

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Ti ²²			
	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	
	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵

ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1975

Процессы получения и рафинирования тугоплавких металлов. М., Изд-во «Наука», 1975 г., 1—264.

Обобщены итоги научно-исследовательских и опытно-промышленных работ по металлургии, химии и электрохимии тугоплавких металлов, в том числе по их получению в чистом виде. Большое внимание уделено межвалентному взаимодействию ионов тугоплавких металлов, обменным реакциям, ликвационным явлениям в оксидных и вольфраматных расплавах, кинетике и термодинамике важнейших реакций, а также вопросам аналитической химии чистых металлов и комплексного использования сырья. Книга рассчитана на широкий круг исследователей и практиков: металлургов, химиков — технологов и аналитиков, металловедов и других специалистов, работающих в области металлургии, химической технологии и электрохимии тугоплавких металлов.

Таблиц 101, иллюстраций 106, библиогр. 436 назв.

Редакционная коллегия:

академик Н. В. АГЕЕВ (отв. редактор)
проф. докт. техн. наук В. А. РЕЗНИЧЕНКО
(зам. отв. редактора),
канд. техн. наук Е. Б. ДМИТРОВСКИЙ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Раздел первый

МЕТАЛЛУРГИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Глава I. Электротермия титановых руд	
1. Восстановление титанатов железа	6
2. Распределение элементов между минералами титановых шлаков	12
3. Исследование плавкости титанатов в системе искусственного аносовита термографическим методом	16
4. Опытнo-промышленное освоение двухстадийного процесса плавки железотитановых концентратов	19
5. Восстановление железотитановых концентратов в кипящем слое	28
Глава II. Искусственные рутильные вещества — новое сырье в производстве четыреххлористого титана	
1. Процессы получения искусственного рутила	35
2. Кислотные способы	36
3. Хлоридные способы	37
4. Химико-металлургические способы	38
5. Metallургические способы	41
Глава III. Минералогия искусственных титанатов	
1. Систематика искусственных титанатов	45
2. К вопросу о классификации искусственных титанатов	45
3. Классификация кристаллических структур (срастаний) титанатов	50
4. О химической связи в искусственных титанатах	55
5. Применение систематики титанатов при изучении технологических процессов	60
Глава IV. Электротермия вольфрамовых концентратов	
1. Физико-химические основы электроплавки вольфрамовых (шеелитовых) концентратов и промпродуктов	63

Раздел второй

ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Глава V. Искусственные титанаты в производстве пигментной двуокиси титана	
1. Титановые шлаки — сырье для получения пигментной двуокиси титана. Влияние окисления шлаков на их вскрываемость в серной кислоте	76
2. Взаимодействие тагровита с серной кислотой	87
Глава VI. Обменные реакции в химии тугоплавких металлов	
1. Исследование процесса получения фтортитаната натрия через обменные реакции	91
2. Исследование процесса получения четыреххлористого титана через обменные реакции	95
3. Исследование взаимодействия фтористого натрия с четыреххлористым титаном термогравиметрическим методом	98

4. Исследование взаимодействия фтортитаната натрия с четыреххлористым титаном термогравиметрическим методом	99
5. О термической устойчивости фтортитаната натрия	100

Глава VII. Гидрометаллургия молибдена, вольфрама и рения

1. Поведение шестивалентного молибдена в растворах минеральных кислот	104
2. Водно-автоклавное разложение молибденитового сырья	113
3. Термозэкстракция молибдена и рения	120
4. Получение трехокси молибдена из сульфидных молибденовых концентратов кислотно-экстракционным способом	126
5. Полупромышленные испытания схемы кислотно-экстракционной переработки тырныауских промпродуктов	132
6. Сорбция молибдена и вольфрама из отработанных солянокислотных растворов после разложения шеелитовых промпродуктов	137

Глава VIII. Пигментная двуокись титана

1. Кристаллизация двуокиси титана при взаимодействии четыреххлористого титана с кислородом	142
2. Получение пигментной двуокиси титана хлорным способом	149

Глава IX. Аналитическая химия чистых металлов

1. Общая характеристика методов анализа	153
2. Спектральный метод	155
3. Химико-спектральный метод	158
4. Спектрофотометрический метод	168
5. Атомно-абсорбционный метод	168
6. Нейтронно-активационный метод	169

Раздел третий

МЕТАЛЛО- И ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Глава X. Металлотермия титана и сплавов на его основе

1. Термодинамика реакций восстановления титана из четыреххлористого титана магнием	174
2. Получение сплавов титана с тугоплавкими металлами совместным восстановлением смеси хлоридов магнием	184

Глава XI. Способы прямого получения молибдена и его сплавов

1. Получение молибдена вакуумно-термической диссоциацией молибденита	192
2. Получение железомолибденовых сплавов диссоциацией молибденита в присутствии железа	197

Глава XII. Получение монокристаллов титана и молибдена

1. Некоторые свойства монокристаллов титана, полученных методом зонной плавки	200
2. Оценка эффективности рафинирования молибдена бестигельной электроннолучевой зонной плавкой	204

Раздел четвертый

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЧИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Глава XIII. Электролитическое рафинирование тугоплавких металлов и способы нанесения покрытий из них

1. Электролитическое рафинирование вольфрама в расплавленных средах	211
2. Электролитическое рафинирование ниобия в расплавленных средах	220
3. Электролитическое осаждение танталовых и вольфрамовых покрытий	244

Литература	253
----------------------	-----

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано		Должно быть	
160	Табл. 71, 4 и 5-я гр., 2 сн.	Zn, K	$(1-6) \cdot 10^{-4}$	Zn, K	
	То же, 5 сн.	Cd, B,* Si *		Cd, B,* Si *	$(1-6) \cdot 10^{-4}$
161	То же, 4 и 5-я гр., 13 сн.	Mo, Zr, Nb, Si	$(1-5) \cdot 10^{-4}$	Mo, Zr, Nb, Si	
	То же, 14 сн.	B, Al, V, Cr, Ti		B, Al, V, Cr, Ti	$(1-5) \cdot 10^{-4}$
166	Табл. 72, 5-я гр., 8 сн.		$5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-5}$
261	12 сн.	Искусственные		Искусственные	

Тугоплавкие металлы играют важную роль в техническом прогрессе. Более пяти тысячелетий человечество использует железо (сталь), медь, свинец, олово, цинк и никель, около 90 лет назад впервые были получены алюминий и магний. Двадцатое столетие ознаменовалось промышленным освоением производства титана — одного из самых перспективных тугоплавких конструкционных металлов.

В настоящее время металлургия освоила производство более 80 из 106 известных элементов периодической системы, в том числе таких тугоплавких металлов, как вольфрам, молибден, ниобий, тантал, ванадий, рений. Эти металлы широко применяют в новых областях техники в качестве конструкционных материалов или компонентов сплавов и в виде различных соединений — оксидов, галогенидов, халькогенидов, вольфраматов, фтортитанатов и ниобатов щелочных металлов; они используются как легирующие добавки в производстве стали.

Большое применение находят чистые тугоплавкие металлы. Их получение представляет проблему, решение которой невозможно без фундаментальных исследований, выполняемых во многих академических и отраслевых институтах. Этот повышенный интерес обусловлен стремлением установить истинные свойства металлов, которые для чистого состояния вещества можно рассматривать как «исходные константы», характеризующие качественное состояние того или иного металла и позволяющие формировать материалы с заданными свойствами.

Близка к данной проблеме задача повышения прочностных параметров стали в результате легирования тугоплавкими металлами (особенно ванадием). Решение этой задачи позволит значительно уменьшить количество стали, идущей на изготовление различной продукции, и достичь экономии металла в народном хозяйстве страны, оцениваемой миллиардами рублей. Сбереженные средства можно направить на развитие черной металлургии и ее сырьевой базы.

Решению указанной задачи будет благоприятствовать вовлечение в сферу использования титаномагнетитов и других комплексных руд, содержащих помимо железа и титана ванадий, скандий и другие элементы.

Расширение комплексного использования руд позволяет при разработке одного месторождения получать сырье для ряда отраслей промышленности. Появляется возможность снижения приведенных затрат в производстве металлов и получения материалов с заданными свойствами на основе использования безотходных химико-металлургических процессов, что, несомненно, будет способствовать защите природы и экономному расходованию ее ресурсов.

Для обеспечения непрерывно возрастающей удельной производительности металлургических агрегатов необходимо сырье с высокими технологическими свойствами. В связи с тем, что в будущем возможно истощение крупных месторождений отдельных руд, фундаментальные и поисковые исследования следует направить на создание искусственного сырья с такими же и более высокими свойствами. Примером может служить производство

титана и его пигментной двуокиси, в котором широко используют титановые шлаки, получаемые электроплавкой железотитановых концентратов различных типов.

Искусственное сырье может также создаваться на базе извлечения металлов из отходов производства.

В предлагаемой вниманию читателей коллективной монографии рассматриваются пути решения физико-химических и технологических задач проблемного характера, связанных с получением и рафинированием ряда тугоплавких металлов. Содержание книги охватывает круг вопросов, относящихся к металлургии, химии, электрохимии и металлургии таких тугоплавких металлов, как титан, вольфрам, молибден, рений, ниобий.

Наряду с результатами исследований, продолжающих традиционные направления работ в этой области, освещаются новые данные, приводятся отличная от ранее существовавшей трактовка некоторых теоретических положений, относящихся к вопросам восстановления титанатов и классификации их минералов.

Широко представлены результаты работ, направленных на создание производства пигментной двуокиси титана и разработку современных гидрометаллургических способов извлечения тугоплавких металлов из исходного сырья.

Одна из глав книги знакомит с обзором методик химических и спектральных способов анализов многих тугоплавких металлов высокой чистоты.

Раздел металлотермии составлен на основе результатов исследований оригинальных способов получения сплавов титана.

На решение проблемы промышленного производства чистых тугоплавких металлов направлены работы по электролитическому рафинированию.

Раздел первый

МЕТАЛЛУРГИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Тугоплавкие металлы очень рассеяны и распространены в природе. Они обладают способностью образовывать все классы химических соединений: простые и сложные оксиды, галогениды, халькогениды и промежуточные соединения: оксихлориды и т. д. Тугоплавкие металлы обладают большим разнообразием химических, физических и физико-химических свойств. Особенности электронного строения: возможность образования химических связей за счет незаполненных p -, d - и f -орбиталей, достройка неполностью достроенного внутреннего d -уровня, а также существование разновалентных катионов тугоплавких металлов обуславливают их химическую активность.

Рассматриваемые металлы отличаются низким содержанием в рудах, в которых присутствует большое количество сопутствующих элементов и ценных веществ.

Основные проблемы в металлургии тугоплавких металлов вызваны низким извлечением основного металла, большим хвостовым хозяйством, высокой долей сырья в себестоимости металла, некомплексным использованием руд и концентратов и др.

В металлургии титана основные задачи состоят в интенсификации процессов селективного восстановления окислов железа, разработке составов титановых шлаков со стабильными термофизическими свойствами, интенсификации процессов плавления переводом электропечей на нагретую и восстановленную шихту, подготовке шихты методом грануляции, комплексном использовании железотитанового сырья с попутным извлечением железа, ванадия, ниобия и других металлов. Решению этих задач должно способствовать создание высокопроизводительного оборудования: электропечей большой мощности, агрегата вращающаяся печь — электропечь и эффективных устройств для разлива титанового плака, позволяющих сохранять его технологические свойства.

Самостоятельное значение имеет получение искусственного рутила химико-технологическими, пирометаллургическими и другими методами, переработка железотитановых концентратов и титанистых шлаков, а также доменная плавка титаномagnetитовых и железотитановых концентратов с получением титановых шлаков и переработкой их на искусственный рутиловый концентрат.

В металлургии вольфрама, молибдена и рения основные проблемы состоят в разработке электротермического процесса прямого получения плавленого вольфрамата и молибдата натрия из промпродуктов и бедных концентратов, разделения вольфрама и молибдена на стадии электроплавки и др.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ ТИТАНОВЫХ РУД

1. Восстановление титанатов железа¹

Титанатами называются сложные оксидные соединения, образующиеся при взаимодействии двуокиси титана с окислами элементов первой — восьмой групп периодической системы Д. И. Менделеева. Наиболее широко используют мета-, орта- и дититанаты железа. В природе встречаются только метатитанаты в виде минералов группы перовскита и ильменита, а также продукты естественного окисления ильменита — лейкоксены. В них с различной полнотой двухвалентное железо замещено трехвалентным, которое выщелачивается в естественных условиях. В результате наибольшей лейкоксенизации ильменита он окисляется с образованием арizonита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ (самотканские концентраты), а трехвалентное железо окисленного ильменита выщелачивается в естественных условиях (ярегские лейкоксены).

Наряду с типичными титанатами широкое распространение в природе получили коренные месторождения титаномагнетитов, которые представляют собой естественную смесь ильменита и магнетита — структуру тонкого прорастания указанных минералов. Считается, что она образовалась в результате распада титанатных растворов сложного состава, видимо ульвомагнетита (ульвита) и ильменогематита, устойчивых при высоких температурах и полученных искусственно при закалке титаномагнетитовых агломератов [4].

Орто- и дититанаты железа в основном известны как искусственные минералы — продукты восстановления ильменита [1—3]. Однако иногда орто-титанаты железа обнаруживаются в титаномагнетите [4], и, видимо, они в каком-то количестве содержатся в титаномагнетитах многих месторождений. В металлургических процессах ортотитанат железа обнаруживается как промежуточное соединение, образующееся при начальном шлакообразовании или в результате предпочтительного восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} по сравнению с Fe^{2+} до $\text{Fe}_{\text{мет}}$. В процессе шлакообразования окись кальция (флюсующая добавка) взаимодействует с ильменитом с образованием перовскита и ортотитаната железа [5].

Восстановление титанатов железа и окислов титана — пока один из наиболее слабо изученных процессов в металлургии титана, поэтому обобщение результатов имеющихся исследований представляет большой научный и практический интерес.

Ниже рассмотрены вопросы стабильности состояний окисления титана, а также восстановления титанатов железа и титаномагнетитов с использованием данных кинетики, кристаллохимических и кристаллооптических исследований. Привлечены некоторые квантовомеханические представления о взаимодействии электронов в химических соединениях.

Стабильность состояний окисления титана. Ограниченная распространенность титана и других металлов с *d*-уровнями в различных валентных состояниях на первый взгляд противоречит энергетической возможности их образования (табл. 1). Так, титану отвечает следующий ряд изовалентных оксидных соединений: Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 и TiO_2 [6, 7]. Им соответствуют потенциалы ионизации титана, э. в.: $[\text{Ar}]3d^24s$ — 6,83; $[\text{Ar}]3d^2$ — 13,57; $[\text{Ar}]3d$ — 27,47; $[\text{Ar}]$ — 43,27. Однако по потенциалам ионизации нельзя однозначно судить об одностадийной устойчивости состояний окисления титана, так как они характеризуют монопроцесс. В реальных условиях одновременно и с различной скоростью иногда протекает ряд процессов, взаимно энергетически компенсирующихся. Поэтому общий энергетический выигрыш

образуется в результате суммирования изменения энергии ряда явлений. В химической термодинамике для этого может быть использован цикл Борна—Габер [8]. Данные табл. 2 показывают, что в условиях, когда не происходит агрегации отдельных молекул, наибольший энергетический выигрыш имеют состояния $[\text{Ar}]3d^2$ или Ti^{2+} по сравнению с Ti^{3+} и Ti^{4+} , и Ti^+ по сравнению с Ti^2 . В конденсированном состоянии указанный выигрыш полностью перекрывается энергетическим вкладом процесса кристаллизации (табл. 2 и 3) окислов титана в решетках корунда и рутила [9], что соответственно дает выигрыш по сравнению с TiO (1388 и 1065 ккал/моль) и с Ti_2O (1183 и 860 ккал/моль).

Таблица 1

Потенциалы ионизации и устойчивые состояния окисления. Первый ряд переходных *d*-элементов

Элемент	Потенциалы ионизации, э. в.								Устойчивые валентные состояния
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Sc($3d^14s^2$)	6,54	12,80	24,75	73,90	—	—	—	—	III
Ti($3d^24s^2$)	6,83	13,57	27,47	43,24	99,80	—	—	—	II, III, IV
V($3d^34s^2$)	6,87	14,65	29,31	48,00	65,20	128,9	—	—	II, III, IV, V
Cr($3d^54s^1$)	6,76	16,49	30,95	49,60	73,20	90,6	161,0	—	II, III, VI
Mn($3d^54s^2$)	7,43	15,64	33,69	52,00	76,00	98,0	119,0	196,0	II, III, IV, VI, VII
Fe($3d^64s^2$)	7,90	16,48	30,64	57,40	78,0	102,0	128,0	—	II, III, VI
Co($3d^74s^2$)	7,86	17,05	33,49	53,00	—	—	—	—	II, III
Ni($3d^84s^2$)	7,63	18,15	35,16	56,00	—	—	—	—	II, III
Cu($3d^{10}4s^1$)	7,72	20,29	36,83	—	—	—	—	—	I, II
Zn($3d^{10}4s^2$)	9,36	17,96	39,70	—	—	—	—	—	II

Таким образом, в парогазовой фазе, когда оксиды титана находятся в состоянии, близком к молекулярному (ионному или атомному), или при температурах плазменного состояния вещества, возможно, будут устойчивыми низшие окислы титана.

В расплаве солей и шлаков низшие валентные формы титана сохраняют устойчивость только при отсутствии окислителей. Так, в расплаве хлористого калия титан и его трихлорид взаимодействуют с образованием в основном Ti^{2+} . В вакууме кристаллический двуххлористый титан устойчив до 400° С. В водных средах и в горных породах устойчив Ti^{4+} [8].

В титановых шлаках состояние окисления титана и содержание катионов-окислителей регулируют технологическими приемами, поэтому титан низших валентностей может сохраняться в кристаллических фазах, известных под названием аносовита, тагировита и бардинита [5, 10].

Восстановление титанатов железа. Метатитанат, представляющий собой сложный окисел, в восстановительных условиях может изменять селективно

Таблица 2

Стабильность кристаллических TiO (решетка NaCl) и TiO_2 (рутила) (цикл Борна—Габер)

[Ar]3d ²		[Ar]	
реакция	ккал/моль	реакция	ккал/моль
$Me_{\text{ТВ}} = Me_{\text{Г}}$	111,7	$Me_{\text{ТВ}} = Me_{\text{Г}}$	111,7
$Me_{\text{Г}} = Me^{2+} + 2e$	312,0	$Me_{\text{Г}} = Me^{4+} + 4e$	1000,0
$0,5\text{O}_2 = \text{O}_{\text{Г}}$	59,6	$\text{O}_2 = 2\text{O}$	119,2
$\text{O}_{\text{Г}} + 2e = \text{O}^{2-}_{\text{Г}}$	—66,0	$2\text{O} + 4e = 2\text{O}^{2-}$	—132,0
$Me^{2+} + \text{O}^{2-} = Me\text{O}_{\text{ТВ}}$	—441,75	$Me^{4+} + 2\text{O}^{2-} = Me\text{O}_{2\text{ТВ}}$	—1507

¹ Авторы: В. А. Резниченко, И. А. Карязин, Г. А. Меньялова, Н. И. Талмуд, С. Ф. Ильяшенко.

