каплю металла в водородной среде; последующее электролитическое меднение — в стандартном сернокислом электролите при 50° С, катодной плотности тока 150—200 а/дм² и скорости перемотки 3 м/мин. Высокая интенсивность процесса гальванического меднения объясняется повышением температуры электролита, циркуляцией электролита и движением проволоки, что снижает концентрационную поляризацию катода.

3. Ренирование вольфрамовой проволоки

Из литературы было известно, что ренирование вольфрамовой проволоки, применяемой для кернов подогревателей радиоламп, должно повышать эксплуатационные свойства кернов, так как рений более инертен по отношению к алунду, а благодаря этому уменьшаются токи утечки узла катод — подогреватель [18—21]. Сообщалось также, что целесообразно применять ренированную проволоку в качестве спиралей ламп накаливания, так как рений меньше испаряется и имеет меньшую склонность к так называемому водяному циклу, что повышает срок службы ламп.

В ОКБ Московского электролампового завода были освоены два метода ренирования — термическое разложение летучих оксихлоридов, разработан-

ное в Московском институте стали и сплавов А. Н. Зеликманом и П. В. Барышниковым [17, 34] и электролитическое восстановление перренатов, систематически изученное в Гиредмете [22]. Были созданы две лабораторные установки, позволяющие получать опытные образцы ренированной проволоки диаметром 30—100 мк при скорости ее перемотки 20—60 м/час.

Сопоставление двух методов показало, что способ термического разложения имеет целый ряд преимуществ, особенно в отношении прочности сцепления покрытия с основой.

Изучено влияние технологии ренирования методом термического разложения на механическую прочность и электросопротивление вольфрамовой проволоки. Прочность проволоки уменьшается на 20—30% от исходного значения.

При испытании ренированной проволоки в лампах накаливания и радиолампах было установлено, что более высокая испаряемость рения по сравнению с вольфрамом, его большая способность к окислению в воздушной среде при 500—1000° С и термодиффузионное образование сплавов при 1500—2000° С, ведущее к изменению электросопротивления ренированной проволоки при ее эксплуатации, не позволяют рекомендовать ее в качестве материала для спиралей ламп накаливания и кернов подогревателей радиоламп.

Это еще раз говорит о том, что получить качественные покрытия на тугоплавких металлах весьма трудно и нанесение их можно рекомендовать только тогда, когда это необходимо.

Электрохимическое травление различных изделий из вольфрама, молибдена, сплавов вольфрам — молибден давно используется в электровакуумном производстве для очистки поверхности, для предварительной обработки перед нанесением покрытий, изготовления полуфабрикатов (вольфрамовая микропроволока, молибденовая фольга для впаев в кварцевое стекло и т. п.).

Для очистки поверхности от окислов, графитовой смазки и различных загрязнений кроме электрохимических используют и такие методы, как отжиг в водороде, химическое травление в горячих растворах щелочей или в расплавленной селитре [1, 6, 23].

Выбранные экспериментально оптимальные условия процесса электролитического полирования вольфрама, молибдена, рения и их некоторых сплавов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные условия процесса электролитического полирования некоторых тугоплавких металлов и их сплавов (температура электролита 20—30° С)

Материал	Состав и концентрация электролита	Анодная плотность тока, а/дм ²	Время обработки, мин	Примечание
Вольфрам, вольфрам — рений (ВР-20)	1—5% NaOH	10—100 *	20—2	Образование различных окрашенных пленок
Молибден, молибден — рений (МР-20)	50—60% H ₂ SO ₄	20—250 *	10—1	Образование молибденовой сжи
Вольфрам — молибден (МВ-50)	15—20% NaOH	70—150	10—5	—
Рений, молибден — рений (МР-50)	65% H ₃ PO ₄ 15% H ₂ SO ₄ 6% CrO ₃ 14% H ₂ O	20—250	10—1	—

* Для обработки движущейся проволоки плотность тока может быть увеличена до 1000 а/дм² при соответственном снижении времени обработки.

4. Очистка поверхности горячетяннутой проволоки из вольфрама, молибдена и тантала от окислов и графитовой смазки

Для очистки вольфрамовой и молибденовой проволоки диаметром 0,02—0,3 мм после ее волочения с нагревом чаще всего применяют электрохимический метод. Ранее очистка проводилась на морально устаревших установках, имевших низкую производительность, которые не обеспечивали повышенных требований, предъявляемых к качеству поверхности. Нами была проведена работа с целью усовершенствования этого процесса. Экспериментально было установлено, что улучшение качества очистки достигается повышением плотности тока до 5—8 а/см² и увеличением слоя травленного металла с 1 до

Таблица 2

Краткая техническая характеристика установок для электролитической очистки проволоки

Характеристики	Тип установки		
	биполярная с направляющими роликами, двухсторонняя	биполярная с циркуляцией электролита, двухсторонняя	биполярная с воздушными затворами, двухсторонняя
Габариты, мм	1730×500×1642	2730×866×1675	2500×850×2000
Диаметр обрабатываемой проволоки, мм	20—300	20—300	300—1000
Скорость перемотки, м/мин	20—32	20—40—60	4—8—12
Число линий	1	6	2
Максимальная производительность, м/час	1920	21 600	720
Площадь установки, м ²	0,87	2,36	2,12
Съем продукции с площади 1 м ² , м/час	2200	9150	340
Максимальный ток очистки, а	15	30	120
Концентрация электролита, % NaOH	20	20	20
Температура, °С	50÷70	Комнатная	Комнатная

2—3% от исходного диаметра проволоки. Это подтверждает принятый ранее механизм очистки, который состоит из подтравливания металла под слоем смазки и последующего механического удаления этого слоя выделяющимся на катоде водородом и с помощью протирочных устройств.

Повышение тока очистки и скорости перемотки проволоки было достигнуто на новой установке, сконструированной в ОКБМ завода. Установка двухсторонняя, имеет по три линии с каждой стороны, каждая линия работает независимо от других. Питание ванн — переменным током [27]. В качестве электролита используют 20%-ный раствор едкой щелочи при комнатной температуре. Электролит циркулирует в системе вследствие работы центробежного насоса. Краткая техническая характеристика установки приведена в табл. 2 (см. также [24]).

Для электролитической очистки проволоки диаметром от 0,3 до 1 мм, которые ранее очищали отжигом в водороде, в ОКБМ сконструирован образец установки [25], проверенный в лабораторных условиях. Технология очистки принципиально не изменилась.

Установка двухсторонняя, по одной линии с каждой стороны. В ванне четыре последовательные секции очистки. Ток очистки переменный, силой от 30 до 100 а соответственно диаметру проволоки. Скорость перемотки 4—8—12 м/мин. Электролит — 20%-ный раствор щелочи при комнатной температуре. От проходящего тока электролит разогревается до 50—70° С. Краткая техническая характеристика установки приведена в табл. 2. Было испы-

тано два варианта электролизной ванны — с воздушными затворами в перемычках между секциями и с фонтанированием электролита в секциях очистки. Последняя оказалась проще и удобнее в эксплуатации, поэтому рекомендована нами для производства. Качество очистки проволоки на макетной установке очень хорошее. Диаметр изменяется при очистке на 1—2,5%.

Для очистки проволоки из таких металлов, как тантал, ниобий, титан, цирконий, которые имеют свойство насыщаться водородом и становятся хрупкими, была разработана специальная технология [25, 26, 35]. Удовлетворительная очистка поверхности тантала от окислов и графитовой смазки осуществлена методом анодного травления в концентрированной плавиковой кислоте. Танталовая проволока диаметром 0,2—1 мм очищалась при скорости 4 м/мин постоянным током силой 5—60 а на установках с контактными устройствами. Рациональная биполярная система питания ванн, а также обработка переменным током оказались в данном случае неприемлемыми из-за специфических свойств тантала.

5. Изготовление микропроволоки диаметром < 10 мк методом электролитического травления

Микропроволока широко применяется в различных отраслях производства. Микропроволоку из вольфрама используют для изготовления сеток и катодов радиоламп, тела накала ламп накаливания, в качестве термодатчиков, в прецизионных оптико-механических устройствах и т. п. Процесс получения микропроволоки диаметром 5—8 мк был разработан в ОКБ завода еще в 1955 г. В дальнейшем установки травления были модернизированы, а технологический процесс усовершенствован [27—30].

Сейчас работают две установки тончайшего травления проволоки, основанные на биполярном принципе и прямолинейном движении проволоки (табл. 3). В первой использованы затворы, во второй принудительная циркуляция электролита в фонтанирующих устройствах.

Проектируемая машина для серийного изготовления микропроволоки должна быть более производительной и будет выполнена с учетом недостатков существующих конструкций.

Таблица 3

Краткая техническая характеристика электролитических установок для изготовления микропроволоки

Характеристики	Тип установки		
	биполярная с воздушными затворами, двухсторонняя	биполярная с циркуляцией электролита, двухсторонняя	биполярная с циркуляцией электролита, двухсторонняя
Габариты, мм	1710×810×1950	1265×815×1715	1700×940×2030
Диаметр обрабатываемой проволоки, мк	12÷5	15÷5	15÷5
Скорость перемотки, м/мин	6	3,75	5—10—15
Число линий	6	2	6
Число секций в линии	6	10	12
Максимальная производительность, м/час	2160	450	5400
Площадь установки, м ²	1,38	1,03	1,6
Съем продукции с площади 1 м ² , м/час	1560	435	3370
Максимальный ток травления, а	0,5	0,5	до 3
Концентрация электролита, % NaOH	2—3	5	3—5

Не останавливаясь детально на технологических и конструктивных особенностях процесса травления, которые рассматриваются в специальных работах [17—30], следует отметить, что наиболее прочная на разрыв полированная проволока получается при обработке переменным током в электролите, содержащем 2—3% едкой щелочи. Исходная прочность проволоки уменьшается при травлении с 12 до 8 мк на 5—10%, при травлении до 5 мк на 10—20%. Это объясняется тем, что в процессе обработки увеличивается относительная неравномерность диаметра. Микропроволока может иметь матовую и полированную поверхность. Проволока диаметром 5—10 мк выпускается в серийном производстве, диаметром 3—5 мк — в лабораторных условиях.

В заключение следует отметить, что разработка, освоение или совершенствование электрохимических методов обработки поверхности тугоплавких металлов не только позволили создать новые и улучшить качество старых электровакуумных приборов, но и открыли новые перспективы более широкого применения тугоплавких металлов в народном хозяйстве.

Выводы

Обобщены материалы работ, проведенных отделом тугоплавких металлов МЭЛЗ, по электрохимической обработке поверхности вольфрама, молибдена, тантала и рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эспе. Технологии электровакуумных материалов, т. 1. Госэнергоиздат, 1962.
2. М. В. Вияк. Новые антиэмиссионные и чернящие покрытия деталей электровакуумных приборов. — Вопросы радиоэлектроники. Электроника, 1960, вып. 2.
3. В. Д. Кащеев. Некоторые способы электрохимической обработки тугоплавких металлов. — Вопросы электроники. Электроника, 1959, вып. 5.
4. Б. В. Абалдуев, И. И. Гуткин, М. С. Мустафин. Сплавы для защитных покрытий стенок электронных ламп. — Вопросы радиоэлектроники. Электроника, 1962, вып. 8.
5. Р. И. Натапова и др. Холодное волочение танталовой проволоки. — «Цветные металлы», 1964, № 1.
6. К. Агте, И. Вацек. Вольфрам и молибден. Изд-во «Энергия», 1964.
7. H. J. Boos. Chemische und elektrochemische oberflächenbehandlung des Molybdäns und Wolframs. — Metall, 1958, 12, № 6, p. 508.
8. В. Н. Парусников. Олистка, травление, полировка и изготовление вольфрамовой и молибденовой проволоки электролитическим способом. — Вопросы радиоэлектроники. Электроника, 1959, вып. 5.
9. В. Н. Парусников, Н. И. Кисленко. К анодному поведению вольфрама в щелочных электролитах. — Ж. прикл. хим., 1962, 35, вып. 10.
10. В. И. Лайнер, К. Н. Усольцева, В. Н. Парусников. Электролитическое травление и полировка сплава вольфрам — рений. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1962, № 6.
11. Д. Ж. Харвуд. Защита молибдена против высокотемпературного окисления. Молибден. ИЛ, 1962.
12. Г. Д. Окс. Рекристаллизация сплава молибдена с 0,5% титана, защищенного хромоникелевыми покрытиями. Молибден. ИЛ, 1962.
13. Р. Дж. Ранк. Металлографическое исследование гальванических покрытий из хрома и никеля на молибдене. Молибден. ИЛ, 1962.
14. A. Korbela. Plating on molybdenum. Plating, 1953, 40, N 10.
15. А. И. Борисенко. Защита молибдена от высокотемпературной коррозии. Изд-во АН СССР, 1960.
16. Л. Норкотт. Молибден. ИЛ, 1959.
17. А. Н. Зеликман, И. В. Барышников. Получение рениевых покрытий методом термической диссоциации его хлоридов. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1963, № 2.
18. Н. А. Белозерский, А. А. Гинзбург. Нанесение рениевых покрытий из газовой фазы на вольфрамовую нить. — Вопросы радиоэлектроники. Электроника, 1960, вып. 3.
19. К. Б. Лебедев. Рений. Металлургиздат, 1963.
20. Сб. «Рений». Труды Всесоюзного совещания по проблеме рения. Изд-во АН СССР, 1961.
21. Е. Т. Симс, Г. Б. Гейнз. Рений в электровакуумных приборах. — Проблемы современной металлургии. 1960, № 2.
22. С. И. Скляренок и др. Электролитический способ получения рениевых покрытий. — Труды Гиредмета, т. 1. Металлургиздат, 1959.
23. G. Mesnard, R. Uzan. Quelques traitements prealables des fils de tungstene pour tubes electroniques. Le Vide, 1950, № 5, p. 896.
24. В. Н. Парусников и др. Электролитическая очистка горячегнутой вольфрамовой и молибденовой проволоки диаметром 0,02—0,3 мм от графитовой смазки и окислов. — Электровакуумная техника, 1964, № 35.
25. В. Н. Парусников, Н. П. Силин, В. П. Корчагина. Электролитическая очистка поверхности горячегнутой проволоки из тугоплавких металлов диаметром 0,3—1 мм от графитовой смазки и окислов. — Электровакуумная техника, 1961, № 35.
26. В. Н. Парусников, Р. И. Натапова, Л. П. Маликова. Очистка горячегнутой танталовой проволоки от графитовой смазки. — «Цветные металлы», 1963, № 10.
27. В. Н. Парусников, В. С. Николаева, М. И. Соколова. Изготовление вольфрамовой проволоки диаметром 5—8 мм методом электролитического травления. Сб. материалов по вакуумной технике, вып. 14. Госэнергоиздат, 1958.
28. В. Н. Парусников, Н. П. Силин. Установка для изготовления тончайшей вольфрамовой проволоки методом электролитического травления. Сб. материалов по вакуумной технике, вып. 23. Госэнергоиздат, 1960.
29. В. Н. Парусников, А. В. Степанов, Т. И. Рыбникина. Изготовление микропроволоки методом электролитического травления. — Электровакуумная техника, 1964, № 36.
30. В. Н. Парусников. Конструктивные и технологические особенности процесса получения микропроволоки методом электролитического травления. — Электровакуумная техника, 1965, № 37.
31. Я. Бич. Электролитическое осаждение металлов на ниобий. Ниобий и тантал. ИЛ, 1960.
32. E. B. Saubestre. J. of the Electrochem. Soc., 1959, 106, № 4, p. 343.
33. Р. И. Натапова, Л. П. Маликова, В. Ф. Волкова. Электролитическое хромирование вольфрамовых и молибденовых вводов. — Электровакуумная техника, 1965, № 38.
34. Рений. Труды II Всесоюзного совещания по проблеме рения. Изд-во «Наука», 1964.
35. Э. А. Гродский, В. Н. Парусников. Танталовая проволока для электролитических конденсаторов. — Электровакуумная техника, 1965, № 38.
36. В. Н. Парусников, Н. И. Кисленко. Электролитическое травление и полирование молибдена, рения и сплавов молибден — рений. — Электровакуумная техника, 1965, № 38.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Использование электрохимических методов в производстве тугоплавких металлов позволяет получать чистые металлы непосредственным восстановлением окислов, хлоридов, молибдатов, вольфраматов, ниобатов и других соединений, а также и рафинированием металлов методом анодного растворения.

Тугоплавкие металлы имеют более электроотрицательный потенциал, чем водород, поэтому процессы электрохимического восстановления и электролитического рафинирования тугоплавких металлов могут осуществляться в расплавленных средах с использованием чистых солей для приготовления электролитов.

Электрохимическое восстановление простых и двойных окислов (швелита, повелита и др.) — несложный и вполне осуществимый процесс. Об этом свидетельствуют многочисленные сообщения в зарубежной печати.

Один из наиболее разработанных процессов — электрохимическое восстановление молибдата и вольфрамата кальция. Эти двойные окислы могут быть получены при переработке некондиционных концентратов, например молибденовых концентратов, содержащих 5—35% Мо. Таким образом, электрохимические процессы позволяют решить проблему использования некондиционных концентратов и промпродуктов, в которых содержится <35% Мо, извлекаемого из руд.

Другое назначение электрохимических процессов — решение задачи переработки металлических отходов с получением на катоде металла, крупность которого определяется электрохимическими параметрами процесса, при этом при переработке металлического скрапа происходит рафинирование тугоплавких металлов от примесей. Более электроположительные примеси, содержащиеся в рафинируемом металле, не растворяются в электролите и переходят в шлак, более электроотрицательные накапливаются в электролите, и только небольшая их часть, значения равновесных потенциалов которой близки, соосаждается вместе с основным металлом. Благодаря этому электролитическое рафинирование становится одним из наиболее перспективных методов глубокой очистки тугоплавких металлов. Процесс позволяет добиться высокой степени очистки основного металла практически от всех содержащихся в нем примесей, в том числе от углерода и примесей с более низкой упругостью паров, чем у основного металла, а это большое преимущество по сравнению с электроннолучевой плавкой.

Электролитическое рафинирование при достаточной разнице в электрохимической природе основного металла и примесей позволяет использовать в качестве чернового металла очень загрязненный металл, в том числе бесортные, смешанные отходы и некондиционные сплавы. Методом электрохимического рафинирования можно решить сложные проблемы металлургии тугоплавких металлов, разделения вольфрама и молибдена, ниобия и тантала.

Электрохимическим методом можно решать и противоположную задачу — создавать сплавы высокой чистоты заданного состава. Большие возможности этот метод открывает также для применения тугоплавких металлов там, где требуются чистые порошки, например для приготовления миниатюрных оксидно-полупроводниковых электролитических конденсаторов и в других областях.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА $\text{CaMoO}_4 - \text{CaCl}_2$

Б. И. Хлебников, А. П. Надольский

Основным сырьем для получения металлического молибдена высокой чистоты являются аммонийные соли, получаемые из кондиционных молибденовых концентратов по общепринятой аммиачной схеме. Некондиционные концентраты и промпродукты в основном используют для получения молибдата кальция, который применяют в черной металлургии, и двойной соли натрия — аммония, используемой в качестве микроудобрения в сельском хозяйстве. Привлечение некондиционного молибденсодержащего сырья и молибдата кальция для получения металлического молибдена позволит значительно увеличить выпуск металла. За рубежом и в Советском Союзе проведен ряд исследований, направленных на разработку технологии получения металлического молибдена из некондиционного сырья и молибдата кальция.

К. Я. Шапиро и В. В. Кулакова [1] разработали содовогипохлорный способ переработки молибденовых промпродуктов и концентратов на парамолибдат, который может быть использован для получения металлического молибдена.

А. Л. Григорян [2] разрабатывает способ электролитического получения металлического молибдена и его трехокиси в расплаве фосфатов и боратов натрия.

Иркутским политехническим институтом начато исследование по получению металлического молибдена достаточной чистоты электролизом расплава молибдата кальция и хлористого кальция. При этом использовали молибдат кальция, содержащий 46% Мо, полученный из некондиционного сырья по общепринятой методике.

Содержание молибдата кальция в расплаве менялось от 15 до 70%. Температура электролита поддерживалась в пределах 1000—1050° С. Катодная

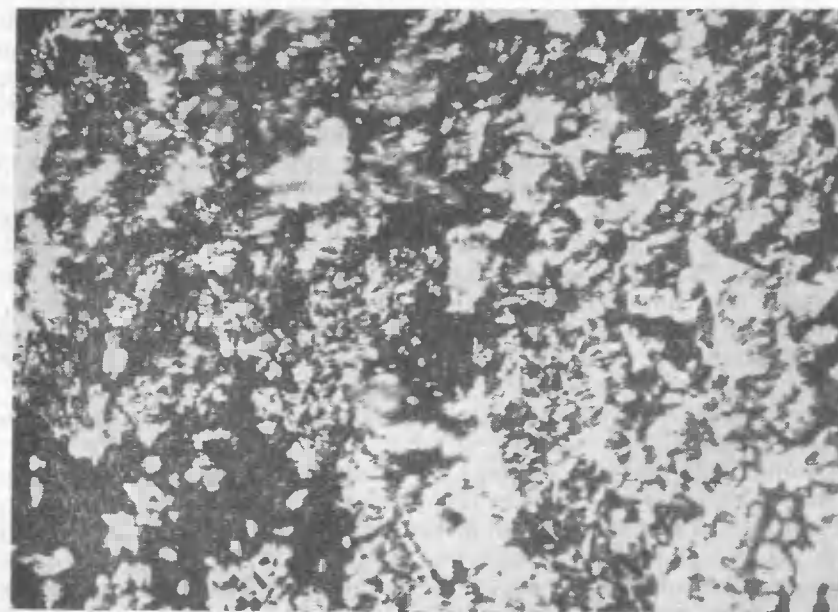


Рис. 1. Отмытый молибденовый порошок. $\times 20$



Рис. 2. Кристалл молибдена в форме полигональной призмы. $\times 20$

плотность тока менялась от 0,5 до 5 a/cm^2 . Анодная плотность тока изменялась в более узких пределах — от 0,8 до 3,18 a/cm^2 .

Электролиз проводили в графитовом или корундизовом тигле, помещаемом в электрическую тигельную печь. Анодом служил стержень из чистого графита, катодом — листовой молибден. Полученный катодный осадок отмывался по приведенной схеме.

В первых экспериментах стремились выяснить оптимальные условия электролиза и установить качество получаемого порошкообразного молибдена.

Предварительные результаты исследований показали, что при периодическом процессе оптимальное содержание молибдата кальция в расплаве составляет 30—50%.

С изменением катодной плотности тока изменялся гранулометрический состав порошков молибдена. Так, при $D_k = 0,8 \text{ a}/\text{cm}^2$ средний размер частиц порошка составлял 0,1 мм, а при $D_k = 2 \text{ a}/\text{cm}^2$ — 0,02 мм. Повышение катодной плотности тока выше 5 a/cm^2 приводит к образованию очень мелких осадков, опадающих с катода. Гранулометрический состав порошков можно регулировать изменением катодной плотности тока.

Изменение анодной плотности тока при высоких ее значениях и низком содержании в электролите молибдата кальция расстраивает ход электролиза. (Это наблюдается, например, при $D_a = 3,18 \text{ a}/\text{cm}^2$ и 14% молибдата кальция в электролите; содержание молибдена в порошке достигало 99,8—99,9%.)

На качество порошкообразного молибдена большое влияние оказывали материал тигля и анода, а также содержание примесей в молибдате кальция.

При электролизе в графитовом тигле основной примесью молибденового порошка (до 0,1%) являлся углерод. При электролизе в корундизовом тигле катодный осадок молибдена содержал до 0,09% Al.

При значительных содержаниях (до 1%) железа в молибдате кальция его содержание в порошке молибдена достигало 0,22%. Кроме того, в молибденовых порошках обнаруживали следы примесей (натрий, кальций, магний, кремнезем). Окислы молибдена в катодных осадках не обнаружены.

Следует полагать, что углерод попадает в молибден из-за коррозии электролизера и анода.

Появление в катодных осадках небольших количеств углерода и алюминия нельзя считать недостатком процесса, так как при электродуговой плавке молибдена в атмосфере инертного газа в качестве раскислителя вводят до 0,2% Al, а при плавке в вакууме до 0,04% C.

В зависимости от способа переработки порошка молибдена на компактный металл и в соответствии с ограничениями по содержанию примесей для выбранного способа можно решить вопрос о выборе материала для электролизера.

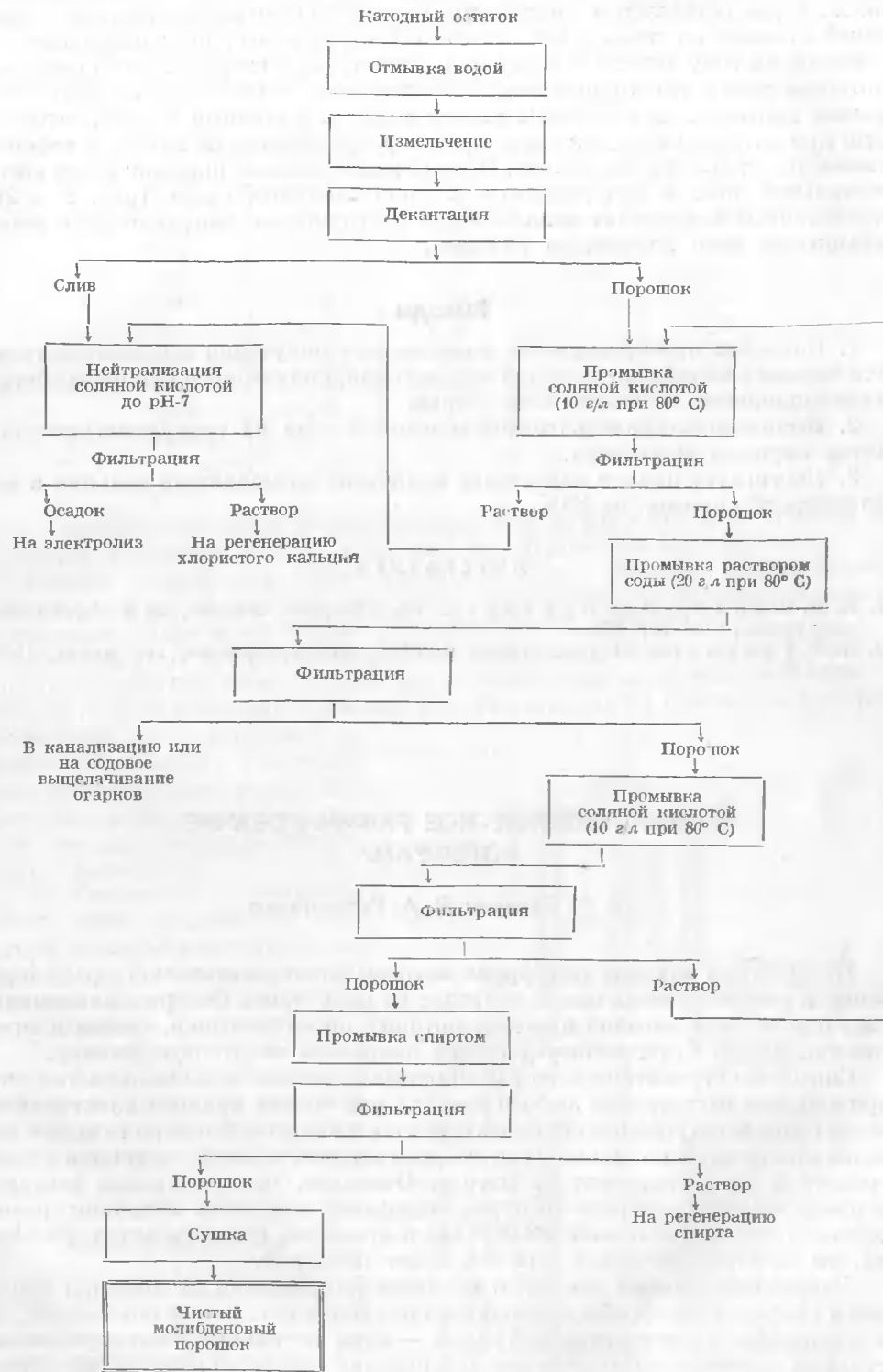


Схема отмывки катодного осадка

Потенциал разложения окислов в расплавах пирофосфата и метафосфата натрия

Окисел	Потенциалы разложения, в			
	пирофосфат 1000°С	метафосфат		
		820° С	920° С	1000° С
ZnO	1,24	1,22	1,16	1,10
WO ₃	1,17	1,24	1,16	1,09
CdO	1,14	1,20	1,13	1,07
CoO	1,11	1,12	1,08	1,04
NiO	1,11	1,06	1,01	0,96
CuO	1,10	0,96	0,92	0,89
PbO	1,00	1,13	1,90	1,05
Fe ₂ O ₃	0,95	1,11	1,03	0,97
MoO ₃	0,94	0,95	0,90	0,86

Выводы

Прямое извлечение молибдена из электролита в чистый порошок превышало 80%, с промывными водами находилось в обороте до 3% Мо. Остальной молибден оставался в электролите и осадке после нейтрализации слива водной отмывки порошка и его использовали при повторном электролизе.

Выход по току сильно зависит от температуры электролита, его состава, плотности тока и расстояния между электродами. В оптимальных условиях процесс протекает при высоком выходе по току. Катодный осадок, получаемый при оптимальных условиях, прочно удерживается на катоде и хорошо отмывается от солей электролита. Чистый молибденовый порошок имеет светло-стальной цвет и вид дендритов и полигональных призм (рис. 1 и 2). Отработанный электролит использовали повторно или направляли на регенерацию из него хлористого кальция.

1. Показана принципиальная возможность получения высококачественного порошка молибдена из молибдата кальция, полученного при переработке некондиционного молибденового сырья.

2. Выявлено влияние катодной плотности тока на гранулометрический состав порошка молибдена.

3. Достигнуто прямое извлечение молибдена из молибдата кальция в металлический порошок на 80%.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Я. Шапиро, В. В. Кулакова. Сб. «Твердые сплавы», № 5. Изд-во «Металлургия», 1964, стр. 256.
2. А. Л. Григорян. Научные труды НИГМИ, вып. 1, Армянск. гос. изд-во, 1960, стр. 50.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА

В. С. Балихин, В. А. Резниченко

Переработка отходов вольфрама методом электролитического рафинирования в расплавленных солях позволит за один прием быстро и экономично получить металл высокой чистоты, который после отмывки, сушки и пресования можно будет непосредственно направить на дуговую плавку.

Способ электролитического рафинирования металлов основан на том, что при анодном растворении любого металла или сплава примеси электрохимически более электроположительные остаются в анодном шламе, в то время как более электроотрицательные примеси, растворяясь с анода, остаются в электролите и не осаждаются на катоде. Очевидно, что решающим фактором в процессе электролитического рафинирования являются величины равновесных потенциалов основного металла и примесей, если эти величины близки, то электрохимическая очистка будет неполной.

Экспериментальных данных о величине напряжения разложения фторидов и хлоридов вольфрама в расплавленных солях нет. Расчет показывает, что в хлоридных электролитах вольфрам — один из наиболее электроположительных металлов. Напряжение разложения шестихлористого вольфрама оказывается меньше, чем для молибдена, меди, никеля, серебра и превышает лишь напряжение разложения хлористого золота [17]. Это неблагоприятно

для электролитического рафинирования вольфрама, так как примеси не остаются в анодном шламе, а должны накапливаться в электролите.

Окислы вольфрама более устойчивы при высоких температурах, поэтому для вольфрамового ангидрида напряжение разложения измерено экспериментально в различных расплавах (табл. 1 [18]).

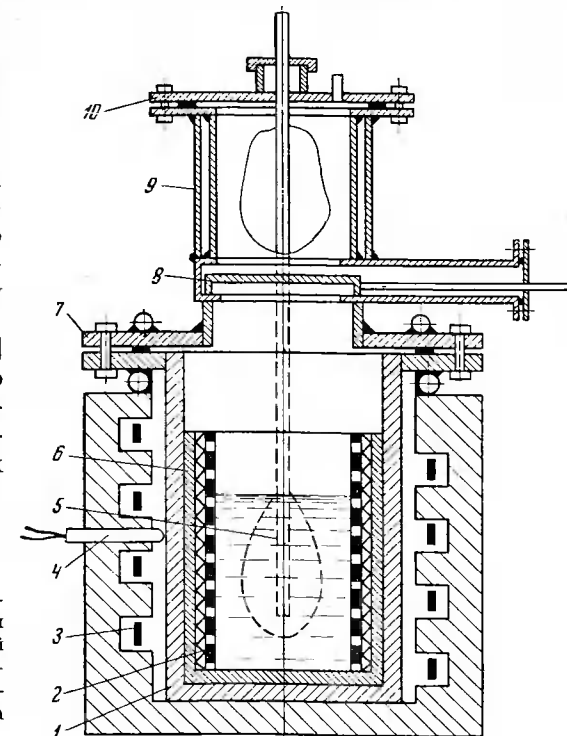
Как видно из приведенных данных, в фосфатных электролитах вольфрам должен достаточно полно отделяться от молибдена, меди, никеля, свинца и железа, т. е. от основных примесей, присутствующих в техническом металле. Вследствие этого расплавы на основе пирофосфата и метафосфата натрия следует рассматривать как наиболее перспективные электролиты для рафинирования вольфрама.

В литературе приводится очень мало сведений по электролитическому рафинированию вольфрама. Большинство исследований посвящено электролизу вольфрамовых соединений.

Ряд обзорных работ [1, 2] относится к электроосаждению вольфрама из водных и органических растворов. Эти исследования показали, что в водных

Схема электролизера

1 — реторта из нержавеющей стали; 2 — анодная корзина; 3 — печь (с нихромовым нагревателем); 4 — термopара; 5 — катодный осадок; 6 — графитовый стакан; 7 — крышка электролизера; 8 — затвор; 9 — водоохлаждаемая кассета; 10 — крышка кассеты



средах металл выделяется на катоде в виде тонкой пленки с очень низким выходом по току. Затруднение в выделении вольфрама авторы объясняют образованием на катоде коллоидных пленок из низших окислов, легко проникаемых для ионов водорода, но трудно проходимых для крупных частиц, содержащих вольфрам [3].

Более успешно идет электроосаждение вольфрама из водных растворов совместно с металлами группы железа [4]. В зависимости от соосаждаемого металла сдвиг потенциала осаждения сплава достигает 0,15—0,4 в.

Из литературы известны следующие соли, которые испытывались как расплавленные электролиты для электролиза вольфрама:

- 1. Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов [6, 7, 16].
- 2. Вольфраматы щелочных металлов [8, 9].
- 3. Тетраборнокислый натрий [1, 10, 11].
- 4. Пиро- и метафосфаты натрия [12, 13, 14, 15].

Положительных результатов в большинстве из этих исследований достигнуто не было из-за того, что либо на катоде образовывались вольфрамовые бронзы, либо осажденный металл плохо отделялся от электролита, либо выход по току был крайне низким.

Наибольший успех был достигнут при работе в электролите на основе хлористого кальция с добавкой искусственного или естественного шеелита [16]. В этом случае были получены крупные блестящие кристаллы вольфрама чистотой выше 99,8%. Перспективным следует считать также электролит, в котором трехокись вольфрама растворяли в смесях $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaPO}_3$ [17]. В нашем исследовании в качестве расплавленных электролитов были опробованы следующие солевые смеси:

- 1) $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{WCl}_6$
- 2) $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{WCl}_6$
- 3) $\text{KCl}-\text{NaF}-\text{WCl}_6$
- 4) $\text{CaCl}_2-\text{CaO}-\text{WO}_3$
- 5) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{WO}_3$
- 6) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{NaCl}-\text{WO}_3$

1. Методика исследования

Электролизером для рафинирования вольфрама служил стакан из нержавеющей стали диаметром 100 мм с водоохлаждаемой крышкой, имеющей камеру для охлаждения катодного осадка и штуцеры для ввода анодов и отбора проб электролита (см. рисунок). Вольфрам — один из наиболее электроположительных металлов, поэтому во избежание загрязнения катодного вольфрама железом и другими металлами процесс вели в графитовой аппаратуре. Электролит наплавливали в графитовом тигле, установленном в электролизере. По достижении требуемой температуры расплава в него погружали аноды, подвешенные на стальном токоподводе. Использовали также насыпной анод, однако при исследовании процессов удобнее применять компактные аноды подвесного типа. Это давало возможность вынимать их из расплава и взвешивать после определенного периода работы. Катодом служил стальной стержень диаметром 5 мм. Для лучшего сцепления с катодным осадком на его рабочую часть была навита пружина, закрепленная гайкой и шайбой. Для создания инертной атмосферы в электролизер подавался аргон. Катодный осадок охлаждался также в токе аргона. Процесс контролировали по величине обратной электродвижущей силы на электродах, а также по содержанию вольфрама в электролите.

2. Изучение и выбор электролитов для рафинирования вольфрама

Хлоридные электролиты. Хлориды вольфрама, в частности его гексахлорид, — неустойчивые, легколетучие соединения, поэтому при температуре электролиза они могут удерживаться в расплаве только в виде комплексных

соединений с галогенидами щелочных металлов. Известно, что шестихлористый вольфрам дает с хлористым калием ряд комплексных соединений. Хлорид вольфрама в электролит из хлоридов калия и натрия вводили двумя способами.

1. В расплав при $\sim 700^\circ\text{C}$ вводили графитовую капсулу, наполненную гексахлоридом вольфрама, в дне капсулы есть отверстие для выхода паров. При барботировании паров через расплав они частично растворялись, однако степень усвоения вольфрама электролитом была невелика, и большая часть паров гексахлорида проскакивала через расплав, не растворяясь в нем.

2. Расчетное количество шестихлористого вольфрама быстро растирали в ступке с хлористым калием и засыпали на дно холодного электролизера. Сверху загружали эквимольную смесь хлоридов калия и натрия, не содержащую вольфрама. Электролизер герметизировали, заполняли аргоном и устанавливали в печь. В этом случае наблюдалось лишь незначительное улетучивание вольфрама. По данным анализа в электролите после расплавления было 2,4% W (по расчету — 3% W). Однако из расплавленного электролита при 700°C непрерывно улетучивался хлорид вольфрама: через 30 мин его содержание в расплаве снизилось до 1,3%, через час — до 0,9%. Попытка провести электролиз на подобном электролите окончилась неудачно, осадок на катоде не образовался. Высокое значение обратной э.д.с. ($\sim 1,8$ в) свидетельствовало о том, что на катоде выделялся натрий.

Аналогичные результаты были получены при работе с легкоплавким электролитом на эквимолекулярной смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$, правда, при 380°C хлорид вольфрама испарялся медленнее. Гексахлорид вводили в электролит в смеси с хлористым натрием. Пробы расплава отбирали через каждые 15 мин выдержки при 380°C , содержание вольфрама в электролите изменялось следующим образом (в %): 2,29; 2,01; 1,90; 1,70; 1,67; 1,54; 1,34; 1,29.

Таким образом, за 2 часа содержание вольфрама в расплаве упало почти в два раза. Проведенный электролиз показал, что процесс не идет нормально и в этом электролите. Катодные осадки имели вид тонкого черного порошка, а выход по току не превышал 15%.

Хлориды вольфрама были наиболее устойчивы в хлоридно-фторидном расплаве состава 60% KCl — 30% NaF — 10% WCl_6 . После расплавления солей и выдержки расплава в течение 4 час содержание вольфрама в электролите оставалось неизменным (4,5%). Неизменным количество вольфрама оставалось и при замораживании электролита. На электролите данного состава было снято 14 катодных осадков при следующих условиях:

Сила тока, а	5
Катодная плотность тока, а/см ²	0,6
Анодная плотность тока, а/см ²	0,1
Время электролиза, час	1
Температура электролиза, °C	700—800

Все 14 осадков, полученные при одинаковых условиях, были совершенно идентичны по внешнему виду, вес их колебался от 8,7 до 9,7 мг, что соответствовало выходу по току 74—84%.

Как видно из результатов спектрального анализа исходного металла и катодного продукта, произошла очистка вольфрама от алюминия, титана и хрома. Содержание других примесей либо не изменилось, либо несколько возросло (табл. 2).

Окисные электролиты. Американские исследователи получили хорошие результаты при электролизе шеелита [16] в хлористом кальции, поэтому нами был опробован электролит этого типа. Было проведено два опыта при 900°C в содержании шеелита в расплаве хлористого кальция 10 и 15%. Шеелит заменяли перемешанным в ступке эквимольным количеством CaO и WO_3 . Содержание вольфрама в электролите после растворения «шеелита» и в про-

Таблица 2

Содержание примесей при рафинировании в хлоридно-фторидных расплавах, %

Примесь	Анодный штабик	Катодные осадки						
		2	4	6	8	10	12	14
Mn	—	—	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,031
Mo	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Bi	0,003	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	0,01	0,005	0,001	0,001	0,005	0,003	0,001	0,003
Ti	0,01	0,0004	0,0003	0,001	0,001	0,007	0,0003	0,0003
Mo	0,0001	0,0001	0,001	0,0001	0,0001	0,0001	0,001	0,0003
Sn	0,0001	—	0,001	0,001	—	0,001	0,01	0,01
Cu	0,001	0,003	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001

цессе электролиза существенно не изменялось и сохранилось на уровне 6 и 9%. В первом случае были получены три осадка с выходом по току 67—72%, представлявшие собой мелкий черный порошок. Во втором случае (при 15% шееелита) первый осадок имел вид крупных чешуек, однако качество последующих осадков значительно ухудшилось. Как показали данные спектрального анализа (табл. 3), чистота металла после рафинирования в шееелитовом электролите несколько ухудшилась по магнию, никелю и хрому из-за примесей, присутствующих в электролите.

Таблица 3

Содержание примесей при рафинировании в шееелитовом электролите, %

Примесь	Анодный штабик	Катодные осадки			
		1	2	3	4
Mg	0,001	0,1	0,1	0,1	0,1
Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ti	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Mo	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sn	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Кроме того, в качестве электролита нами был испытан тетраборнокислый натрий с добавкой 6% вольфрамового ангидрида. При 900°С и плотностях тока 0,25 а/см² на катоде и 0,07 а/см² на аноде было получено четыре катодных осадка, имевших вид серого крупнокристаллического порошка. Выход по току составил 37—42%. Недостаток этого процесса, кроме низкого выхода по току, состоит в том, что отмыть катодные осадки от буры очень трудно. В табл. 4 показана чистота вольфрама, рафинированного в расплаве тетраборнокислого натрия.

Наилучшие показатели при электролитическом рафинировании вольфрама в окисных расплавах были достигнуты при работе на пирофосфате натрия

Таблица 4

Содержание примесей при рафинировании в буре, %

Примесь	Катодные осадки			
	1	2	3	4
Fe	0,005	0,01	0,01	0,01
Mn	0,001	0,001	0,001	0,01
Mo	0,001	0,001	0,001	0,01
Sr	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,001	0,01
Al	0,001	0,01	0,01	0,01
Ti	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr	0,01	0,01	0,01	0,01

с 40% хлористого натрия. В этом случае были получены крупнокристаллические осадки с высоким выходом по току (63—71%). Всего было снято восемь осадков, длительность процесса составляла 2, 4 и 6 час. Ни длительность проведения электролиза, ни количество ампер-часов не оказали существенного влияния на внешний вид, выход по току и чистоту рафинированного вольфрама. Все это позволяет предположить, что можно создать устойчивый

Таблица 5

Содержание примесей при рафинировании в электролите—50% Na₄P₂O₇, %

Примесь	Анод	Катодные осадки					
		2	3	4	5	6	7
Mn	1	0,01	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01
Mo	0,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Bi	0,001	0,005	0,005	0,005	0,003	0,003	0,001
Al	0,01	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0001
Ti	0,01	0,01	0,001	0,01	0,003	0,001	0,001
Mo	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01
Cu	0,001	0,001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0003	0,003

процесс электролитического рафинирования вольфрама в электролите из NaCl + Na₄P₂O₇ с добавкой ~10% WO₃. Чистота исходного и рафинированного вольфрама иллюстрируется данными табл. 5. Из таблицы видно, что чистота металла приблизительно такая же, как при электрорафинировании во фторидно-хлоридных расплавах.

Выводы

Предварительные исследования показали, что наиболее перспективными электролитами для рафинирования вольфрама являются хлоридно-фторидный расплав (KCl + 30%NaF) и фосфатный расплав на основе Na₄P₂O₇. В этих электролитах можно организовать непрерывный устойчивый процесс электрорафинирования вольфрама с высоким выходом по току.

Напряжение разложения расплавленных фторидов по расчетным (1) и экспериментальным (2) данным

Соединение	Температура, °C	Напряжение разложения, в		Источник
		1	2	
CaF ₂	800	5,350	—	[13]
	800	5,32 *	—	[8]
	1000	—	2,56 **	[14]
NaF	1000	4,900	—	[20]
	800	4,818	—	[13]
	800	4,79 *	—	[8]
	1000	4,667	—	[15]
	1000	—	2,76	[14]
KF	800	4,74 *	—	[8]
	800	4,675	—	[13]
	1027	3,108	—	[16]
	1000	—	2,54	[14]
Na ₃ AlF ₆	800	4,48 *	—	[21]
	1000	—	2,07 **	[14]
ZrF ₄	800	4,045	—	[13]
	800	4,09 *	—	—
TiF ₃ AlF ₃	800	3,828	—	[13]
	800	3,73 *	—	[8]
	1000	3,700	—	[17]
	800	3,692	—	[13]
	1000	—	2,25 **	[14]
SiF ₄	800	3,66 *	—	[8]
Na ₂ SiF ₆	800	3,55 *	—	[22]
K ₂ TiF ₆	800	3,45 *	—	[8]
	800	—	1,8	[23]
TiF ₄	300	3,619	—	[13]
	800	3,41 *	—	[8]
VF ₃	800	3,398	—	[13]
MnF ₂	800	3,391	—	[13]
	1000	—	2,24 **	[14]
CrF ₂	800	3,227	—	[13]
VF ₂	800	3,133	—	[13]
CrF ₃	800	3,076	—	[13]
	1000	—	0,86 **	—
K ₂ TaF ₆	800	2,81 *	—	[9]
	800	—	1,68	[18]

ОБ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИОБИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ

В. В. Гриневич, В. А. Резниченко

1. Электродные потенциалы ниобия и металлических примесей

Ниобий, как и большинство редких металлов, более электроотрицателен, чем водород, и электролизом его можно получать только в расплавленных солевых электролитах [2]. Как основа расплавленного электролита была использована наиболее устойчивая и хорошо растворимая в воде бескислородная смесь ниобий — фторниобат калия [3, 4, 5, 6], температура плавления которой (по нашим данным) равна 720—725° С.

В качестве растворителя для фторниобата калия была принята эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, имеющая минимальную в данной системе температуру плавления (663° С) [7].

Для определения теоретической возможности очистки ниобия от металлических примесей в выбранном электролите необходимо было оценить величину нормальных электродных потенциалов ниобия и примесей в этом электролите.

В литературе таких сведений нет, а теоретический подсчет потенциалов в сложных солевых системах, подобных рассматриваемой, невозможен.

Приблизительную картину соотношения электрохимических потенциалов ниобия и примесей можно получить, построив ряд напряжений разложения индивидуальных фторидов соответствующих металлов. Для этого были использованы данные литературы и рассчитаны напряжения разложения (Е) простых фторидов и фторидных комплексов (таблица) на основе табличных данных изменения свободной энергии (ΔΦ) образования указанных соединений из элементов:

$$E = - \frac{\Delta\Phi}{nF}, \quad (1)$$

Окончание				
Соединение	Темпера- тура, °C	Напряжение раз- ложения, б		Источник
		1	2	
TaF ₅	800	2,55 *	—	[24]
NbF ₅	800	2,90 *	—	[10]
	800	2,37 *	—	[24]
K ₂ NbF ₇	800	2,74 *	—	[9]
	850	—	1,65 ***	[12]
FeF ₃	800	2,640	—	[13]
	800	2,63 *	—	—
	1000	—	1,00 **	[14]
NiF ₂	800	2,54 *	—	—
	1000	—	1,58	[14]
WF ₆	800	2,32 *	—	[25]
MoF ₆	800	2,08 *	—	[25]

* Наши расчеты; из литературы в этом случае взяты исходные термодинамические данные.

** Относятся к расплаву на основе NaF.

*** Относятся к системе K₂NbF₇ — KCl — KF.

где n — валентность разряжающихся ионов, F — число Фарадея и E — напряжение разложения.

Необходимые термохимические характеристики соединений были взяты главным образом из работы [8]. Для расчета напряжений разложений K₂NbF₇ и K₂TaF₇ были приняты приближенные значения термохимических величин, вычисленные В. М. Амосовым [9] по методу Соколова — Беляева [10].

Как известно, абсолютные значения напряжений разложений, полученные расчетным и экспериментальным путем, сильно различаются, однако расположение металлов в ряду напряжений при построении по тем и по другим данным меняется мало.

Электрохимический ряд для индивидуальных простых и комплексных фторидов нельзя механически применять для исследуемой нами сложной солевой системы. Тем не менее на его основании уже можно в первом приближении оценить поведение примесей металлов при электролитическом рафинировании ниобия во фторидно-хлоридном расплаве и с тем большей вероятностью, чем дальше рассматриваемый металл расположен в ряду от ниобия.

В отсутствие ощутимого сдвига равновесных потенциалов из-за поляризации примеси W, Mo, Mn, Ni, Fe, как имеющие более электроположительный потенциал, чем ниобий, не должны переходить в электролит при анодном растворении черного ниобия. Более электроотрицательные примеси (Al, Zr, Ti, V, Cr, Si) будут в первую очередь анодно растворяться и накапливаться в электролите, так как они до известного предела содержания в электролите не будут разряжаться на катоде.

Полученный ряд (см. таблицу) позволяет также определить требования к чистоте солей, используемых для приготовления электролита. Очевидно, что наиболее опасны перечисленные выше электроположительные примеси.

Относительно поведения кислорода при рафинировании ниобия в выбранном нами электролите можно сделать следующие предположения. Кисло-

род (десятые доли процента) в ниобии технической чистоты находится в форме твердого раствора [11]. При анодном растворении ниобия он должен в виде пятиоксида ниобия переходить в шлам. Однако пятиокись ниобия хорошо растворяется во фторидно-хлоридном расплаве, содержащем K₂NbF₇ [12]. Согласно термодинамическим расчетам, выполненным на основе данных Амосова [9], при взаимодействии K₂NbF₇ с Nb₂O₅ наиболее вероятно образование оксифторидного комплекса K₃NbOF₆ (ΔF 1000° = —94 000 кал). Вычисленное напряжение разложения K₃NbOF₆ (с выделением на катоде NbO) при 1000° С на 0,12 v выше напряжения разложения K₂NbF₇, что дает основание рассчитывать на возможность очистки ниобия от кислорода в исследуемом электролите. Однако эта разница все же слишком мала, чтобы не принимать в расчет возможное сближение потенциалов разряда Nb⁵⁺ и NbO³⁺ в условиях высокой поляризации, накопления ионов NbO³⁺ в электролите при его длительном использовании, наличия влаги в исходных солях [19], окисления электролита в негерметической ванне и др.

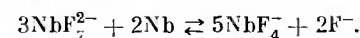
По данным работы [4] при электролитическом рафинировании ниобия в ванне K₂NbF₇ — NaCl удается снизить концентрацию кислорода в ниобии с 1,98 до 0,05 %.

Углерод в результате анодной электрохимической реакции, вероятно, высвобождается в свободном виде и далее ведет себя как механическая примесь, часть которой должна оставаться в шламе, а часть переносится (электрофорез или конвективные токи) в расплавленном электролите к катоду. Следует ожидать поэтому, что на содержание углерода в катодном металле должны оказывать влияние такие факторы, как вязкость расплава, крупность и степень разветвленности кристаллов катодного ниобия, величина межэлектродного расстояния.