Т а б л и ц а 3

Стабильность кристаллических Ti_2O_3 (решетка корунда) и Ti_2O (решетка Na_2O) (цикл Борна—Габера)

[Ar] 3d ⁴ s		[Ar] 3d	
реакция	ккал/моль	реакция	ккал/моль
$2Me_{TB} = 2Me_r$	223,4	$2Me_{TB} = 2Me_r$	223,4
$2Me_r = 2Me^+ + 2e$	229,8	$2Me_r = 2Me^{3+} + 6e$	1262,0
$0,5O_2 = O_r$	59,6	$1,5O_2 = 3O_r$	178,8
$O_r + 2e = O^{2-}$	-66,0	$3O_r + 6e = 3O^{2-}$	-198,0
$2Me^+ + O^{2-} = Me_2O_{TB}$	-647,0	$2Me^{3+} + 3O^{2-} = Me_2O_{3TB}$	-1829,6

валентность железа или одновременно валентность титана. Появление разновалентных ионов титана изменяет катионное окружение анионов кислорода в плотной их упаковке, что создает энергетически выгодные условия для кристаллохимических изменений: образования новых фаз и твердых растворов на основе решеток исходных, промежуточных и конечных химических соединений. Развитие указанных химических и физических явлений определяется температурой, составом газа-восстановителя и сродством восстановителя к кислороду. Так, селективное восстановление железа и появление в продуктах взаимодействия $Fe_{мет}$ и TiO_2 в состоянии равновесия получает дальнейшее развитие при температурах ниже 1336° К и составе газовой фазы $p_{H_2O} : p_{H_2} < 0,1099$ [10].

В области более высоких температур по мере снижения содержания закиси железа процесс восстановления сопровождается рядом изменений: образуются кристаллические фазы $FeO \cdot 2TiO_2$ и TiO_2 , твердые растворы ограниченной растворимости двуокиси и полутораокиси титана в метатитанате железа и неограниченной растворимости компонентов в решетке дититаната железа с общей формулой $nFeO \cdot 2TiO_2 \cdot mTi_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot pTiO_2$ ($n \gg m+p$) и твердые растворы на основе рутила. В метатитанате железа Ti_2O_3 растворяется в результате компенсационного изоморфизма ($2Ti^{3+}$ занимают тетраэдрические пустоты гексагональной плотной упаковки, компенсируя $3Fe^{2+}$), двуокись титана переходит в раствор, видимо, вследствие структурного изоморфизма (октаэдры TiO_6 замещают FeO_6 в кольчатых слоях метатитаната железа — шесть октаэдров, соединенных ребрами, в каждом из шести колец слоев).

При растворении Ti_2O_3 создаются условия для образования твердого раствора неограниченной смесимости в метатитанате железа, и низкое содержание в нем Ti^{3+} объясняется развитием твердофазной реакции: $2Ti^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe + 2Ti^{4+}$. Указанный раствор может образоваться на основе только решетки полутораокиси титана при углетермическом восстановлении метатитаната железа, так как в этом случае Fe^{2+} восстанавливается углеродом до низких концентраций, сосуществующих с Ti^{3+} [5].

Ограниченная растворимость двуокиси титана в ильмените в значительной степени связана с трудностью изменения поведения TiO_6 в кольчатых слоях ильменита без перестройки сцепления октаэдров и, очевидно, вызвана образованием метастабильной структуры ильменита из-за развития указанного выше структурного изоморфизма. При распаде такой структуры в зернах ильменита образуются включения в виде тонких полос и точек, различимые при увеличении более чем в 1000 раз (поляризованный свет) [10]. В этом случае, когда соотношение TiO_6 и FeO_6 в шестерных кольчатых слоях достигает 2 : 1, изменяется сцепление кислородных октаэдров: они соединяются вершинами в колонки вдоль оси четвертого порядка, которые связываются асимметричными октаэдрами FeO_6 [11, 12]. образу-

ется новая структура дититаната железа, аналогичная структуре псевдобрукита [13].

Дититанат железа восстанавливается водородом по экзотермической реакции до образования рутила, обладающего меньшей энергией решетки. Это также подтверждают термодинамические исследования системы: константа равновесия указанной реакции с ростом температуры уменьшается, поэтому выход двуокиси титана также падает. На выход TiO_2 можно повлиять, используя восстановитель с более высоким сродством к кислороду. Однако в этом случае могут образоваться низшие окислы титана, так как разновалентные катионы титана в твердом растворе обнаруживаются даже при восстановлении титанатов железа водородом.

Как известно, в восстановительных условиях решетка дититаната железа может растворять значительные количества двуокиси титана. Образование указанного твердого раствора можно объяснить тем, что четырехвалентный катион титана с большим предпочтением по сравнению с железом в его дититанате занимает октаэдрические пустоты [14]. При таком замещении октаэдры TiO_6 сцепляются по трем общим ребрам, как у брукита, решетка которого близка к $FeO \cdot 2TiO_2$. Это структурное соответствие позволяет, видимо, сохранить ромбическую решетку до состава твердого раствора $FeO \cdot 12TiO_2$. В указанном твердом растворе катионы железа в октаэдрах, соединяющих колонки TiO_6 , могут с определенным предпочтением замещаться Ti^{3+} по аналогии с Fe^{3+} в псевдобруките (по типу изовалентного изоморфизма) [11]. Такая структурная возможность может дополнительно ускорять восстановление двуокиси титана, поэтому в твердом растворе наряду с двуокисью титана может растворяться полутораокись титана:



$$\Delta F_T^0 = -47\,200 + 26,58T. \quad (2)$$

В восстановительных условиях ниже определенного предела по содержанию закиси железа (возможно, ниже состава $FeO \cdot 12TiO_2$) твердый раствор распадается: Ti^{3+} окисляется до Ti^{4+} , сцепление октаэдров TiO_6 изменяется. Они соединяются противоположными ребрами в колонки, которые сцепляются вершинами, образуя устойчивую структуру с решеткой рутила. В результате появляется новая фаза, содержащая в своем составе ограниченное число примесных компонентов, влияющих на оптические свойства рутильной фазы.

Несколько иная картина образования твердого раствора с ромбической решеткой (аносовита) наблюдается в процессах восстановления окислов железа и титана в области высоких температур и кристаллизации аносовита из расплава. В последнем случае развивается структурный изоморфизм типа $Ti_2O_3 \cdot TiO_2 - FeO \cdot 2TiO_2$, $Ti_2O_3 \cdot TiO_2 - MgO \cdot 2TiO_2$, $Ti_2O_3 \cdot TiO_2 - Al_2O_3 \cdot TiO_2$ и т. д., характерный для изоморфного ряда аносовита. В отличие от $FeO \cdot 2TiO_2$ решетка аносовита сохраняется до комнатной температуры благодаря стабилизации ее примесными компонентами. Но часто в аносовите наблюдаются выделения рутила в виде включений или ориентированной полосчатой структуры, которые свидетельствуют о частичном распаде аносовита с выделением избыточного компонента из раствора.

Восстановление ортотитаната железа практически не изучено. Восстановление титанатных структур, аризонита и титаномagnetита, отличается рядом особенностей.

Аризонит восстанавливается с образованием метатитаната железа в качестве промежуточной фазы. Затем восстановление протекает так же, как указано выше. Что касается титаномagnetита, то до температуры 800° С в нем селективно восстанавливается magnetит, начиная с 900° С селективное восстановление magnetита наблюдается только в начальный период, а затем magnetит и ильменит восстанавливаются совместно. Как показали исследования [1], торможение восстановления закиси железа ильменита по сравнению

с магнетитом вызвано окислительным характером равновесной газовой фазы, выделяющейся при восстановлении магнетита, по отношению к продуктам восстановления метатитаната железа [5]. При восстановлении титаномagnetита твердым углеродом закись железа восстанавливается одновременно в магнетите и ильмените.

Как было рассмотрено выше, титанатные фазы имеют общность строения, выражающуюся в присутствии октаэдров TiO_6 (своеобразных «молекул твердого титаната»), которые при переходе от одного титаната к другому по-разному ориентированы в твердом теле — сцеплены между собой. Образование металлической фазы (механизм процесса) существенно отличается от рассмотренного выше образования титанатной фазы. Понимание этого механизма может помочь изучению проводимости и выяснению некоторых предположений о передаче электронов от восстановителя к окислителю.

Наличие в переходных металлах локализованных d -уровней определяет проводимость титанатов железа. Иногда проводимость, создаваемую d -электронами, называют «вторым механизмом полупроводимости» [14]. Этот механизм состоит в том, что d -электрон атома металла может, не меняя энергии, перейти октаэдр анионов кислорода и «перескочить» к самому близкому атому подрешетки железа. Так как время такого перескока пренебрежимо мало, а возможность перехода электронов в обратном направлении от ближайших атомов подрешетки железа вполне вероятна, то такое движение электронов может рассматриваться как перекрытие d -орбиталей и создание зоны проводимости.

В случае оксидов указанная зона служит «своеобразным каналом», по которому электроны восстановителя устремляются к энергетически более выгодным положениям в пределах электронных орбиталей железа. Такое движение электронов в зоне d -проводимости определяет не только механизм восстановления железа, но и образование связи Fe—Fe (по типу π -связей). Эта разновидность ковалентной связи как бы «стягивает» атомы подрешетки железа в титанат в металлическую фазу.

Некоторые аналитические зависимости восстановления титанатов железа. Полученные в результате обработки опытных данных аналитические зависимости восстановления железных руд справедливы и для восстановления титанатов железа.

Для начального этапа процесса восстановления линейная зависимость получена в координатах функции $[1 - (1 - R^{1/2})]^2 - \tau$, где R — доля прореагировавшего вещества, τ — время (формула Янгера). Линейная зависимость в координатах $[1 - (1 - R)^{2/3} \cdot \frac{2}{3} R] - \tau$, справедливая более чем для 90% длительности процесса, получена Кранк-Гистлингом и Браунштейном. Однако точное уравнение для описания процесса восстановления рудной частицы было получено Валенси. Линейная зависимость в координатах $\{[1 + (z-1) R]^{1/2} + (z-1)(1-R)^{1/2}\} - \tau$ сохраняется до 100% взаимодействия. В этом уравнении z получено из уравнения $r_2^3 - r_1^3 = z(r_0^3 - r_1^3)$, где r_0 — первоначальный радиус; r_1 — радиус непрореагировавшей сердцевинки частицы; $r_2 - r_1$ — толщина металлизированного слоя. При $z=1$ уравнение Валенси превращается в уравнение Кранк-Гистлинга—Браунштейна. Полученные зависимости носят эмпирический характер. Они являются математической интерпретацией протекающих восстановительных процессов железорудных частиц определенной геометрической формы.

Для восстановления в слое или брикетах скорость процесса восстановления может быть выражена уравнением

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{C_0 - C_p}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{K} + \frac{Q}{\gamma S D}} S, \quad (3)$$

где β — константа внешней диффузии, $см/сек$; K — кинетическая константа скорости реакции, $см/сек$; D — коэффициент диффузии, $см^2/сек$; Q — коли-

чество восстановленного рудного вещества; γ — плотность восстанавливаемого материала; S — реакционная поверхность; C_0 — исходная и C_p — равновесная концентрации, $г/см^3$.

Для диффузионной области

$$\frac{dQ}{d\tau} = K_2 \frac{(C_0 - C_p)}{Q} \quad (4)$$

или

$$Q = A\tau^{0.5}. \quad (5)$$

Для кинетической области

$$\frac{dQ}{d\tau} = K (C_0 - C_p) S. \quad (6)$$

или

$$Q = B\tau. \quad (7)$$

Для области, скорость процесса восстановления в которой лимитируется внешней массообменом:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \beta S (C_0 - C_p) \quad (8)$$

или

$$Q = C\tau. \quad (9)$$

В общем случае для процесса уравнение имеет следующий вид:

$$Q = L\tau^\varphi, \quad (10)$$

где L — коэффициент, зависящий от природы и концентрации реагирующих веществ, φ — показатель степени, для процессов, протекающих в кинетической или внешнелдиффузионной областях, равный 1; для процессов, лимитируемых диффузионным торможением в слое твердого продукта, равный 0,5.

Указанные постоянные величины могут быть легко определены при аноморфировании зависимости (10) в координатах $\lg Q - \lg \tau$.

Для последовательного процесса восстановления через кинетическую и диффузионную области аналитическая зависимость выражается уравнением

$$\frac{K_2 Q^2}{2} + K_1 Q = K_1 K_2 C_0 \tau \quad (11)$$

или

$$Q^2 = a + b\tau. \quad (12)$$

Если принять, что Q — величина, пропорциональная полноте восстановления окислов железа B , то зависимость приобретет вид

$$B^2 = a_1 + b_1 \tau \quad (13)$$

и полностью совпадает с эмпирическими зависимостями восстановления титанатов железа и титаномagnetитов твердым углеродом [1, 5]. Однако в отличие от эмпирической зависимости в уравнении (13) коэффициенты a_1 и b_1 имеют определенный физико-химический смысл: a_1 пропорционально кинетической константе, b_1 — коэффициенту диффузии. Таким образом, изучение процесса восстановления в лабораторных условиях позволяет получить диффузионные и кинетические константы, определить температурную зависимость этих констант и, пользуясь этими данными, количественно оценивать развитие процесса восстановления.

Обработывая опытные данные по изучению кинетики восстановления титанатов железа с помощью методологии переходного комплекса, получили следующие уравнения свободной энергии его образования:

$\Delta F_T^* = 81\,300 - 71,7T$ (для кинетической области), (14)

$\Delta F_T^* = 39\,500 - 35,7T$ (для переходной области), (15)

$\Delta F_T^* = 16\,000 - 17,2T$ (для диффузионной области). (16)

Энтропия образования активированного комплекса в кинетической области приближается к энтропии органических соединений, оставаясь большей для двуокиси углерода; в диффузионной области она близка к энтропии элементарного железа, в переходной — к энтропии окиси углерода.

Если предположить, что образование активированного комплекса лимитирует процесс, то в начальный период восстановления титанатов железа твердым углеродом скорость распада поверхностного комплекса на углероде (кинетическая область процесса) будет определять скорость процесса в целом, миграция окиси углерода — в переходной, и диффузия железа — в диффузионной областях процесса.

На опытной установке или промышленном агрегате полученные в лабораторных исследованиях зависимости полностью не могут быть использованы, поскольку носят абсолютный характер. Однако их обычно применяют для построения математической модели процесса, которая может быть использована для всестороннего аналитического исследования процесса или заложена в основу автоматического управления технологическим процессом с использованием станции автоматического управления (САУ) либо, в более сложном случае, — электронно-вычислительной машины.

Иногда бывает достаточно в каждом конкретном случае устанавливать общие эмпирические зависимости и раскрывать физико-химический смысл постоянных членов этой зависимости. Так, чаще всего удельная производительность ($P_{уд}$) агрегата выражается равенством

$$P_{уд} = \frac{A}{\tau^n}, \tag{17}$$

где τ — время пребывания шихтовых материалов в печи; A — величина, пропорциональная максимальной производительности, если $n=0$, и определяемая геометрией агрегата и физическими свойствами шихтовых материалов; n — показатель степени, величина которого зависит от соотношения процессов восстановления, плавления, испарения и др.

Выяснение связи металлургических свойств рудных веществ, кинетических и физических констант, определяемых в лабораторных условиях, с постоянными величинами в основном технологическом уравнении (17) представляет собой задачу, которую приходится решать при исследовании каждого конкретного металлургического процесса, протекающего в электропечи, доменной печи или другом агрегате.

2. Распределение элементов между минералами титановых шлаков¹

Минералогическую основу титановых шлаков (содержащих 60—90% TiO_2), получаемых при электротермической переработке железотитановых концентратов, составляет искусственный минерал — аносовит [5, 15, 16]. Состав его сложный, в нем объединена широкая группа твердых растворов на основе высокотемпературной модификации окисла Ti_3O_5 . Соотношение

¹ Авторы: И. А. Карязин, А. А. Морозов, Г. А. Меняйлова, В. А. Резниченко.

ионов титана низших валентностей в нем переменное, что отражено в коэффициентах его формулы: $m (Ti_2O_3 \cdot TiO_2) \cdot n (TiO \cdot 2TiO_2)$.

Моноклинная решетка Ti_3O_5 близка к ромбической, присущей простым окислам титановых шлаков в соединениях типа $Me_2O_3 \cdot TiO_2$ и $MeO \cdot 2TiO_2$, где $Me^{3+} - Al^{3+}, Cr^{3+}$, а $Me^{2+} - Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$ [17]. Отражая возможность взаимного растворения окислов (соединений) с близкой кристаллической решеткой и широкого изоморфизма ионов металлов при этом, формулу аносовита расшифровывают следующим образом: $m [(Ti, Al, Cr)_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot n [(Ti, Mg, Fe, Mn) O \cdot 2TiO_2] \cdot pTiO_2$.

Исследованиями [18] установлено, что в состав аносовитов титановых шлаков входит избыточное сверх стехиометрического количество TiO_2 (~6 мол. %). Окислением аносовита оно может быть увеличено до 60 мол. % при сохранении им гомогенности.

В меньшем количестве в шлаках в виде самостоятельной фазы присутствует рутил, образованный из свободной двуокиси титана, не вошедший в решетку аносовита. И, наконец, второстепенной фазой является стекло, заполняющее узкие промежутки между призматическими или игольчатыми кристаллами аносовита и рутила. Соотношение между указанными фазами, так же как и их состав, может колебаться в зависимости от условий кристаллизации, химического состава исходных концентратов, а также температуры и режима плавки.

Переменный состав аносовита обуславливает непостоянство важнейших технологических свойств титановых шлаков (плавкости, вскрываемости в хлоре, серной кислоте и др.). Изучение его помогает объяснить процессы, протекающие при электроплавке. Однако проведение при этом непосредственного химического анализа не представляется возможным из-за трудности отделения аносовита в мономинеральном виде от сопутствующих фаз [19]. Поэтому представляют интерес другие методы его исследования.

Ниже приведены результаты качественного исследования состава аносовита различных типов титановых шлаков методом локального рентгено-спектрального анализа на микроанализаторе MS—46 фирмы «Жамека».

Объектом исследования служили образцы промышленных титановых шлаков от плавки самотканского, иршинского и лемненского концентратов и синтетические титановые шлаки самотканского типа (табл. 4). Изучение отобранных промышленных шлаков с различной степенью восстановления их при плавке и разным содержанием примесей в сочетании с крайними по составу аносовита синтетическими шлаками позволило составить более полную картину распределения элементов между структурными составляющими шлаков.