2. Роль низших валентностей ниобия в процессе его электролитического рафинирования

Уже предварительные исследования механизма процессов, происходящих в электролите при рафинировании ниобия, показали, что при выдержке расплава K₂NbF₇ — KCl — NaCl в контакте с металлическим ниобием химический и фазовый состав расплава изменяется. Растет концентрация ниобия, появляются ионы ниобия низшей валентности, цвет электролита из белого становится зеленовато-серым, на рентгенограмме застывшего электролита появляются новые линии. Все эти изменения вызваны взаимодействием металлического ниобия и фторниобата калия в расплаве. Ниобий растворяется до установления равновесия, причем в электролите обнаруживается до 40% Nb низшей валентности по отношению к его общему аналитическому содержанию. Аналогичная картина наблюдается при электролизе. Однако благодаря обратному растворению осажденного металла и интенсивному перезаряду пятивалентных ионов ниобия в катодной зоне равновесие $m\text{Nb}^{5+} + n\text{Nb} = p\text{Nb}^{(5-n)}$ в массе электролита устанавливается быстрее. Естественно, что период, предшествующий установлению равновесия, характеризуется низким катодным и очень высоким анодным выходами по току. Показателем того, что в электролите установилось межвалентное равновесие, может служить в этом случае сближение катодного и анодного выходов по току.

По соотношению между весовым количеством металлического ниобия, переходящего в расплав, и процентным содержанием в расплаве ионов ниобия низшей валентности можно предположить, что межвалентное равновесие в расплаве K₂NbF₇ — KCl — NaCl устанавливается с образованием трехвалентного ниобия, например, по реакции



В. В. Гриневич, В. А. Резниченко

Выводы

1. Показано, что наиболее целесообразно использовать в качестве электролита для рафинирования ниобия расплавленную смесь K_2NbF_7 — KCl — $NaCl$.
2. На основании данных литературы, а также собственных расчетов, построен электрохимический ряд для простых и комплексных фторидов ниобия и металлов-примесей.
3. Сделаны предположения о поведении примесей при электролитическом рафинировании ниобия во фторидно-хлоридном расплаве и о возможности получения ниобия высокой чистоты в указанном электролите.
4. Предварительно исследовано взаимодействие между содержащимся в электролите фторниобатом калия и металлическим ниобием. Показано, что это взаимодействие ведет к образованию в электролите трехвалентных комплексных ионов ниобия, которые играют важную роль в процессе рафинирования ниобия.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Shtasel, H. T. Knight. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, № 4, p. 343—347.
2. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Металлургиздат, 1964.
3. A. J. Kolik, M. E. Sibert, M. A. Steinberg. Technology of Columbium (Niobium). N. Y., 1958, p. 44.
4. R. E. Cumings, F. R. Cattoir. РЖМ, 1965, 3Г183.
5. И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
6. W. Hückel. Structural Chemistry of Inorganic Compounds, Elsevier Publishing Corp. N. Y., 1950, p. 850.
7. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. Металлургиздат, 1957.
8. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical thermochemistry, 1958.
9. В. М. Амосов. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 3, стр. 123.
10. О. К. Соколов, А. И. Беляев. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 5, стр. 72.
11. С. М. Воронов. Изв. АН СССР, Хим. серия, 1937, № 6, стр. 1369.
12. Е. И. Гурович. Ж. неорг. хим., 1958, 3, вып. 2, стр. 450.
13. W. J. Hamer, M. S. MalMBERG, B. Rubin. J. Electrochem. Soc., 1965, 112, № 7.
14. Ю. К. Делимарский, Ф. Ф. Григоренко. Укр. хим. ж., 1956, 22, стр. 567.
15. C. J. O'Brien, K. K. Kelly. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, p. 5616.
16. В. С. Ляшенко. Металлург, 1936, № 1, стр. 95.
17. P. Drossbach. Z. Electrochem., 1934, 40, № 8, p. 605.
18. P. Drossbach. Z. Electrochem., 1953, 57, № 7, p. 548.
19. Е. Л. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАН, 1960, вып. 1, стр. 49.
20. P. Drossbach. Z. Elektrochem., 1928, 34, p. 205.
21. J. Coughlin. J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, p. 1802.
22. А. Ф. Воробьев, В. П. Колосов, С. М. Скуратов. Ж. неорг. хим. 5, № 7, 1960, стр. 1402.
23. Окада, Каванаэ. Кето дайгаку когаку кэнкюсе ихо, 9, март, 1956 (РЖ Металлургия, 1957, № 11, 21200).
24. В. М. Амосов. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1963, № 2, стр. 103.
25. A. Brady, O. Myers, J. Clars. J. Phys. Chem., 1960, 64, № 15, p. 588.

Аппаратурное оформление процесса электролитического рафинирования во фторидно-хлоридном расплаве — сложная задача, особенно в тех случаях, когда целью процесса является получение металла высокой чистоты.

Наиболее трудно выбрать материалы электролизной ванны, стойкие в расплавленном электролите и его парах, и создать инертную атмосферу в рабочем пространстве электролизера. На качество рафинированного металла влияют также аппаратное оформление и режим гидрометаллургической обработки катодного продукта, чистота применяемых при обработке реагентов.

1. Выбор материалов для электролизной ванны

Агрессивности фторидно-хлоридных расплавов способно противостоять очень ограниченное число материалов.

Стойкость некоторых из них испытывалась в расплавах, отвечающих по составу исходным электролитам, а также в образующихся в процессе электролиза («восстановленных» расплавах). В восстановленных расплавах в равновесном соотношении присутствуют ионы ниобия высшей и низшей валентности. Испытанию подвергали неэлектропроводные (тугоплавкие окислы, карбонитрид, карбоалюмонитрид и ситаллы) и электропроводные (некоторые электроположительные металлы, карбид кремния, графит) материалы.

Методика исследования

Стойкость неэлектропроводных материалов изучали в отсутствие постоянного тока. Расплав из эквимольной смеси KCl и $NaCl$ с 30% K_2NbF_7 или электролит такого же состава после одного из электролитических процессов (т. е. восстановленный расплав) выдерживали 3 часа при $850^\circ C$ в тиглях из соответствующего материала. Тигли нагревали в стальных стаканах с водоохлаждаемой крышкой в атмосфере аргона в шахтной силитовой печи мощностью 6 кВа с электронным терморегулятором. После охлаждения тиглей расплав из них выплывали 5%-ной соляной кислотой при кипячении; тигли сушили и прокачивали до постоянного веса. Стойкость материалов оценивали по разнице в весе тиглей до и после опыта.

Электропроводные материалы испытывали в условиях электролиза. Для исследования стойкости графита электролит (400 г) загружали в графитовый тигель (внутренний диаметр 60 мм) с цилиндрической перфорированной диафрагмой из того же материала (диаметр 50 мм).

Анодный материал — стружку ниобия с малым содержанием углерода (0,005%) — засыпали в кольцевое пространство между тиглем и диафрагмой (см. рисунок). Анодное напряжение подавалось через корпус электролизера на тигель. Катодом служил молибденовый стержень диаметром 5 мм.

Электролиз продолжался 2 часа при силе тока 15 а. Полученные катодные осадки отмывали от увлеченного кристаллами ниобия электролита 5%-ной соляной кислотой и промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и эфиром, а затем сушили на воздухе при $40-60^\circ C$. Содержание углерода определяли в средней пробе металла.

Испытание карбида кремния проводили в той же аппаратуре и в аналогичных условиях. Брусок карбида кремния помещали на дно графитового тигля под катодом.

Таблица 2

Стойкость изделий в восстановленном расплаве
KCl—NaCl—30%K₂NbF₇

Материал тигля	Вес тигля, г		Убыль веса *	
	до опыта	после опыта	г	% к исходному
Корундиз	73,58	71,09	2,49	3,4
Окись тория . .	58,88	58,24	0,64	1,2
Окись циркония	46,81	45,75	1,06	2,3
Модифицированный корунд . . .	67,78	67,25	0,53	0,78

* Ситаллы имели убыль веса ~ 30%.

Тигли из карбоборонитрида (50—55% B, 35—40% N, 10% C) и карбоалюмонитрида (18% Al, 45—50% N, 27—32% C) после опыта были насквозь пропитаны расплавом, часть которого через поры просочилась наружу, причем, несмотря на продолжительное выщелачивание расплава кипящей кислотой, вес тиглей превышал исходный. Качественный спектральный анализ расплава обнаружил в нем бор и алюминий. Стойкость окислов карбоборонитрида и карбоалюмонитрида в восстановленном электролите оказалась большей, чем в исходном.

Испытания ряда электропроводных материалов (табл. 3) показали, что загрязнение ниобия углеродом при электролизе в графитовой ванне довольно незначительно.

Карбид кремния обладает явно недостаточной стойкостью в условиях электролиза. При рафинировании ниобия в присутствии карбида кремния были получены катодные осадки с малым содержанием кремния, однако это еще не

Таблица 3

Стойкость электропроводных материалов в расплаве KCl—NaCl—K₂NbF₇

Материал	K ₂ NbF ₇ в электролите, вес. %	Сила тока, а	Продолжительность электролиза, час	Содержание испытуемого материала, %		Вес испытуемого материала, г		Убыль веса, г
				в катодном осадке	в электролите после опыта	до опыта	после опыта	
Графит	20	15	3	0,0069	—	358,5	358,5	0
Карбид кремния *	20	15	3	0,01 Si	0,38 Si	52,17	51,02	1,15
Железо	20	10	2	16,62	0,15	37,96	Разрушение	Не опр.
Железо *	20	10	2	3,45	0,14	37,88	36,82	1,06
Ni—Mn—Cu	20	10	2	0,38 Ni	0,052 Ni	42,86	39,71	3,15
				0,011 Mn	0,010 Mn			
				0,64 Cu	0,26 Cu			
Ni—Mn—Cu*	20	10	2	0,18 Ni	0,041 Ni	40,41	37,50	2,91
				0,01 Mn	0,010 Mn			
				0,37 Cu	0,16 Cu			
Никель *	20	10	2	0,24	0,032	42,27	41,89	0,38
Вольфрам . .	20	15	2	0,001	—	66,08	66,06	0,02
Молибден . .	20	10	2	0,025	—	44,51	44,30	0,21
Молибден *	20	10	1	0,0007	—	47,23	47,23	0,00
Молибден *	30	25	3	0,001	—	46,17	46,16	0,01

* Испытание в «восстановленном» электролите.

Исследуемые металлы использовали для изготовления перфорированных диафрагм диаметром 50 мм, высотой 60 мм и толщиной 0,3—0,5 мм, а также обкладок стенок и дна графитового тигля, в котором проводили электролиз. Общая поверхность диафрагмы и обкладки составляла ~ 230 см². Анодным материалом служили куски ниобиевых штабиков, которые загружали в

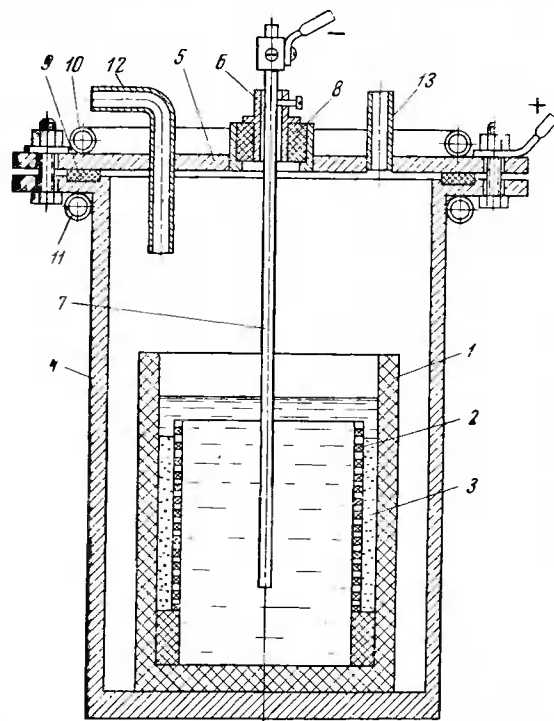


Схема электролизера для рафинирования ниобия в расплаве.

1 — графитовый тигель; 2 — перфорированная диафрагма; 3 — анодный материал; 4 — стальной корпус; 5 — стальная крышка; 6 — латунный катододержатель; 7 — катод; 8 — фторопластовый электроизолялятор; 9 — резиновая прокладка; 10 — водяное охлаждение крышки; 11 — водяное охлаждение корпуса; 12 — штуцер для ввода аргона; 13 — штуцер для выпуска аргона

кольцевое пространство между металлической диафрагмой и обкладкой (диафрагма и обкладка были утоплены в расплаве во избежание коррозии во фторидно-хлоридных парах).

Опыты вели в электролизере (см. рис. 1) при 850° С.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты испытаний стойкости окислов приведены в табл. 1 и 2. Видно, что все окислы в разной степени растворяются в электролите, особенно в невосстановленном. Недостаточной, но все же большей стойкостью обладает модифицированный корунд.

Таблица 1

Стойкость изделий в расплаве
KCl—NaCl—30% K₂NbF₇

Материал тигля	Вес тигля, г		Убыль веса, *	
	до опыта	после опыта	г	% к исходному
Корундиз	70,51	64,93	5,58	7,9
Окись тория . .	60,64	59,62	1,02	1,7
Окись циркония	53,20	51,38	1,82	3,5
Модифицированный корунд . . .	65,67	65,13	0,54	0,82

* Ситаллы имели убыль веса ~ 40%.

говорит в пользу этого материала, так как кремний электроотрицателен. Накопление кремния в электролите может привести к такой его концентрации, при которой будет возможен его разряд на катоде вместе с ниобием.

Опыты с железной армировкой тиглей подтверждают ранее высказанное предположение о том, что железо более электроположительно, чем ниобий¹. Так, при растворении в исходном электролите железа (в отсутствие постоянного тока) получена концентрация его в расплаве 2,46% (убыль веса 7,44 г), а при совместном растворении ниобия и железа — 0,85% (убыль веса — 2,85 г). Более электроотрицательный ниобий подавляет растворение менее электроотрицательного железа. При наложении постоянного тока, как следует из данных табл. 3, конечная концентрация железа в электролите падает из-за разряда его на катоде.

В сплаве Cu — Ni — Mn самым нестойким компонентом была медь, причем подавляющая ее часть кристаллизовалась на катоде в виде самостоятельной фазы², удовлетворительной стойкостью обладает марганец.

Более стойким, чем железо, оказался никель. Очевидно, он более электроположителен, однако [1] едва ли возможно его применение в качестве материала тиглей для рафинирования ниобия во фторидно-хлоридном расплаве.

Самые хорошие результаты были получены при испытании вольфрама и молибдена, самых электроположительных металлов в ряду напряжений для фторидно-хлоридного расплава. При довольно незначительной коррозии в восстановленном электролите молибден был абсолютно стойким в восстановленном. Даже при концентрации фторида в электролите 30% и силе тока до 25 а (3 а/см²) содержание молибдена в катодном ниобии было снижено до 0,001% по сравнению с 0,035% в исходном. После опыта полностью сохранился зеркальный блеск на поверхности армировки из молибдена.

Таким образом, для рафинирования ниобия в электролите $K_2NbF_7-KCl-NaCl$ можно рекомендовать два материала электролизных ванн — графит и молибден. Вольфрам при его хорошей стойкости в расплаве имеет плохие по сравнению с молибденом технологические свойства.

Несмотря на дешевизну и хорошую обрабатываемость, использование графита в качестве конструкционного материала имеет много недостатков. К ним следует отнести большую пористость даже самых плотных сортов графита. Через 6—7 час выдержки в графитовом тигле с толщиной стенок и дна 10 мм применяемый нами расплав просачивался наружу. После охлаждения расплава ниже точки плавления и повторного нагрева до высокой температуры расплав выступал на наружных стенках тигля уже через 3—4 час. Ликвидация пористости графита возможна [2], но способы сложны и их еще нельзя применять в промышленности.

Другое отрицательное свойство графита — его малая механическая прочность, из-за которой тигли после их охлаждения с электролитом, особенно при большой разнице между уровнем расплава и высотой тигля, растрескиваются.

При использовании графита в качестве футеровочного материала в электролизере из нержавеющей стали появляются другие осложнения — трудно получить ниобий высокой чистоты по содержанию железа. Высокая пористость графита не предотвращает взаимодействия железа с парами фторидных соединений, и железо проникает в электролит.

Даже при постепенном увеличении толщины стенок графитового стакана до 10 мм удалось снизить загрязнение катодного осадка железом только до 0,08—0,1%. Расчет на основании изменения концентрации железа в электролите после электролиза и анодного выхода по току показывает, что железо, хотя и в меньшей степени, продолжало попадать в расплав. Таким образом,

защита стальных стенок электролизера графитовой футеровкой не является достаточным препятствием для циркуляции паров от зеркала расплава к стальным стенкам и обратно.

Нами был выбран следующий вариант защиты графитовой ванны от проникновения железа в электролит.

В стакан из нержавеющей стали плотно вставляли медный стакан, который в свою очередь защищали вставленным в него графитовым стаканом, что оказалось достаточным для предохранения меди от коррозии в парах электролита. Катодные осадки не загрязнялись медью, однако ниобий наиболее высокой чистоты был получен при использовании в качестве конструкционного материала молибдена.

Для эксплуатации молибденового электролизера необходимо, чтобы он был достаточно герметичен для предотвращения окисления молибдена. Молибденовый электролизер позволяет организовать длительную кампанию электролиза, при этом исключается возможность загрязнения электролита и катодного осадка какими-либо примесями аппаратуры.

Цельноточенный молибденовый электролизер с диафрагмой из молибденовой жести был использован нами для получения больших партий ниобия высокой чистоты на оптимальных режимах электролиза. Содержание молибдена во всех партиях было ниже предела чувствительности спектрального анализа.

2. Защита катодного продукта от окисления в атмосфере электролизера

Ниобий, который в катодном продукте находится в виде относительно мелких кристаллов с громадной поверхностью, чрезвычайно интенсивно взаимодействует при больших температурах с кислородом, содержащимся в атмосфере электролизера. Поэтому, чтобы получить ниобий, чистый по кислороду, необходимо найти средства защиты катодного продукта от окисления в электролизере.

Чтобы максимально исключить влияние чисто электрохимических факторов, в опытах этого раздела в качестве материала для анода применяли ниобий с малым содержанием кислорода (0,04—0,05%). Условия электролиза во всех опытах были идентичны.

Исследования в негерметичном электролизере. При использовании негерметичного электролизера из баллона с редуктором по резиновому шлангу через штуцер в крышке электролизера в рабочее пространство непрерывно подавался нейтральный газ (аргон, гелий), который выходил из электролизера вместе с парами расплавленного электролита через другой штуцер, а также через различные неплотности. Аргон очищался от кислорода, проходя через нагретую до 800° С титановую губку.

Полученный катодный продукт («груша») охлаждали либо вместе с электролитом, либо в электролизере над расплавом, где температура не превышала 200° С.

В табл. 4 показано влияние условий охлаждения катодного осадка и содержание кислорода в металле.

Из данных табл. 4 следует, что очистка аргона и замена его гелием не дали ожидаемого результата. Очевидно, окисление катодного продукта определяется в основном остаточным содержанием не вытесненного аргоном воздуха в электролизере, а не концентрацией кислорода в аргоне.

При охлаждении груши с электролитом ее все же не удавалось уберечь от окисления, так как поверхность ее была обнажена из-за образования при затвердевании расплава усадочной раковины, время же пребывания груши в горячей зоне при этом значительно увеличивается. Масса электролита охлаждается до 200° С только через ~ 1 час после выключения нагрева электролизера.

¹ См. наст. сб. стр. 174.

² Приведенные в табл. 2 данные содержания примеси меди относятся к катодному ниобию после его обработки азотной кислотой для удаления свободной меди.

Таблица 4

Влияние методов охлаждения катодных продуктов в негерметичном электролизере на содержание кислорода в ниобии

Атмосфера в электролизере	Температура расплава, °С	Температура расплава в момент поднятия катода, °С	Местонахождение группы при охлаждении	Содержание кислорода в катодном продукте, %
Аргон	850	850	Над расплавом	0,26
Аргон	840	—	В расплаве	0,28
Гелий ВЧ . .	840	840	Над расплавом	0,40
Аргон, очищенный над титановой стружкой . .	850	850	Над расплавом	0,25
Аргон, очищенный над стружкой . .	845	**	В расплаве	0,26
Аргон	860	700	Над расплавом	0,13
Гелий ВЧ . .	855	710	Над расплавом	0,24
Аргон * . . .	850	695	Над расплавом	0,03
Аргон * . . .	855	—	В расплаве	0,14

* В течение первых 20 мин охлаждения катодного продукта в электролизер подавали гелий высокой чистоты с расходом 0,1 м³/мин.

** Охлаждение в расплаве.

Замена аргона гелием при одинаковом расходе дает худшие результаты, так как гелий очень легкий и меньше, чем аргон, способен вытеснить воздух из электролизера и препятствовать его проникновению туда.

Лучшим режимом охлаждения был признан следующий:

1. Предварительное охлаждение группы перед подъемом катода в электролизере до снижения температуры электролита на 150° С;

2. Пропускание в электролизер в течение первых 20 мин охлаждения поднятого над расплавом катода сильной струи гелия высокой чистоты. Однако и в этом случае, хотя металл быстро охлаждался, катодный ниобий содержал кислорода больше, чем исходный металл.

По-видимому, в негерметичном электролизере невозможно уберечь рафинированный ниобий от окисления.

Исследования в герметичном электролизере. Герметизация электролизера была достигнута установкой сальникового уплотнения катода. Сальник имеет резиновую прокладку из отрезка вакуумного шланга, текстолитовую нажимную втулку и накидную гайку с отверстием для катода. Между крышкой и фланцем электролизера, с которым крышка скреплена восемью болтами, помещена прокладка из фторопласта 4. Крышка имеет водяное охлаждение для прокладки и сальника, а также два штуцера. Один из них вакуумным шлангом соединен через трехходовой кран с вакуумным постом, другой с мановакуумметром, ртутным затвором и баллоном нейтрального газа.

При исследованиях, проводившихся в герметичном электролизере, стремились найти режим и методику работы, которые способствовали бы созданию в электролизере нейтральной атмосферы.

Предварительные опыты проводили с титановой губкой, помещаемой на дно электролизера.

В результате был принят следующий порядок ведения процесса. Электролизер с анодным материалом, всеми компонентами расплава и катодом, пропущенным через сальник, проверяли на натекание, откачивали при комнатной температуре, заполняли нейтральным газом, вновь откачивали и ставили

в холодную печь. Не прекращая откачку, начинали медленно нагревать электролизер. При 300° С его выдерживали 30 мин и затем заполняли нейтральным газом (давление 0,15 атм). При дальнейшем повышении температуры давление в электролизере поддерживали на первоначальном уровне, который задается высотой слоя ртути, лежащего на керамическом фильтре стеклянной воронки, служащей затвором. При 600° С затвор перекрывали, чтобы при рабочей температуре электролиза (800—900° С) оно составляло 0,35—0,40 атм. При достаточной герметизации это давление сохранялось в течение всего электролиза.

Когда температура в электролизере достигала заданной, накидную гайку слегка отворачивали и катод опускали в расплав. Начинаясь электролиз. По окончании его катод с губкой поднимали через сальник под крышку электролизера; печь выключали. При охлаждении давление в электролизере падает, однако ему не давали опуститься ниже атмосферного, вводя компенсирующие добавки нейтрального газа.

Как показали исследования, такой порядок проведения процессов обеспечивает получение чистого по кислороду ниобия. Однако его содержание в металле зависит от чистоты нейтрального газа и от степени вакуумирования электролизера. На анодном материале с 0,05% кислорода получены следующие результаты. При вакуумировании электролизера до остаточного давления $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. с использованием промышленного аргона катодный ниобий содержал 0,08% кислорода, при использовании очищенного аргона — 0,065% кислорода и гелия высокой чистоты — 0,05% кислорода.

Вакуумирование до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (применение диффузионного насоса и ловушки с жидким азотом) с использованием атмосферы гелия высокой чистоты позволило получить катодный ниобий, который содержал всего 0,018% кислорода.

Таким образом была доказана возможность электрохимической очистки ниобия от кислорода. Существующее в литературе мнение [1] о невозможности очистки ниобия от кислорода в электролите $K_2NbF_7 - NaCl$ можно объяснить несовершенством методики защиты катодного продукта от окисления.

Несмотря на то, что негерметичные электролизеры не обеспечивают получение неокисленного катодного продукта, они очень просты и их можно применять, если полученный электролизом ниобий подлежит переплаву в печи с электроннолучевым нагревом.

Выводы

1. В результате испытаний ряда неэлектропроводных и электропроводных материалов на их стойкость в электролите $K_2NbF_7 - KCl - NaCl$ найдено, что в качестве конструкционных материалов электролизной ванны могут служить графит и молибден.

2. Разработан метод защиты ванны от коррозии стальных стенок электролизера парами фторидно-хлоридного электролита.

3. Дана экспериментальная оценка различных способов защиты катодного продукта от окисления в герметичном и негерметичном электролизере. Показано, что реальная очистка анодного материала от кислорода может быть осуществлена только с использованием герметичного электролизера при его откачке до высокого вакуума и заполнении чистым гелием.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Kolk, M. E. Sibert, M. A. Steinberg. Technology of Columbium (Niobium). N. Y., 1958, p. 44.
2. Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенкин. Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, 1964.

В. В. Гриневич, В. А. Резниченко

1. Металлические примеси

Электрохимический ряд напряжений разложения ряда соединений¹ позволяет сделать выводы о характере поведения металлических примесей при электрохимическом рафинировании ниобия во фторидно-хлоридном расплаве. Однако фактические значения потенциалов разряда и растворения примесей могут существенно отличаться от равновесных под влиянием ряда внешних условий (температура, концентрация примеси в сплаве и ее ионов в электролите, плотность тока и др.). Степень очистки ниобия поэтому зависит от того, насколько учтены все факторы электролиза, особенно в тех случаях, когда нормальные потенциалы основного металла и примеси близки между собой.

В данной работе изучалось распределение примесей, содержащихся в черновом ниобии, между катодным продуктом, электролитом и анодным шлаком в процессе электролитического рафинирования в зависимости от анодной и катодной плотности тока, температуры, концентрации фторниобата калия в электролите, исходного состава и степени выработки анодного материала.

Методика проведения исследований. В качестве анодных материалов были использованы специально приготовленные пятикомпонентные сплавы ниобия с титаном, танталом, кремнием и железом² (по 0,5; 1,0 и 2,0 вес. % каждой примеси) и двухкомпонентные сплавы Nb + 1% Zr; Nb + 10% Al; Nb + 5% W; Nb + 5% Mo. Сплав Nb — Al был получен алюмотермическим восстановлением пятиоксида ниобия, остальные выплавляли в дуговой вакуумной печи с нерасходуемым электродом. Для приготовления сплавов был взят ниобий электроннолучевой плавки.

Рафинирование сплавов проводили следующим образом. В графитовом тигле, установленном в стакане из нержавеющей стали с водоохлаждаемой крышкой, направляли 450 г электролита, состоящего из фторниобата калия и эквимолекулярной смеси хлоридов калия и натрия. При исследовании рафинируемости сплавов от железа коррозия стального стакана в парах фторидно-хлоридного расплава предотвращалась так, как это описано в работе В. В. Гриневича и В. А. Резниченко. Внутри электролизера поддерживалась атмосфера аргона.

После достижения рабочей температуры в электролит на 3 часа погружали прутки ниобия электроннолучевой плавки для насыщения расплава ионами ниобия низшей валентности. Затем ниобиевый стержень извлекали из электролита, а на дно тигля помещали королек сплава, к которому через корпус электролизера подводили анодное напряжение, в качестве катода использовали молибденовый стержень.

Опыты проводили при $700\text{--}850^\circ\text{C}$, $D_k = 0,8 \div 3,2 \text{ а/см}^2$, $D_a = 0,2 \div 5,6 \text{ а/см}^2$ и концентрациях фторниобата в электролите 10—30%. Продолжительность электролизного цикла определялась пропуском через ячейку 15 а/час постоянного тока. При каждой анодной загрузке несколько раз снимали катодные осадки, не изменяя заданные параметры электролиза. После каждого съема отбирали пробы электролита. Катодные группы обрабатывали в полистиленовых сосудах с использованием соляной кислоты после перегонки и дистиллированной воды.

Результаты опытов и их обсуждение. Результаты рафинирования сплавов ниобия с титаном, танталом, алюминием, цирконием и кремнием показали,

¹ См. наст. сб., стр. 173.

² Эти примеси всегда присутствуют вместе в ниобии технической чистоты

что эти примеси в соответствии с их предполагаемым положением в ряду напряжений проявляют свою электроотрицательность по отношению к ниобию во фторидно-хлоридном расплаве. При всех исследованных режимах электролиза содержание в катодном ниобии тантала не превышало 0,01—0,02%, а остальных примесей—нескольких тысячных долей процента. В то же время было отмечено возрастание концентраций этих примесей в электролите при увеличении исходного содержания примесей в сплавах, а также в процессе выработки анодного материала. Так, при рафинировании сплава с 0,5% Ti ($D_k = 3,2 \text{ а/см}^2$, $D_a = 2,8 \text{ а/см}^2$) концентрация титана в электролите возросла до 0,01% после первого катодного съема и до 0,028% после третьего (от исходной концентрации 0,006%); при рафинировании сплава с 2% Ti — соответственно до 0,034 и 0,13%. Катодные осадки в первом случае содержали по 0,001—0,002% Ti, во втором—по 0,003—0,004% Ti, независимо от степени выработки анодного материала, которую доводили до 70—80%. Аналогичные закономерности отмечены для тантала, кремния, алюминия и циркония.

Накопление в электролите электроотрицательных примесей в процессе выработки анодного материала, очевидно, должно на какой-то стадии процесса привести к увеличению их концентраций до величин, при которых потенциалы этих примесей достигнут соответствующих потенциалов разряда. Зная такие величины (они зависят от температуры и катодной плотности тока), можно было определить допустимую длительность кампании электролитического рафинирования без смены электролита, что представляет практический интерес.

Для решения данной задачи были проведены опыты в электролитах KCl — NaCl — 30% K_2NbF_7 с добавлением определенных количеств двойных комплексных фторидов алюминия, титана, тантала и кремния со щелочными металлами, которые создавали в расплаве концентрации соответствующих примесей 0,5—4%.

Для каждой концентрации электролитические процессы производили при $700\text{--}900^\circ\text{C}$ и $D_k 0,8; 1,6$ и $3,2 \text{ а/см}^2$. Анодным материалом служил ниобий электроннолучевой плавки, содержащий 0,2% Ta и по 0,01% остальных исследуемых примесей.

Опыты показали, что при доведении концентраций каждой из исследуемых примесей по крайней мере до 4% можно получить на катоде ниобий, превосходящий по качеству металл технической чистоты.

Содержание алюминия и титана в катодных осадках не превышало 0,01% при всех опробованных режимах вплоть до максимальной концентрации их ионов в электролите. Содержание кремния в катодных осадках достигало 0,01% при $D_k = 3,2 \text{ а/см}^2$ в электролите с 2% Si, а при $D_k = 0,8 \text{ а/см}^2$ в электролите с 3,5% Si. Для тантала предельно допустимое накопление в электролите характеризуется меньшими значениями концентрации его ионов в расплаве. При 1,5% Ta в электролите катодные осадки содержали 0,03—0,05% Ta, а при 4% — порядка 0,1%.

Четкой зависимости чистоты ниобия от катодной плотности тока не обнаружили.

Снижение температуры до 700°C приводило к довольно резкому (до десятых долей процента) повышению загрязнения ниобия титаном, кремнием и алюминием при их максимальных концентрациях в электролите. Этот факт трудно объяснить с электрохимической точки зрения, так как понижение температуры должно бы было сдвинуть потенциалы разряда примесей в сторону отрицательных значений. Вероятно, осадки, полученные при 700°C , загрязнены комплексными фторидами соответствующих металлов, выкристаллизовавшимися из расплава и не полностью удаленными при отмывке.

Таким образом, поведение электроотрицательных примесей при рафинировании черного ниобия таково, что его очистка от этих примесей не представляет больших трудностей. В данном рафинировочном процессе в отличие

Переход железа в катодный продукт и электролит при электролитическом рафинировании сплавов с 0,5—2,0 вес. % Fe.

Опыт	Условия эксперимента					Fe, вес. %					
	Fe в исходном сплаве, вес. %	K ₂ NbF ₇ в электролите, вес. %	D _к , а/см ²	D _а , а/см ²	Температура, °C	в катодных осадках съёмов			в электролите		
						1	2	3	исходном	после первого съёма	конечном
1	0,5	10	3,2	2,2	850	0,18	0,16	0,19	0,08	0,014	0,017
2	0,5	30	3,2	2,8	850	0,39	0,24	0,21	0,023	0,020	0,018
3	1,0	10	0,8	0,7	850	0,38	0,47	—	0,009	0,029	0,043
4	1,0	10	1,6	1,4	850	0,41	0,46	—	0,008	0,028	0,038
5	1,0	10	3,2	0,9	850	0,12	0,15	0,16	0,009	0,019	0,021
6	1,0	10	3,2	2,8	850	0,26	0,31	0,43	0,009	0,014	0,037
7	1,0	10	3,2	5,6	850	0,63	0,77	0,96	0,007	0,052	0,064
8	1,0	30	0,8	0,7	850	0,71	0,62	0,63	0,022	0,029	—
9	1,0	30	3,2	2,8	850	0,83	0,67	0,68	0,023	0,031	0,030
10	1,0	10	3,2	2,8	700	0,41	0,48	0,56	0,007	0,030	0,038
11	1,0	10	3,2	2,8	800	0,34	0,41	0,43	—	—	—
12	2,0	10	3,2	2,8	850	0,27	0,54	0,71	0,009	0,042	0,060
13	2,0	30	0,8	0,7	850	0,74	0,76	0,82	0,023	0,040	—

= 0,8÷1,5 а/см², D_а = 0,05÷0,1 а/см², температура 850° C, 7—10% K₂NbF₇ в электролите. Полученный на катоде ниобий содержал 0,008—0,01 % Fe, т. е. примерно столько же, сколько в ниобии электроннолучевой плавки.

Подводя итог, можно считать, что железо, несомненно, электроположительнее ниобия, но их потенциалы очень близки. Электролитический процесс поэтому целесообразно использовать для рафинирования чернового металла, содержащего ≤ 0,1 % Fe, и проводить его в условиях малой поляризации. Особого внимания требует чистота по железу исходных солей, составляющих электролит.

2. Углерод

Очистка от углерода существующими способами не достигает результатов, удовлетворяющих растущие требования техники. Авторы данных исследований стремились оценить возможности электролитического метода с точки зрения очистки ниобия от углерода и определить влияние различных факторов на полноту этой очистки.

В качестве анодного материала использовали порошок натриетермического ниобия с 0,15—0,18 вес. % C, спрессованный в таблетки, которые были спечены при 950° C в вакууме 3—5 · 10⁻³ мм рт. ст.

Куски спеченного ниобия (по 100 г) засыпали в кольцевое пространство между графитовой диафрагмой диаметром 50 мм и стенками графитового тигля диаметром 60 мм. Вес электролита KCl — NaCl — K₂NbF₇ составлял 300 г. Тигель устанавливали в стальной стакан с водоохлаждаемой крышкой, внутри которого поддерживалась атмосфера аргона. Катодом служил молибденовый стержень диаметром 6 мм, опущенный в расплав в центре тигля на глубину 50 мм.

Было изучено влияние на содержание углерода в катодных осадках следующих факторов: катодной плотности тока (0,3—2,4 а/см²), концентрации K₂NbF₇ в ванне (5—40 вес. %), продолжительности электролитического цикла (5—180 мин), температуры (700—980°).

Результаты исследований показывают, что полнота очистки ниобия от углерода в той или иной степени зависит от всех выбранных факторов.

от всех существующих достигается высокая степень очистки ниобия от тантала.

Результаты рафинирования сплавов ниобия с вольфрамом и молибденом подтвердили, что эти металлы электроположительны по отношению к ниобию.

Независимо от принятых условий электролитического процесса содержание вольфрама в катодных осадках не превышало 0,001 % до выработки анодного материала до ~98 % (по ниобию). При этом конечные анодные шламы содержали вольфрам в количестве около 75 %, в пробах электролита вольфрам не обнаружили.

При рафинировании сплавов с молибденом катодные осадки с ≤ 0,001 % Mo были получены независимо от исследованного диапазона условий процесса до степени выработки порядка 85 % (по ниобию). При более высоких степенях выработки, т. е. тогда, когда концентрация молибдена в анодном шламе достигает ~30 %, становится возможным его анодное растворение, интенсивность которого зависит от величины анодной поляризации. Так, при степени выработки сплава около 90 % содержание молибдена в катодных осадках составляло 0,04 % при D_а = 0,2 а/см² и 0,3 % при D_а = 0,6 а/см² (прочие условия процесса одинаковы).

Сопоставление электрохимического поведения вольфрама и молибдена в идентичных условиях электролиза показывает, что в ряду напряжений для используемого нами фторидно-хлоридного расплава вольфрам должен располагаться правее молибдена, так как он относительно более электроположителен.

Высокая степень очистки ниобия от вольфрама и молибдена — важное преимущество электролитического метода перед электроннолучевой плавкой.

При попытках рафинирования сплавов от железа результаты были гораздо хуже, чем все обсуждавшиеся выше.

Из табл. 1 следует, что переход железа в катодный продукт находится в прямой зависимости от концентрации фторниобата в ванне, анодной плотности тока, содержания железа в исходном сплаве, степени выработки сплава и в обратной зависимости от температуры.

Особенно заметное влияние роста концентрации фторниобата катодной плотности тока, содержания железа в исходном сплаве, степени выработки сплава и в обратной зависимости от температуры.

Особенно заметное влияние роста концентрации фторниобата катодной плотности тока, содержания железа в исходном сплаве, степени выработки сплава и в обратной зависимости от температуры. Присутствуя в электролите, железо, если оно, как мы предположили¹, более электроположительно, чем ниобий, должно без затруднений разряжаться на катоде и в тем большей степени, чем выше его концентрация в электролите. В опыте 2, где из-за большой концентрации фторниобата в сочетании с относительно малым содержанием железа в сплаве первый фактор является доминирующим, концентрация железа в катодных продуктах и электролите последовательно падает — от съёма к съёму.

Влияние других условий электролитического процесса на поведение железа заставляет сделать вывод об очень незначительной разнице в электродных потенциалах железа и ниобия. Например, резко увеличивается анодное растворение железа при повышении анодной плотности тока (опыты 5, 6, 7) из-за усиливающейся анодной поляризации. О последней можно было судить по величине обратной э.д. с. (0,4 в в начале опыта при D_а = 0,9 а/см²; 0,65 в при 2,8 а/см² и 0,96 в при 5,6 а/см²). Понижение температуры также ведет к росту поляризации, поэтому и оно ухудшает степень очистки ниобия при рафинировании его от железа (опыты 10 и 11). Сдвиг потенциала сплава в положительную сторону значительно усиливает анодное растворение железа при увеличении его концентрации в сплаве (опыты 1, 6, 12). Менее ощутимо влияние катодной плотности тока.

Выбрав оптимальные факторы из исследованных, авторы провели опыты по рафинированию ниобия технической чистоты с 0,06 % Fe. Условия D_к =

¹ Настоящий сборник, стр. 177.

Положительное влияние оказывает снижение температуры процесса ($D_K = 1,2 \text{ а/см}^2, 12,5 \text{ а/час}$ постоянного тока в электролите с 25% K_2NbF_7):

Температура, °C . . .	980	920	830	750	700
С, вес. %	0,028	0,016	0,011	0,0085	0,006

Очевидно, такую закономерность следует связать с температурным изменением вязкости расплава, так как увеличение вязкости должно затруднять миграцию частиц углерода, высвободившихся в результате анодного растворения ниобия из анодного пространства к катоду.

Малоподвижные комплексные ионы фторниобата очень вязки, по сравнению с жидкотекучими расплавленными хлоридами щелочных металлов, поэтому повышением вязкости можно объяснить и улучшение результатов очистки от углерода при увеличении концентраций фторниобата калия в электролите (табл. 2).

Таблица 2

Содержание углерода при различной концентрации K_2NbF_7 в электролите, вес. %

$D_K, \text{ а/см}^2$	Концентрация K_2NbF_7 в электролите, вес. %			
	5	10	20	40
0,3	0,013	0,011	0,008	0,006
0,6	0,014	0,012	0,010	0,009
0,9	0,05	0,012	0,011	0,010
1,2	0,06	0,017	0,012	0,010
1,8	0,18	0,025	0,014	0,012
2,4	0,20	0,034	0,019	0,015

Из данных этой же таблицы следует, что содержание углерода в катодных осадках уменьшается со снижением катодной плотности тока. Этот факт можно связать с изменением величины и формы кристаллов катодного ниобия под влиянием данного фактора. Особенно показательна разница в загрязненности углеродом для концентрации фторниобата калия, равной 5%. Крупные (до 10 мм длиной) малоразветвленные дендриты, полученные при $D_K = 0,3 \text{ а/см}^2$, на целый порядок чище, чем мелкодисперсные порошки, полученные при $D_K = 2,4 \text{ а/см}^2$.

Степень очистки изменяется с увеличением продолжительности электролитического цикла:

Время, мин . . .	5	10	20	30	60	180	240	360
С, вес. %	0,02	0,02	0,018	0,013	0,010	0,010	0,0160	0,02

Это объясняется, по-видимому, воздействием двух различных факторов. До какого-то времени оказывает благоприятное влияние увеличение крупности катодного осадка. Затем, когда груша значительно разрастается в сторону анодов, среднее содержание углерода в катодном осадке вновь увеличивается, благодаря сокращению пути транспортировки углеродистых частиц из прианодной зоны к груше.

При режимах электролиза, близких к оптимальным ($D_K = 0,5 \text{ а/см}^2$, температура 750°C , концентрация K_2NbF_7 30%), в молибденовом электролизере была получена партия ниобия с 0,004—0,005% С (при исходном содержании 0,2%).

1. Изучение поведения ряда металлических примесей в процессе электролитического рафинирования чернового ниобия показало, что глубокая очистка от примесей электроотрицательных по сравнению с ниобием, таких, как тантал, титан, алюминий, цирконий, кремний, а также электроположительных, например вольфрама и молибдена, не представляет сложной технологической проблемы и допускает ведение электролитического процесса до больших степеней выработки анодного материала при продолжительном использовании электролита и широком маневрировании условиями электролиза.

Хорошая очистка от тантала, вольфрама и молибдена — значительное преимущество электролитического метода рафинирования ниобия по сравнению с электроннолучевой плавкой.

2. Установлено, что электрохимические потенциалы ниобия и железа очень близки, поэтому успешная очистка ниобия железа возможна только при относительно небольшом содержании последнего в анодном материале и ведении электролитического процесса в условиях низкой поляризации.

3. Электролитическое рафинирование ниобия даже в графитовой ванне позволяет получать ниобий, чистый по содержанию углерода. Этому способствует высокая концентрация фторниобата калия, снижение катодной плотности тока и температуры, увеличение межэлектродного расстояния.

ХИМИЯ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Развитие исследований по извлечению вольфрама и молибдена из сырья и промпродуктов выражается не только в расширении объема работ по гидрометаллургии вольфрама и молибдена, но и в привлечении других физико-химических процессов, которые до сих пор использовали для извлечения редких и редкоземельных металлов. К этим процессам относятся: хлорирование (селективное хлорирование вольфрама и молибдена в концентратах при низких температурах и то же в присутствии углерода с образованием оксихлоридов, хлорирование сульфидов, карбидов, чернового металла и отходов с образованием высших хлоридов вольфрама, молибдена и др.), извлечение вольфрама и молибдена карбонильным процессом, синтез сложных солей вольфрама и молибдена типа $KCl \cdot MeCl_n$, где $n < 4$ для молибдена и $n < 5$ для вольфрама (процессы получения чистых металлов восстановлением солей водородом и металлами-восстановителями), разделение вольфрама и молибдена (взаимодействием оксихлоридов с ангидридами, методом селективной экстракции органическими растворителями из кислых и щелочных сред), металло- и электрохимическое восстановление чистых соединений вольфрама, молибдена и др. Каждый процесс имеет дело с различными химическими соединениями, свойства которых нужно знать, чтобы понять физико-химическую сущность и химизм реакций, лежащих в основе тех или иных технологических процессов.

В данной главе обобщается изучение свойств и условий образования оксихлоридов, хлоридов, карбонидов и комплексных соединений с различными оксикарбоновыми кислотами.

К ХИМИИ ХЛОРИДОВ И ОКСИХЛОРИДОВ
МОЛИБДЕНА

И. А. Глухов, С. С. Елисеев

Хлорирование — один из новых методов переработки низкосортных концентратов, содержащих молибден и вольфрам.

Хлорирование дает возможность селективного извлечения металла из рудной массы в виде летучих или растворимых соединений. Хлорирование с возгонкой образующихся хлоридов всегда обеспечивает высокое извлечение и высокую производительность, так как количество промежуточных операций при этом сокращается до минимума, а качество конечных продуктов получается высоким. Кроме того, этот метод наиболее универсальный, пригодный для переработки разнообразных руд [1—4].

Хлорирование сейчас применяют для извлечения из концентратов только небольшого числа металлов: титана, тантала, ниобия и германия. Высокая температура процесса (900—1200° С) нарушает селективность извлечения, а это ограничивает распространение метода [5—8].

В Институте химии АН Таджикской ССР в течение ряда лет систематически изучали процессы низкотемпературного хлорирования вольфрамомолибденовых рудных материалов с целью извлечения вольфрама и молибдена. В результате определились два основных режима: восстановительное

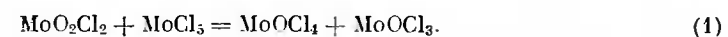
хлорирование, которое оказалось эффективным при переработке окисленных минеральных форм молибдена и вольфрама — молибдатов и вольфраматов, и окислительное хлорирование, применимое при переработке сульфидных руд и концентратов [9—11].

Для извлечения молибдена из рудной массы методом низкотемпературного хлорирования его переводят в возгон в виде $MoCl_5$ или MoO_2Cl_2 . Экспериментально установлено, что более выгодно переводить молибден в возгон в виде MoO_2Cl_2 . Дело в том, что диоксидхлорид молибдена в ряду своих аналогов обладает рядом специфических свойств, таких, как высокая летучесть, химическая и термическая прочность. MoO_2Cl_2 не разлагается даже при температуре красного каления, в то время как диоксидхлорид вольфрама диспропорционирует выше 350° С, а VO_2Cl_2 обладает заметной летучестью только выше 500° С.

Упругость пара диоксидхлорида, равная 1 ат, достигается при 156° С, в то время как $MoCl_5$ менее летуч, его температура кипения равна 268°. К тому же, как это будет видно из дальнейшего, пентахлорид молибдена неустойчив при нагревании и химически чрезвычайно активен. С сульфидами он реагирует при слабом нагревании и легко вступает в реакции обмена со многими окислами. Диоксидхлорид молибдена не взаимодействует с сульфидами даже при 500—600° С.

Однако при нарушении оптимального режима хлорирования, при избытке хлора и хлоридов серы или в присутствии $MoCl_5$ диоксидхлорид молибдена оказывается, как показали наши исследования, весьма нестойким и претерпевает ряд превращений. Природа этих превращений до последнего времени оставалась неясной.

Предполагали, что в присутствии $MoCl_5$ реакция идет по уравнению



Из четырех компонентов этой системы первые два (MoO_2Cl_2 и $MoCl_5$) хорошо известны. Существование третьего компонента ($MoOCl_4$) до недавнего времени считалось спорным, а $MoOCl_3$ вообще не был известен, хотя комплексные соединения типа $2 MeCl \cdot MoOCl_3$ были получены [12].

Нами были подробно изучены физико-химические свойства компонентов этой системы, в результате чего были разработаны методики получения достаточно чистых препаратов.

Пятихлористый молибден был получен хлорированием металлического молибдена газообразным хлором при 350° С в печи с дифференциальным нагревом, что позволяло отделить его от более легколетучих MoO_2Cl_2 и $MoOCl_4$.

Окситетрахлорид молибдена получали хлорированием трехоксид молибдена (или молибдата) смесью хлора и хлористой серы при 250—280° С [13].

Диоксидхлорид молибдена получали хлорированием металлического молибдена смесью хлора и кислорода при 300—350° С с последующей многократной возгонкой в атмосфере сухого кислорода (воздуха) [14].

Последний компонент ($MoOCl_3$) впервые был получен на основе реакции (1) в запаянной ампуле с последующим разделением на компоненты дробной дистилляцией [15].

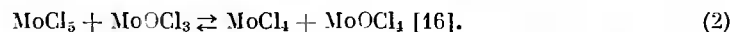
Реакция (1) представляет значительный интерес для теории и для практики. Изучение этого процесса позволяет с новых позиций раскрыть сущность химических превращений между хлорпроизводными молибдена, а также решить ряд практических вопросов при хлорировании соединений молибдена.

Равновесие реакции (1) в интервале 120—350° С изучали методом избирательной растворимости. Было установлено, что $MoOCl_3$ практически нерастворим в четыреххлористом углероде, а остальные три компонента растворимы в разной степени, поэтому по остатку можно было судить о степени взаимодействия между MoO_2Cl_2 и $MoCl_5$. Экстракция охлажденного

расплава проводилась в аппарате типа Сокслета. Установлено, что при стандартных условиях MoO_2Cl_2 и MoCl_5 взаимодействуют примерно на 93%, и равновесие в интервале $120\text{—}350^\circ\text{C}$ практически не зависит от температуры.

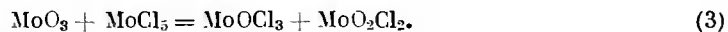
Для характеристики процессов, которые могут происходить в исследуемой системе, был применен термографический метод. Системы $\text{MoOCl}_3\text{—MoO}_2\text{Cl}_2$ (I), $\text{MoOCl}_4\text{—MoO}_2\text{Cl}_2$ (II), $\text{MoOCl}_4\text{—MoOCl}_3$ (III), $\text{MoCl}_5\text{—MoOCl}_4$ (IV) эвтектического типа; компоненты этих систем не взаимодействуют друг с другом. Эвтектики не имеют четкого состава, а температуры их плавления близки к температурам плавления чистых соединений: MoO_2Cl_2 в системе (I), MoOCl_4 в системах (II), (III) и (IV).

В системе $\text{MoOCl}_3\text{—MoCl}_5$ имеет место равновесный процесс:

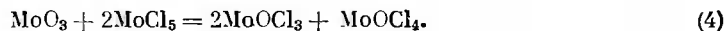


Исключительный интерес в ряду хлоридов и оксихлоридов молибдена представляет оксихлорид пентавалентного молибдена MoOCl_3 . Всестороннее изучение этого соединения позволило нам разработать методы получения его в больших количествах и свободным от сопутствующих примесей.

В отличие от VOCl_3 окситрихлорид молибдена оказался довольно нелетучим соединением, благодаря чему его удается совершенно отделить от второго легколетучего продукта или от остаточных исходных веществ. Далее было установлено, что реакция обмена, аналогичная реакции (1), протекает между MoO_3 и MoCl_5 по уравнению



Если на один моль MoO_3 взять два моля MoCl_5 , то процесс будет идти последовательно вначале по уравнению (3), а затем по уравнению (1). Суммарная реакция в этом случае будет выражена уравнением



К чистоте сублимата MoCl_5 при синтезе не предъявляют высоких требований, так как возможные примеси (MoOCl_4 и MoO_2Cl_2) отделяются от конечного продукта сублимацией при низкой температуре.

Смесь исходных веществ, взятых в соотношении, близком к стехиометрическому [по уравнению (4)], однако без избытка MoCl_5 , загружают в ампулу с достаточно толстыми стенками. Ампула разделена сужающимися перепадами на три или четыре сообщающиеся части. Затем ампулу в вертикальном положении помещают в трубчатую стеклянную печь с температурой $120\text{—}130^\circ\text{C}$. Реакция начинается при $\sim 100^\circ\text{C}$. С момента начала реакции в смеси начинают появляться темная непрозрачная жидкость, это и есть MoOCl_4 . Пространство над смесью заполняется коричневыми парами MoOCl_3 . Ампулу выдерживают 8—10 час при 120°C . После охлаждения необходимо провести дробную разгонку смеси при $180\text{—}200^\circ\text{C}$.