По минералогическому составу эти образцы не однородны. Образцы промышленных шлаков, являющиеся типичными шлаками аносовитовой структуры, характеризуются обычным для них соотношением фаз (аносовит с не-

Таблица 4
Химический состав шлаков

Шлак	Обозначение на рис. 1	Содержание, %										
		TiO ₂ общ.	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	CaO
Самотканский	а	83,64	53,28	27,33	6,47	3,11	2,79	2,16	1,15	1,68	—	2,15
Иршинский	б	83,27	59,3	21,6	13,2	1,0	3,65	1,1	0,4	0,5	0,5	—
Лемненский	в	—	—	—	—	2,04	2,83	0,72	0,71	0,11	0,26	0,19
Синтетический	з	83,88	75,4	7,6	5,0	4,0	3,0	2,5	1,0	1,5	—	—
	д	88,88	80,0	8,0	—	4,0	3,0	2,5	1,0	1,5	—	—
	е	76,56	36,5	36,5	15,0	4,0	3,0	2,5	1,0	1,5	—	—
Иршинский	ж	80,01	53,17	24,4	13,21	2,08	3,23	0,7	0,71	0,29	0,25	0,22

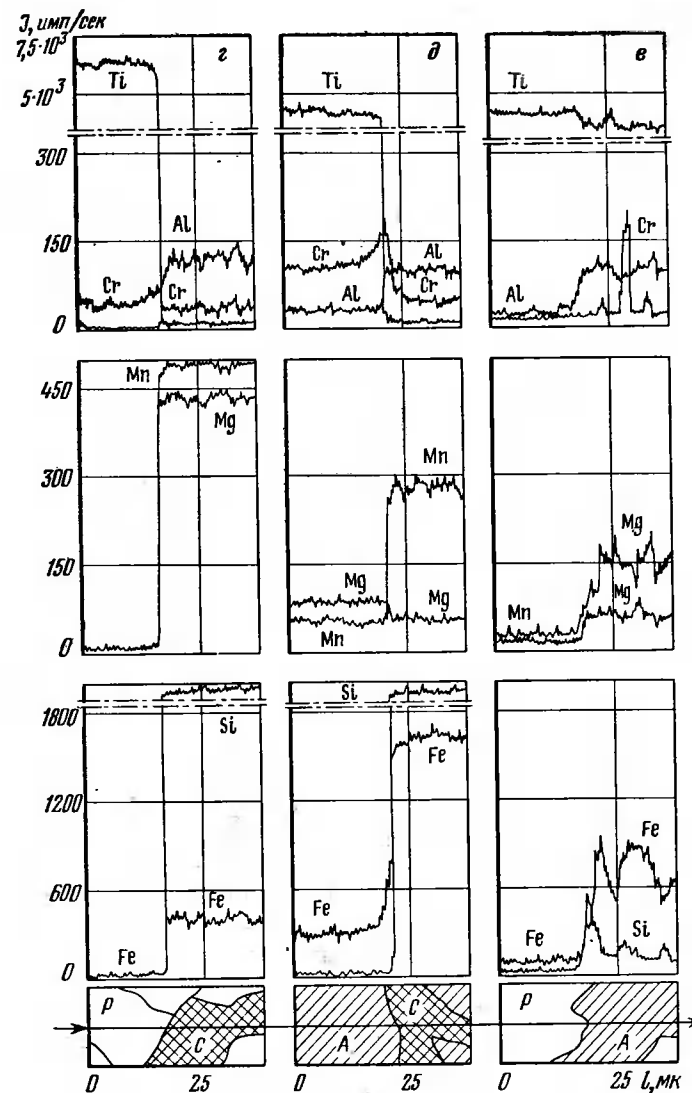
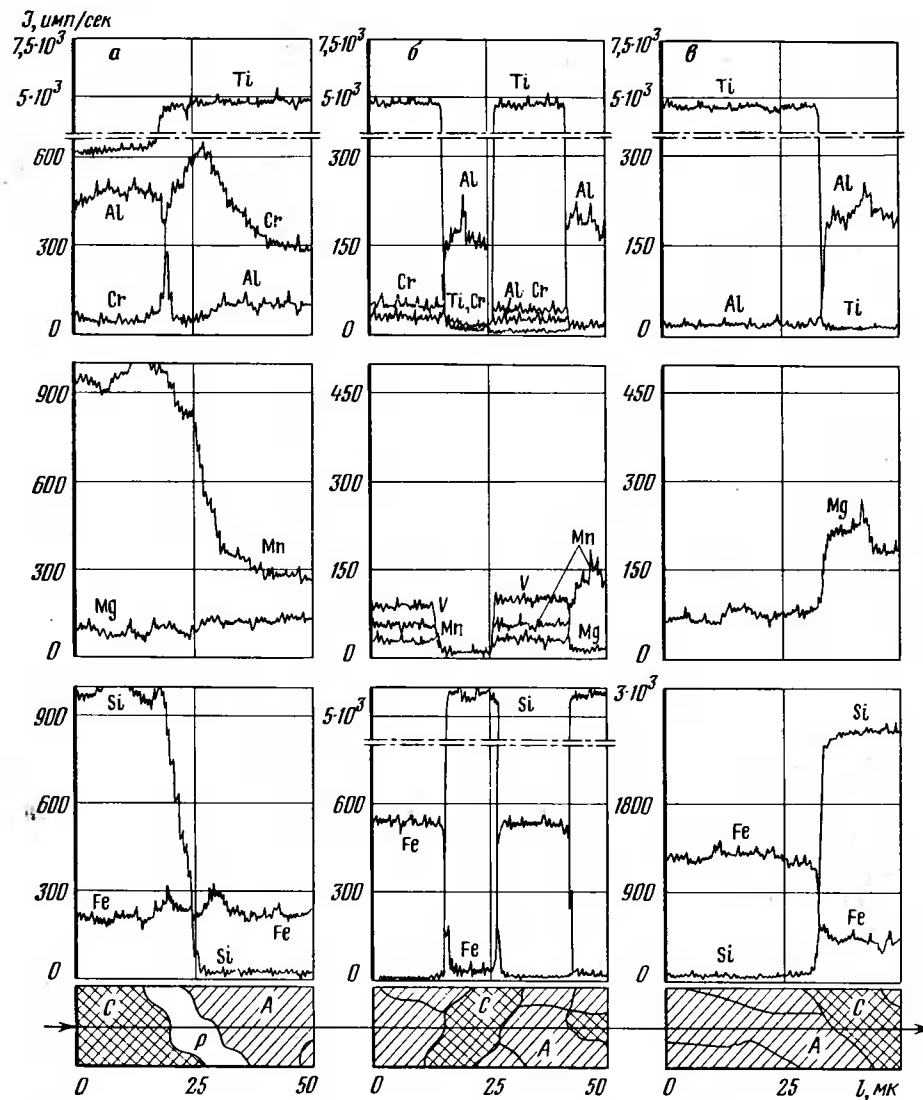


Рис. 1

Концентрационные кривые распределения элементов в минеральных фазах (А — анортит, Р — рутил, С — стекло) титановых промышленных (а, б, е) и синтетических (з, д, е) шлаков

большим количеством стекла). Из синтетических шлаков аналогичный минералогический состав имеет шлак д. Шлак з состоит в основном из фазы рутилового типа с незначительными (~5%) включениями стекла, а шлак е — только из анортита и рутила при отсутствии стекловидной фазы.

Концентрационные кривые распределения элементов в различных фазах изученных образцов шлака приведены на диаграммах (рис. 1), на которых видно, что интенсивность линий титана наибольшая в фазе рутилового типа (см. рис. 1, з—е). Это соответствует наименьшей растворимости в ней примесных элементов. Интенсивность линий титана резко падает на участках стекловидной фазы, однако не снижается до уровня фона, несколько превышая его. Из этого следует, что титан входит в состав стекла, хотя в какой форме, не ясно. Один из возможных ее вариантов — соединение $3\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, существование которого установлено в системе $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ [20].

Высокий уровень интенсивности линий титана в стекле в образце а (см. рис. 1) объясняется повышенным содержанием в шлаке окиси кальция, которая, выделяясь в стекло, связывает и титан.

Хром является характерной примесью самотканских шлаков и обнаруживается в каждой из трех фаз. В порядке уменьшения содержания хрома они располагаются следующим образом: анортит, рутил, стекло. Концентрация хрома в приграничных слоях зерен анортита повышается (см. рис. 1, а, д).

На поведении алюминия природа шлака не сказывается. В любом случае он преимущественно выделяется в стекло.

Характер распределения марганца и магния определяется, по-видимому, катионным насыщением решетки анортита, которое, исходя из его общей формулы, можно записать в виде суммы $m(\text{Ti}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}) + n(\text{Ti}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$. При насыщении первым из анортита в стекло переходит марганец, вторым — магний.

По форме концентрационной кривой ванадия можно заключить, что он приурочен к анортиту.

Таблица 5
Интенсивность рентгеновского излучения (J , $имп/сек$) элементов и расчетный состав (на окисел, C , %) в минеральных фазах титанового шлака (I — в центре зерна, II — на периферии)

Фаза	Ti		Fe		Al		Mg		Mn		V	
	C	J	C	J	C	J	C	J	C	J	C	J
Аносовит	93,9	54 882	1,54	2 599	0,3	131	0,18	235	Не опр.	Не опр.	1,08	256
	94,5	55 055	4,07	4 074	0,32	144	0,16	218	0,01	0,06	1,06	225
Стекло	11,62	6 793	13,04	12 618	0,87	364	0,08	103	—	0,1	0,1	26
	15,98	9 343	7,45	7 221	0,4	164	0,12	148	5,97	0,64	0,64	155
Эталон	—	97 536	—	124 651	—	78 389	—	197 202	—	—	—	42 148

Железо распределяется аналогично марганцу. При катионном заполнении решетки аносовита оно вытесняется в стекло, а при отсутствии насыщения преимущественно остается в составе аносовита.

Особенностью поведения кремния можно считать его присутствие в аносовите в незначительном количестве (концентрационные линии расположены выше фона). В образце e это проявляется наиболее отчетливо, в минералогическом составе его не обнаружено стекла. По-видимому, соотношение основных компонентов в этом шлаке таково (см. табл. 4), что все примеси имели возможность войти в решетку аносовита, а избыточная двуокись титана выделилась в виде самостоятельной фазы. Характер распределения хрома, марганца, магния, алюминия, железа и кремния на данном участке зерна аносовита свидетельствует о его неравномерном составе в отличие от других исследованных образцов.

Кроме записи концентрационных кривых были замерены интенсивности рентгеновского излучения титана, железа, алюминия, магния, марганца и ванадия в аносовите и стекле в точке. Замеры проводили в центре и на периферии зерна и стекловидного включения. Усредненные данные этого исследования приведены в табл. 5. Здесь же показаны и рассчитанные на их основании процентные содержания компонентов шлака в форме окислов в обеих фазах. Полученные данные находятся в полном соответствии с записанными концентрационными кривыми.

3. Исследование плавкости титанатов в системе искусственного аносовита термографическим методом ¹

Свойства аносовита исследовали в системе $Ti_3O_5-FeTi_2O_5-MgTi_2O_5$. Выбор ее определялся необходимостью исключить сложную и мало надежную операцию выделения в чистом виде аносовита из титановых шлаков.

Учитывая структурную совместимость (каждый из индивидуальных компонентов имеет близкую кристаллическую решетку [17, 21], ромбическую

¹ Авторы: И. А. Карязин, А. А. Морозов, Г. А. Меньяйлова, В. А. Резниченко, В. И. Соловьев.

для $FeO \cdot 2TiO_2$ и $MgO \cdot 2TiO_2$ и моноклинную, близкую к ромбической для Ti_3O_5), можно было ожидать неограниченную взаимную растворимость в данной системе, число фазовых составляющих в которой сведено к минимуму и представлено одним аносовитом. По содержанию важнейших окислов (FeO , MgO , Ti_2O_3 и TiO_2) в этой системе представлены шлаки (аносовиты) восстановительной электроплавки титаномангнетитовых и ильменитовых концентратов [5].

При приготовлении смесей требуемого состава первоначально в печи ТВВ-4 (в вакууме) синтезировались исходные образцы субокиси титана и дититанатов железа и магния. Затем в ней же из полученных веществ синтезировались твердые растворы аносовита. Гомогенность образцов проверяли минералогическим методом. Однофазные отбирали для исследования плавкости в вольфрамовой микропечи, обеспечивающей получение рабочих температур до $2000^\circ C$.

Опыты проводили в атмосфере чистого гелия, которым печь заполнялась после создания в ней разрежения $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Навеску величиной 0,1—0,2 г помещали в молибденовый тигелек. Для регистрации и записи температуры кристаллизующегося шлака использовали автоматический фотоэлектронный цветовой пирометр ЦЭП-3.

Состав исходных минералов и результаты определения температуры плавкости методом бесконтактного термического анализа приведены в табл. 6.

Таблица 6

Состав исходных материалов и температура плавкости синтетического аносовита в системе $Ti_3O_5-FeO \cdot 2TiO_2-MgO \cdot 2TiO_2$

№ образ-ца	Состав, %							Темпе-ратура плав-кости, °C
	шихта					по анализу		
	Ti ₂ O ₅ *	FeO · 2TiO ₂	MgO · 2TiO ₂	FeO	Ti ₂ O ₃	FeO	Ti ₂ O ₃	
1	—	20	80	6,21	—	7,14	—	1695
2	—	40	60	12,42	—	Не опр.	—	1595
3	—	60	40	18,63	—	20,36	—	1455
4	—	80	20	24,84	—	23,45	—	1480
5	20	60	20	18,63	11,57	Не опр.	Не опр.	1490
6	20	40	40	12,42	11,57	То же	То же	1590
7	20	60	20	18,63	11,57	» »	» »	1535
8	40	40	20	12,42	23,14	» »	19,4	1570
9	40	20	40	6,21	23,14	» »	18,17	1595
10	60	20	20	6,21	34,71	» »	28,01	1655
11	20	—	80	—	11,57	» »	Не опр.	1550
12	40	—	60	—	23,14	» »	19,38	1630
13	60	—	40	—	34,71	» »	32,51	1620
14	80	—	20	—	46,28	» »	41,6	1615
15	80	20	—	6,21	46,28	» »	Не опр.	1680
16	60	40	—	12,42	34,71	15,16	То же	1660
17	40	60	—	18,63	23,14	18,25	» »	1515
18	20	80	—	24,84	11,57	19,67	» »	1485
19	90	5	5	1,55	52,06	Не опр.	» »	1690

* Содержание Ti_3O_5 в синтезированной субокиси титана составляло 90%.

Экспериментальные составы расположены на концентрационном треугольнике с вершинами Ti_3O_5 , $FeO \cdot 2TiO_2$, $MgO \cdot 2TiO_2$ по узлам сетки, нанесенной через 20%. Контрольные химические анализы на FeO и Ti_2O_3 , выполненные для некоторых образцов, показали незначительное смещение состава от расчетного.

Однако некоторое изменение состава образцов в ходе опыта все же происходило, так как на полированных шлифах наряду с аносовитом обнаружены

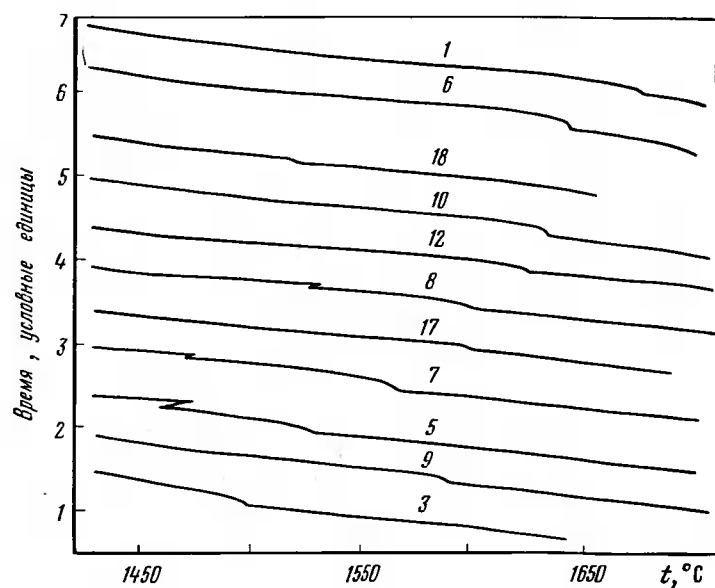


Рис. 2
Образцы термограмм, снятых при охлаждении расплавов системы $\text{Ti}_3\text{O}_5\text{—FeO} \cdot 2\text{TiO}_2\text{—MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ бесконтактным методом
Цифры на кривых — номера образцов в табл. 6

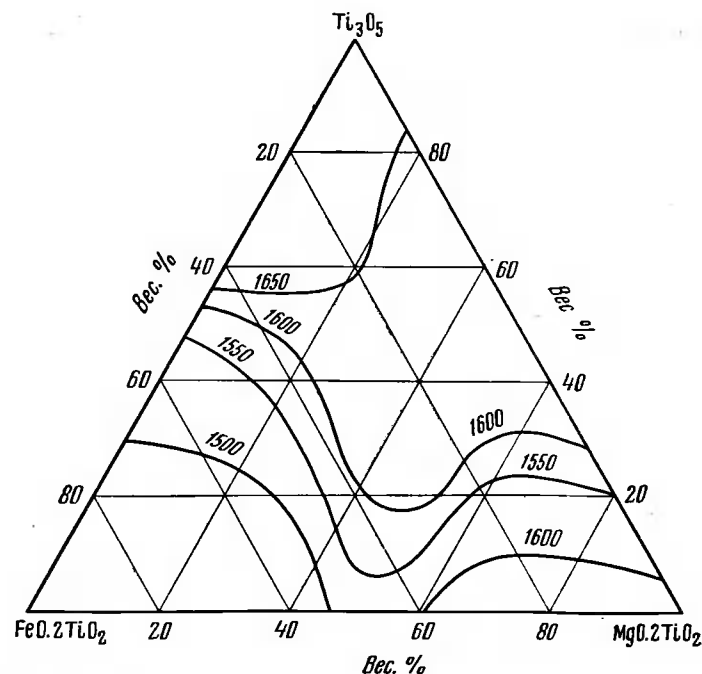


Рис. 3
Диаграмма плавкости системы $\text{Ti}_3\text{O}_5\text{—FeO} \cdot 2\text{TiO}_2\text{—MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$

в меньшем количестве металлическая фаза и рутил. По-видимому, в условиях эксперимента система не равновесна и поэтому протекает реакция $\text{FeO} + \text{Ti}_2\text{O}_3 = \text{Fe} + 2\text{TiO}_2$. По термодинамическому расчету [22] равновесия этой реакции изменение свободной энергии $\Delta F_T^\circ = -5880 + 3,47 T$, откуда легко получить температуру начала окисления полтораоксида титана до двуокиси закисью железа, равную 1695° K (1422° C). При всех температурах выше указанной этот процесс термодинамически невероятен. Вследствие ограниченного времени пребывания образцов при температурах опыта, лежащих ниже 1400° C, эта реакция не получает значительного развития.

На синтезированных образцах аносовита методом бесконтактной термографии с использованием цветового пирометра сняты термограммы (рис. 2). Термограммы различных образцов отличаются только одним или одновременно двумя эффектами. Поскольку растворы кристаллизуются в определенном температурном интервале, на термограммах должны фиксироваться температурные остановки, соответствующие началу и окончанию процесса кристаллизации. Наличие только одного излома на кривых охлаждения может быть связано с более слабым проявлением теплового эффекта, соответствующего окончанию кристаллизации, или с более узкой областью кристаллизации. Температуру плавкости в случае двух изломов на кривых охлаждения определяли как среднюю для данного интервала кристаллизации.

Результаты термографических измерений обобщены в виде диаграммы плавкости системы (рис. 3). Диапазон плавкости изученных расплавов довольно широк (1450—1700° C), что обусловлено влиянием химического состава растворов.

По величине плавкости на диаграмме выделяются три области, примыкающие к вершинам концентрационного треугольника. По указанным выше причинам возможно некоторое смещение изотерм на диаграмме плавкости. Самая легкоплавкая область (< 1500°) обнаруживается в растворах, обогащенных закисью железа. Увеличение содержания Ti^{3+} и Mg^{2+} способствует повышению температуры плавления аносовита до 1650° в первом и до 1600° во втором случаях. Это закономерно, если исходить из представления об аносовите как о смешанном кристалле [5], в котором совместно кристаллизуются соединения разного химического состава с одинаковой кристаллической формой. Повышение температуры плавления раствора определяется, таким образом, возрастанием доли более высокотемпературного соединения, например субоксида титана (температура плавления 1870° C) или дититаната магния (температура плавления 1652° C). То же самое, но в противоположном направлении происходит и при обогащении твердого раствора легкоплавким компонентом, например дититанатом железа, температура плавления которого 1450° C.

Полученные данные согласуются с результатами измерений аналогичных свойств титанатов в синтетических многокомпонентных системах [22, 23], в которых плавкость аносовита также определяется количеством Ti^{3+} и Fe^{2+} в его решетке.

4. Опытнo-промышленное освоение двухстадийного процесса плавки железотитановых концентратов¹

Основная технологическая задача рудовосстановительной плавки железотитановых концентратов состоит в получении титанового расплава определенного состава. Успешное ее решение в значительной степени зависит от организации процессов восстановления окислов железа. При этом процесс восстановления двуокиси титана до низших окислов должен быть ограничен.

¹ Авторы: В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, И. А. Карязин, Б. А. Бочков.

В нашей стране титановые шлаки получают в закрытых электропечах мощностью 5 *Мва* и открытых печах мощностью 10,5 *Мва* [24, 25]. Плавки ведут в полузакрытом и закрытом режимах работы электропечи. При полузакрытом режиме процесс можно условно разделить на три периода: первый — загрузка и расплавление шихты с получением железистого расплава, второй — восстановление в нем закиси железа до необходимого содержания путем периодической подачи на расплав антрацита, третий — прогрев, отстой металла от шлака и выпуск продуктов плавки после определенного съема электроэнергии.