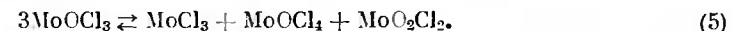
Для приготовления MoOCl_3 можно использовать также метод экстракции, примененный нами при изучении равновесия в системе $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{—MoCl}_5$. Кроме того, в литературе описан метод получения MoOCl_3 , в котором вместо MoO_3 используют жидкий SO_2 [17].

Чистый MoOCl_3 кристаллизуется в виде призматических игл черного цвета с еле уловимым красноватым оттенком. При незначительном содержании примесей кристаллы MoOCl_3 будут иметь вид друз, окрашенных в красно-коричневый или коричневый цвет. На влажном воздухе MoOCl_3 быстро светлеет и затем расплывается, превращаясь в бурно-коричневую жидкость, которая под действием кислорода воздуха становится синей. В воде MoOCl_3 чрезвычайно бурно гидролизруется с разогревом и выделением газообразного HCl . При действии водного раствора аммиака на MoOCl_3 или его водный раствор выпадает коричневый хлопьевидный, плохо фильтрующийся осадок.

MoOCl_3 не взаимодействует с концентрированной серной кислотой, хорошо растворяется в соляной и азотной кислотах с образованием зеленовато-желтого раствора, бурно реагирует с ацетоном и этиловым спиртом. Реакция идет с разогревом и выделением хлористого водорода. При комнатной температуре MoOCl_3 практически нерастворим в четыреххлористом углероде, хлороформе, дихлорэтано, бензоле, п-гептане и эфире. Реагирует с POCl_3 с сильным разогревом.

Плотность MoOCl_3 определяли пикнометрически. В качестве наполнителя употребляли абсолютный четыреххлористый углерод. Для двух образцов MoOCl_3 , синтезированных различными методами, плотность оказалась равной $3.149 \pm 0.015 \text{ г/см}^3$.

При нагревании в запаянной ампуле или в токе инертного газа при температуре около 240°C MoOCl_3 начинает заметно испаряться. При этом он разлагается, образуя летучие (MoO_2Cl_2 и MoOCl_4) и нелетучие (MoCl_3) продукты. Количественный учет продуктов реакции показал, что процесс протекает согласно уравнению



Из уравнения (5) видно, что происходит фактически не диссоциация, а диспропорционирование исходного вещества на три соединения. Упругость пара и диспропорционирование MoOCl_3 изучали методом потока.

Методом наименьших квадратов найдено уравнение, выражающее зависимость упругости пара от температуры:

$$\lg P_{\text{атм}} = 8,764 - \frac{5484}{T}. \quad (6)$$

Исходя из уравнения (6), были рассчитаны ΔH и ΔS процесса сублимации, соответственно равные 25 ккал/моль и 40 эн. ед. . Решая это уравнение относительно T , находим, что упругость пара MoOCl_3 достигает 1 атм при 352°C [18, 19].

Изучение взаимодействия между хлоридами, оксихлоридами и оксидами представляет большой практический интерес. Закономерности миграции атомов кислорода и хлора могут указать пути перевода нелетучих оксидов и их производных солей и комплексов в летучие оксихлориды, хлориды, что необходимо для селективного выделения элемента из общей массы.

Известно, что взаимодействие высших оксидов металлов с газообразным хлором в подавляющем большинстве случаев возможно только при достаточно высоких температурах. Введение в зону реакции различных добавок-активаторов в виде хлоридов некоторых элементов, например, CCl_4 , S_2Cl_2 , COCl_2 и др., значительно снижает температуру начала процесса и увеличивает его скорость. До сих пор различные добавки-активаторы при хлорировании окисленных форм рассматривали как носители восстановительных свойств или как агенты, способствующие появлению активного хлора, или наконец как вещества, способные связывать освобождаемый кислород и тем способствующие реакции хлорирования. Это было бы совершенно справедливо, если бы хлорирование протекало по реакции вытеснения или по реакции восстановления с последующим хлорированием, хотя и в этом случае не удастся добиться значительного снижения температуры, так как для этих реакций все же необходима температура порядка $500\text{—}600^\circ\text{C}$. Однако для случая взаимодействия окисленных форм молибдена и вольфрама с хлористой серой или с высшим хлоридом молибдена MoCl_5 такой взгляд на процесс активации реакции хлорирования неприемлем. Реакция хлорирования молибдатов и вольфраматов смесью хлора с хлористой серой протекает при $100\text{—}120^\circ\text{C}$, а иногда даже на холоду. Очевидно, что при этих температурах, безусловно, не могут начаться реакции восстановления оксидов или вытеснения кислорода хлором. Можно предположить, что хлориды серы (особенно высшие), как и высшие хлориды некоторых поливалентных элементов, всту-

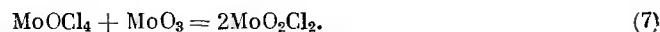
пают с окислами в реакции двойного обмена хлор — кислород, в результате которых появляются оксихлориды и хлориды соответствующего элемента.

Особый интерес для изучения взаимного обмена хлор — кислород представляют окислы и хлориды поливалентных металлов, таких, например, как Mo, W, Re и др., так как при взаимодействии они образуют целый ряд оксихлоридов различной степени окисления, в результате чего, по-видимому, можно проследить весь процесс последовательного замещения хлора на кислород в системах, состоящих из высших окислов и высших хлоридов указанных металлов.

Возможность протекания реакций обмена, в которых окисел переходит в хлорид (оксихлорид), показана на примере взаимопревращений в системах MoCl_5 — $(\text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{CuO}, \text{ZnO}, \text{PbO}, \text{CuMoO}_4, \text{PbMoO}_4)$.

На первой стадии обменной реакции между MoO_3 и MoCl_5 процесс идет по уравнению (3). В избытке пятихлористого молибдена реакция пойдет далее по известной схеме (1), так что суммарно оба эти процесса можно представить в виде уравнения (4).

Картина будет несколько иная, если в исходной паре избыточным будет MoO_3 . В этом случае существование MoOCl_4 будет невозможно, так как между MoOCl_4 и MoO_3 произойдет реакция

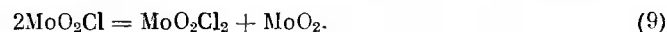


Таким образом, в избытке MoO_3 будет существовать только MoO_2Cl_2 , который по отношению к окислам вообще индифферентен.

Первое производное обменной реакции от пятихлористого молибдена — MoOCl_3 , как показали наши исследования, при избытке MoO_3 при нагревании выше 200°C будет претерпевать ряд превращений, давая в конечном итоге синюю пятиокись молибдена. Вторую стадию обменной реакции можно представить в виде уравнения

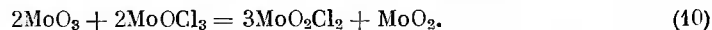


Соединение MoO_2Cl зафиксировать не удалось, так как оно термически неустойчиво. Это соединение при температуре опыта (выше 200°C) диспропорционирует по схеме

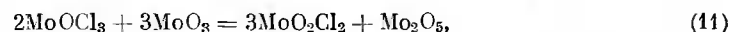


В опыте, где MoO_3 и MoOCl_3 были взяты в равномолярном соотношении и смесь в ампуле нагрета до 250°C , получены два продукта: коричневый нелетучий остаток и легколетучий светложелтый сублимат. Легколетучим продуктом оказался диоксидхлорид молибдена MoO_2Cl_2 . Химический анализ показал, что коричневый остаток по составу отвечает формуле MoO_2 .

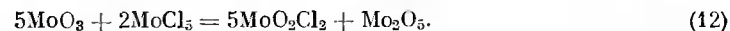
Из изложенного следует, что взаимодействие между MoO_3 и MoOCl_3 , взятыми в равномолярном соотношении, протекает по уравнению



Как уже говорилось, реакция обмена в системе MoO_3 — MoCl_5 может дойти в конечной стадии до образования (при определенном избытке MoO_3) пятиокиси молибдена. В системе MoO_3 — MoOCl_3 уравнение обменной реакции до конечной стадии может быть написано в следующем виде:



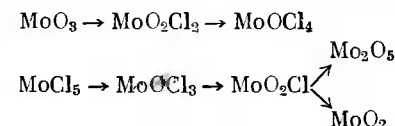
а весь процесс для системы MoO_3 — MoCl_5 представится в виде суммарного уравнения



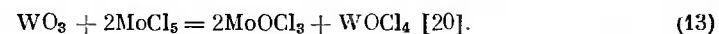
Для доказательства существования реакций, приводящих к образованию пятиокиси молибдена, нами были проведены опыты, в которых

MoO_3 и MoCl_5 или MoO_3 и MoOCl_3 брали в соотношениях, отвечающих уравнениям (11) и (12). Смесь запаивали в вакуированную ампулу и выдерживали в стеклянной трубчатой печи при 250 — 300°C до исчезновения бурых паров MoCl_5 (или MoOCl_3), что свидетельствовало об окончании процесса. Затем продукты реакции были разогнаны в ампуле по известной методике. В зоне реакции находился нелетучий синий аморфный порошок, по составу отвечающий формуле Mo_2O_5 . Получилось только одно летучее соединение — MoO_2Cl_2 .

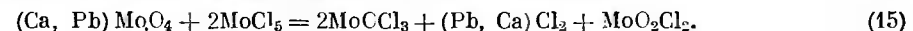
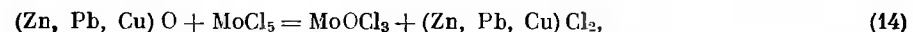
На основании этого последовательность взаимного обмена хлор — кислород в системе MoO_3 — MoCl_5 можно представить в виде схемы



Первые две стадии взаимного обмена в системе WO_3 — MoCl_5 аналогичны процессам, описанным уравнениями (3) и (4), и протекают по уравнению



MoCl_5 взаимодействует с окислами Zn, Cu, Pb, а также с молибдатами PbMoO_4 и CaMoO_4 при температурах не выше 200°C по уравнениям



При этом установлено, что с хлоридами цинка, свинца и меди MoOCl_3 образует комплексные соединения типа $\text{MeCl}_2 \cdot \text{MoOCl}_3$. Образование комплексного соединения типа $\text{PbCl}_2 \cdot \text{MoOCl}_3$ подтверждено термографическим методом [21].

Произведенная термодинамическая оценка изучавшихся процессов полностью согласуется с экспериментальными данными [22].

Выводы

1. Химическое и физико-химическое изучение хлоридов и оксихлоридов молибдена и их взаимопревращений выявило ряд новых свойств этих соединений, крайне необходимых для познания химизма реакций хлорирования, на которых основаны методы извлечения молибдена из рудных материалов.

Проведенными исследованиями доказано, что химически стойкий MoO_2Cl_2 — продукт хлорирования сульфидного и окисленного молибдена — в присутствии пятихлористого молибдена превращается в химически активное соединение MoOCl_4 .

2. Высшие хлориды, оксихлориды и окислы молибдена легко вступают между собой в реакцию обмена хлор — кислород. Химизм этих процессов изучен на системе MoO_3 — MoCl_5 , и, в частности, на промежуточной реакции обмена между MoO_2Cl_2 и MoCl_5 , в результате которой образуются два новых соединения — MoOCl_4 и MoOCl_3 . Экспериментально доказано, что взаимный обмен между окислом и высшим хлоридом молибдена может дойти до конца, в результате чего окисел переходит в хлорид (оксихлорид), а хлорид — в окисел.

3. В процессе исследования впервые получен оксихлорид пятивалентного молибдена MoOCl_3 . Подробное изучение физико-химических свойств этого соединения позволило разработать достаточно простую и надежную методику его синтеза.

4. Изучение реакции взаимного обмена хлор — кислород на примере хлоридов, оксихлоридов и окислов молибдена привело к открытию целого ряда новых, неизвестных ранее реакций, что, в свою очередь, сделало воз-

Растворимость карбониллов молибдена и вольфрама в различных растворителях при 20°C

Растворитель	Растворимость, г на 100 г раствора		Растворитель	Растворимость, г на 100 г раствора	
	Mo (CO) ₆	(CO) ₆		Mo (CO) ₆	(CO) ₆
Ацетон	1,90	1,68	Четыреххлористый углерод	1,48	1,21
	1,90 (1,90) *	1,68 (1,68) *		1,51 (1,51) *	1,22 (1,21) *
	1,90	1,68		1,54	1,20
Бензол	1,51	1,28	Н-бутиловый спирт	0,40	0,37
	1,51 (1,51) *	1,28 (1,28) *		0,40 (0,39) *	0,37 (0,38) *
	1,51	1,28		0,38	0,39
Толуол	1,29	1,12	И-ампловый спирт	0,66	0,42
	1,29 (1,29) *	1,12 (1,12) *		0,69 (0,68) *	0,42 (0,42) *
	1,29				
			Серный эфир	2,12	1,43
				2,12 (2,12) *	1,43 (1,42) *
				2,12	1,41

* Средние значения.

что это свойство может быть использовано для разделения молибдена и вольфрама. Было обнаружено, что растворимость карбониллов молибдена и вольфрама при их совместном присутствии отличается от растворимости индивидуальных карбониллов. Оказалось, что величина их растворимости в органических растворителях зависит от соотношения карбониллов в твердой фазе.

Закон Хлопина о распределении микроэлементов применим и к макросистемам, если компоненты системы по кристаллическому строению изоморфны или изодиморфны и образуют твердые растворы [2, 3].

Карбонилы молибдена и вольфрама кристаллизуются в одной орторомбической системе. Размеры их кристаллических решеток различаются мало ($\leq 6\%$), поэтому в кристаллическом состоянии система $\text{Mo}(\text{CO})_6 - \text{W}(\text{CO})_6$ должна представлять собой твердый раствор. Проведенные в институте Гипроникель рентгенографические исследования действительно показали, что кристаллы, полученные при совместной кристаллизации обоих карбониллов, представляют собой изоморфную систему, в которой молекулы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ распределены в одной кристаллической решетке по принципу замещения.

При обработке органическим растворителем кристаллов карбониллов молибдена и вольфрама устанавливается равновесие между твердой и жидкой фазами.

Из условия равенства химических потенциалов в обеих фазах при равновесии

$$\frac{a^I \text{ (в растворе)}}{a^{II} \text{ (в растворе)}} = D \frac{a^I \text{ (в осадке)}}{a^{II} \text{ (в осадке)}}, \quad (1)$$

где a — активности компонентов; D — равновесный коэффициент распределения. В частном случае малых примесей, когда коэффициенты активности постоянны, уравнение (1) превращается в закон Хлопина

$$\frac{c^I \text{ (в растворе)}}{c^{II} \text{ (в растворе)}} = D \frac{C^I \text{ (в твердой фазе)}}{C^{II} \text{ (в твердой фазе)}}, \quad (2)$$

где C — концентрации компонентов.

можно новую оценку необычного активирующего действия этих соединений. Такое действие объясняется не тем, что хлориды способствуют появлению активного хлора, как до сих пор считалось, а тем, что они вступают в реакцию обмена хлора на кислород хлорируемого оксида. Эта реакция обмена идет уже при 90—150°C.

ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Спицын. Хлорирование оксидов и природных соединений. Институт прикладной минералогии, 1931.
- Д. М. Чижиков. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, 1936.
- Г. Г. Уразов, И. С. Морозов. Неорганические хлорпродукты. Труды ГИП-Ха. Госхимиздат, 1934.
- А. Д. Черепнев. Проблема хлорирования оксидов и природных соединений. Металлургиздат, 1940.
- С. Мей, А. Гендерсон, Х. Иогансен. Сб. «Нйобий и тантал». ИЛ, 1956, стр. 9.
- О. М. Гвоздева, А. П. Мастерова, Г. В. Гордон. Сб. научных трудов Гиредмета, т. 1. Metallurgizdat, 1959, стр. 571.
- Р. Никерборкеридр. Сб. «Титан», ИЛ, 1954, № 2, стр. 11.
- Г. Калиш. Сб. «Цирконий». ИЛ, 1954, № 1, стр. 8.
- И. А. Глухов, Г. А. Бехтле. Труды АН ТаджССР, 1958, 84. № 2, стр. 17.
- Г. А. Бехтле. Труды АН ТаджССР, 1959, 84, № 2, стр. 3.
- И. А. Глухов, Л. М. Шалухина. Докл. АН Тадж. ССР, 1961, IV, №1, стр. 3.
- J. Nordenskjöld. Ber., 1901, 34, 1751.
- И. А. Глухов, Л. А. Тихомиров. Докл. АН ТаджССР, 1960, т. III, № 2, стр. 15.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Докл. АН ТаджССР, 1961, т. 4, № 2, стр. 21.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Изв. Отд. геол.-хим. и техн. наук АН ТаджССР, 1959, № 1, стр. 79.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Изв. Отд. геол.-хим. и техн. наук АН ТаджССР, 1961, № 4 (6), стр. 29.
- D. A. Edwards. J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1963, № 9, p. 1198.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Ж. неорг. хим., 1962, 7, вып. 1, стр. 81—83.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Ж. неорг. хим., 1963, 8, вып. 1, стр. 100—104.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Докл. АН ТаджССР, 1964, т. VII, № 1, стр. 27.
- И. А. Глухов, С. С. Елисеев. Докл. АН ТаджССР, 1963, т. VI, № 9, стр. 20.
- С. С. Елисеев. Докл. АН ТаджССР, 1963, т. VI, № 3, стр. 22.

РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ПРИ КАРБОНИЛЬНОМ СПОСОБЕ ПРОИЗВОДСТВА

Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская, В. Л. Хейфец,
А. И. Верещагина

В большинстве вольфрамовых руд всегда содержится некоторое количество окисленного молибдена. Химические свойства этих металлов очень близки и оба они образуют гетерополиосоединения, поэтому достаточно глубокое разделение их очень сложно.

Переработка смешанных вольфрам-молибденовых материалов карбонил-процессом позволяет использовать для разделения металлов такие специфические свойства карбониллов молибдена и вольфрама, как их инертность, летучесть при относительно низких температурах, различная растворимость в органических растворителях.

Карбонилы молибдена и вольфрама, растворенные в органических растворителях [1], могут быть выделены в неизменном виде кристаллизацией или отгонкой с водяным паром, растворитель после этого можно снова использовать. Полученные нами данные о различной растворимости молибдена и вольфрама в разных органических растворителях (табл. 1) говорят о том,

Таблица 2

Коэффициент распределения для системы $\text{Mo}(\text{CO})_6 - \text{W}(\text{CO})_6$ в различных растворителях при 40°C

Растворитель	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ в твердой фазе, %	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ в солевой части раствора, %	Коэффициент распределения, D
Бензол	6,04	11,88	0,48
	18,27	32,24	0,47
	42,53	54,16	0,62
	52,21	65,40	0,58 (0,57) *
	62,30	74,27	0,57
	72,67	82,40	0,57
	87,22	90,20	0,74
Ацетон	48,97	64,51	0,53
	62,55	75,91	0,53 (0,49) *
	79,59	90,28	0,42
	88,00	93,76	0,49
Кислота жирного ряда $\text{C}_5 - \text{C}_9$	33,56	54,20	0,53
	46,66	70,35	0,34
	62,20	79,43	0,43 (0,46) *
	77,47	86,27	0,54
	90,95	96,14	0,40
Н-бутиловый спирт	27,38	50,00	0,38
	46,87	59,53	0,53 (0,45) *
	66,53	77,66	0,57
	83,04	93,58	0,33
Диизопропиловый эфир	33,49	61,90	0,32
	58,00	77,60	0,40 (0,39) *
	85,38	99,24	0,44
Три-октиламин	49,10	69,36	0,43
	76,30	88,00	0,44 (0,49) *
	85,70	91,05	0,59

* Средние значения.

В интересующем нас случае $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$, как видно из табл. 1, растворимы мало и, надо полагать, коэффициенты активности их в растворах близки к единице. Вместе с тем соединения однопипны и образуемые ими твердые растворы замещения, по-видимому, идеальны.

Учитывая это, можно ожидать, что для нашего случая также окажется справедливым уравнение (2).

Диаграммы распределения обоих карбониллов между твердой и жидкой фазами имеют вид кривых, ближе или дальше отстоящих от диагонали.

Если $D = 1$, кривая распределения совпадает с диагональю. В этом случае составы твердой фазы и солевой части маточного раствора равны при любых концентрациях, поэтому данный растворитель нельзя использовать для разделения компонентов.

Чем больше D отличается от единицы, тем эффективнее разделение компонентов.

В качестве растворителей нами были использованы органические соединения различных классов: бензол, *n*-бутиловый спирт, ацетон, диизопропиловый эфир, смесь кислот жирного ряда $\text{C}_5 - \text{C}_9$, три-октиламин.

Равновесные коэффициенты распределения определяли по методике Хлопина, обеспечивающей быстрое достижение состояния равновесия.

Нами были получены экспериментальные кривые распределения и вычислены коэффициенты распределения, представленные в табл. 2.

Эффективность разделения карбониллов определяется численным значением коэффициента распределения, который сильно зависит от температуры выщелачивания. Опыты показали, что процесс целесообразно проводить при пониженных температурах, так как величина D при снижении температуры уменьшается (рис. 1).

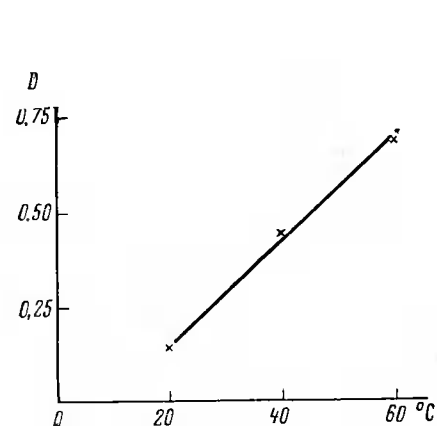


Рис. 1. Зависимость равновесного коэффициента распределения D карбонила от температуры (*n*-бутиловый спирт)

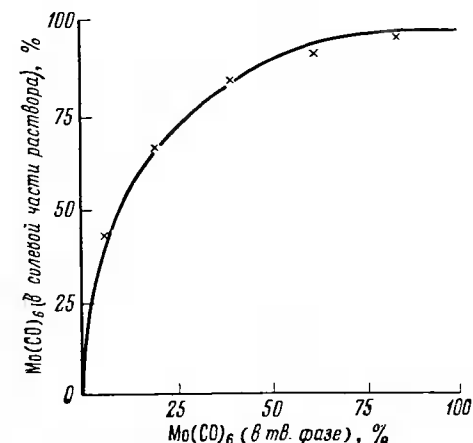


Рис. 2. Кривая распределения карбонила молибдена (*n*-бутиловый спирт, 20°C)

Из полученных результатов можно видеть, что с применением в качестве экстрагента *n*-бутилового спирта, имеющего при 20°C коэффициент распределения $D = 0,14$, при обработке смеси карбониллов с 20% $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и 80% $\text{W}(\text{CO})_6$ получается раствор, имеющий в солевой части $\sim 65\%$ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и 35% $\text{W}(\text{CO})_6$ (рис. 2). В рассмотренном нами частном случае при полном выщелачивании $\text{Mo}(\text{CO})_6$ за одну операцию в чистом виде выделяется 60% карбонила вольфрама.

Выводы

1. Установлена различная растворимость карбониллов вольфрама и молибдена в органических растворителях.
2. Показана принципиальная возможность разделения вольфрама и молибдена при использовании в качестве экстрагента *n*-бутилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. Металлургиздат, 1958.
2. Г. И. Горштейн. Хим. промышленность, 1948, № 3, стр. 24.
3. Г. И. Горштейн. Труды ВНИИ хим. реактивов, Госхимиздат, 1951, № 20, стр. 96.

В. А. Резниченко, В. П. Соломаха

Чистые хлориды титана [1], ниобия, циркония [2, 3] и других металлов, которые используют для металлургического, водородного или электрохимического восстановления, получают методом хлорирования.

Предпринимаются попытки разработать новые методы химической переработки сырья, содержащего вольфрам и молибден.

Производство вольфрама и молибдена в нашей стране основано на использовании ряда разнообразных, в основном бедных по содержанию основного компонента комплексного сырья, руд, промконцентратов, отходов производства и др. В этих условиях производство должно иметь универсальный технологический процесс переработки сырья, допускающий, наряду с высоким извлечением вольфрама и молибдена, попутное извлечение рения, скандия и других ценных металлов.

По мнению ряда исследователей [4], химико-технологические методы, включающие спекание с содой, выщелачивание и пр., и даже более современный метод — автоклавное выщелачивание с содой, имеют ограниченные возможности, поскольку современная схема передела концентратов вольфрама и молибдена весьма громоздка. Она включает множество технологических операций, требующих большого расхода реактивов, или переделов, слабо поддающихся интенсификации: обжиг, выщелачивание, осаждение, упаривание, нейтрализацию, многократную фильтрацию и др.

Многие проблемы переработки вольфрамового и молибденового сырья могут быть решены при применении хлорирования, которое все чаще называют наиболее перспективным методом.

При использовании этого метода возможны два подхода к решению проблемы: извлечение вольфрама и молибдена в виде их оксихлоридов и получение чистых хлоридов вольфрама и молибдена, не содержащих кислорода.

Первое направление решает общую проблему извлечения вольфрама и молибдена из бедного сырья и промпродуктов, второе предусматривает получение чистых хлоридов этих металлов.

Значительные исследования первого направления выполнены в Институте химии АН Таджикской ССР, они проверяются на Скопинском заводе Цветмет. Второе направление не вышло из стадии лабораторных исследований, которые проводятся в ряде институтов, в том числе и в ИМЕТ им. А. А. Байкова.

Проблема получения чистых хлоридов весьма сложна в процедурном отношении и особенно в способах хранения и транспортировки полученных хлоридов.

Цель данной работы — изучение условий получения чистого гексахлорида вольфрама без примеси оксихлоридов. Для этого в работе исследовано хлорирование ангидрида вольфрама в присутствии твердого углерода; металлического вольфрама; карбидов вольфрама; получение сложных солей вольфрама в процессе хлорирования.

Методика исследования

Схема установки для хлорирования соединений вольфрама представлена на рис. 1. Установка имеет два баллона — с хлором и с инертным газом — 1, две склянки Тищенко с серной кислотой — 2, три колонки с хлористым кальцием для высушивания газов 3, силитовую печь 5, в которую помещена кварцевая трубка 6, переходящая в верхней части в колено 7, соединяющее реакционную трубку с пылевой камерой 9 и пылевой камерой 8. В кварцевую

трубку вставлена на шлифе реакционная трубка 4 с впаянным в нее кварцевым чехлом для термопары 10 и отверстием для подачи газа. В реакционной трубке имеется своеобразное колосниковое устройство 11 в виде кварцевого наконечника для поддержания брикетов и прохождения газа хлора. Пылевая камера 9 состоит из отводного отростка и стакана на шлифе для оседания твердых летучих хлоридов; следующая камера — для оседания оксихлоридов вольфрама. Такое устройство позволяет легко выгружать твердые хлориды и оксихлориды.

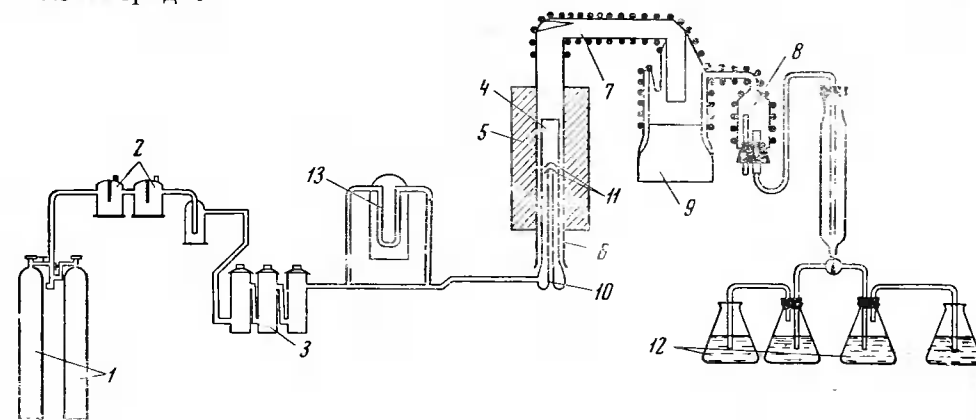


Рис. 1. Установка для хлорирования

Выделяющиеся при хлорировании газы поглощались щелочью 12. Температура в реакторе измерялась платина-платинородиевой термопарой в соединительном колене и пылевых камерах — хромель-алюмелевыми термопарами. Расход хлора измерялся реометром 13, отградуированным по объему прошедшего азота с пересчетом на хлор. В качестве манометрической жидкости использовали вазелиновое масло. Опыты проводили при постоянных условиях: продолжительность опыта 1 час, расход хлора 9 л/час, навеска брикетов 10 г.

Для улучшения контакта хлорируемого материала с газообразным хлором и лучшего хлорирования материал необходимо брикетировать. Для изготовления брикетов подготавливали шихту из хлорируемого материала, нефтяного кокса и каменноугольного пека, применяемого как связующее вещество. Пек растворялся в четыреххлористом углероде, который при сушке брикетов улетучивался.

Шихту тщательно смешивали и готовили из нее брикеты, которые высушивали при 120° С и подвергали коксованию в специальной вакуумной установке при 800° С. Обжиг при 800° С без доступа воздуха увеличивает прочность брикетов, кроме того, при обжиге в вакууме выделяются вода, летучие вещества и пек. Пары воды должны быть полностью удалены из брикетов, так как присутствие влаги при хлорировании может привести к образованию оксихлоридов.

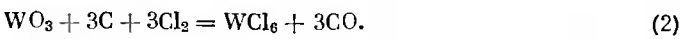
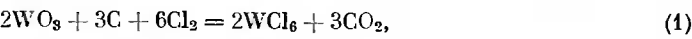
Хлорируемость оценивали по содержанию вольфрама в печном остатке.

1. Хлорирование ангидрида вольфрама в присутствии твердого восстановителя — углерода

Трехокись вольфрама получали из паравольфрамата аммония $[5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$, нагревая его на воздухе при 500° С, соль при этом разлагается на аммиак, воду и трехокись вольфрама. При обжиге из 100,0 г паравольфрамата получается 89,4 г ангидрида вольфрама.

Хлорированию подвергали ангидрид вольфрама в смеси с углеродом в форме брикетов, приготовленных по ранее описанной методике. Количе-

ство углерода оценивали по развитию реакций (8 г углерода на 100 г WO₃, или 7,4% С от веса шихты)



Нами были приняты стехиометрический расход углерода по реакциям (1) и (2) и 20%-ный избыток по реакции (2), или 15,5 г на 100 г вольфрамового ангидрида, что составляет 13,5% С от веса шихты. Третий вид брикетов — 18,6 г углерода на 100 г ангидрида вольфрама, или 16% С от веса шихты.

Теоретический расход хлора, согласно реакциям (1) и (2), составлял 3 л на 10 г брикетов, в наших опытах — 9 л/час. Опыт длился 30 мин при 400 и 1000° С при содержании углерода в брикетах 13,5% и при 500 и 1000° С при 16% С в шихте.

Обобщение результатов хлорирования трехокси вольфрама с различным содержанием углерода (7,4; 13,4 и 16%) при 400, 500 и 1000° С показывает, что во всех случаях хлорирования получить гексахлорид вольфрама не удалось.

Таким образом, несмотря на значительный избыток углерода в шихте и высокие температуры (1000° С), из-за наличия кислорода в шихте (вольфрамовый ангидрид) образование оксихлоридов оказалось более предпочтительным процессом, чем образование чистого гексахлорида вольфрама.

2. Хлорирование металлического вольфрама

Согласно разрабатываемой в лабораторном масштабе хлоридной схеме получения чистого металлического вольфрама, вольфрамовый ангидрид, содержащийся в шеелитовом концентрате Тырныаузского месторождения, восстанавливается углеродом. Полученная металлическая фаза («черновой» металл) выделяется обработкой пульпы на гидроциклоне. Из «черного» металлического вольфрама получают чистые хлориды и сложные соли вольфрама. В первых исследованиях изучался процесс хлорирования металлического вольфрама.

Хлорированию подвергали вольфрам в виде порошка, из которого были приготовлены брекеты на прессе (150 кг/см²) размером: высота 2 мм, диаметр 20 мм. Брикетки измельчали на кусочки в 2—3 мм, которые затем загру-

Таблица 1

Влияние температуры на хлорируемость вольфрама

Длительность опыта, мин	Степень хлорирования, в %, при температура, °С		
	400	600	700
5	12,5	13,8	15,0
10	26,7	27,0	30,5
15	40,0	42,4	44,8
20	52,7	57,2	61,3
25	61,8	65,1	77,0
30	71,0	77,1	89,0
35	77,0	85,8	95,6
40	85,2	95,0	100,0
45	90,5	Процесс закончился	
50	94,3	То же	
55	Процесс закончился		
60	То же		

Таблица 2

Влияние скорости потока хлора на интенсивность хлорирования вольфрама

Длительность опыта, мин	Расход хлора, л/час		
	6	9	12
5	6,2	12,0	12,6
10	20,6	25,0	36,4
15	32,0	43,4	57,0
20	43,8	56,1	70,5
25	51,0	66,3	82,0
30	59,0	77,2	90,3
35	68,8	86,0	98
40	76,0	Процесс закончился	
45	80,5	То же	
50	86,2	»	
55	—	»	
60	—	»	

жали в реакционную трубку. Хлорирование проводили в установке, описанной выше. Опыты проводили при 500° С, температуре в соединительном колене 400° С, в пылевой камере 200° С. Расход хлора 10 л/час, теоретический расход хлора 4 л. Продолжительность опыта 1 час. Для хлорирования было взято 10,0 г вольфрама. Теоретический выход из 10,0 г вольфрама 24,6 г WCl₆. При хлорировании были получены темно-фиолетовые кристаллы гексахлорида вольфрама, которые осели в пылевой камере. При выгрузке гексахлорида вольфрама он быстро окисляется, образуя оксихлориды.

Изучение прямого хлорирования металлического вольфрама показало, что гексахлорид вольфрама без примеси оксихлоридов можно получить в системах, не содержащих кислород.

Влияние температуры на процесс хлорирования вольфрама. Опыты проводились при 400—700° С, продолжительность опытов не превышала 1 час, за это время в условиях опыта достигалось максимальное хлорирование металлического вольфрама. Результаты опытов представлены в табл. 1. При рассмотрении опытных данных обращает на себя внимание слабая зависимость интенсивности хлорирования от температуры.

Влияние скорости потока (газа) на интенсивность хлорирования. Для изучения взаимодействия металлического вольфрама с хлором при различных скоростях потока хлора использовали брикетки, приготовленные по ранее описанному методу. Опыты проводили при 600° С, навеска брикетов 10,0 г. Расход хлора изменялся от 6 до 12 л/час. Результаты исследований обобщены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что с ростом расхода хлора увеличивается выход гексахлорида вольфрама и растет скорость хлорирования.

3. Хлорирование карбида вольфрама и металлической фазы после восстановления шеелита твердым углеродом

Хлорирование карбида вольфрама. Вольфрам образует два карбида— W₂C и WC [4]. Карбиды WC и W₂C различаются химическим поведением по отношению к смеси плавиковой и азотной кислот, а также к хлору: W₂C растворяется в смеси, состоящей из одной части азотной (уд. вес 1,2)

и четырех частей 40%-ной плавиковой кислоты; WC нерастворим в этой смеси. W_2C взаимодействует с хлором при 300—400°C с образованием гексахлорида вольфрама



Монокарбид при этой температуре с хлором не реагирует.

Наиболее распространенный способ получения карбидов — прокаливание смеси порошкообразного вольфрама с углеродом (в виде сажи) в интервале 1000—1500°C. При получении смеси стехиометрического состава необходимо прокалывать либо в отсутствии углеродосодержащей атмосферы (в среде инертного газа или вакуума), либо строго определенное время, достаточное лишь для образования W_2C . В противном случае происходит дальнейшее науглероживание с образованием WC.

Для получения WC смесь вольфрамового ангидрида с сажей прокаливают при 1400—1600°C. В наших опытах карбид вольфрама W_2C был получен восстановлением трехокси вольфрама. Количество углерода определяли по реакции (на 100 г WO_3 необходимо 20,7 г нефтяного кокса)



Шихту тщательно смешивали и из нее на прессе (150 кг/см²) готовили брикеты. Размеры брикетов: высота 15 мм, диаметр 20 мм. Карбид вольфрама W_2C получали следующим образом: брикеты из вольфрамового ангидрида с углеродом помещали в корундизовый тигель, который ставили в вакуумную печь сопротивления с вольфрамовым нагревателем типа ТВВ 2М. Опыты проводили в атмосфере аргона. После установления вакуума при 1000—1200°C рабочее пространство печи наполняли аргоном и повышали температуру до 1400°C. Затем печь выдерживали при этой температуре 1 час и охлаждали. Рентгенофазовым анализом было подтверждено получение карбида вольфрама. Химический анализ карбидной фазы: 87,15% W; 7,65% C_{сбп}; 0,11% C_{своб}.

Монокарбид вольфрама WC получали из трехокси вольфрама с расчетом на образование W_2C , избыток углерода составлял 10 и 20%. Рентгенофазовый анализ подтвердил и в том и в другом случае образование монокарбида вольфрама



Шихта с 10%-ным избытком углерода состоит из 100 г вольфрамового ангидрида и 22,8 г углерода (18,5% C в шихте).

Шихта с 20%-ным избытком углерода: 100,0 г WO_3 , 24,8 г C, (19,9% C в шихте.) Из карбидов вольфрама приготавливали брикеты, которые состояли из W_2C (WC) и 8% связующего вещества — каменноугольного пека. Брикеты высушивали и подвергали коксованию.

Нами была изучена карбидизация трехокси вольфрама в вакуумной установке для коксования. Шихту (100 г вольфрамового ангидрида, 20,7 г углерода) смешивали, добавляли в нее 8% каменноугольного пека, растворенного в четыреххлористом углероде (в качестве связующего вещества). Из этой массы готовили брикеты, которые высушивали и подвергали коксованию при разных температурах (1000, 1100, 1300 и 1400°C). При 1000 и 1100°C карбиды вольфрама не образуются, только при 1400°C образовался карбид вольфрама, что подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Полученные брикеты карбидов вольфрама подвергали хлорированию при 350, 400, 500, 600, 700, 800°C на установке и по методике, описанной ранее.

Теоретический расход хлора для хлорирования карбида вольфрама составлял 4 л, в наших опытах — 9 л/час. Опыты продолжались 1 час. Систему перед опытом тщательно высушивали, затем загружали брикеты с реакцион-

ную трубку весом 10 г, температуру повышали до 100°C, всю систему снова высушивали под током азота, чтобы вытеснить воздух. Затем систему наполняли хлором, повышали температуру до требуемой для опыта. В соединительном колене при всех опытах температура была 400°C, в пылевой камере — 200°C. Отходящие газы, вернее проскочивший хлор, собирали в колбы с 5%-ной щелочью через каждые 10 мин для определения процесса хлорирования по расходу хлора. Во всех опытах в начале хлорирования выделялся порошок красно-бурого цвета, плотно пристававший ко дну пылевой камеры, а затем выделялись сыпучие темно-фиолетовые кристаллы гексахлорида вольфрама. Возможно, что вещество красно-бурого цвета в начале опыта образуется из-за того, что при получении карбида вольфрама образуются низшие окислы вольфрама, которые и хлорируются в первую очередь, а затем карбид вольфрама. Кроме того, возможно присутствие кислорода в брикетах из-за адсорбции воздуха. Вещество красно-бурого цвета было подвергнуто фракционной разгонке на специальной установке для определения разновидности хлоридов. Опыт показал, что это вещество состоит из легколетучего тетрахлорида вольфрама красного цвета WCl_4 и гексахлорида вольфрама, не отогнанным осталось вещество серо-зеленоватого цвета, по-видимому, это дихлорид вольфрама WCl_2 , который по данным литературы имеет серый цвет и почти не летуч. Очень возможно, что это WCl_2 , потому что при карбидизации, вероятно, образовался W_3O , который может образовывать дихлорид вольфрама и WCl_4 в начале опыта.

Чтобы снизить содержание кислорода в газах, их (азот и хлор) пропускали через активированный уголь, помещенный в трубчатую печь, нагретую до 1000°C. Кроме того, систему перед наполнением ее очищенным азотом откачивали вакуумным водоструйным насосом. Однако, несмотря на это, не удалось избежать образования оксихлоридов вольфрама. В связи с этим было решено проводить разгонку хлорида вольфрама и оксихлоридов, обладающих различной летучестью, во время опыта. В камере, где собирался гексахлорид вольфрама, температура была 300°C (температура кипения 337—347°C), в камере, где оседали оксихлориды, — 200°C (температура кипения оксихлоридов 232°C).

Установлено, что таким путем можно получить чистый гексахлорид вольфрама.

Хлорируемость карбида вольфрама (рис. 2) с повышением температуры до 600°C увеличивается, она равна:

При температуре, °C	350	400	500	700	800
Степень хлорирования, % . .	51,5	67,1	91,9	98,9	98,9

Хлорирование металлической фазы. Шеелит — почти чистый вольфрамат, окрашенный в белый, желтый, серый или бурый цвет. Удельный вес его 5,9—6,1 г/см³. В виде изоморфной примеси он часто содержит повеллит — $CaMoO_4$. Кристаллизуется шеелит в тетрагональной системе, немагнитен.

Шеелит был приготовлен синтезированием из 80,6 г трехокси вольфрама и 19,4 г окиси кальция (по стехиометрическому расчету). Смесь тщатель-

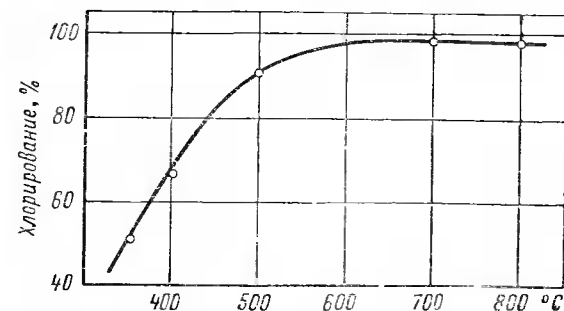


Рис. 2. Влияние температуры на хлорирование карбида вольфрама

но смешивали и из нее приготавливали брикеты на прессе при давлении 150 кг/см^2 . Приготовленные брикеты помещали в корундовый тигель, ставили в тигельную печь и нагревали 1 час при 900°C . Рентгеноструктурный анализ подтвердил образование при этих условиях шеелита. Химический анализ показал, что в синтезированном продукте содержится 85,1 % треокиси вольфрама; 19,7 % окиси кальция; 0,22 % свободной окиси кальция.

Полученный предполагаемый шеелит был подвергнут восстановлению твердым углеродом. Для этой цели была приготовлена шихта (87,5 г шеелита синтетического и 25,4 г кокса). Эту шихту тщательно смешивали и из нее готовили брикеты $15 \times 20 \text{ мм}$ на прессе (150 кг/см^2). Шеелит восстанавливали так же, как получали карбид вольфрама. Химический анализ восстановленного шеелита: 62,8 % W, 13,45 % карбида кальция, 8,96 % свободной окиси кальция, 10,52 % $\text{C}_{\text{общ}}$, 0,58 % $\text{C}_{\text{своб}}$. При восстановлении были получены карбид вольфрама, карбид кальция и свободная окись кальция.

Хлор действует на карбид кальция при 250°C , образуя хлористый кальций и уголь.

Карбид кальция и окись кальция создают помехи при хлорировании карбидизированного шеелита, поэтому в наших опытах они были вымыты водой и 5 %-ным раствором сахара в воде (5 %). Восстановленный шеелит, из которого предварительно были удалены карбид кальция и окись кальция, брикетировали, подвергали коксованию и хлорированию, в результате этого процесса получилась смесь гексахлорида вольфрама с оксихлоридами. Оксихлориды образовались, вероятно, из-за того, что полностью освободиться от окиси кальция не удалось.

Таким образом, для получения высших хлоридов вольфрама необходимо иметь шихту без влаги и окислов других металлов.

4. Получение солей хлоридов вольфрама с хлористым калием в процессе хлорирования вольфрама

Эта работа была поставлена для того, чтобы выявить возможность получения сложных солей, более стойких на воздухе, из которых потом можно получить чистый металл (вольфрам) металлотермическим способом.

Карбид вольфрама (10 г) загружали в реакционную трубку, в пылевую камеру № 1 помещали кусочки $\sim 5 \text{ мм}$ плавленной соли хлористого калия (70 г). Из установки вначале был вытеснен воздух: 1 час азотом и 20 мин водородом. Затем повышали температуру в реакционной трубке до 700°C , в соединительном колене до 400°C , в пылевой камере № 1 с хлористым калием, где должен оседать гексахлорид вольфрама, до 300°C и в пылевой камере № 2, где оседают оксихлориды, до 200°C . После этого подавали хлор со скоростью 9 л/час. Опыт длился 1 час. После опыта из пылевой камеры выгружали кусочки хлористого калия темно-синего, местами темно-фиолетового цвета. Вес их составлял 75,4 г, т. е. увеличился на 5,4 г.

Чтобы хлористый калий более полно насытился гексахлоридом вольфрама, проводили хлорирование карбида вольфрама (30 г), в пылевую камеру № 1 загружали 65,5 г хлористого калия. Опыт длился 2 часа. Остальные условия те же, что и в предыдущем опыте. В этом случае после опыта было выгружено 78,2 г хлористого калия темно-синего цвета, т. е. на 12,7 г больше, чем было загружено (привес составляет около 20 %).

Проведенными исследованиями доказана принципиальная возможность получения сложных солей вольфрама в процессе хлорирования металлической фазы, не содержащей кислород.

Выводы

1. Проведенные исследования позволили разработать в лабораторном масштабе технологический процесс получения гексахлорида вольфрама: металлическую фазу, полученную при восстановлении шеелитового концентрата, состоящую в основном из карбидов вольфрама, в виде брикетов подвергают хлорированию в интервале $600\text{—}700^\circ\text{C}$, полученные возгоны конденсируются в двух пылевых камерах: в камере № 1 ($280\text{—}320^\circ\text{C}$) оседает гексахлорид вольфрама, в камере № 2 (200°C) — оксихлорид вольфрама.

2. Исследованиями установлена возможность получения сложных солей вольфрама поглощением гексахлорида вольфрама твердой солью хлористого калия.

3. Исследованиями установлено, что при хлорировании ангидрида вольфрама, даже в присутствии твердого углерода, в области температур $400\text{—}1000^\circ\text{C}$ образуются оксихлориды и получить чистый гексахлорид вольфрама трудно.

4. Хлорирование вольфрамовой металлической фазы показало, что температура ($400\text{—}800^\circ\text{C}$) слабо интенсифицирует процесс хлорирования. Значительное влияние оказывает скорость потока хлора, особенно в интервале расходов 6—12 л/час.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха. Хлорирование двуокиси и моноокиси титана. — В Сб. «Титан и его сплавы». Изд-во АН СССР, 1960.
2. И. С. Морозов, Т. Г. Коршунов. Исследования по хлорированию пентаоксида ниобия и двуокиси циркония. — В сб. «Химия редких элементов». Изд-во АН СССР, 1955.
3. Б. Д. Василенко, А. Н. Вольский. Сб. научных трудов Минцветметзолото, вып. 27, Металлургиздат, 1957, стр. 119.
4. А. И. Зеликман. Металлургия вольфрама и молибдена. Металлургиздат, 1949.

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ХЛОРИДОВ И ОКСИХЛОРИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

В. А. Резниченко, С. Г. Мойнов

Восстановление ангидридов вольфрама и молибдена водородом — пока единственный технологический процесс получения этих металлов.

Однако новые отрасли производства не удовлетворяются чистотой металла, получаемого этим способом, и настойчиво требуют более чистых тугоплавких металлов.

Основные примеси, ухудшающие технологические свойства тугоплавких металлов, — примеси внедрения, особенно кислород, азот и углерод [1, 2]

Для практики очень важно оценить возможности других процессов производства вольфрама и молибдена, которые могут дать более чистые по примесям внедрения порошки этих металлов [3]. Интересен также вопрос о применении более активных по сравнению с водородом восстановителей для восстановления хлоридов, оксихлоридов и окислов вольфрама и молибдена.

Для оценки этих процессов мы использовали термодинамический метод анализа полноты протекания реакций восстановления хлоридов, окси-

хлоридов и окислов газообразным водородом и металлами-восстановителями. Сопоставляли при этом температурные зависимости изменения свободных энергий ряда реакций. При этом было принято, что чем больше абсолютное значение изменения свободной энергии реакции, тем более полно она протекает и тем более чистые от примесей продукты должны образовываться.

Проведение термодинамических расчетов, связанных с хлоридами и оксихлоридами вольфрама и молибдена, затруднено отсутствием данных об изменении теплоемкостей хлоридов и оксихлоридов вольфрама и молибдена с температурой.

Опубликованные в литературе [4—6] значения энтальпии образования хлоридов вольфрама и молибдена взяты из справочника Бюро Стандартов США [7] и из работ С. А. Щукарева с сотрудниками [8], данные эти не согласуются между собой. Величины ΔH , экспериментально определенные С. А. Щукаревым, примерно в полтора раза превышают приведенные в справочнике. В наших расчетах использованы данные С. А. Щукарева, так как они более новые и получены экспериментально, а значения, приведенные в справочнике Бюро Стандартов США, вычислены Брюэром.

Уравнения изменения свободных энергий образования из элементов получены для следующих хлоридов вольфрама и молибдена:



$$\Delta F_T^0 = -126600 + 75,08T; \quad (1a)$$



$$\Delta F_T^0 = -114300 + 68,73T; \quad (2a)$$



$$\Delta F_T^0 = -93000 + 53,78T; \quad (3a)$$



$$\Delta F_T^0 = -69000 + 31,63T; \quad (4a)$$

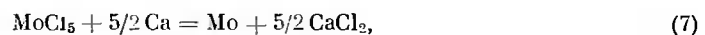


$$\Delta F_T^0 = -137000 + 83,25T; \quad (5a)$$



$$\Delta F_T^0 = -121000 + 67,2T; \quad (6a)$$

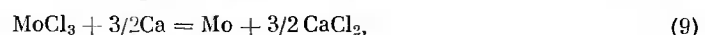
Уравнения (1a) — (6a) были использованы для получения уравнений $\Delta F_T^0 = f(T)$ водородного и металлотермического (в качестве металлов-восстановителей взяты кальций и магний) восстановления хлоридов по реакциям



$$\Delta F_T^0 = -346940 + 9,92T; \quad (7a)$$



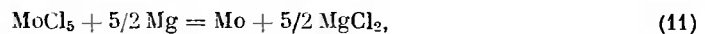
$$\Delta F_T^0 = -26450 - 0,73T; \quad (8a)$$



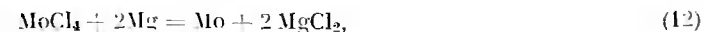
$$\Delta F_T^0 = -191100 - 2,78T; \quad (9a)$$



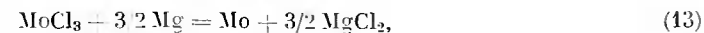
$$\Delta F_T^0 = -120400 + 2,37T; \quad (10a)$$



$$\Delta F_T^0 = -259540 + 25,17T; \quad (11a)$$



$$\Delta F_T^0 = -180200 + 11,67T; \quad (12a)$$



$$\Delta F_T^0 = -127900 + 9,07T; \quad (13a)$$



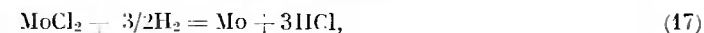
$$\Delta F_T^0 = -78200 + 8,67T; \quad (14a)$$



$$\Delta F_T^0 = 17710 - 77,08T; \quad (15a)$$



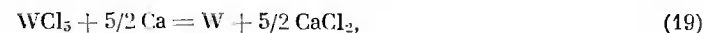
$$\Delta F_T^0 = 27230 - 70,36T; \quad (16a)$$



$$\Delta F_T^0 = 27960 - 55T; \quad (17a)$$



$$\Delta F_T^0 = 25460 - 32,45T; \quad (18a)$$



$$\Delta F_T^0 = -336500 + 1,75T; \quad (19a)$$



$$\Delta F_T^0 = -257800 + 0,8T; \quad (20a)$$



$$\Delta F_T^0 = -249100 + 17,07T; \quad (21a)$$



$$\Delta F_T^0 = -173500 + 13,2T; \quad (22a)$$



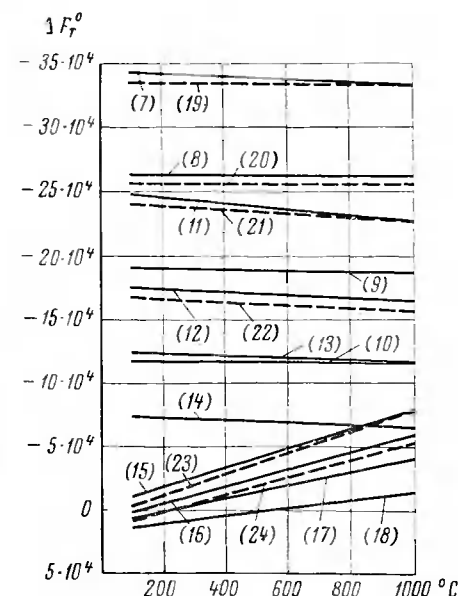
$$\Delta F_T^0 = 28150 - 85,3T; \quad (23a)$$



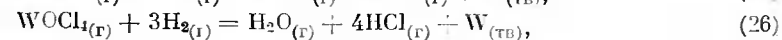
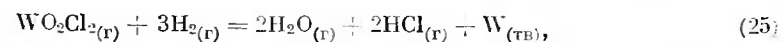
$$\Delta F_T^0 = 33900 - 68,83T. \quad (24a)$$

Уравнения 11a—24a графически обобщены на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии реакций восстановления хлоридов вольфрама (—) и молибдена (---) водородом и металлами-восстановителями от температуры (см. уравнения (7) — (24))



К. Фунаки и К. Утимура [9] предложили следующие уравнения изменения свободных энергий для реакций водородного восстановления оксихлоридов вольфрама



$$\Delta F_T^0 = -12100 + 10,2T \lg T - 25,15T, \quad (25a)$$

$$\Delta F_T^0 = -24200 + 10,2T \lg T + 31,95T. \quad (26a)$$

Уравнения (25a) и (26a) графически представлены на рис. 2.