При закрытом режиме отсутствует период доводки расплава, так как в подсодовом пространстве печи поддерживается небольшое положительное давление (0,2—0,4 мм вод. ст.) и все необходимое количество восстановителя задается в шихту с учетом косвенного восстановления окислов железа.

Основной недостаток существующей технологии плавки — периодичность процесса, обусловленная применением неподготовленной (порошковой) шихты. Развивающиеся в результате процессы восстановления требуют работы электропечи при низких напряжениях, что приводит к большим электрическим потерям.

Радикальным способом повышения эффективности работы печи может явиться двухстадийный процесс плавки железотитановых концентратов.

Сущность его заключается в том, что ильменитовый или железотитановый концентрат, сгранулированный совместно с углеродом (в форме окатышей), восстанавливается при температурах 1200—1250° С вне электропечи: во вращающейся трубчатой печи, печи кипящего слоя либо конвейерной машине (первая стадия процесса). При этом степень восстановления окислов железа достигает 65—80%, а двуокись титана практически не восстанавливается. Нагретый и восстановленный концентрат поступает на плавку в электропечь, где он расплавляется, окислы железа довосстанавливаются, продукты плавки разделяются на два слоя и нагреваются до температур, обеспечивающих их выпуск из печи (вторая стадия).

Применение для плавки нагретой и предварительно восстановленной шихты существенным образом меняет структуру теплового баланса процесса, поскольку: 1) тепло, вносимое шихтой, составляет 20—25% общей потребности тепла на второй стадии процесса плавки (табл. 7—9); 2) снижается приход тепла за счет электроэнергии, необходимой для восстановления окислов железа; 3) уменьшается тепло, уносимое газами. Так, для концентрата, содержащего 17,5% TiO_2 и 75,5% окислов железа, потребность в тепле снижается с $1,35 \cdot 10^6$ до $0,48 \cdot 10^6$ ккал/т (при условии восстановления окислов железа на 75% и температуре нагрева шихты 850° С). Повышение степени восстановления на твердой стадии процесса до 90% позволяет уменьшить потребность в тепле за счет электроэнергии в 3,8 раза.

В этих условиях можно вести плавку при более высоких напряжениях, что должно благоприятно отражаться на технологических показателях работы электропечи.

Лабораторная [25] и полупромышленная проверки [26, 27] технологии получения титановых шлаков по двухстадийной схеме подтвердили ее целесообразность. Ниже приведены результаты опытно-промышленных работ в этом направлении, выполненных Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР совместно с одним из заводов МЧМ СССР.

Разработка промышленной технологии приготовления окатышей. Висушенные шихтовые материалы (табл. 10) после дозирования подают в трубчатую шаровую мельницу сухого помола, где их измельчают до содержания в них класса — 0,074 мм, равного 75—80%. После увлажнения 5%-ным раствором поверхностно активного вещества их окомковывают на тарельчатом грануляторе диаметром 3 м.

Раствор сульфитного щелока готовят в автоклавах, доводят до заданной плотности ($\gamma = 1150$ г/л) в баках-мешалках и затем из мерной емкости периодически подают на гранулятор через форсунки.

Т а б л и ц а 7
Тепловой баланс одностадийной плавки

Приход тепла, %			Расход тепла, %		
	I	II		I	II
1. Тепло, вносимое материалами	0,33	0,42	1. Тепло на диссоциацию окислов	50,96	38,51
2. Тепло экзотермических реакций	22,63	18,97	2. Тепло, уносимое металлом	9,54	4,07
3. Тепло за счет электроэнергии	77,04	80,61	3. Тепло, уносимое шлаком	5,88	25,52
			4. Тепло, уносимое газами	5,56	3,84
			5. Тепловые потери	28,06	28,06
Итого:	100,00	100,00	Итого:	100,00	100,00

Примечание. I — пудожгорский, II — самотканский концентрат.

Т а б л и ц а 8
Тепловой баланс стадии восстановления концентратов во вращающейся печи

Приход тепла, %			Расход тепла, %		
	I	II		I	II
1. Тепло, вносимое материалами	1,06	1,27	1. Тепло на диссоциацию окислов	41,81	36,44
2. Тепло от сгорания топлива	24,47	39,32	2. Тепло, уносимое металлической фазой	3,48	1,94
3. Тепло экзотермических реакций	74,47	59,41	3. Тепло, уносимое неметаллической фазой	5,66	16,64
			4. Тепло, уносимое газами	17,49	17,27
			5. Тепловые потери	31,56	27,71
Итого:	100,00	100,00	Итого:	100,00	100,00

Примечание. I — пудожгорский, II — самотканский концентрат.

Т а б л и ц а 9
Тепловой баланс стадии электроплавки восстановленного концентрата

Приход тепла, %			Расход тепла, %		
	I	II		I	II
1. Тепло, вносимое материалами	19,52	25,28	1. Тепло на диссоциацию окислов	29,73	16,53
2. Тепло от сгорания топлива	16,21	13,90	2. Тепло, уносимое металлом	22,27	6,98
3. Тепло за счет электроэнергии	64,27	60,82	3. Тепло, уносимое шлаком	13,72	43,81
			4. Тепло, уносимое газами	3,25	1,65
			5. Тепловые потери	31,03	31,03
Итого:	100,00	100,00	Итого:	100,00	100,00

Примечание. I — пудожгорский, II — самотканский концентрат.

Таблица 10

Состав шихт

Компоненты шихты	Состав, %			Компоненты шихты	Состав, %		
	I	II	III		I	II	III
Лемпенский концентрат	88—90	42—45	60—63	Магнетитовый концентрат	—	35—38	—
Самотканский концентрат	—	—	27—30	Черногорский уголь	10—12	18—20	10—12

Примечание. Возврат составляет 20—25%.

Сходящие с гранулятора сырые окатыши через вибrolоток направляют на палеты конвейерного сушила (высота слоя 160—180 мм) для предварительной сушки. Окончательная сушка производится в шахтном сушиле. Ниже приведены показатели этого процесса:

Конвейерное сушило		Скорость фильтрации,	
Удельная производительность, т/м ² .час	0,4	м ³ /(м ² /час)	0,27
Температура, °С, по зонам:		Влажность окатышей после сушки, %	3—5
I	70—80	Шахтное сушило	
II	110—120	Температура, °С, по секциям:	
III	80—90	I	60/50
Расход воздуха, м ³ /час:		II	50/40
нагнетаемого	15000—17000	III	45/40
отсасываемого	17000—19000	Расход воздуха, м ³ /час	12000—13000

Процесс окомкования углесодержащих шихт протекает удовлетворительно, прочность получаемых сырых окатышей составляет 2,5—4 кг/окатыш. Этот показатель выше полученного в лабораторных условиях [26], что объясняется использованием гранулятора большего диаметра.

Применение двух видов сушил обусловлено тем, что одно конвейерное сушило из-за небольшой его длины не обеспечивает снижения влажности окатышей до требуемого предела (менее 2%). Сложная система сушки вызывает дополнительные перегрузки, что приводит к значительным разрушениям окатышей. Низкая производительность сушил — следствие очень малой скорости фильтрации теплоносителя через слой окатышей и необходимости поддерживать пониженные температуры в конце конвейерного и шахтного сушил.

Таблица 11

Химический состав окатышей

Партия	Содержание компонентов, %													п. п. п.
	FeO _{бш.}	C	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	S
I	21,3	7,38	54,8	1,6	1,90	0,11	23,6	6,2	0,26	0,40	0,42	0,20	0,11	0,23
II	32,5	12,20	30,4	4,4	1,90	0,12	39,0	6,8	0,22	0,60	0,94	0,20	0,08	0,31
III	18,7	6,74	51,9	1,5	2,50	1,03	23,4	3,0	0,47	0,10	0,80	0,20	0,14	0,22

Повышение в шахтном сушиле температур выше указанных приводит к самовозгоранию окатышей. Причинами его служат местные очаги перегрева (выше 250° С) и воспламенение летучих, выделяющихся из каменного угля.

Единое конвейерное сушило с необходимыми технологическими параметрами позволит повысить производительность процесса сушки и качество готовых окатышей (гранул).

В табл. 11 и 12 даны характеристики каждой из трех партий полученных окатышей. Улучшение механических свойств окатышей, приготовленных в заводских условиях, объясняется упрочняющим воздействием гранулятора большего диаметра по сравнению с лабораторным, улучшением смачиваемости рудоглеродистой массы из-за применения ПАВ. Недостаток окатышей, приготовленных на сульфитном щелоке, — их низкая влагостойкость.

Физические свойства окатышей из железотитановых концентратов (табл. 13) приближаются к свойствам гранул соколовско-сарбайских концентратов, обладающих высокой восстановимостью и успешно используемых для прямого получения стали из железных руд.

На основании опытно-промышленной проверки технологии составлена балансовая схема производства окатышей (рис. 4), позволяющая наглядно представить основные потоки движения материалов, определить потери и оборот материалов, установить причины снижения выхода годного и эффективности всего процесса.

Ниже приведены оптимальные параметры технологии окомкования железотитановых концентратов с восстановителем при использовании в качестве связующего сульфитного щелока:

Таблица 12
Характеристика шихты и окатышей

Партия	Шахта			Сырые окатыши		Готовые окатыши			
	влаг-ность, %	класс —0,074 мм, %	C, %	влаг-ность, %	сопротивление на разламывание, кг/окатыш	C, %	сопротивление на разламывание, кг/окатыш	прочность на удар, %	прочность на истирание, %
I	4,8	79,7	6,54	8,50	3,4	7,38	45,0	40,9	25,2
	3,8*	72,0	4,52	7,20	2,1	6,36	32,0	24,6	17,3
	5,5**	87,2	8,10	9,80	5,2	8,38	68,0	53,3	42,0
II	4,7	79,7	12,01	—	—	11,87	37,0	42,0	27,6
	4,2*	75,6	8,97	—	—	8,67	30,0	36,0	20,6
	5,4**	85,6	13,56	—	—	13,90	48,0	52,6	40,7
III	4,7	80,5	5,99	—	—	6,95	64,0	38,1	27,1
	3,8*	75,0	4,92	—	—	6,40	40,0	33,3	22,0
	5,4**	84,8	7,20	—	—	7,60	90,0	43,3	31,3
								+20	+10
								+5	+5
								—5	—5

* В этой строке приведены минимальные значения.
** В этой строке приведены максимальные значения.

Шихта		Температура сушки по зонам, °C:	
Влажность перед мельницей, %	Не более 1	I	80
		II	120
		III	150
Крупность после измельчения (класс — 0,074 мм), %		Готовые окатыши	
	75—80	Содержание класса 5—20 см, %	Не менее 95
Влажность перед окомкованием, %	4—5	Прочность на раздавливание, кг/окатыш	Не менее 40
Расход связующего (по твердому), %	4—5	Прочность на удар, %	Не менее 35
Сырые окатыши		Прочность на истирание, %	Не менее 30
Ситовой состав (содержание класса 5—20 мм), %	Не менее 95	Выход годного, %	Не менее 90
Влажность в зависимости от содержания восстановителя, %	8—10	Производительность, т/час	5

Разработка промышленной технологии двухстадийного процесса выплавки титановых шлаков. Опытнo-промышленная проверка технологии двухстадийного процесса (предварительное восстановление и плавка окомкованных с углеродом железотитановых концентратов) проведена на установке вращающаяся печь — электропечь. Длина вращающейся печи 22 м, диаметр кожуха 3,6 м, диаметр внутренний (в свету) 3,1 м, толщина футеровки 0,25 м, уклон продольной оси к горизонту 2%, скорость вращения 0,5 об/мин, разрежение в загрузочной головке печи 8—10 мм вод. ст. Разгрузочная камера печи оборудована мазутной форсункой и воздушной горелкой.

Таблица 13

Физические свойства окатышей

Свойство	Партия			Свойство	Партия		
	I	II	III		I	II	III
Насыпной вес, т/м³	1,46	1,57	1,68	Кажущийся уд. вес, г/см³	3,55	2,26	2,29
Истинный уд. вес, г/см³	3,65	2,97	2,93		—	27,00	22,00
				Пористость, %			

Вращающаяся печь работает по принципу противотока: материалы двигаются навстречу газовому потоку. Шихта нагревается теплом, выделяемым при сжигании в трубчатой печи бурого угля фракции 0—50 мм (53,3% С; 37,3 летучих; 0,32 S; 10,5 золы; 29,3% влаги). Первоначальный расход его 0,5 т/т окатышей. Воздух для сжигания угля и окиси углерода, образующейся в процессе восстановления окислов железа, подается в трубчатую печь через центральную фурму от воздуходувки низкого давления, а также тремя вентиляторами, установленными на корпусе печи.

Тепловой режим работы трубчатой вращающейся печи зависит от распределения температур газа по ее длине. Она составляет: в середине 1050—1100° С; на расстоянии 4 м от загрузочного конца 700—800° С. Температура регулируется количеством воздуха, подаваемого в печь для сжигания 1 т угля (4000—5000 м³).

Вращающаяся печь обладает заметной тепловой инерцией: после изменения количества подаваемого воздуха тепловой режим стабилизируется только через два-три часа.

Стапельная электропечь типа СКБ—6060 имеет номинальную емкость 10 т, диаметр кожуха 3,76 м, диаметр электродов 0,35 м, диаметр их распада 1,1 м. Мощность печного трансформатора с пятью ступенями напряжения в интервале 278—202 в при подсоединении по схеме треуголь-

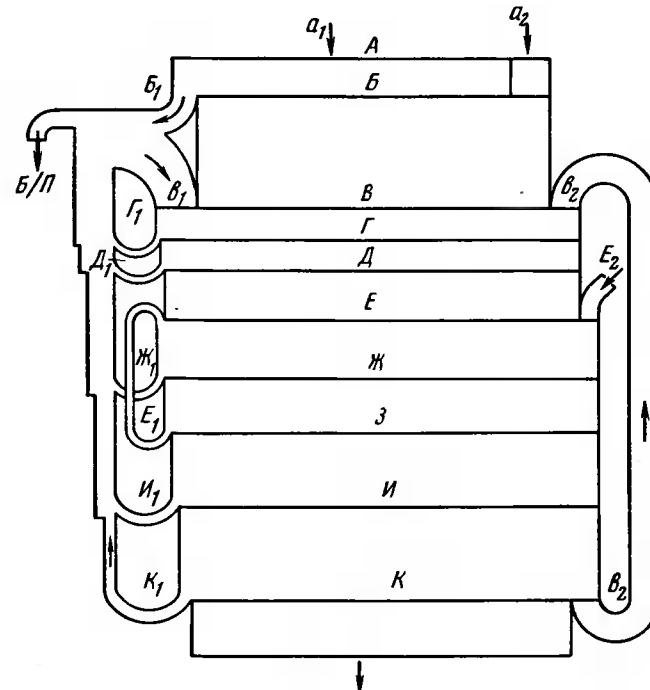


Рис. 4

Схема материального баланса процесса получения окатышей

А — шихтовка (a_1 — концентрат 90 кг; a_2 — восстановитель 10 кг); Б — сушка (B_1 — выпыливание 7 кг, выход материалов 93 кг); В — дозировка 112 кг (B_2 — возврат окатышей 8 кг, возврат пыли 11 кг); Г — доизмельчение (G_1 — выпыливание 1 кг; выход материалов 111 кг); Д — увлажнение (D_1 — выпыливание 2 кг; выход материалов 109 кг); Е — окомкование (E_1 — возврат влажных окатышей; E_2 — добавка сульфатного щелока 5 кг; выход материалов 116 кг); Ж — укладка окатышей на ленточное сушило (J_1 — выпыливание 1,5 кг, выход гранул — 114,5 кг); З — сушка окатышей (выход окатышей 112,5 кг); И — грохочение (I_1 — выпыливание 2 кг; выход окатышей 110,5 кг); К — готовые окатыши 100 кг (K_1 — выпыливание 2,5 кг); Б/П — безвозвратные потери (5 кг)

ник — звезда и столько же в интервале 160,5—116,5 в при подсоединении по схеме звезда — звезда составляет 4 Мва. Для равномерного распределения шихты по ванне печь оборудована механизмом для вращения ее корпуса вокруг вертикальной оси со скоростью 0,5—3,5 об/час.

Горячая металлизированная шихта через питатель подается из закрытого футерованного контейнера (емкостью 7,35—7,5 т) на откос электропечи. Плавка начинается после загрузки около 3 т шихты. Электрический режим работы печи выбирают в зависимости от состояния ванны, однако основная его цель — быстрое расплавление шихты, что достигается использованием высокого напряжения (278 в). После завершения расплавления переходят на более низкое напряжение (247 или 222 в) и прогревают шлак до температуры 1650—1700° С.

Восстановление окислов железа ильменита во вращающейся печи. На полноту развития этого процесса в основном влияют температура и продолжительность пребывания шихты (окатышей) в зоне высоких температур, реакционная способность и дозировка восстановителя.

В условиях, когда используют рудугольные окатыши с постоянным количеством восстановителя, на степень металлизации наиболее ощутимо влияет равномерность распределения температуры в объеме печи, по которой можно судить о стабильности технологического режима.

Эта равномерность достигается регулированием величины часовой подачи окатышей, топлива и количества вдуваемого в печь воздуха.

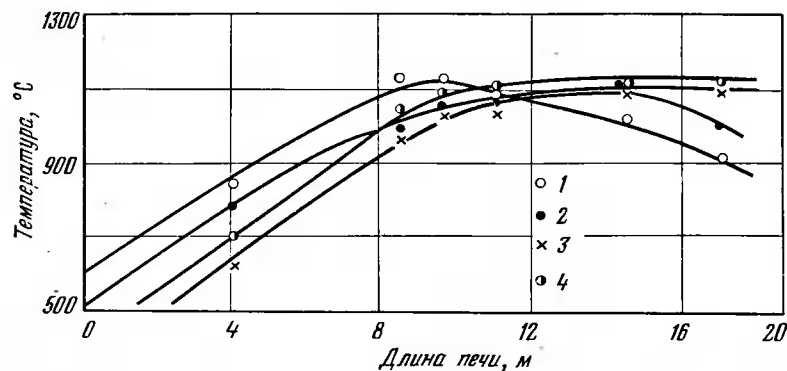


Рис. 5
Распределение температур по длине вращающейся печи при различной ее производительности, т/час:
1 — 3,5; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 8

Из данных, представленных на рис. 5, следует, что при подаче окатышей 3,5 т/час зона высоких температур печи узка и смещена в сторону загрузочной части. Широкая и устойчивая зона таких температур образуется при подаче окатышей более 4 т/час. Замер в середине печи (в третьей точке) 158 показаний температуры позволил получить наиболее вероятное ее значение, равное $1075 \pm 5^\circ \text{C}$. Частотограмма распределения температур и соответствующие им степени металлизации окатышей представлены на рис. 6. Процесс восстановления окислов железа интенсивно протекает при температуре газовой фазы выше 900°C (степень металлизации в этом случае составляет более 40%).

В условиях установившегося режима работы вращающейся печи получены стабильные показания степени восстановления окислов железа в окатышах. Разброс значений степени восстановления, вычисленный как отношение $\text{Fe}_{\text{мет}}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ и выраженный в процентах, находится в пределах $82,95 \pm 93,19\%$.

С помощью статистических методов обработки результатов всех полученных опытных данных [27] можно построить график плотности распределения степени металлизации (рис. 7) и определить доверительные интервалы среднего значения при уровне значимости, равном 0,1. Полученные значения средней величины степени металлизации для окатышей из ильменитового концентрата составляют $75,54 \pm 1,68\%$, а для окатышей из титаномагнетитового концентрата $88,2\% \pm 1,08\%$. Более высокое среднее значение во втором случае свидетельствует о лучшей восстановимости титаномагнетитового концентрата.