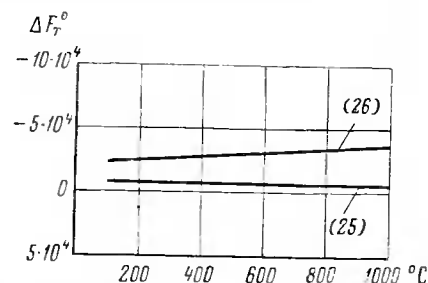


Рис. 2. Зависимость изменения свободной энергии реакций водородного восстановления оксихлоридов вольфрама от температуры [см. уравнения (25) и (26)]

Для сопоставления на рис. 3 приведены температурные зависимости изменения свободных энергий реакций водородного и металлтермического восстановления ангидридов вольфрама и молибдена.

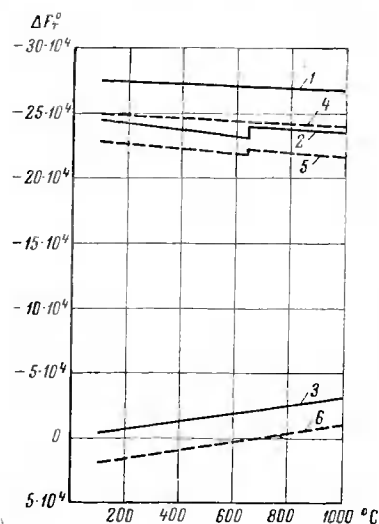


Рис. 3. Зависимость изменения свободной энергии реакций восстановления ангидридов вольфрама (—) и молибдена (—) водородом и металлами-восстановителями от температуры

1 — $\text{MoO}_3 + 3 \text{Ca} = \text{Mo} + 3 \text{CaO}$; 2 — $\text{MoO}_3 + 3 \text{Mg} = \text{Mo} + 3 \text{MgO}$; 3 — $\text{MoO}_3 + 3 \text{H}_2 = \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{WO}_3 + 3 \text{Ca} = \text{W} + 3 \text{CaO}$; 5 — $\text{WO}_3 + 3 \text{Mg} = \text{W} + 3 \text{MgO}$; 6 — $\text{WO}_3 + 3 \text{H}_2 = \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Из рис. 1 следует, что полнота протекания реакций металлтермического восстановления хлоридов вольфрама и молибдена в интервале 373—1273°K значительно выше полноты водородного восстановления этих соединений.

Наилучшим из рассмотренных нами восстановителей является металлический кальций, несколько более низкой восстановительной способностью обладает магний.

Реакции водородного восстановления оксихлоридов вольфрама (см. рис. 2) термодинамически равновероятны реакциям водородного восстановления хлоридов. По аналогии с хлоридами молибдена можно предположить, что величины изменения свободных энергий реакций восстановления оксихлоридов молибдена водородом должны находиться в этой же области значений

ΔF , несколько превышая по своим абсолютным величинам ΔF реакций (25) и (26).

Аналогичная картина наблюдается также и в случае восстановления ангидридов вольфрама и молибдена (см. рис. 3). Полнота протекания реакций металлтермического восстановления оксидов вольфрама и молибдена значительно превышает полноту превращения в случае протекания реакций водородного восстановления, при этом, если ΔF реакции восстановления MoO_3 отрицательна во всем интервале температур, то восстановление WO_3 становится термодинамически вероятным только при температурах порядка 650°C.

Выводы

1. Термодинамический анализ реакций восстановления хлоридов, оксидов и оксихлоридов вольфрама и молибдена водородом и металлами-восстановителями позволяет сделать вывод о том, что наиболее полно протекают реакции металлтермического восстановления, при этом в случае использования хлоридов полнота реакций несколько больше, чем в случае восстановления оксидов.

2. Значительно большая полнота протекания реакций восстановления ангидридов и хлоридов вольфрама и молибдена металлами-восстановителями позволяет сделать предположение о возможности получения в этом случае более чистых по кислороду и другим примесям внедрения металлов, чем при водородном восстановлении этих соединений.

3. Учитывая недостаточное количество необходимых термодинамических данных о хлоридах и оксихлоридах вольфрама и молибдена, необходимо провести дальнейшее изучение равновесий реакций в системах: $\text{Me}-\text{Cl}_2$ и $\text{Me}-\text{O}_2-\text{Cl}_2$ (Me — вольфрам и молибден).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. T. Hahn, A. Gillert, R. J. Jaffee. The effect of solutes on the ductile-to-brittle transition on refractory metals. Chicago, Refractory metals Symposium, Proc. Apr., 1962, 15.
2. Р. Джамффи. Свойства тугоплавких металлов. — Проблемы современной металлургии, 1960, № 6.
3. Soft tungsten mystifies, Chem. and Engng. News, 1960, 38, № 1.
4. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
5. А. Н. Крестовников и др. Справочник по расчету равновесий металлургических реакций. Металлургиздат, 1963.
6. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 3 Металлургиздат, 1963.
7. U. S. Bureau of Standards. Selected values of chemical thermodynamic properties, 1952, № 7.
8. С. А. Щукарев, И. В. Васильева, Б. М. Шурупин. Об определении энтальпии образования ди- и трихлорида молибдена. — Вестник ЛГУ, серия «Физика и химия», 1960, № 10.
9. К. Фунаки, К. Утимура. Восстановление оксихлоридов вольфрама водородом и некоторые свойства полученного вольфрама (сообщение 8) Донки Кагаку, 1963, т. 31, стр. 2. (Бюро переводов ВИНТИ. Перевод № 398134).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МОЛИБДЕНА С ОКСАЛАТ-ИОНАМИ

К. Я. Шапиро, Ю. Н. Юркевич,
В. В. Кулакова

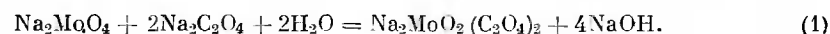
Известно, что молибден образует комплексные соединения с различными оксикарбоновыми кислотами (щавелевой, винной, лимонной и др.) и их солями. В последние годы комплексные соединения молибдена с оксикарбоновыми кислотами начинают применять в промышленности для разделения и маскирования элементов, экстракции, ионного обмена и др.

Особенно подробно с применением различных физико-химических методов исследования изучено взаимодействие молибдена со щавелевой кислотой и ее солями.

Чакириан и Вартапетян [1], учитывая существование максимума на кривых изменения оптической плотности системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$, считают, что в растворе находится комплексный анион $[(\text{MoO}_3)\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$.

Г. В. Савченко [2], исследовав кривые оптической плотности для той же системы, обнаружила лишь излом при соотношении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 = 1 : 1$ и резко выраженный максимум при соотношении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 = 2 : 1$. Автор считает, что первому соотношению соответствует реакция обмена Na_2MoO_4 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а второму — образование комплексной кислоты $\text{H}_2[(\text{MoO}_3)\text{C}_2\text{O}_4]$.

Рамапа РАО и Пани [3], используя кондуктометрический и потенциометрический методы, наблюдали в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ увеличение pH и электропроводности. Авторы объясняют это образованием комплекса $\text{Na}_2\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, сопровождающимся выделением едкого натра, в соответствии с реакцией



В той же работе при потенциометрическом исследовании системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ значение pH раствора изменялось от 7,8 до 2,7 по кривой, похожей на график Яндера, отражающий полимеризацию изополимонов молибдена. На этом основании авторы, рассматривая взаимодействие Na_2MoO_4 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в кислой среде, признают приоритет реакции образования изополиоксидов перед реакцией комплексообразования. Реакцию комплексообразования они считают возможной только в щелочной среде, в которой могут существовать ионы нормального молибдена — $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

И. В. Тананаев и А. А. Воронцова [4] исследовали электропроводность изомолярных серий Na_2MoO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и смесями из $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ минимум отклонения от аддитивности обнаружен в растворах с соотношением $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 1$.

В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ в отличие от работы [3] увеличение электропроводности не обнаружено. По мнению авторов, решающее воздействие на ход реакции между $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ оказывают ионы водорода, которые, связывая кислород молибдата в воду, способствуют образованию комплекса $[(\text{MoO}_3)\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$. В то же время авторы считают, что метод электропроводности не позволяет однозначно решить вопрос о направлении реакции и признают возможность протекания побочной реакции образования изополиоксидов.

Во всех рассмотренных работах на кривых концентрация реагентов — свойство обнаружены скачки, соответствующие определенным молярным соотношениям молибдата с оксалат-ионом. Однако в интерпретации механизма реакции взгляды авторов расходятся. Одни считают, что протекают реакции комплексообразования, другие — полимеризации или нейтрализации.

Нами изучено взаимодействие Na_2MoO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и их смесями методами измерения pH изомолярных серий, ионного обмена, а также определены составы твердых фаз, выделенных из оксалато-молибденовых растворов.

В качестве исходных веществ использовали перекристаллизованные реактивы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изомолярные серии готовили смешением 0,1-М растворов Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в различных соотношениях; pH растворов определяли потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом.

На рис. 1 представлена зависимость pH изомолярных растворов от соотношения концентраций реагентов.

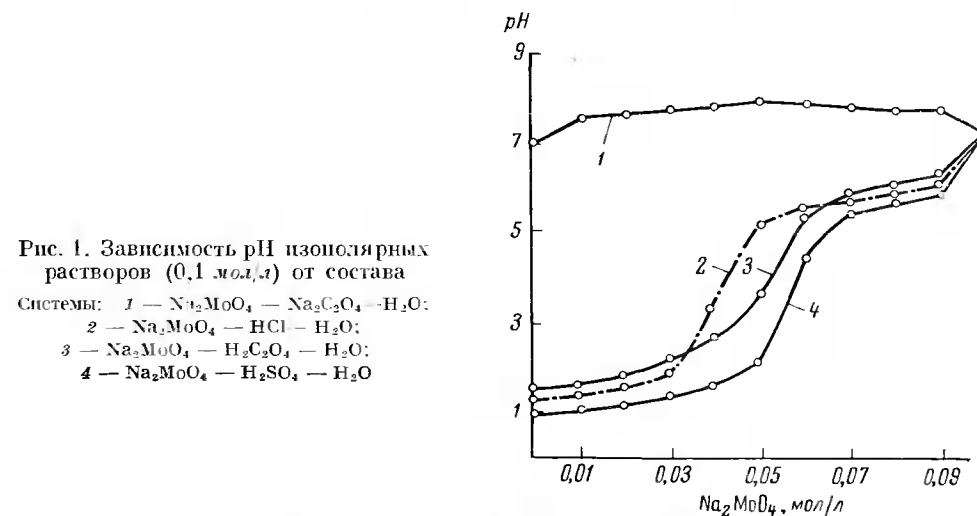
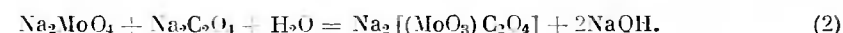
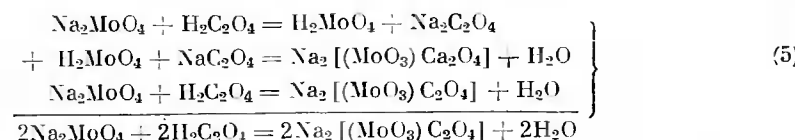
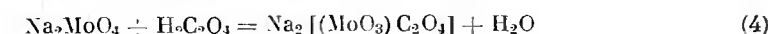
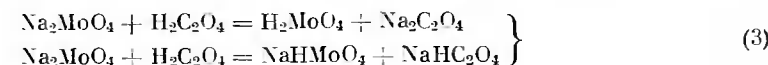


Рис. 1. Зависимость pH изомолярных растворов (0,1 мол/л) от состава
Системы: 1 — $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$;
2 — $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—HCl—H}_2\text{O}$;
3 — $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$;
4 — $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Как видно из рис. 1, в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ значения pH смесей выше pH растворов компонентов. В отличие от работы [3], в которой максимум значения pH получен в растворах с молярным отношением $(\text{MoO}_4)^{2-} : (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} = 1 : 2$, по нашим данным, максимум значения pH приходится на растворы с отношением $(\text{MoO}_4)^{2-} : (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} = 1 : 1$. Наличие максимума pH в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ можно объяснить образованием комплекса $\text{Na}_2[(\text{MoO}_3)\text{C}_2\text{O}_4]$ и выделением едкого натра по реакции

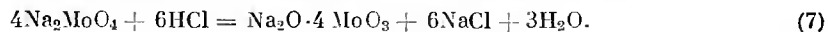
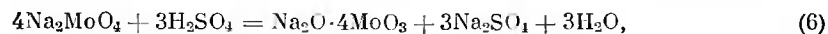


В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ (см. рис. 1) с увеличением концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ значение pH раствора снижается. Скачок pH наблюдается при соотношении $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 1$. В этой системе скачок значения pH в равной степени можно объяснить протеканием реакций нейтрализации (3), комплексообразования (4) или наконец одновременным или последовательным протеканием той и другой реакции (5).

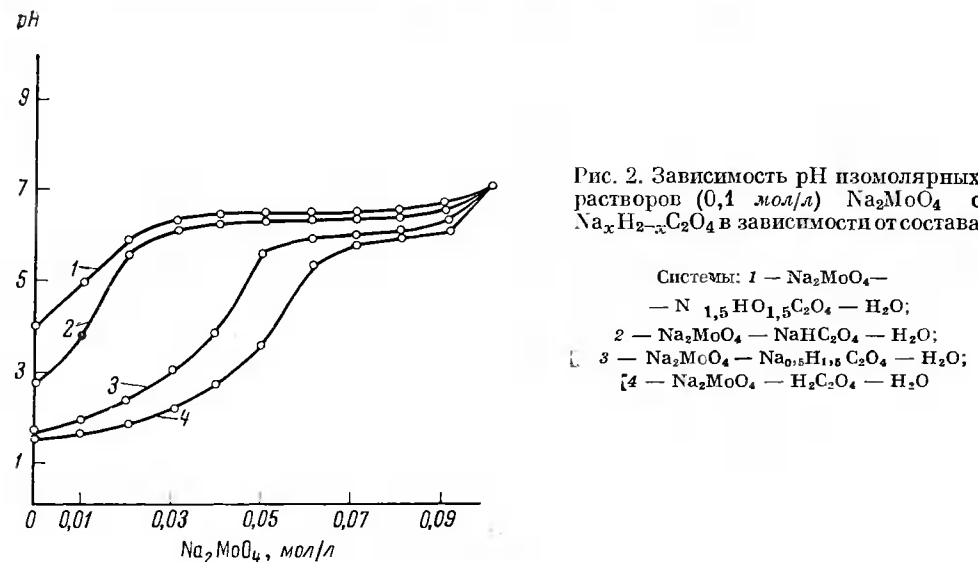


Известно, что при подкислении раствора Na_2MoO_4 минеральной кислотой образуются ионы изополимолибдатов [5—7]. На рис. 1 видно, что в

изомольных сериях 0,1 мол/л. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0,1 \text{ мол/л } \text{H}_2\text{SO}_4$ и 0,1 мол/л $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0,1 \text{ мол/л } \text{HCl}$ скачок pH отвечает соответственно отношениям $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 4 : 3$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{HCl} = 2 : 3$. Эти отношения определяют стехиометрию реакций образования полимолибдатов по уравнениям



Как видно на рис. 1, в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$, как и в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, скачок pH наступает приблизительно при $\text{pH} = 3$. Однако стехиометрия реакции взаимодействия молибдата натрия с серной кислотой ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 4 : 3$) отличается от стехиометрии реакции взаимодействия молибдата натрия со щавелевой кислотой ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 1$). В первом случае стехиометрия реакции соответствует процессу образования изополимолибдатов, во втором не подтверждает образования изополимолибдатов.



Для выяснения влияния ионов водорода на взаимодействие между ионами $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ были изучены три изомольные серии, различающиеся степенью замещения иона водорода щавелевой кислоты на ион натрия. Растворы оксалатов с различной степенью замещения иона водорода готовили смешением 0,1-Мол растворов $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в соотношении 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1 с получением растворов соединений состава NaHC_2O_4 , $\text{Na}_{0,5}\text{H}_{1,5}\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{C}_2\text{O}_4$.

Как видно из рис. 2, в изомольных сериях из Na_2MoO_4 и $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{C}_2\text{O}_4$ скачок pH зависит исключительно от степени замещения иона водорода щавелевой кислоты и, следовательно, от концентрации ионов водорода в реагирующих смесях. Так, в сериях, содержащих 1,0 и 0,5 замещенные оксалаты и щавелевую кислоту, скачок pH приходится на растворы с одинаковой концентрацией ионов водорода ($\text{pH} = 3,5$), но с различным отношением $(\text{MoO}_4)^{2-} : (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ (соответственно 1 : 9, 2 : 3 и 1 : 1).

Таким образом, метод измерения pH не чувствителен к взаимодействию между $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ в присутствии ионов водорода. Присутствие в системе ионов водорода обуславливает реакцию полного или частичного обмена (нейтрализации), которая маскирует другие возможные реакции, в том числе реакцию комплексобразования.

Для выяснения взаимодействия молибдена с оксалат-ионами в слабкокислой среде применили ионообменный метод. Из 0,01-М раствора, $(\text{MoO}_4)^{2-}$, $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ и их смеси в отношении 1 : 1 сорбировали соответствующие ионы на анионитах ЭДЭ-10П и АН-1 в хлороформе в статических условиях при взбалтывании 1 г анионита в 500 мл раствора. После установления равновесия (через 5—6 дней), контролируемого достижением постоянной концентрации ионов $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ в растворе, аниониты отделяли от раствора, промывали и регенерировали 10%-ным раствором аммиака. Содержание молибдена и оксалат-иона в растворах и алюате определяли соответственно колориметрическим и перманганатометрическим методами.

Результаты опытов по сорбции молибдена, оксалат-иона и их эквимольной смеси приведены в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что емкость анионитов по молибдену и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ при их раздельном и совместном присутствии в растворе неодинакова. Сорбция молибдена в присутствии оксалат-ионов ниже, чем из собственно молибденовых растворов. В присутствии оксалат-ионов сорбция молибдена снижается на анионите ЭДЭ-10П с 0,39 до 0,28 молей на 100 г анионита, а на анионите АН-1 с 0,23 до 0,13 молей на 100 г анионита. Сорбция оксалат-ионов в присутствии молибдена, наоборот, возрастает.

Если при раздельной сорбции молибдена и оксалат-иона анионитами ЭДЭ-10П и АН-1 обменная емкость по молибдену и оксалат-иону различна (соответственно 0,39 и 0,23 молей на 100 г ЭДЭ-10П и 0,23 и 0,11 молей на 100 г АН-1), то при совместном присутствии молибдена и оксалат-иона в растворе в эквимольном отношении емкости ЭДЭ-10П и АН-1 по этим элементам становятся также эквимольными — по 0,28 молей на 100 г ЭДЭ-10П и по 0,13 молей на 100 г АН-1. Это свидетельствует о том, что в последнем случае из раствора сорбируются не отдельные ионы $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, а комплексный анион с отношением $(\text{MoO}_4)^{2-} : (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} = 1 : 1$.

Таким образом, методы измерения pH изомольных серий и полного обмена показывают, что в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ протекают реак-

Таблица 1

Сорбция молибдат- и оксалат-ионов и их эквимольной смеси анионитами ЭДЭ 10П и АН-1 из 0,01 мол растворов при pH=3,0

Анионит	Равновесный раствор				Сорбировано по разности между исходным и равновесным растворами, г		Элюат		Обменная емкость анионитов по элюату, моли на 100 г анионита	
	Мо		C ₂ O ₄ ²⁻				Мо г	C ₂ O ₄ ²⁻ г		
	г.л	г	г.л	г	Мо	C ₂ O ₄ ²⁻			г	C ₂ O ₄ ²⁻
АН-1	—	—	0,66	0,33	—	0,11	—	0,11	—	0,12
	—	—	0,68	0,34	—	0,10	—	0,10	—	0,11
	0,54	0,27	—	—	0,22	—	0,22	—	0,23	—
	0,54	0,27	—	—	0,22	—	0,21	—	0,22	—
	0,70	0,35	0,64	0,32	0,13	0,12	0,14	0,12	0,15	0,14
	0,74	0,37	0,66	0,33	0,11	0,11	0,12	0,11	0,12	0,12
ЭДЭ-10П	—	—	0,42	0,21	—	0,23	—	0,20	—	0,23
	—	—	0,42	0,21	—	0,23	—	0,20	—	0,23
	0,20	0,10	—	—	0,38	—	0,37	—	0,39	—
	0,24	0,12	—	—	0,36	—	0,36	—	0,38	—
	0,42	0,21	0,34	0,17	0,27	0,27	0,26	0,24	0,27	0,27
	0,42	0,21	0,32	0,16	0,27	0,28	0,27	0,25	0,28	0,29

Таблица 2

Условия выделения оксалато-молибденовых и молибденовых соединений из растворов и состав этих соединений.

Концентрация исходных растворов: 1 мол/л Mo, 1 мол/л (C₂O₄)²⁻

Исходные реактивы	Метод осаждения	pH осадка	Состав осадка, %					Формула соединения
			MoO ₃	C ₂ O ₄	NH ₄	Na	H ₂ O	
ИМА H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄ без H ₂ C ₂ O ₄	Упаривание	0,8	55,6	33,6	7,0	—	3,8	NH ₄ NH (MoO ₃) ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O
	Подщелачивание, упаривание	3,0	69,8	20,7	8,5	—	—	(NH ₄) ₂ [(MoO ₃) ₂ C ₂ O ₄]
	Подкисление	3,0	86,8	—	5,3	—	7,9	(NH ₄) ₂ O · 4MoO ₃ · 2H ₂ O
Na ₂ MoO ₄ H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄	Высаливание	3,0	48,0	28,2	5,9	6,8	11,1	NH ₄ Na [(MoO ₃) ₂ C ₂ O ₄] · 2H ₂ O
	Высаливание	4,0	48,8	28,4	5,9	6,6	11,1	NH ₄ Na [(MoO ₃) ₂ C ₂ O ₄] · 2H ₂ O
	Подщелачивание, высаливание	6,0	46,0	29,5	5,6	8,4	10,5	NH ₄ Na [(MoO ₃) ₂ C ₂ O ₄] · H ₂ O
	Подкисление, высаливание	3,9	86,1	—	5,3	0,3	8,3	(NH ₄) ₂ O · 4MoO ₃ · 2H ₂ O

ции нейтрализации и комплексобразования. Согласно данным ионообменного метода, в указанной системе в равновесных условиях существует лишь комплексный анион [(MoO₃)₂ C₂O₄]²⁻. В связи с этим можно считать, что продукты реакции нейтрализации — H₂MoO₄ и Na₂C₂O₄ — вновь взаимодействуют между собой с образованием Na₂[(MoO₃)₂ C₂O₄]. Наиболее вероятным механизмом взаимодействия молибдена с оксалат-ионами в присутствии ионов водорода представляется процесс, описанный уравнениями (5).

По нашему мнению, о вероятности протекания реакции образования изополимолибдатов в системе Na₂MoO₄ — H₂C₂O₄ — H₂O можно судить по составам осадков, выделенных из растворов указанных соединений.

Из литературы известно, что Розенгейм [6] и Пешар [7] воздействием H₂C₂O₄ на MoO₃ выделили соединение состава MoO₃ · H₂C₂O₄ · 2H₂O. В работе Розенгейма и Бертегейма [8] показано, что при взаимодействии 2 молей MoO₃ соответственно с 1 молем H₂C₂O₄ и Na₂C₂O₄ получены соединения H₂ [(MoO₃)₂ C₂O₄] · 2H₂O и Na₂ [(MoO₃)₂ C₂O₄] · 6H₂O. А. А. Воронцова [9] изучала растворимость MoO₃ и MoO₃ · 2H₂O в растворах щавелевой кислоты, но в ее работе составы твердых фаз не приводятся.

В цитированных работах оксалато-молибденовые комплексы выделяли без учета кислотности среды, зачастую в таких условиях, в которых молибден не может существовать в растворе в виде изополимонов. Область существования изополимонов в растворе ограничена пределами pH = 7,5—1,5. Именно в этих пределах pH из водных растворов молибдена осаждают полимолибдаты различного состава [10—11]. Естественно, что в растворах, содержащих молибдат-ионы и оксалат-ионы, изополисоединения могут образовываться только в указанном интервале значений pH.

В табл. 2 приведены составы осадков, выделенных нами из растворов, содержащих по 1 мол/л молибдена и оксалат-иона. В качестве исходных соединений использовали молибдат натрия или парамолибдат аммония (ИМА). После растворения реактивов в воде для получения заданного pH, растворы дополнительно подкисляли соляной кислотой или нейтрализовали аммиачной водой. Осадки выделяли высаливанием при помощи хлористого аммония или упариванием растворов. Расход NH₄Cl составлял 100% от необходимого для связывания молибдена в (NH₄)₂MoO₄. Молибден и натрий в осадках определяли весовым методом (соответственно плюмбатовым и цинк-

уранил-ацетатным), аммиак — отгонкой в приемник с 0,1 мол/л HCl с последующим титрованием избытка HCl раствором едкого натра.

Из табл. 2 видно, что из оксалато-молибденовых растворов, имеющих pH = 0,8—6,0, изополисоединения молибдена не осаждаются. В этих условиях из растворов, содержащих аммонийные соли, в зависимости от pH среды осаждаются соединения с отношением NH₄ : MoO₃ : C₂O₄, равным 1 : 1 : 1 и 2 : 2 : 1. Первое соединение, выделенное при pH = 0,8, отвечает составу однозамещенного оксалато-молибдата аммония — NH₄NH [(MoO₃)₂ C₂O₄] · 2H₂O. Второе соединение, полученное при pH = 3,0, отвечает составу (NH₄)₂ [(MoO₃)₂ C₂O₄].

Из оксалато-молибденовых растворов, содержащих одновременно катионы натрия и аммония, осаждаются двойные комплексные соли — оксалато-молибдаты аммония-натрия состава NH₄Na [(MoO₃)₂ C₂O₄] · 2H₂O.

В табл. 2 для сравнения приведены также результаты опытов, в которых из водных растворов молибдена при pH = 3,0 выделены изополимолибдаты аммония с отношением NH₄ : MoO₃ = 1 : 2, отвечающие составу тетрамолибдата аммония — (NH₄)₂ · 4MoO₃ · 2H₂O.

Таким образом, изучение составов осадков, выделенных из оксалато-молибденовых растворов, и исследование этих растворов методами измерения pH и ионного обмена показывают, что молибден в присутствии щавелевой кислоты изополисоединений не образует. Взаимодействие в системе (MoO₄)²⁻ — (C₂O₄)²⁻ протекает с образованием комплексного аниона [(MoO₃)₂ C₂O₄]²⁻. При взаимодействии молибдатов щелочных металлов с оксалат-ионами в присутствии ионов водорода наряду с реакцией комплексобразования возможна побочная реакция нейтрализации.

Выводы

1. Методами измерения pH изомольных серий, полного обмена определения состава твердых фаз, выделенных из оксалато-молибденовых растворов, изучено взаимодействие молибдена с оксалат-ионами в водных растворах.
2. Взаимодействие молибдена с оксалат-ионами протекает с образованием оксалато-молибденового комплексного аниона [(MoO₃)₂ C₂O₄]²⁻.
3. В системе, состоящей из молибдатов щелочных металлов и оксалат-ионов в присутствии ионов водорода наряду с реакцией комплексобразования протекает реакция нейтрализации.
4. В присутствии оксалат-ионов в водных растворах молибдена изополимолибдат-ионы не образуются.
5. Синтезированы следующие оксалато-молибденовые соединения: NH₄NH · [(MoO₃)₂ C₂O₄] · 2H₂O, (NH₄)₂ [(MoO₃)₂ C₂O₄] и NH₄Na [(MoO₃)₂ C₂O₄] · 2H₂O.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Tehakirian, O. Vertapetian. Compt. rend., 1952, 234, № 2, p. 212.
2. Г. С. Савченко. Сб. «Химия редких элементов». Изд-во АН СССР, 1955, № 2, стр. 80.
3. D. V. Ramana Rao, S. Pani. J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13, № 2, стр. 94.
4. И. В. Тананаев, А. А. Воронцова. Ж. неорг. хим., 1959, 4, стр. 443—456.
5. G. Jander, K. Kahr. Z. anorg. Chem., 1930 194, p. 391.
6. A. Rosenheim. Z. anorg. Chem., 1898, 4, p. 361.
7. E. Peehard. Compt. rend., 1889, 108, p. 1052.
8. A. Rosenheim, A. Bertheim. Z. anorg. Chem., 1903, 34, p. 427.
9. А. А. Воронцова. Ж. неорг. хим., 1960, т. 5, вып. 12; стр. 2843—2844.
10. D. V. Ramana Rao, S. Pani, S. Guha Sircar. J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13, № 10, p. 739.
11. К. Я. Шапиро. Ж. прикл. хим., 1962, 35, вып. 3, стр. 486.

Усовершенствование технологии обогащения вольфрамовых и молибденовых руд. Шоршер И. Н., Маслова С. Г.

Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 6—40.

Обсуждаются возможности повышения извлечения вольфрама и молибдена из руд в концентраты и удешевления их производства.

Результаты исследований показывают, что решение этой задачи возможно при применении комбинированных технологических схем обработки руды, полной коллективной флотации, комплексном извлечении всех ценных компонентов руд, внедрении совершенного высокопроизводительного оборудования, модернизации действующего.

УДК 553.462/463:622.7.08

Разработка технологических схем обогащения молибденовых вольфрамовых руд и других продуктов Кузькин С. Ф., Пантелева Н. Ф. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 41—47. »

Обсуждаются результаты изучения обогащения окисленных молибденитовых и комплексных вольфрамовых руд, а также отходов твердосплавной промышленности с получением полупродуктов, годных для металлургической переработки. Большое внимание уделено разработке эффективных методов контроля содержания вольфрама и молибдена в продуктах обогащения, основанных на использовании изотопов и рассеянного гамма-излучения.

Библиогр. 9 назв.

УДК 553.462/463:622.7.08

Исследования в области гидрометаллургии продуктов обогащения вольфрамовых и молибденовых руд Масленицкий Н. Н. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 19—25.

Рассматривается проблема гидрометаллургической переработки вольфрамовых и вольфрамо-молибденовых продуктов. Установлены факторы, определяющие высокое извлечение вольфрама в раствор при автоклавно-содовом выщелачивании, условия разделения вольфрама и молибдена, а также разделения вольфрама от сопутствующих висмута, меди и других примесей; описаны способы очистки шлоков от фтора, мышьяка, кремнекислоты.

Библиогр. 15 назв.

УДК 661.877:669.046.4

Исследование теоретических основ и совершенствование технологии обжига молибденитовых концентратов. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В., Вольдман Г. М. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 25—35.

Изучение химизма и кинетики окисления молибденита, взаимодействия MoS₂ с MoO₃ и образования молибдатов показало, что условия обжига молибденитовых концентратов будут наилучшими при осуществлении процесса в кипящем слое.

Обжиг молибденитовых концентратов в печах кипящего слоя внедрен в промышленном масштабе. Подтверждены значительные преимущества процесса по сравнению с обжигом в печах других типов.

Установлено, что при обжиге в кипящем слое молибденитовых концентратов, содержащих рений, степень отгонки рения из огарков составляет 94—96%.

Рассмотрены пути повышения производительности печей КС. Показано, что предварительная грануляция обжигаемых материалов обеспечивает возможность обжига в кипящем слое тонкодисперсных концентратов, возрат в печь КС неполно окисленной циклошной пыли и увеличение производительности печей.

Таблиц, 20, иллюстраций 50, библиогр. 15 назв.

УДК 553.462:66.063.4

Применение карбоната аммония для повышения извлечения молибдена при аммиачном выщелачивании молибденосодержащих продуктов. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В., Просенкова Т. Е., Сторожев А. В. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 35—43.

При существующей на заводах технологии выщелачивания огарков, получаемых при обжиге молибденитовых концентратов, прямое извлечение молибдена в раствор составляет 80—85%. Первичные отвалы далее подвергают сложной переработке.

Изучена возможность повышения извлечения при аммиачном выщелачивании огарков и значительного упрощении схемы переработки первичных отвалов при добавлении карбоната аммония.

Результаты лабораторных опытов проверены в промышленных масштабах.

Таблиц 5, иллюстраций 3, библиогр. 3 назв.

УДК 553.462/462:669.052

Кислотный способ переработки вольфрамо-молибденовых промпродуктов с выделением молибдена в виде тетрамолибдата аммония. Шапиро К. Я., Юркевич Ю. Н., Кулакова В. В., Пенчалов В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 43—53. »

Проводилось разложение тырныаузских промпродуктов концентрированной соляной кислотой при непрерывном перемешивании в течение 2 час при 100° С. Отношение Т:Ж = 1:2. Получены техническая H₂WO₄ и солянокислый раствор, в который переходит 92—93% Мо.

Техническую H₂WO₄ подвергали двукратной аммиачной очистке с получением WO₃, удовлетворяющего требованиям твердосплавной промышленности.

Из солянокислого раствора, содержащего 28 г/л Мо, 3 г/л WO₃ и 170 г/л HCl, при подщелачивании аммиачной водой до pH = 1—2 выделен осадок тетрамолибдата аммония (NH₄)₂O · 4 MoO₃. Вольфрам осаждается вместе с молибденом.

Таблиц 5, иллюстраций 5, библиогр. 14 назв.

УДК 661.877:66.092.94

Разложение молибденита азотной кислотой. Юркевич Ю. Н., Шапиро К. Я. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., стр. 53—56.

Показано, что при двукратной обработке молибденита азотной кислотой степень разложения составляет более 99%. Бедные промпродукты разлагаются несколько хуже. Молибден из кислых фильтратов может быть извлечен с помощью анионита Н — О.

Таблиц 4, библиогр. 6 назв.

УДК 669.27 + 669.28 + 669.05

Процессы в производстве тугоплавких металлов. Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 57—61.

Для извлечения вольфрама и молибдена из бедных концентратов и переработки металлических отходов рекомендуется использовать электротермические процессы получения вольфрамата и молибдата натрия и электрохимические процессы рафинирования металлических отходов в расплавленных средах.

Применение хлорных процессов для переработки шеелитовых концентратов, предварительно восстановленных твердым углеродом, позволяет получать чистые сложные соли вольфрама, при магнитермическом восстановлении которых можно получить чистый вольфрам. Использование транспортной реакции WCl₆ + 3H₂ = W + 6 HCl показана возможность получения полуфабрикатов для электроники. При автоклавнокислотной переработке шеелитового концентрата тырныаузского месторождения с разделением вольфрама и молибдена методом экстракции (экстрагент метилизобутил — кетон) получен вольфрамовый ангидрид с < 0,01% Мо.

УДК 549.76:621.36

Исследование электротермического процесса получения вольфрамата натрия. Резниченко В. А., Соловьев В. И., Бочков Б. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1957 г., 61—63. »

В лабораторных условиях разработаны физико-химические основы и технология получения электротермического вольфрамата натрия методом сплавления шеелитового концентрата с содой и кремнеземом. Изучено влияние состава шихты на степень извлечения вольфрама из шеелита в вольфрамат натрия

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиогр. 10 назв.

УДК 669.018.6 + 669.054.79

Исследование путей комплексной переработки пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента. Зеликман А. Н., Гимельфарб Ф. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 65—73. »

При заточке твердосплавного режущего инструмента образуются пылевидные отходы, содержащие 3—8% W (в виде монокарида), 0,3—0,5% Со, 10—20% Fe, а также медь, карбид титана и карборунд. Исследованы три технологических варианта извлечения вольфрама и кобальта из этих пылей: кислотный, хлорный и гипохлоритный. Каждый метод позволяет извлечь из сырья 85—95% W и 75—80% Со. Наиболее целесообразен для промышленного освоения кислотный метод, заключающийся в предварительном выщелачивании металлических составляющих (железа, меди, кобальта), последующем обжиге кека и содовом выщелачивании огарка с извлечением вольфрама в раствор. Кобальт извлекается из кислых растворов, а вольфрам из содовых известными химическими методами.

Таблиц 4, иллюстраций 6, библиогр. 9 назв.

УДК 546.1:669.27 + 669.054.1

О возможности получения чистой вольфрамовой кислоты из тырныаузского шеелитового концентрата с применением жидкостной экстракции. Итков Ф. Я., Крепков П. Н., Померанцева А. В., Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 73—77.

Показано, что солянокислотное вскрытие тырныаузского шеелитового концентрата с применением жидкостной экстракции МПЖ или ТБФ обеспечивает высокое извлечение (98%) из концентрата вольфрамового ангидрида с < 1 ÷ 8 · 10⁻³ % Мо; другие примеси в сумме < 0,01%.

Таблиц 3, библиогр. 10 назв.

УДК 546.78:620.178.2

О некоторых факторах низкотемпературной хрупкости вольфрама. Копецкий Ч. В., Пановко В. М., Гиршов В. Л. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 79—91. »

Рассматривается влияние примесей внедрения и замещения, границ зерна, электронного строения и легирования на температуру перехода вольфрама от вязкого состояния в хрупкое.

Указаны основные направления работ, цель которых — снижение температуры хрупкости и повышение низкотемпературной пластичности металла.

Таблиц 7, иллюстраций 5, библиогр. 49 назв.

УДК 669.27/28 669.054

О поведении примесей в процессе производства вольфрама и молибдена. Бурцева К. Г., Клячко Л. И. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 91—101.

Методом радиоактивных индикаторов изучена очистка от примесей вольфрама и молибдена на различных этапах производства. Примеси подразделены на группы в зависимости от поведения в различных условиях очистки. Выдвинуты предположения о возможном механизме удаления изучавшихся примесей.

Таблиц 4, библиогр. 4 назв.

УДК 669.28 + 669.053 + 669.017

Получение и свойства молибдена повышенной чистоты. Копецкий Ч. В., Резниченко В. А., Егоров С. П., Прокоров Ф. Я., Мойнов С. Г., Мухомов В. Д. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 102—108.

Установлено, что парамоллибдат аммония, приготовленный в производственных условиях из более чистых реактивов с применением дробной перекристаллизации, позволяет получать из него металл с повышенной способностью к глубокой вытяжке. Относительное удлинение достигает 25% после отжига при 1300° С. Улучшение механических свойств молибденового листа объясняется повышенной чистотой порошка, из которого была получена опытная партия молибдена. Таблиц 3, иллюстраций 2.

УДК 669.27/28 + 669.053

Производство молибдена и вольфрама карбонильным способом. Белозерский Н. А., Кричевская О. Д. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 109—117.

Анализом технико-экономических показателей всех стадий карбонильного процесса получения вольфрама и молибдена выявлены преимущества данного способа производства этих металлов. Показано, что аппаратное оформление процесса несложно и может быть выполнено на основе стандартного оборудования. Таблиц 4, иллюстраций 5, библиогр. 20 назв.

УДК 541.451:669.27 + 669.094.2

Металлотермическое восстановление оксидов вольфрама. Резниченко В. А., Уколова Т. П. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 117—123.

При металлотермическом восстановлении ангидрида вольфрама получены W — Al лигатуры с 19—20% Al. Вакуумной дистилляцией получен вольфрам с 0,32% Al. Важное влияние на процесс восстановления оказывает избыток алюминия и добавка окиси кальция, связывающая глинозем в алюминаты. Выход лигатуры составляет 98%. Достигается практически полное восстановление ангидрида вольфрама алюминием. Методом термодинамического анализа с учетом растворения алюминия и кислорода в металле оценена свободная энергия реакции восстановления вольфрама алюминием $2[O] + 3[Al] = (Al_2O_3)$, $\Delta F = 46901 + 73,2 T$.

Показана возможность получения вольфрама высокой чистоты по содержанию кислорода. Таблиц 1, иллюстраций 4, библиогр. 7 назв.

УДК 661.876:669.094.1 + 669.27

Об осаждении вольфрама на меди восстановлением паров WCl_6 водородом. Карязин И. А., Резниченко В. А., Халимов Ф. Б. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 124—133.

Разработана методика получения фольги из вольфрама восстановлением водородом при 750—1000° С из паров гексахлорида вольфрама на нагретой медной поверхности. При атмосферном давлении парогазовой смеси получены плотные, мелкокристаллические, гибкие образцы вольфрамовой фольги толщиной 5—10 мк, размером 15 × 40 мм, при давлении парогазовой смеси 20 мм рт. ст. — плотные мелкокристаллические толщиной 300—380 мк образцы фольги размером 25 × 60 мм.

Изучено влияние температуры подложки, концентрации гексахлорида в парогазовой фазе и скорости потоков водорода и аргона на степень использования гексахлорида вольфрама. Таблиц 1, иллюстраций 4, библиогр. 9 назв.

УДК 669.28 + 683.4:536.423.1

Плавнение молибдена из жидкой фазы. Баташев В. И., Морозов А. А., Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 133—135.

Описана методика измерения скорости испарения металлов и сплавов из жидкого состояния в электроплавильной печи. По опытным данным для молибдена при температуре его плавления эта величина составляет $4,8—6,3 \cdot 10^{-4}$ г/см² · сек в зависимости от чистоты металла. Таблиц 1, иллюстраций 1, библиогр. 2 назв.

УДК 669.27/—29 + 669.017

Обзор некоторых работ в области металлургии вольфрама, молибдена и рения. Амосов В. М. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 135—142.

Изложены результаты ряда работ по созданию и исследованию специальных марок вольфрама, молибдена, рения и их сплавов для электронной и светотехнической промышленности. Рассмотрен возможный механизм влияния кремнещелочной и алюминиевой присадки на рекристаллизационные свойства вольфрама, указаны некоторые направления работ по стандартизации, улучшению качества и созданию новых марок этого металла. Библиогр. 11 назв.

УДК 669.27 + 669.017

Влияние различных присадок на свойства вольфрама. Романова В. Н., Ипатова С. И., Котляр А. А., Замесова Г. З. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 142—149.

Изложены результаты исследований влияния ряда тугоплавких оксидов на физико-механические рекристаллизационные и эмиссионные свойства вольфрама. Таблиц 4, библиогр. 3 назв.

УДК 669.27/28 + 669.172 + 669.017

Некоторые свойства вольфрамовых и молибденовых проволок, изготовленных из монокристаллов. Андреева Р. Т., Розина Н. С. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 149—154.

Рассмотрены результаты сравнительных исследований физико-механических, рекристаллизационных и технологических свойств вольфрамовой проволоки, полученной из монокристаллов и методом порошковой металлургии. Сделан вывод о невозможности применения проволоки, полученной из монокристаллов вольфрама, для изготовления большинства основных деталей электровакуумных приборов из-за низкой температуры ее рекристаллизации. Таблиц 2, иллюстраций 9.

УДК 669.27 + 29 + 669.151

Электрохимическая обработка поверхности некоторых тугоплавких металлов. Парусников В. Н. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1957 г., 154—161.

Приведен обзор работ, выполненных в отделе тугоплавких металлов МЭИЗ, по электрохимической обработке поверхностей вольфрама, молибдена, тантала и рения. Рассмотрены анодные процессы, используемые для очистки, травления и полирования поверхности этих металлов. В качестве катодных процессов рассмотрены меднение, хромирование и ренирование вольфрама и молибдена. Таблиц 3, библиогр. 36 назв.

УДК 669.28:541.135.3

Получение металлического молибдена электролизом расплава $CaMoO_4 — CaCl_2$. Хлебников Б. И., Надольский А. П. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 163—166.

Показана принципиальная возможность получения на катоде металлического молибдена электролизом расплава $CaMoO_4 — CaCl_2$. Изучено влияние плотности тока на электролитический процесс. Установлено, что, изменяя режим электролиза, можно получить порошок молибдена различного гранулометрического состава, прочно сцепляющийся с катодом. Предложена схема гидрометаллургической переработки катодных осадков. Библиогр. 2 назв.

УДК 669.27:054.7

Электролитическое рафинирование вольфрама. Балихин В. С., Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 169—172.

Изучена возможность эффективной переработки отходов металлургического вольфрама и получения вольфрама высокой чистоты. Исследование различных по составу электролитов показало, что для рафинирования наиболее перспективны хлоридно-фторидные солевые расплавы, а также хлоридно-фосфатный расплав с добавкой вольфрамового ангидрида. Предварительными экспериментами установлена принципиальная возможность проведения электролитического процесса в указанных расплавах. Получен крупнозернистый порошок вольфрама, более чистый по ряду примесей, чем исходный металл. Таблиц 5, иллюстраций 1, библиогр. 18 назв.

УДК 669.293:054.7

Об электролите для получения ниобия высокой чистоты методом электролитического рафинирования. Гриневич В. В., Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 172—176.

На основании литературных данных и термодинамических расчетов построен электрохимический ряд для простых и комплексных фторидов ниобия и металлов-примесей. Показано предполагаемое поведение примесей при электролитическом рафинировании ниобия во фторидно-хлоридном расплаве. Приведены предварительные данные о характере взаимодействия металлического ниобия с фторниобатом калия, в результате которого в электролите образуются трехвалентные ионы ниобия. Таблиц 1, библиогр. 25 назв.

УДК 546.682:541.135

Аппаратное оформление процесса электролитического рафинирования ниобия во фторидно-хлоридном расплаве. Гриневич В. В., Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 177—183.

Изучена стойкость в электролите $K_2NbF_7 — KCl — NaCl$ ряда материалов (корундиз, окись тория, окись циркония, корунд, ситаллы, графит, карбид кремния, железо, никель, вольфрам, молибден). Хорошей стойкостью обладают молибден, вольфрам и графит. Для глубокой очистки от железа необходимо строго изолировать железные части аппаратуры от воздействия паров электролита. Анодный материал можно очищать от кислорода только в герметичном электролизере. Таблиц 4, иллюстраций 1, библиогр. 2 назв.

УДК 669.293:054.7

Поведение примесей при электролитическом рафинировании ниобия. Гриневич В. В., Резниченко В. А. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 184—189.

Электролитический метод рафинирования в электролите на основе фторниобата калия обеспечивает хорошую очистку ниобия от тантала, титана, алюминия, циркония, кремния, вольфрама и молибдена при различных условиях электролиза. Очистка ниобия от железа возможна при сравнительно небольшом содержании железа в анодном материале, так как электрохимические потенциалы этих металлов близки. Процесс позволяет очищать ниобий от углерода даже в графитовой ванне. Таблиц 2.

УДК 661.877:546.131

К химии хлоридов и оксихлоридов молибдена. Глухов И. А., Елисеев С. С. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 190—196.

На основе изучения реакций взаимного обмена хлор — кислород между высшими хлоридами, оксихлоридами и оксидами молибдена предложен новый механизм, объясняющий активирующее действие хлоридов серы, а также высших хлоридов некоторых поливалентных металлов при низкотемпературном хлорировании окисленных руд вольфрама и молибдена. Впервые получен оксихлорид пятивалентного молибдена MoOCl_3 и изучены его физико-химические свойства.

Библиогр. 22.

УДК 661.877/878:669.054.9

Разделение молибдена и вольфрама при карбонильном способе производства. Белозерский Н. А., Кричевская О. Д., Хейфец В. Л., Верещагина А. И. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 196—199.

Изучена возможность разделения вольфрама и молибдена, основанная на различной растворимости карбонильов этих металлов в органических растворителях. Определены равновесные коэффициенты распределения карбонильов вольфрама и молибдена при растворении в бензоле, *n*-бутановом спирте, ацетоне и др. Показано, что эффективность разделения возрастает, если процесс идет при пониженных температурах.

Таблиц 2, иллюстраций 2, библиогр. 3 назв.

УДК 661.878:546.131

Изучение процесса хлорирования соединений вольфрама. Резниченко В. А., Соломаха В. П. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 200—207.

Изучены условия получения чистого гексахлорида вольфрама без примеси оксихлоридов. Рассмотрено хлорирование ангидрида вольфрама в присутствии твердого углерода, металлического вольфрама, карбидов вольфрама, а также получение сложных солей вольфрама в процессе хлорирования.

Таблиц 2, иллюстраций 1, библиогр. 4 назв.

УДК 661.817/878:669.094.1 + 669.094.2

О восстановлении хлоридов и оксихлоридов вольфрама и молибдена. Резниченко В. А., Мойнов С. Г. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967 г., 207—211.

Сопоставлением свободных энергий реакций восстановления хлоридов, оксидов и оксихлоридов вольфрама, а также молибдена газообразным водородом и металлами-восстановителями показано, что наибольшей термодинамической вероятностью обладают реакции металлотермического восстановления высших хлоридов, вольфрама и молибдена. Предполагается, что в этом случае можно получить более чистые по кислороду вольфрам и молибден.

Иллюстраций 3, библиогр. 9 назв.

УДК 669.28:661: 877.541.49

Комплексообразование молибдена с оксалат-ионами. Шапиро К. Я., Юркевич Ю. Н., Кулаков В. В. Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. Изд-во «Наука», 1967 г., 212—217.

Изучено взаимодействие растворов Na_2MoO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и их смесями методами измерения рН изомольных серий и ионного обмена. Показано, что во всех случаях образуется оксалато-молибденовый комплексный анион $[(\text{MoO}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]^-$. В присутствии ионов водорода наряду с реакцией комплексобразования протекает реакция нейтрализации, изомолибдидат-ионы в присутствии оксалат-ионов не образуются.

Из оксалато-молибденовых растворов выделены соединения $\text{NH}_4\text{H}[(\text{MoO}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]$ и $\text{NH}_4\text{Na}[(\text{MoO}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблиц 2, иллюстраций 2, библиогр. 11 назв.

Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия

*Утверждено к печати Институтом металлургии
им. А. А. Байкова Академии наук СССР*

Редактор *Е. Н. Берлин*

Художник *Н. Б. Старцев*

Технические редакторы *И. А. Макагонова* и *Л. В. Каскова*.

Корректоры *Л. И. Рувинская* и *И. А. Талалай*

Сдано в набор 10/VII 1967 г. Подп. к печ. 17/X 1967 г. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1.

Усл. печ. л. 19,6. Уч.-изд. л. 18,4. Тираж 2200 экз. Т-12882. Тип. зак. 3208.

Цена 1 р. 47 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсошенский пер., 21

2-я типография Издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



УДК 621.772.001.6