Таблица 14

Результаты процессов плавки восстановленной шихты

Температура шихты, °C	Степень восстановления, %	Расход электроэнергии, кет · ч/т	Состав шлага, %			Температура шихты, °C	Степень восстановления, %	Расход электроэнергии, кет · ч/т	Состав шлага, %		
			FeO	TiO ₂	S				FeO	TiO ₂	S
460	75,53	1500	7,96	87,00	0,26	580	89,02	1300	9,66	84,80	0,10
500	82,88	850	13,02	83,30	0,09	700	89,24	1140	7,55	87,30	0,09
530	78,57	1345	1,93	87,50	0,15	730	91,80	1240	6,94	85,50	0,12
540	73,33	1300	4,24	85,90	0,13	750	86,59	1030	7,61	83,10	0,12
550	80,45	1240	11,32	78,80	0,12	850	92,90	1135	7,95	85,80	0,09
560	84,90	1045	9,90	84,60	0,08	860	94,76	1060	9,68	84,60	0,09
570	86,92	1180	8,09	85,90	0,07	870	93,23	1050	10,58	85,40	0,09

Минералогическое исследование образцов восстановленных концентратов показало, что они состоят в основном из металлического железа (7,6—29,9%) с подчиненным количеством ильменита и аносовита. В аносовите вероятно содержание небольшого количества полтораоксида титана. Однако определение низких окислов титана химическим методом не позволяет обнаружить их присутствия. По данным рентгеноструктурного анализа, интенсивность линий, относящихся к дититанату железа, очень слабая.

Электроплавка восстановленных и нагретых окатышей. Как следует из данных табл. 14, повышение температуры и степени восстановления шихты способствует снижению расхода электроэнергии на получение 1 т шлага. Так, при температуре $460\text{—}610^\circ \text{C}$ и степени восстановления 75—80% расход электроэнергии составляет $1200\text{—}1500 \text{ кет} \cdot \text{ч/т}$ шлага, содержащего 83—87% TiO_2 и 1,9—7,9% FeO . Увеличение температуры шихты до 860°C при одновременном повышении степени ее восстановления позволяет уменьшить расход электроэнергии до $970\text{—}1060 \text{ кет} \cdot \text{ч/т}$.

Процесс расплавления шихты протекает при ровном ходе печи, отсутствии резких вскипаний шлага и характеризуется стабильностью электрического режима. На более высокий коэффициент мощности (0,91) получен при работе с напряжением 278 в (табл. 15). Переход на меньшее напряжение приводит к снижению коэффициента мощности до 0,89, которое, однако, существенного влияния на производительность электропечи не оказывает.

Полученные результаты электроплавки восстановленной шихты (табл. 16) следует рассматривать как минимально возможные при осуществлении двухстадийного процесса получения титановых шлаков. Расчеты показывают, что даже в этом случае производительность печи по сравнению с одностадийным процессом возрастает в 1,9 раза.

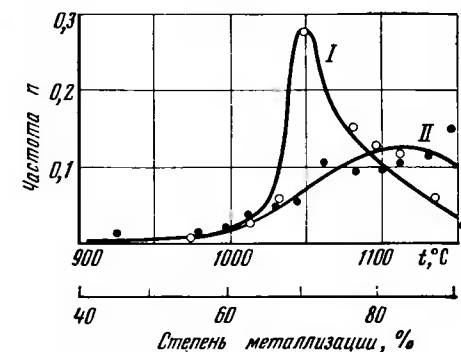


Рис. 6
Кривые плотности распределения температур в середине печи (I) и степени металлизации окатышей первой партии (II)

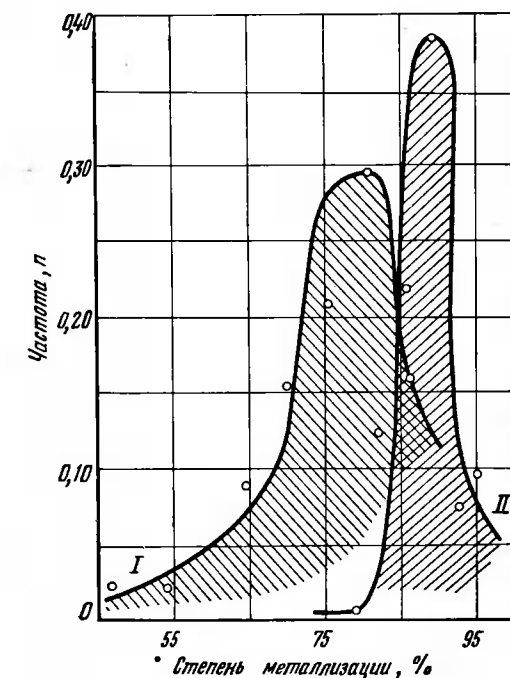


Рис. 7
Кривые плотности распределения степени металлизации окатышей первой и второй партии

Таблица 15

Основные электротехнические показатели некоторых плавов

Ступень напряжения, в	Сила тока, <i>ка</i> , по фазам			Мощность, <i>квт</i>			<i>cos φ</i>	Вес шлака, <i>Гт</i>	Уд. расход электро- энергии, <i>квт · ч/т</i>	Продол- житель- ность плавки, <i>мин</i>	Средне- часовая произво- дительно- сть, <i>т</i>
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>P_{акт}</i>	<i>P_{реак}</i>	<i>P_{общ}</i>					
278	10,40	12,40	11,60	4860	2380	5300	0,916	5750	1490	106	3,24
	11,25	13,40	11,50	3820	1525	4110	0,927	6000	1050	99	
	9,45	9,85	10,25	3710	1830	4140	0,896	6200	1290	130	
	10,70	10,70	11,00	4560	2200	5060	0,902	5800	1570	121	
247	8,75	9,75	10,95	4040	1900	4460	0,905	5600	965	83	3,3
	9,70	9,70	11,80	3650	1815	4070	0,898	5900	1210	119	
	10,50	10,20	11,25	3942	1900	4380	0,901	6000	1180	108	
	9,15	9,35	10,50	3595	1530	3890	0,923	5900	1078	106	
222	10,80	10,80	11,50	3395	1690	3780	0,898	5750	1080	95	3,16
	11,30	11,85	12,20	3910	2140	4460	0,878	5000	1340	115	
	9,60	9,45	11,60	3490	1418	3790	0,920	5800	1110	112	
	8,95	10,30	9,65	3190	1558	3550	0,899	5800	1010	111	
	10,70	11,80	11,75	3570	1838	4020	0,890	6300	905	96	

Таблица 16

Показатели процесса двухстадийной плавки

Показатели	Максимальное значение	Минимальное значение	Среднее значение
Содержание $Fe_{общ}$ в окатышах, %	28,7	20,2	25,2
Содержание $Fe_{мет}$, %	22,89	10,96	18,99
Степень металлизации, %	90,5	44,72	75,53
Температура на питателе, °C	870	460	646
Расход электроэнергии, <i>квт·ч/т</i>	1745	672	1195
Содержание FeO в шлаке, %	22,5	1,26	11,55
Содержание TiO_2 , %	88,8	67,5	81,63

5. Восстановление железотитановых концентратов в кипящем слое¹

Двухстадийный способ производства титановых шлаков возможен не только с использованием вращающейся печи и электропечи, весьма эффективной может быть комбинация печь кипящего слоя (КС) — электропечь.

Печи кипящего слоя, применяемые для различных видов скоростной обработки твердых сыпучих материалов, обладают рядом преимуществ [28]. Основные из них следующие.

1. Интенсивное перемешивание концентрата (или окатышей), обеспечивающее выравнивание температур и концентраций и равномерность восстановления.

2. Высокие значения коэффициентов тепло- и массообмена, обеспечивающие высокие скорости восстановления.

3. Возможность восстановления концентрата в широком диапазоне размеров частиц, в том числе и дисперсных, с максимальным использованием их колоссальной активной поверхности.

4. Возможность и удобство использования любого вида восстановителя.

5. Высокая удельная (на 1 м³ полезного объема) производительность, сравнительно малые размеры печей и низкие капитальные затраты на их сооружение.

6. Сравнительно простое устройство печей КС, легкость их механизации и автоматизации;

7. Небольшое гидравлическое сопротивление, независимость его величины от скорости оживающего агента, низкие энергетические затраты.

8. Отсутствие громоздкого, требующего специального ухода механического и электротехнического оборудования.

9. Легкость полезного использования тепла и теплотворной способности отходящих от печи газов в котлах-утилизаторах для производства пара и электроэнергии.

Основная трудность восстановительного обжига железотитановых концентратов в печах КС та, что этот процесс с высокой скоростью (кинетическая область) может протекать при температурах, превышающих температуры размягчения и спекания обрабатываемого материала и продуктов его восстановления. Это приводит к нарушению газодинамического режима кипящего слоя и зарастанию рабочего пространства печи. Проведение процесса при низких температурах, при которых частицы остаются твердыми, нецелесообразно, так как доступные, но не столь активные, как водород, восстановители значительно снижают скорость процесса.

Исследование скоростного восстановления в кипящем слое железотитановых и особенно ильменитовых концентратов, содержащих наиболее трудно-восстановимую составляющую — метатитанат железа, при температурах, обеспечивающих высокую скорость и степень восстановления (но без восстановления двуокиси титана), а также определение оптимальных параметров протекания этого процесса без спекообразования и нарушения режима псевдооживления является актуальной задачей в разработке технологии двухстадийной плавки титановых концентратов с получением искусственных титанатов (титановых шлаков) и чугуна.

Восстановление твердым углеродом. При восстановлении гранул углеродом в кипящем слое существенную роль играет газ, используемый для псевдооживления и нагрева гранул. Экономически выгодно и удобно в этом случае использование продуктов горения дешевых видов топлива, таких, как доменный или генераторный газ. Продукты их горения, содержащие более 70% N₂ и до 25% CO₂, являются слабоокислительными газами. Поэтому трудно полностью восстановить ильменит твердым углеродом, но на первом этапе разработки двухстадийного способа, как показано расчетами [26], экономически целесообразно восстановление гранул на 65—70%.

Лабораторные опыты в условиях, близких к условиям кипящего слоя (быстрый нагрев, избыток газов, фильтрующий слой), проведены на установке, схема которой представлена на рис. 8.

Гранулы, приготовленные химико-каталитическим способом из кусинского ильменитового концентрата¹ (навеска до 15 г), помещенные в корзинку из хромоникелевой проволоки, нагреваются в установленной в силитовую печь кварцевой реакционной трубке, через которую со скоростью 40—60 л/час пропускают смесь газов, состоящую из 75% N₂ и 25% CO₂ и имитирующую продукты горения доменного газа. После восстановления гранулы быстро охлаждают в другой кварцевой трубке в потоке азота, а затем измельчают и анализируют на содержание в них $Fe_{мет}$, $Fe_{общ}$ и $C_{ост}$. Слипаемость гранул фиксируют визуально.

На рис. 9 представлены результаты опытов, проведенных при температурах 1100—1350° C (через 50°) с продолжительностью выдержки от 5 до 25 мин, с использованием двух партий гранул размером от 2 до 7 мм следую-

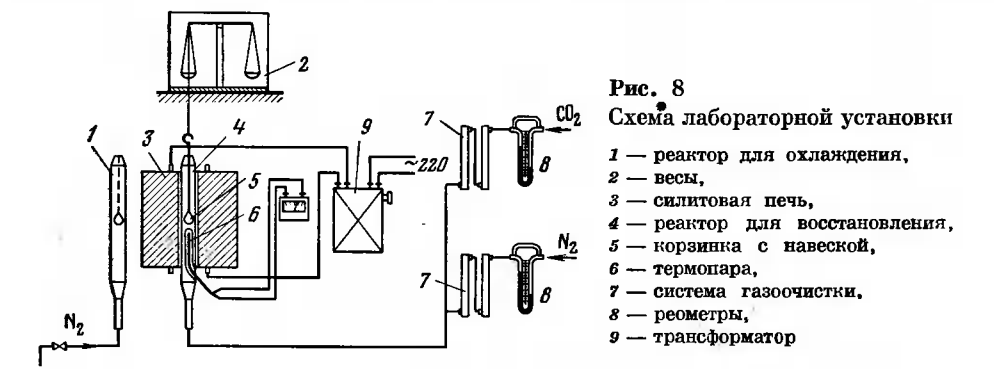
¹ Химический состав концентрата, %: 43,6 TiO₂; 8,77 Fe₂O₃; 36,73 FeO; 3,34 Al₂O₃; 4,14 SiO₂, 1,05 CaO; 3,02 MgO; 0,84 MnO; 0,22 Cr₂O₃; 0,35 V₂O₅.

¹ Авторы: Ю. С. Галушко, В. А. Резниченко.

шего состава, %: 1) 30,8—37,3 Fe_{общ}; 29,6—32,5 TiO₂ и 20,5 C_{всх}; 2) 33,5—40 Fe_{общ}; 31,8—32,5 TiO₂ и 13,9 C_{всх}.

Как следует из этих данных, с понижением температуры процесса за 5 мин выдержки повышается степень восстановления гранул и снижается содержание в них остаточного углерода.

Гранулы с повышенным содержанием углерода восстанавливаются лучше. При температуре 1300° С максимальная степень восстановления (~70%)



за 5 мин не зависит от содержания C_{всх}. С увеличением продолжительности выдержки до 10 мин степень восстановления снижается, при этом в значительной мере снижается содержание C_{ост}. При дальнейшем увеличении выдержки в интервале 10—15 мин наблюдается менее интенсивное снижение степени восстановления, но содержание C_{ост} уменьшается с прежней интенсивностью. При выдержке от 15 до 25 мин концентрация металлического железа в гранулах непрерывно снижается, как и концентрация остаточного углерода.

На основании полученных результатов можно предположить следующий механизм процессов, протекающих при восстановлении гранул твердым углеродом в потоке окислительных газов.

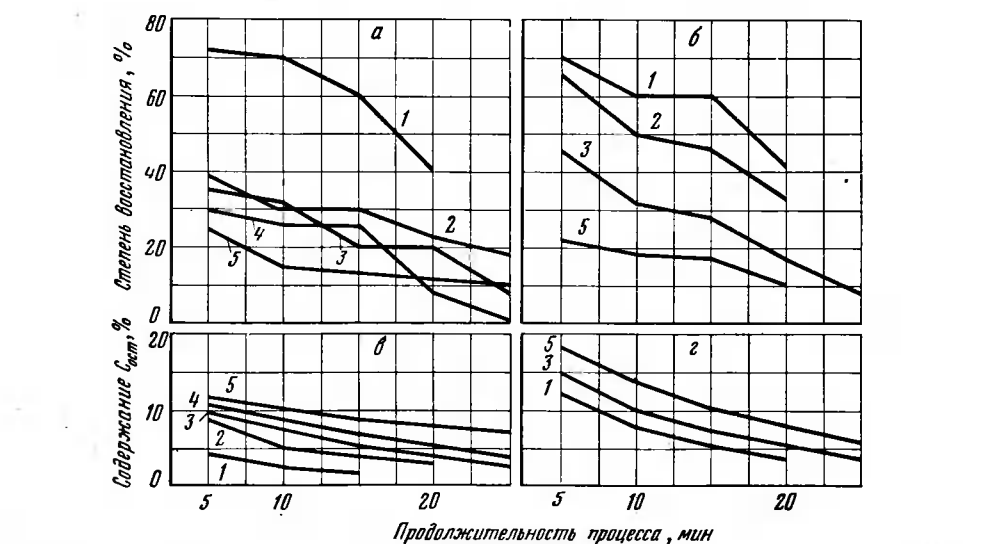


Рис. 9
Зависимость степени восстановления ильменитовых гранул (а, б) и содержания остаточного углерода в них (в, г) от температуры и времени выдержки при C_{всх}, равной, %:
а, в — 13,9; б, г — 20. Температура, °C:
1— 1300; 2 — 1250; 3 — 1200; 4 — 1150; 5 — 1100

В момент внесения гранул в зону реакции они быстро нагреваются с некоторым восстановлением окислов железа. После этого в течение 3—5 мин, когда концентрации окислов железа и C_{всх} высоки, гранулы интенсивно восстанавливаются по всему их объему до максимально возможной степени при заданной температуре. При этом углерод гранул расходуется на восстановление окислов железа и на создание восстановительной атмосферы, в том числе и на поверхности гранул. Начиная с пятой минуты выдержки, когда углерод с поверхности гранул значительно израсходовался, ранее восстановленное железо окисляется также с поверхности. В удаленных слоях гранул происходит восстановление, но с пятой по десятую минуту протекания процесса общая скорость окисления превалирует над скоростью восстановления и суммарная концентрация Fe_{мет} падает. С десятой по пятнадцатую минуту поверхностные процессы восстановления—окисления в основном заканчиваются, зона реакции смещается к центру гранул, доступ CO₂ газового потока ухудшается и углерод расходуется на защиту внутренних участков Fe_{мет} от окисления и на интенсификацию восстановления. Наступает равенство скоростей процессов восстановления и окисления (горизонтальные или пологие участки на кривых рис. 9, а, б) по всему объему гранул. Начиная с пятнадцатой минуты протекания процесса, когда содержание углерода в них снижается почти в 2 раза, происходит его непрерывная газификация и дальнейшее окисление ранее восстановленного железа.

Визуальные наблюдения процессов шлакообразования показывают, что при температурах 1100—1150° С независимо от продолжительности восстановления гранулы между собой не спекаются. При температурах 1200—1250° С спекание происходит при выдержке более 10 мин после расходования 1/3 исходного количества углерода. При температуре 1300° С и выше спекание гранул начинается при выдержке 5 мин при расходе углерода 1/3 и более от исходного количества.

Проведенные опыты свидетельствуют о том, что оптимальные условия восстановления углеродистых гранул кусинского ильменитового концентрата в кипящем слое при использовании слабоокислительного газа в качестве теплоносителя и псевдоожижающего агента следующие: температура 1250° С, время выдержки не более 5 мин, содержание углерода в исходных гранулах до 20%. При этом степень восстановления окислов железа достигает 65—70%.

Данные лабораторных исследований проверены на полупромышленной установке кипящего слоя. После строительства по проектному варианту установка в процессе многочисленных холодных и горячих испытаний значительно реконструирована.

В результате был создан однокамерный аппарат с узлами загрузки, выгрузки, пылеулавливания и дымоудаления. Окончательный вариант установки, на которой проведены опыты

Рис. 10
Схема опытно-промышленной установки кипящего слоя после реконструкции (системы пылеулавливания и отводов газов не показаны)
1 — питатель; 2 — загрузочный бункер; 3 — печь КС; 4 — свеча в атмосферу; 5 — водяная рубашка; 6 — подвальное помещение; 7 — разгрузочный бункер; 8 — заглушка

по восстановлению ильменитовых гранул, представлен на рис. 10. В печь диаметром 420 мм гранулы подаются лотковым питателем с частотой колебаний лотка, регулируемой с помощью изменения числа оборотов двигателя постоянного тока, что обеспечивает производительность в пределах от 150 до 1000 кг/час. Печь отапливается доменным газом, компримированным до избыточного давления, равного 0,5 ат, в специальной газоповысительной станции. Газ сжигается в выносной топке при изменении коэффициента избытка воздуха в пределах 0,7—1,2. Продукты горения поступают в реакционную зону через перфорированную подину из высокоглиноземистого шамотного моноблока. Скорость газового потока составляет около 2 м/сек в расчете на свободное сечение печи. Гранулы из печи разгружаются через водоохлаждаемую течку в бункер. После окончания опыта гранулы из бункера разгружают через нижний люк. Печь оборудована необходимыми контрольно-измерительными приборами, а также устройствами для отбора проб газа и гранул из кипящего слоя в процессе восстановления.

Предварительными холодными испытаниями установлено, что гранулы с 20% С непрочны и истираются более чем на 50% за время своего пребывания в слое. В опытах по восстановлению использованы гранулы фракции +3—6 мм, содержащие, %: 30Fe_{общ}; 35TiO₂; 12,9C_{исх} и 5CaO с учетом извести, пошедшей на карбонизацию гранул для их упрочнения. Истираемость гранул составляет около 6%. Вес гранул в слое и производительность питателя подбирают так, чтобы время пребывания гранул в печи не превышало 10 мин. Температура в рабочей зоне должна поддерживаться в пределах 1180—1200° С.

Химический анализ проб гранул, взятых из слоя при различных значениях коэффициента избытка воздуха, показывает, что степень восстановления в них окислов железа колеблется от 0,5 до 40%. При этом степень их восстановления в магнитной фракции достигает 40%.

Такой разброс результатов при сопоставлении с данными лабораторных исследований свидетельствует о неодинаковом времени пребывания в кипящем слое гранул, часть которых находится в слое в течение очень продолжительного времени. Анализ спекшихся между собой гранул указывает на низкую (около 1%) степень восстановления и отсутствие в них углерода, что также подтверждает длительность их пребывания в кипящем слое.

Различная продолжительность пребывания гранул в слое вызывается образованием застойных зон из-за непропорциональности соотношения поперечных сечений печи и входных и выходных течек.

Если в слое присутствуют гранулы со степенью восстановления окислов железа порядка 40%, то это указывает на успешный ход процесса, а для достижения равномерной степени восстановления необходимо, чтобы гранулы в кипящем слое находились не более 10 мин. Это может быть достигнуто, если суммарное поперечное сечение входных и выходных течек будет равно поперечному сечению печи, а гранулы от входной до выходной течки будут двигаться направленным потоком.

Горячими испытаниями установки определено, что слабым ее местом при температуре 1200° С является подина. Изготовленная из жаростойкой нержавеющей стали подина интенсивно шлакуется размягченной шихтой, а при использовании шамотного монолита газ интенсивно размывает в ней отверстия и уже через 1,5—2 час работы выводит ее из строя.

Таким образом, полупромышленные исследования процесса восстановления ильменитового концентрата в кипящем слое при нагреве и ожигении углеродистых гранул продуктами горения доменного газа показали, что:

- 1) при температуре 1200° С возможно создание кипящего слоя с подачей и выгрузкой гранул с варьируемой производительностью печи;
- 2) при температуре 1200° С гранулы интенсивно истираются и содержание углерода в них не может превышать 12—13%;
- 3) время пребывания гранул в кипящем слое при большой разнице в сечениях загрузочной и разгрузочной течек и сечении печи не определено;

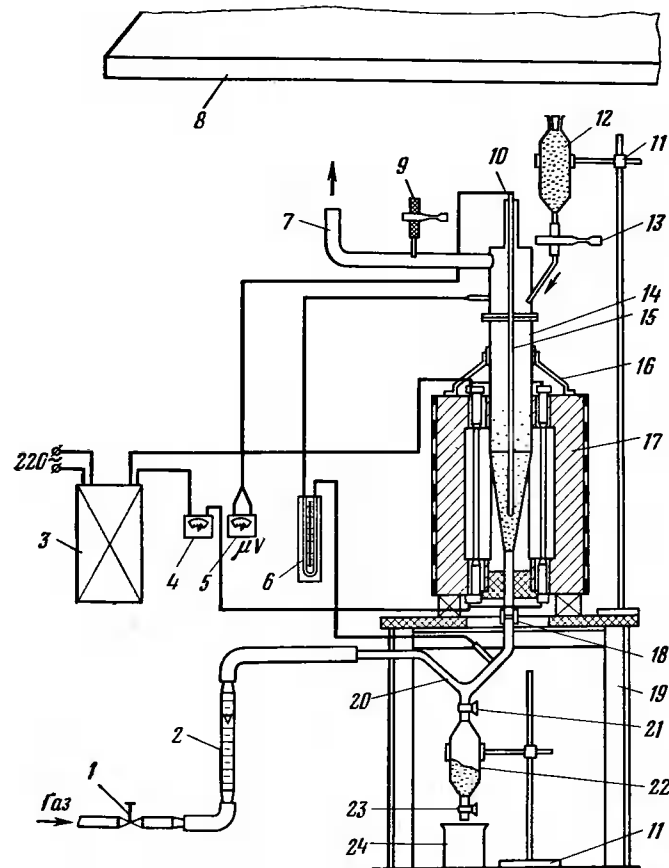


Рис. 11

Схема установки для восстановления ильменитовых концентратов газом в кипящем слое
1, 21, 23 — краны; 2 — ротаметр; 3 — трансформатор; 4 — амперметр; 5 — милливольтметр; 6 — манометр; 7 — отвод газов; 8 — зонт; 9 — штуцер; 10 — термopара; 11 — штативы; 12 — емкость для исходного материала; 13 — зажим; 14 — реактор; 15 — термopара; 16 — крепление реактора; 17 — силиловая печь; 18 — муфта; 19 — стол; 20 — газоход; 22 — разгрузочная емкость; 24 — приемная емкость

4) стабильная и равномерная степень восстановления достигается при обеспечении одинакового (не более 10 мин, лучше 5 мин) времени пребывания гранул в слое;

5) необходимо снижение температуры процесса и переход на более активные газообразные восстановители, эффективные при температурах до 1000° С.

Восстановление природным газом. Преимущество восстановления ильменита в кипящем слое активными газами-восстановителями по сравнению с восстановлением твердым углеродом заключается в отсутствии необходимости изготовления гранул и возможности снижения температуры процесса. К недостаткам восстановления водородом, окисью углерода и их смесями относятся необходимость получения этих газов; спекание частиц при температуре около 1000° С; трудности в обеспечении нагрева кипящего слоя до рабочих температур.

Эти недостатки отпадают при восстановлении природным газом [29], который при нагреве распадается на водород и сажистый углерод, служащие восстановителями. Важная роль при этом отводится активному сажистому углероду. Из-за высокой дисперсности и сорбционной способности он осаживается на поверхности частиц и препятствует их спеканию при температуре

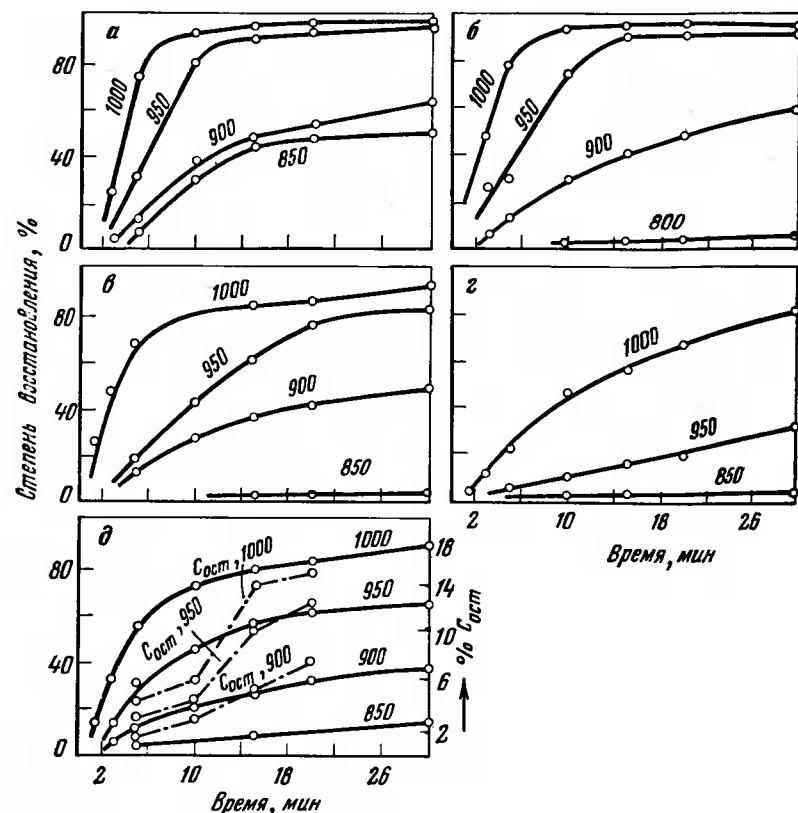


Рис. 12

Зависимость степени восстановления иршинского ильменитового концентрата природным газом в кипящем слое от температуры, времени выдержки и размера частиц, мм

а — (+0,1—0,2), б — (+0,315—0,4), в — (+0,4—0,5), г — (+0,5—1). д — нерассеянный концентрат. Цифры на кривых — температура, °C

опыт можно проводить, не ожидая охлаждения концентрата, загруженного в предыдущем опыте, что обеспечивает большую экономию времени.

Концентрат (навеска до 20 г) восстанавливается по фракциям и без распада при температурах 850, 900, 950 и 1000° С и выдержках 1,5; 3; 5; 10; 15; 20 и 30 мин. Расход газа определяется условиями обеспечения качественного псевдоожижения при скорости потока в свободном сечении реактора порядка 0,8—1,0 м/сек и составляет 560—700 л/час. Покидающий реактор газ представляет высококалорийное топливо и в технологических схемах может быть использован для обогрева реактора, выработки пара и электроэнергии.

Результаты процесса восстановления иршинского ильменитового концентрата, по данным химических анализов на $Fe_{общ}$, $Fe_{мет}$ и выборочно на $C_{ост}$, обобщенные в виде кривых (рис. 12), свидетельствуют о том, что степень восстановления иршинского концентрата зависит от температуры, размера частиц и времени выдержки. Наиболее эффективно влияет на процесс температура. Восстановление при температурах ниже 950° С для частиц диаметром более 0,3 мм не представляет практического интереса. Процесс интенсивного восстановления мелких фракций при температурах 950—1000° С практически заканчивается за 5—10 мин. Нерассеянный концентрат восстанавливается интенсивнее крупных фракций (см. рис. 12, д). Эта интенсивность падает после 10 мин выдержки. По кривым накопления сажистого углерода (см. рис. 12, д) видно, что в начальной стадии процесса, когда происходит интенсивное поверхностное восстановление, он частично участвует в реакции. При перемещении зоны восстановления в глубь частицы активность углерода снижается, и он накапливается на ее поверхности до предела насыщения, после чего излишки углерода смываются газовым потоком в кипящем слое.

Спекания частиц и нарушения режима псевдоожижения не наблюдается.

Результаты восстановления лемнинского ильменитового концентрата аналогичны приведенным, но отличаются от них несколько повышенной степенью восстановления в идентичных условиях в соответствии с составом этого концентрата.

Оптимальные условия восстановления иршинского и лемнинского концентратов в кипящем слое природным газом следующие: температура 1000° С, время пребывания частиц не более 10 мин, размер частиц 0,2—0,3 мм, удельный расход природного газа 0,5—0,8 м³/кг при скорости газового потока, рассчитанной на свободное сечение от 0,8 до 1,0 м/сек. При этом достигается степень восстановления около 90%. Удельная, на единицу рабочего объема реактора, производительность оценивается в 1250 кг/(м³·час).

Глава II

ИСКУССТВЕННЫЕ РУТИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА — НОВОЕ СЫРЬЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА¹

1. Процессы получения искусственного рутила

Основными источниками сырья для производства металлического титана и пигментной двуокиси титана (потребности в которой во всем мире непрерывно возрастают) служат ильменит, титаномagnetит и рутил.

До сравнительно недавнего времени основным способом ее получения была сернокислотная переработка ильменитовых концентратов, которая, однако, отличается двумя существенными недостатками:

¹ Авторы: В. А. Резниченко, Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмистрова.

1) попутно получают большие количества сернокислого железа, пока не находящего технологического использования;

2) полнота вскрытия ильменитового концентрата зависит от степени измененности (лейкоксенизации) основного минерала.

Ильменитовый концентрат можно перерабатывать способом хлорирования. Однако при этом вместе с основным компонентом — четыреххлористым титаном — образуется ряд побочных продуктов, на получение которых бесцельно расходуется хлор.

Идеальным способом производства титанового пигмента могло бы быть хлорирование рутила с последующим окислением образующегося четыреххлористого титана до двуокиси титана. Однако мировые запасы рутила сравнительно ограничены, и поэтому его концентрат — дорогостоящий продукт (1 т рутилового концентрата, содержащего 98% TiO_2 , в 8—9 раз дороже 1 т 54%-ного ильменитового концентрата).

Вследствие этого во многих странах интенсивное развитие получили исследования по разработке эффективных и экономических способов получения продукта, названного искусственным рутилом.

Эти способы можно подразделить на:

- 1) кислотные;
- 2) хлоридные;
- 3) химико-металлургические;
- 4) металлургические.

2. Кислотные способы

В основе их лежит сернокислотное или солянокислотное выщелачивание железа из железотитановых концентратов (или руд) с сохранением в твердом остатке свободной двуокиси титана.

Так, предлагается [30, 31] обрабатывать во вращающемся автоклаве 25%-ной H_2SO_4 железотитановую руду, прошедшую обжиг при 850°C (для окисления железа различных валентностей до трехвалентной формы) и измельченную до крупности частиц менее 0,45 мм. Находящиеся в автоклаве фарфоровые шары доизмельчают руду.

Основной процесс — выщелачивание — проходит при температуре $120\text{—}140^\circ\text{C}$ за 2—3 час. При этом для перевода трехвалентного железа в двухвалентное в автоклав подают водород. Последняя операция содействует образованию FeSO_4 , которое легко выпадает в осадок, благодаря чему раствор освобождается от железа. Степень его извлечения из руды таким способом достигает 99%.

Автоклавное выщелачивание железа из ильменита, измельчаемого до крупности частиц менее 0,074 мм, можно проводить в течение 1 час 15—50%-ной H_2SO_4 при избытке ее 25—100% в присутствии кокса, измельченного до крупности частиц менее 0,8 мм [32]. Данный процесс позволяет получать полупродукт, содержащий около 70% TiO_2 и 10% Fe. Он может служить исходным сырьем для хлорирования, на которое благоприятно влияет присутствие в полупродукте остаточного кокса.

В основу схем солянокислотного выщелачивания железа из ильменита или железотитановых руд [33—35] также положен автоклавный процесс. Исходные материалы измельчают до крупности частиц 0,25—0,04 мм, а используемую при этом 36%-ную соляную кислоту берут в избытке до 300%.

Процесс, отличающийся своей длительностью (12—24 час), протекает при температуре $250\text{—}300^\circ\text{C}$ и позволяет сконцентрировать в твердой фазе до 92—98% TiO_2 , а в жидкой фазе практически все железо.

Известен ряд процессов, в которых реакция солянокислотного выщелачивания железа из ильменита проходит в две стадии. Причем эти процессы могут проводиться в автоклавах и при атмосферном давлении.

В способе, описанном в патенте [36], на первой стадии автоклавного выщелачивания из ильменита удаляется основное количество железа и дру-

гих растворимых в соляной кислоте компонентов. Раствор отделяют от твердого остатка фильтрацией. Особенности первой стадии процесса (110°C , 4—6 час) заключается в использовании 36%-ной кислоты в количестве, составляющем только 60% от стехиометрически необходимого.

Во второй стадии данного процесса твердый продукт очищают от остаточных содержаний в нем железа и других компонентов исходного ильменита. Это возможно при условии использования кислоты той же концентрации, но при избытке ее, равном 50%. Получаемый таким способом искусственный рутил содержит около 93% TiO_2 и 4% Fe_2O_3 .

Двухстадийное выщелачивание железа из ильменита при атмосферном давлении позволяет снизить температуру на первой его стадии. К соляной кислоте при этом добавляют небольшие (0,05%) количества поверхностно активных веществ, способствующих более полному извлечению железа из ильменита. После проведения второй стадии процесса ($90\text{—}100^\circ\text{C}$, 6 час) соотношение $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в готовом продукте составляет 408 : 38 : 3 : 2, а степень извлечения в него титана 92%.

Операции солянокислотного выщелачивания железа из ильменита может предшествовать обжиг — сначала окислительный, а затем в атмосфере водорода — в установке кипящего слоя [37]. Образовавшееся металлическое железо выщелачивают при температуре 105°C в течение 4 час.

Наряду с кислотными способами для переработки железотитановых концентратов и руд с целью получения искусственного рутила можно использовать способы, основанные на процессах жидкостной экстракции, характеризующихся быстротой протекания. Ей предшествует первоначальная серно- или солянокислотная обработка железотитановых концентратов (руд) для получения хорошо растворимых в воде твердофазных продуктов.

В водном растворе титан присутствует в форме титанилсульфата, а железо — сульфатов железа. Контактное растворение этого раствора с органическими экстрагентами (моно- или диалкилпроизводные ортофосфорной кислоты в растворе керосина, триалкилфосфат) позволяет полностью извлечь из него двуокись титана, оставляя при этом железо в растворе.

Процессы экстракции характеризуются невысокой температурой водного раствора (не выше 80°C). Органическую фазу после ее отделения от водной можно использовать повторно.

3. Хлоридные способы

Для производства рутильных веществ интерес могут представлять лишь процессы селективного хлорирования с образованием в качестве возгонов хлоридов железа и сохранением TiO_2 в твердофазном продукте.

Такой принцип положен в основу способа, описанного в патенте [37]. В кипящем слое при 800°C хлорируется предварительно металлизированная и измельченная до крупности частиц менее 0,06 мм ильменитовая руда. В образующемся твердом остатке содержится около 90% TiO_2 .

Предварительная обработка руды (концентрата) может ограничиваться восстановлением в ней окиси железа только до закиси, как в процессе, предложенном в работе [38]. Необходимую для этого восстановительную атмосферу ($\text{CO} + \text{CO}_2$) создают, продувая воздух через смесь руды и нефтяного кокса при температуре 720°C . Процесс хлорирования ведут при температуре 1050°C до того момента, пока содержание железа в твердом остатке не снизится до 3—5%. Образующееся при этом хлорное железо выносятся из хлоратора потоком газов.

Согласно исследованиям [38], стадия восстановления окислов железа в руде, предшествующая хлорированию, становится излишней, если этот процесс ведут в кипящем слое смесью $\text{CO} - \text{Cl}_2$ (в соотношении, равном 1,6) при температуре 900°C и расходе хлора, в 1,5 раза превышающем стехиометрически необходимый.

Некоторые способы предусматривают использование для хлорирования в кипящем слое каскада реакторов.

Иногда он двухступенчатый [39]: в первом реакторе при температуре 950°C хлорируются окислы железа в присутствии окиси углерода, во втором — при температуре 850°C в атмосфере кислорода сжигается хлорное железо. При этом образуются окись железа и хлор-газ. Количество его в отходящих газах достигает 47%. Твердый остаток, образовавшийся на первой стадии процесса, — рутильное вещество — содержит 88—94% TiO_2 .

Число реакторов кипящего слоя может быть увеличено до трех [40, 41]. В первом реакторе, окисляя при 1000°C в атмосфере кислорода железо, содержащееся в ильмените, получают $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$. Во втором при той же температуре хлорируют окись железа. Образующееся в форме возгонов хлорное железо из зоны реакции транспортируют в третий реактор, а другой продукт этого процесса — рутильное вещество (со следами железа) — концентрируется в твердом остатке.

Сжигание хлорного железа в кислороде при $700\text{—}750^{\circ}\text{C}$ позволяет выделить хлор-газ и направить его для повторного использования во второй реактор.

Помимо хлор-газа в процессах получения искусственного рутила может быть также использован хлористый водород. Химизм их основан на образовании летучего хлорида железа и концентрации в твердом остатке рутильного вещества.

При этом не исключается предварительный восстановительный обжиг исходного сырья [42], когда для металлизации руды используют твердый углерод при температуре 1275°C в течение 6 час.

Результатом последующей 5-часовой обработки руды хлористым водородом при температуре 1000°C является получение продукта, содержащего до 98 % TiO_2 и не более 0,25% Fe.

Восстановительный обжиг ильменита может быть заменен окислительным [43]. Температура его существенно ниже (760°C). Основную реакцию (хлорирование) проводят при 600°C .

Некоторые исследователи [44] считают, что возможно хлорирование при температурах $700\text{—}800^{\circ}\text{C}$ и необожженного ильменита, если для этого применять смесь хлористого водорода (не менее 92 %) и воздуха.

4. Химико-металлургические способы

Одни из этих способов объединяют процессы восстановления окислов железа и селективное выщелачивание металлической фазы, другие предусматривают замену восстановительного обжига сплавлением исходного сырья со щелочами.

В схемы способов, относящихся к первой группе, обязательно включены две операции: металлизация исходной руды и обработка ее раствором хлоридов двух- и трехвалентного железа для получения хлористого железа.

Так, в способе, предложенном в патентах [45, 46], первая операция состоит из двух стадий: вначале при температуре 1050°C в течение 2 час все содержащееся в руде железо переводится в окись железа, которая затем восстанавливается (900°C , 2 час) водородом до металла.

Вторая операция протекает при 80°C . Полученная при этом твердая фаза, выделенная из раствора декантацией, после промывки слабым раствором соляной кислоты и водой дает рутильное вещество, содержащее около 90% TiO_2 .

Данный способ предусматривает также утилизацию железа в форме его окиси, что становится возможным при барбатировании воздуха через хлоридный раствор.

Для переработки гематито-ильменитовых руд пригоден способ [47], позволяющий извлечь не только основной компонент руды — двуокись титана, но также железо, ванадий и алюминий, входящие в ее состав.

Железо выделяется в форме соединения $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получаемого выщелачиванием металлизированной примерно на 90% исходной руды (соединение $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ характерно тем, что служит исходным материалом в производстве красного пигмента).

Последующее спекание с содой твердого остатка от выщелачивания железа позволяет перевести ванадий и алюминий в ортованадаты и алюминаты, легко затем извлекаемые (и разделяемые) водной обработкой спека.

Сернокислотная обработка выщелоченного спека сопровождается получением растворов, гидролиз которых дает метатитановую кислоту, а ее обжиг — двуокись титана.

Ко второй группе химико-металлургических способов относится предложенный в патенте [48]. Он основан на сплавлении (400°C , 3—8 час) ильменита с едким натром при пропускании через расплав кислорода или воздуха. Водным выщелачиванием закристаллизованного продукта реакции из него удаляют гидроокись натрия, а последующей солянокислотной обработкой — железо. Конечный продукт — рутильное вещество — содержит около 90% TiO_2 и 0,5% Fe_2O_3 .

Более сложен способ [49], в котором ильменит и каустическую соду (1 : 9) сплавляют при температуре 750°C . После завершения этой стадии температуру процесса снижают до 500°C . Осаждаемая при этом из расплава твердая фаза отделяется от жидкой, которая снова охлаждается. Вторично закристаллизовавшуюся и выделенную твердую фазу обрабатывают горячей водой для удаления гидроокиси натрия. Твердый остаток концентрирует в себе двуокись титана.

Отдельно следует выделить группу способов получения искусственного рутила, основанных на сплавлении железотитановых руд с серой и последующей гидрометаллургической обработке пластов.

В одном из них [50] предлагается сплавлять при 700°C в течение 4 час ильменитовую руду с пиритом, добавляя в шихту кокс. Водное выщелачивание продуктов этой реакции — двуокиси титана и сульфида железа — проводят в реакторе (при $110\text{—}200^{\circ}\text{C}$), в который под давлением подают кислород или воздух.

Для очистки извлекаемого при этом титанового продукта от следов железа его приходится обрабатывать 20%-ной H_2SO_4 . Конечный продукт — искусственный рутил — содержит около 90 % TiO_2 .

Железотитановые руды можно сплавлять также с сульфидом натрия [51]. В полученном плаве после его водной обработки содержатся сульфиды железа и других элементов, однако преобладает раствор гидрата окиси титана в гидроокиси натрия. В результате последующего выщелачивания сульфида железа кислым сульфатом аммония TiO_2 концентрируется в твердофазном остатке, который (после освобождения от сульфидов железа и аммония) обрабатывают концентрированным раствором кислого сернокислого аммония. В результате 85% общего количества титана переходит в раствор, после гидролиза которого 95% выпадает в осадок. Обжигом осадка получают продукт, содержащий около 75% TiO_2 .

А. К. Шарова и А. А. Фотиев [52] предлагают плавить шихту, состоящую из ильменита, сульфата натрия и кокса, взятых в соотношении 1 : 2 : 0,6. По ходу процесса железо практически полностью переходит в сульфид железа. Плав обрабатывают водой ($T : Ж = 8 : 1$, температура 80°C , 15 мин) с целью перевода в раствор сульфидов железа и натрия. Операцию выщелачивания железа при этом ведут в две стадии: сначала 5—6 %-ной, затем 10—15%-ной H_2SO_4 . Результат процесса — получение искусственного рутила, содержащего до 98% TiO_2 .

Иногда при плавке железотитановых руд используют сульфат аммония [53]. Избыток сульфата в шихте составляет 150% от количества, необхо-

димого согласно реакциям взаимодействия с TiO_2 , Fe_2O_3 и FeO . Температура процесса невысока, 400°C , продолжительность 3 час.

Из продуктов плавки (при 30°C) выщелачиваются двойная соль сернокислого титанила с сульфатом аммония $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а также двух- и трехвалентные аммониевые сульфаты.

В процессе нагрева в течение 4 час при температуре 95°C раствора, содержащего сульфаты титана и трехвалентного железа, происходит его гидролиз, выпадают в осадок кристаллы рутила. После водной отмывки их от следов железа и обжига образуется рутиловый продукт, в который из исходной руды извлекается до 92% TiO_2 .

Титансодержащие концентраты со значительной примесью кремнезема и глинозема целесообразно сплавлять с содой [26], в результате получаются силикаты, алюминаты, титанаты и ферриты натрия. Первые два выщелачивают из плава в слабоосновной среде, титанаты и ферриты натрия подвергают солянокислотной обработке (для удаления натрия). В результате образуется продукт с высоким (порядка 90%) содержанием двуокиси титана.

Исходным материалом для проведения процесса может, в частности, служить титановый лейкоксенизированный концентрат (51,5% TiO_2 ; 37,4% SiO_2 ; 5,4% Al_2O_3 ; 6,7% Fe_2O_3).

Сплавление проводят в графитовых тиглях, поскольку при плавке в тиглях из нержавеющей стали расплав насыщается значительными количествами железа.

Часть шихты загружают в холодный тигель и нагревают вместе с печью, по мере подплавления и оседания слоя шихты подгружают остальное ее количество. Крупность зерен концентрата не превышает 0,3 мм.

Расход соды на процесс в 1,5 раза превышает теоретически необходимое количество или равно ему.

Сплавление проводят при температурах 900 или 1000°C в течение 1 или 2 час. Затем расплав выливают в горячую воду ($80\text{--}90^\circ\text{C}$). При этом одновременно происходит его грануляция и выщелачивание SiO_2 . Для эффективного протекания этих операций необходимо энергично перемешивать пульпу в течение 3—5 мин.

Чтобы раствор приобретал основность, исключаящую возможность гидролиза Na_2SiO_3 и, следовательно, неполного удаления его из плава, количество воды берут из расчета $T:Ж = 1:4$.

Пульпу выливают в приемную воронку вакуум-фильтра, где ее фильтруют и отмывают осадок горячей водой.

За один цикл процесса сплавления не удается связать в Na_2SiO_3 весь SiO_2 , содержащийся в исходном концентрате. Поэтому целесообразно продукт водного выщелачивания сплавлять с содой. Вторично полученный плав подвергают водному выщелачиванию по тому же режиму.

Поскольку при первом сплавлении концентрата разрушается основная часть кристаллических решеток составляющих его соединений, а в результате выщелачивания в зернах концентрата появляются пустоты, ранее заполненные SiO_2 , Al_2O_3 , процесс вторичного сплавления протекает быстрее. Он осуществляется при температуре 900°C и в течение только 1 час.

Количество соды на эту операцию равно весу выщелоченного первичного плава (учитывается значительное снижение в нем содержания SiO_2).

Если при первичном сплавлении расход соды в 1,5 раза превышает стехиометрически необходимый, то при двойном сплавлении этот показатель возрастает только до 2,15; при отсутствии избытка соды во время первого сплавления общий коэффициент расхода составляет 1,78. Последнюю операцию — солянокислотную обработку плава — проводят при соотношении $T:Ж = 1:15$ в течение 1,5 час.

Ниже показана зависимость составов конечных продуктов от режимов процессов сплавления и последующей обработки плавов:

Продолжительность выдержки расплава при 900°C (первое сплавление)	1	1	2	2
Количество соды при первом сплавлении (относительно стехиометрического), %	150	150	0	0
Общее количество соды (относительно стехиометрического), %	215	215	178	178
Концентрация HCl , %	15	20	10	15
Состав конечного продукта, %:				
TiO_2	90,72	90,50	87,36	90,23
SiO_2	8,94	9,26	10,44	9,18
Fe_2O_3	0,33	0,24	2,20	0,59

При промывке выщелоченных осадков слабой (не выше 2%) соляной кислотой или водой в результате гидролиза метатитановой кислоты образуется тончайшая взвесь твердых частиц.

Для их укрупнения в качестве коагулятора используют сернистокислый натрий, который добавляют в фильтрат, нагретый до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, из расчета создания 1%-ного раствора.

Исследование возможностей снижения расходных коэффициентов при процессе сплавления концентрата с содой и некоторого упрощения способа показало следующее.

Тщательность смешения концентрата с содой способствует только более спокойному протеканию процесса сплавления.

Сокращение продолжительности выдержки расплава на каждой стадии процесса и доведение ее в общей сложности до 1,5 часа допустимо, так как позволяет получать продукт, содержащий до 91,85% TiO_2 . На составе его также не отражается снижение общего расхода соды до 1,46 (от теоретического).

Проведение процесса при температурах ниже 900°C нецелесообразно, так как уменьшение жидкоподвижности расплава может отразиться на полноте проходящих в нем реакций.

Соляную кислоту с исходной концентрацией 15% можно повторно использовать до 3 раз, не вызывая значительного снижения качества конечного продукта. Последующее употребление кислоты возможно только при условии ее регенерации.

5. Металлургические способы

Эти способы получения искусственного рутила можно подразделить на:

- 1) восстановительный обжиг ильменита с добавками щелочных соединений;
- 2) селективную кристаллизацию титановых минералов из расплава;
- 3) способы с использованием процесса твердофазного восстановления окислов железа;
- 4) выплавку богатых титановых шлаков.

В работе [54] описан процесс, позволяющий получать титановый (около 80% TiO_2) и железный (около 90% Fe) продукты. Он состоит из двух стадий. Первая проходит во вращающейся печи, где обжигают окатыши, приготовленные из смеси ильменита и хлористого натрия (в соотношении 10:1). С помощью хлористого натрия улучшаются условия кристаллизации возникающей металлической фазы. Вместе с окатышами в печь загружают мелкий кокс. Продолжительность этой основной стадии процесса, протекающей при температуре 1200°C , составляет 4 час.

Во время второй стадии из охлажденных (без доступа воздуха) и измельченных до крупности частиц менее 0,04 мм окатышей магнитной сепарацией извлекают металлическую фазу.

Разновидностью рассмотренного процесса является процесс [55], основанный на обжиге смеси ильменита, карбоната и силиката натрия совместно с коксом при температуре 1200°C с получением в результате его метал-

лической (губчатое железо) и шлаковой фаз. После разделения металла и шлака, удаления из шлака солей натрия в нем концентрируется двуокись титана.

Особое положение среди металлургических способов получения искусственного рутила занимает селективная (дробная) кристаллизация. Сущность ее заключается в том, что по ходу медленного охлаждения легкоплавкого расплава, полученного сплавлением ильменита (или другого железотитанового сырья) с щелочными реагентами (едкий натр, каустическая сода), при достижении определенной температуры начинается процесс выпадения кристаллов. Первая их порция обогащена фазой, близкой по своему составу к TiO_2 . При повторном нагреве и охлаждении этого же расплава из него осаждается новое количество кристаллов, однако они уже сильнее загрязнены второй фазой — титанатом натрия. Степень этого загрязнения возрастает с каждой очередной кристаллизацией.

Таким способом из расплава выделяется определенное (не очень значительное) количество обогащенного по TiO_2 продукта, а в маточном расплаве концентрируются другие компоненты исходного ильменита. Из титаносодержащих кристаллов при промывке их горячей водой легко удаляется механическая примесь — окись натрия. Маточный расплав направляют в голову процесса для повторного использования.

Оригинален способ получения искусственного рутила [56, 57], в котором рекомендуется переводить в ржавчину металлическое железо, получаемое в процессе магнитной сепарации ильменитовой руды, сначала окисленной при $700^\circ C$, а затем восстановленной при $1000-1150^\circ C$ древесным углем.

Образующиеся частицы ржавчины находятся в воде во взвешенном состоянии и поэтому легко отделяются декантацией от массы твердого остатка, содержащего до 90% TiO_2 .

Коротко остановимся на некоторых параметрах и особенностях этих процессов. Оптимальным соотношением руды, измельчаемой до крупности частиц менее 0,8 мм, и древесного угля считается 10 : 3. Процесс окисления металлической фазы водой необходимо проводить при температуре $60-80^\circ C$ в течение 6—8 час при соотношении $T : Ж$, равном 1 : 8. Его интенсификации способствуют продувка через реактор воздуха, а также добавка катализаторов — хлорида аммония, соляной кислоты. Кислотность раствора рекомендуется поддерживать на уровне $pH = 4$.

Чисто восстановительный вариант процесса предусматривает [58] медленный нагрев смеси равных количеств ильменитового концентрата и древесного угля, четырехчасовую выдержку при температуре $1200^\circ C$ и очень медленное (18 час) охлаждение всей массы шихты до $700^\circ C$ с защитой ее от окисления (дальнейшее охлаждение происходит на воздухе).

Заключительная операция процесса — мокрая магнитная сепарация — переводит в немагнитную фракцию двуокись титана (содержание 78%), а в магнитную — высокоуглеродистый железный полупродукт, добавляемый (после измельчения до крупности менее 0,16 мм) в исходную шихту.

Восстановительный обжиг ильменитового концентрата при температуре $1250^\circ C$ можно проводить, давая при этом в шихту вместе с коксом феррофосфор или апатит с целью более полного разделения образующихся железного полупродукта и титанового продукта при последующей магнитной сепарации [59]. Первый из них содержит 89% $Fe_{общ}$ и до 6% TiO_2 , а второй 80% TiO_2 и 10% $Fe_{общ}$.

Влияние условий восстановительного обжига титаномагнетитовой руды на процесс ее металлизации (предшествующей стадиям магнитной сепарации с выделением железотитанового концентрата и плавки его) исследовано в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР.

Используя процесс восстановительного обжига руды, можно добиться такого распределения возникающей металлической фазы по титановым минералам (и их границам), которое способствовало бы наиболее полному их извлечению в концентрат при электромагнитной сепарации.

Получение металлизированных концентратов позволяет также пройти первую стадию двухстадийного процесса плавки.

Исследование процесса металлизации проведено на различных фракциях (5—3; 3—1; 1—0,5; 0,5—0,25 мм) пудожгорской руды, содержащей 27% $Fe_{общ}$; 7,2% TiO_2 ; 0,57% V_2O_5 . В качестве восстановителя использован нефтяной кокс (96% C) при избытке его от 10 до 400% сверх стехиометрического количества. Процесс изучен при температурах $1000-1200^\circ C$ и длительности выдержек 0,5—2 час.

Установлено, что степень восстановления руды при длительности процесса 2 час и температуре $1000^\circ C$ колеблется в интервале 38—63%. Снижение степени восстановления характерно для класса руды $-0,5+0,25$ мм, что может быть связано с блокировкой частицами пустой породы рудных частиц, затрудняющих контакт последних с углеродом.

Показатели процесса восстановления значительно улучшаются с ростом температуры до $1100-1200^\circ C$ и увеличением избытка восстановителя (табл. 17).

Таблица 17

Зависимость степени восстановления руды разных классов крупности от температуры и времени

Класс крупности, мм	Температура, $^\circ C$	Время, час	Степень восстановления, %
—0,5+0,25	1100	2	76
	1150	2	82
	1200	2	96
—3+1	1200	1	82

Выход концентрата при изменении температуры процесса восстановления исходной руды (класс $-0,5+0,25$ мм) от 1000 до $1200^\circ C$ колеблется в пределах от 26 до 62% (продолжительность процесса 1—2 час).

Извлечение железа в концентрат того же класса меняется в пределах 32—88% (продолжительность процесса 1 час) и 34—92% (2 час).

Минералогическим исследованием титаномагнетитовой руды установлено, что восстановление начинается с периферийной части ее зерен. Появляющееся при этом металлическое железо образует корольки округлой формы, но нередко имеет и сложную конфигурацию, более или менее равномерно распределяясь по рудному зерну.

Составы концентратов, получаемых при мокрой магнитной сепарации (напряженность поля 2000 эрст) восстановленной (металлизированной) руды различных классов крупности, представлены в табл. 18.

Для сравнения можно указать, что концентраты, получаемые из этой же, но необоженной руды, содержат 53—55% $Fe_{общ}$ и 17—17,5% TiO_2 .

Степень металлизации ($Fe_{мет} : Fe_{общ}$) исходной руды различных фракций определяется условиями протекания процесса ее восстановления. При тем-

Таблица 18

Состав концентратов, получаемых при мокрой магнитной сепарации руды

Температура обжига, $^\circ C$	Класс крупности, мм	Содержание в концентрате, %		Температура отжига, $^\circ C$	Класс крупности, мм	Содержание в концентрате, %	
		$Fe_{общ}$	TiO_2			$Fe_{общ}$	TiO_2
1000	—5+3	53—62	13—17	1100—1200	—0,5+0,25	61—65	15—16
	—3+1	54—63	15—17,5		—0,5+0,25	46—58	13—15
	—1+0,5	57—67	16—17,5		—3+1	48—55	11,5—14
	—0,5+0,25	56—62	16—18,5				

пературе обжига 1000° С она находится в интервале 27—57,5%, при повышении ее до 1100° С составляет 56—74%, до 1150° С равна 62—79%. Если руда восстанавливается при 1200° С, степень ее металлизации изменяется от 68 до 82 (класс —3+1 мм) — 92% (класс —0,5+0,25 мм).

Шлаки, которые можно получить в результате плавки металлизированных лудожгорских титаномагнетитовых концентратов, подразделяются на две группы: содержащие менее и более 45% TiO_2 . Первые — продукт плавки сильно металлизированных концентратов (обжиг руды при 1150 и 1200° С). Выплавке вторых способствует использование концентратов после магнитного обогащения исходной руды, обожженной при 1000—1100° С.

Часть богатых шлаков по содержанию двуокиси титана соответствует шлакам от бесфлюсовой плавки титаномагнетитов, другая — ильменитовым шлакам (80—85% TiO_2).

Величины выхода металлизированных концентратов и степени извлечения в них двуокиси титана обратно пропорциональны содержанию ее в шлаках.

К металлургическим способам получения искусственного рутила относятся и основанные на восстановительной плавке ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов, включая электроплавку, с получением богатого титанового шлака и металла.

Так, разработан [60, 61] способ сплавления, включающий предварительное восстановление ильменитовых концентратов во вращающейся печи и последующую электроплавку с получением шлака, содержащего около 71% TiO_2 и 14 % FeO . Этот шлак служит исходным сырьем в производстве пигментной двуокиси титана.

Тот же принцип двухстадийной плавки положен в основу усовершенствованного процесса [62].

В работе [63] в результате электроплавки невосстановленного предварительно ильменитового концентрата получен шлак с содержанием 82% TiO_2 и до 12% FeO .

Отличительная особенность процесса, представленного в работе [64], — сохранение над расплавом на протяжении всего процесса электроплавки титаномагнетитового концентрата свода, образованного непроплавленной шихтой (плавка с закрытым колошником). При этом из-за поддержания на фазах высокого напряжения электроды все время находятся над расплавом.

Процесс, освоенный в Японии [65], характеризуется значительным перевосстановлением по ходу электроплавки окислов титана в шлаке (58% TiO_2 , 35% Ti_2O_3 , 2% FeO).

От всех описанных выше отличается процесс, предложенный в патенте [66]. В нем используют трехзонную печь. Шихта (окатыши) состоит из ильменита, кокса и соды, взятых в соотношении 13,3 : 4,7 : 1.

В первой зоне печи температуру поддерживают в пределах 200—1200° С, во второй 2000—2500° С, в третьей 1600—1800° С. Соответственно продолжительность пребывания шихты составляет 4 час; 15—30 мин; 0,5—1 час. При этом по ходу процесса во вторую зону печи подается воздух, обогащенный кислородом до содержания его 35%.

В результате получают металл и шлак, в котором после выщелачивания соды содержится до 90% TiO_2 .

1. Систематика искусственных титанатов

В природе титан обнаруживается в минералах и горных породах в основном в четырехвалентной форме [67, 68]. В небольших количествах он встречается в виде Ti^{3+} как примесь в некоторых лунных минералах [69, 70].

В технологических условиях (восстановительная плавка титанатов железа, титаномагнетитов и других титаносодержащих руд и концентратов) в отличие от естественных минералов одновременно присутствуют несколько разновидностей титана в различном валентном состоянии. На основе решеток низших окислов титана образуются новые группы минералов, в состав которых входят разновалентные ионы титана. Они могут изоморфно замещаться в каких-то количественных соотношениях катионами и анионами соответствующих элементов [71, 72]. Искусственные титанаты обнаруживаются в шлаках от продувки ванадиевых и ниобиевых титаносодержащих чугунов, в продуктах спекания титаномагнетитовых, перовскито-титаномагнетитовых, ильменитовых и титано-редкоземельных рудных концентратов, при получении искусственных рутильных веществ и других продуктов [73, 74].

В настоящее время предпринимаются попытки систематизировать сведения о титанатах [75, 76]. Этой же цели посвящена и данная глава.

Большое научное значение имеют систематизация и классификация искусственных титанатов на основе современных представлений о природе химической связи [8, 77].

В производстве титана и его пигментной двуокиси используют концентраты, содержащие естественные титанаты и титаносодержащие минералы. Различают более 100 титановых и титаносодержащих минералов, однако практическое применение находят немногие из них [78]. Важнейшими минералами из тех, что нашли уже применение в технологии или в ближайшей перспективе, будут использоваться в производстве, являются следующие: ильменит, рутил, перовскит, псевдобрукит, гейкилит, брукит, лопарит и другие, а также сростания ряда минералов: титаномагнетит, арizonит, лейкоксен, нельсонит и др.

Под титанатами понимают химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия двуокиси титана с окислами других металлов [75]. При взаимодействии низших окислов титана с окислами других металлов в условиях, когда сохраняются соотношения разновалентных ионов титана, образуются искусственные и низшие титанаты. Из-за большого количества разновидностей указанных титанатов возникает необходимость их систематики на основе кристаллооптических и технологических свойств искусственных минералов. Так же как естественные, искусственные титанаты имеют структуру смешанных окислов и образуют ряд групп (рис. 13).

В каждой из этих групп титанаты имеют решетки одного из низших окислов титана, в которых растворяются двойные и простые окислы — естественные титанаты.

В табл. 19 представлены фазовые составы искусственных титаносодержащих продуктов (шлаков, рутильных веществ и рудных минералов).

2. К вопросу о классификации искусственных титанатов

В основу классификации естественных минералов положены два важнейших принципа: химический состав и структура минералов. По преобладанию химической связи минералы подразделяют на четыре типа: прос-

¹ Авторы: Г. А. Меняйлова, В. А. Резниченко.

Т а б л и ц а 19

Фазовые составы искусственных титансодержащих продуктов

Продукты	Титанаты										Титансодержащие минералы				
	АН	ТГ	БД	П	ФФ	НР	ЦЛ	УШ	ИГ	ПР	БК	ТТ	ТА	ИМ	СТ
Шлаки															
Титансодержащие	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	×	+	×	++
Титанисто-кальциевые:															
аносовито-перовскитовые,	++	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—	×	+
перовскито-аносовитовые	+	—	—	—	—	—	—	—	—	++	—	—	+	—	+
Титанисто-магнезиальные	++	—	—	—	—	—	—	—	—	×	+	—	+	—	+
Титанисто-железистые	++	×	—	×	—	—	—	—	—	×	+	—	+	—	+
Титано-кальциевые	++	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+
Титано-магнезиальные	++	×	+	—	—	—	—	—	—	×	—	—	+	—	+
Титано-железистые	++	—	+	×	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	+
Высокотитановые	++	+	×	—	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Титано-ниобиевые	+	—	×	×	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—	+
Титано-ванадиевые	×	×	—	—	—	—	—	++	—	—	—	—	—	—	+
Рутильные вещества															
Плавленный рутил	+	+	—	—	+	++	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Аносовитовый концентрат	+	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Плазменные возгоны	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Рудные материалы															
Титано-магнетитовый агломерат	×	—	×	+	—	—	—	++	+	—	—	—	—	—	+
Перовскито-магнетитовый агломерат	×	—	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	+	—	+
Ильменитовый агломерат	×	—	×	×	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	+
Металлизированные окатыши	×	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+

П р и м е ч а н и е. АН — аносовит, ТГ — тагировит, БД — бардинит, П — псевдобрукит, ФФ — фаза Филоненко, НР — непрозрачный рутил, ЦЛ — целанит, УШ — ульвошпинель, ИГ — ильменогематит, ПР — перовскит, БК — байковит, ТТ — титанит, ТА — титанавит, ИМ — иманит, СТ — стекло; ++ — преобладает, + — наблюдаются часто, × — наблюдаются редко, — — не наблюдаются.

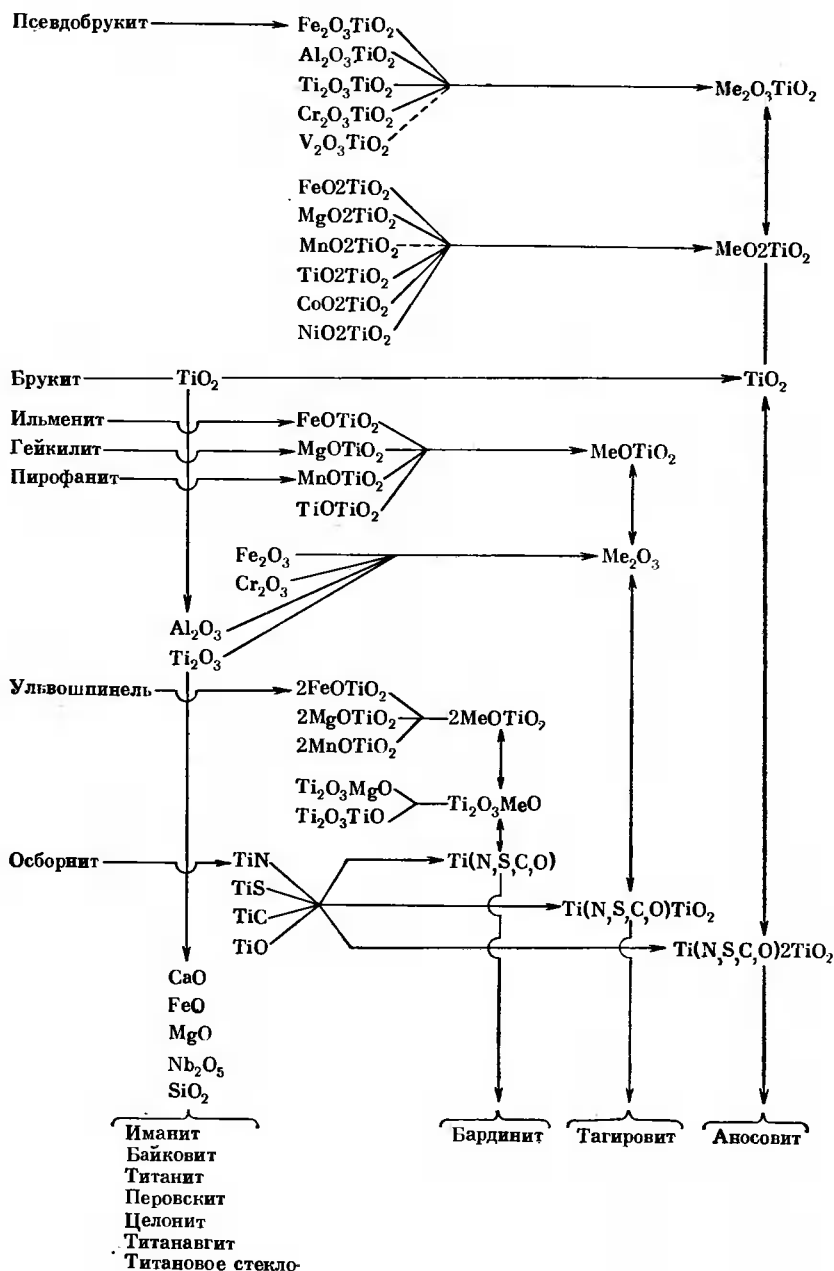


Рис. 13

Схема минералообразования искусственных титанатов и титансодержащих минералов

тые вещества — A (катион, атом); ионные соединения — A_nX_m (X — анион); сложные соединения — $A_n(BX_m)_p$ с анионными радикалами (A и B — катионы, X — анион, n и p — коэффициенты при катионе, анионе и ионном радикале) и молекулярные соединения [79].

В зависимости от разновидности анионов минералы подразделяют на классы, которые (по химическому составу, структурным особенностям и типам химической связи) разбивают на подклассы, в свою очередь делящиеся на минералогические группы (имеющие сходный состав и строение), и, наконец, на минеральные виды.

Минеральный вид является классификационной единицей в минералогии [41].

Искусственные титанаты по аналогии с классом природных минералов титано-танталониобатов могут быть отнесены к самостоятельному классу (подтип IIa) сложных ионных соединений A_nBX_m , занимающему промежуточное положение между ионными соединениями (окислами) и сложными соединениями с анионными радикалами (тип III). Подобно естественным титано-танталониобатам, искусственные титанаты можно разбить на подклассы, группы и минеральные виды (табл. 20).

Т а б л и ц а 20

Классификация искусственных титанатов

Подкласс	Группа	Структура	Сингония	Минеральный вид (химическое соединение)
ABO_3	Тагировита	Корунда	Тригональная	Ti_2O_3 , $FeOTiO_2$, $MnOTiO_2$, $MgOTiO_2$, $TiOTiO_2$
(ABO_3)	Перовскита (целонита)	Перовскита	Моноклинная (псевдокубическая)	$CaOTiO_2$, (Ca, Ce) $(Ti, Fe,$ $Nb)O_3$
A_2BO_5 (AB_2O_5)	Апсовита	Псевдобрукита	Ромбическая	$Fe_2O_3TiO_2$, $Ti_2O_3TiO_2$, $Al_2O_3TiO_2$, $Ga_2O_3TiO_2$, MgO_2TiO_2 , FeO_2TiO_2 , TiO_2TiO_2 , NiO_2TiO_2 , CoO_2TiO_2 MnO_2TiO_2 , Ti_3O_5
A_2BO_4	Бардинита	Шпинели	Кубическая	$2MgOTiO_2$ $2FeOTiO_2$ $MgOTi_2O_3$
A_nO_{2n-1}	Фаз Магне- ли			Ti_4O_7 , $Ti_5O_9 \div Ti_{10}O_{19}$ $Ti_{10}O_{19} \div Ti_{100}O_{199}$, Ti_9O_{17}
A_nO_{2n-2}	Структур Андерсена			$Ti_{10}O_{18}$, $Ti_{100}O_{198}$

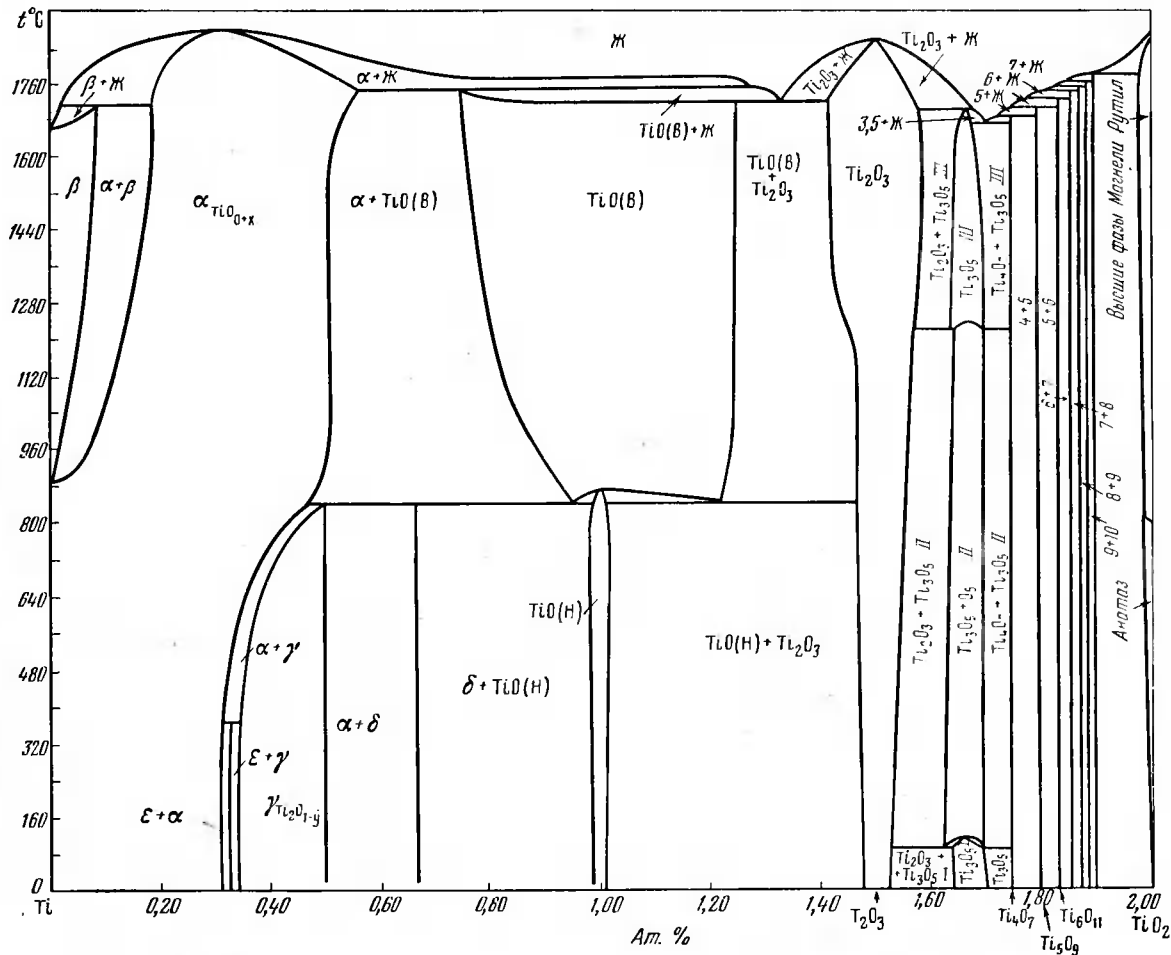
Из титанатов наиболее слабо описаны в литературе высшие окислы титана [6]. В системе $Ti - TiO_2$ (рис. 14) высшая степень окисления титана представлена его двуокисью. В настоящее время известно, что структура рутила допускает дефицит кислорода около восьми атомов на 1000 атомов. Нижний предел существования рутила отвечает приблизительно формуле $TiO_{1,992}$ [80, 81]. Увеличение количества дефектов в структуре рутила приводит к образованию фаз (фаз Магнели), имеющих общую формулу Ti_nO_{2n-1} . Обнаружены соединения от Ti_4O_7 до $Ti_{10}O_{19}$, которые характеризуются родственными структурами и, по мнению, высказанному в работах [82, 83], могут существовать в широкой области составов до $Ti_{100}O_{199}$. На диаграмме состояния, где указанные фазы не имеют температур плавления, существуют двухфазные области одновременного существования, например Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} . В этих областях окислы титана образуют структуры тонкого прораствания, которые нельзя отнести к твердым растворам. Им приписывают общую формулу Ti_nO_{2n-2} , и их можно назвать структурами Андерсена [7].

Экспериментально для каждого высшего окисла титана определено значение p_{O_2} , каждому окислу отвечает минимум изменения свободной энергии, поэтому фазы Магнели являются не только структурными построениями, но и химическими соединениями, не образующими между собой непрерывных рядов твердых растворов [6].

Рис. 14

Система $\text{Ti}-\text{TiO}_2$, построенная по обобщенным литературным данным Р. Роем и В. Уайтом [80]

αTiO_{0+x} — твердый раствор кислорода в титане, где x — атомная доля кислорода;
 γ — твердый раствор кислорода в титане состава $\text{Ti}_2\text{O}_{1-y}$, где y — атомное количество кислорода;
 ε — твердый раствор кислорода в титане;
 δ — оксидное химическое соединение;
 $\text{TiO}(\text{h})$, $\text{TiO}(\text{n})$ — высоко- и низкотемпературные модификации монооксида титана;
 Ti_2O_3 I, II, III — модификации окиси (двуокиси) титана;
 $\text{Ti}_{10}\text{O}_{2n-1}$ — фазы Магнели:
 (4 — Ti_4O_7 ; 5 — Ti_5O_9 ; 6 — Ti_6O_{11} ;
 7 — Ti_7O_{13} ; 8 — Ti_8O_{15} ; 9 — Ti_9O_{17} ; 10 — $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$)



О природе химической связи частично восстановленного рутила, фаз Магнели и структур Андерсена существуют различные мнения [6], поэтому необходимы дальнейшие исследования по ее уточнению.

Большой интерес к высшим окислам титана вызван многими их свойствами: магнитными [84], электрическими [85], полупроводниковыми [6] и диэлектрическими [86]. В металлургической и химической технологии роль указанных соединений остается пока не выясненной. Так, например, переход рудотермических печей на дуговой режим в условиях открытой плавки вызван подкислением поверхности шлакового расплава, содержащего низшие окислы титана, и повышением в связи с этим электропроводности в тонком поверхностном слое этого расплава («слой Андерсена») [5].

3. Классификация кристаллических структур (срастаний) титанатов

При изучении минералогического состава титановых шлаков и титаносодержащих твердых продуктов определению состава фаз могут помочь данные систематизации рутильных веществ и классификации искусственных титанатов. Исследованию процессов, развивающихся на твердой стадии или в расплаве, способствуют наряду с данными химического анализа результаты спектрального и электронографического анализов, включая электронный и ядерный парамагнитный резонанс, классификации кристаллических структур (срастаний) титанатов. В полированных шлифах наблюдаются разнообразные срастания титановых минералов [87]. Определенные минералы, парагенезисы и структуры соответствуют определенным типам шлаков и характеризуют процессы, протекающие в различных агрегатных состояниях. Нередко структуры (срастания) однозначно определяют развитие процесса.

Все разнообразные типы срастаний титанатов и титаносодержащих минералов можно подразделить на несколько групп по генетическому принципу. Различают структуры, возникающие при кристаллизации титанатов из расплава, распада твердых растворов, перекристаллизации при восстановлении и окислении титанатов. Каждая группа характеризуется определенными структурами, под которыми понимается срастание кристаллических зерен минералов, с учетом их формы, размеров и пространственной ориентировки. Морфологической единицей структуры является кристаллическое зерно минерала.

Структуры, возникающие в результате кристаллизации титанатов из расплавов, зависят от их температуры и вязкости, от концентрации компонентов (низших окислов титана) в титанатах и процессов, сопутствующих выделению твердой фазы. Они отличаются совершенством кристаллизации минералов, порядком выделения фаз, их строением (зональные и дендритные образования и др.). Группа структур титанатов (рис. 15) включает идиоморфные кристаллизации аносовита, тагировита и бардинита, образующиеся вследствие жидкоподвижности шлакового расплава, когда процессу кристаллизации не мешают побочные явления; зональные структуры фаз переменного состава и твердогазовые включения, возникающие при кристаллизации из неотдегазированного шлакового расплава; дендритные структуры, образующиеся при резком охлаждении шлакового расплава; ликвационные структуры, обнаруживаемые как промежуточные образования в неравновесном шлаке на стадии его образования; аллотриаморфные структуры, характеризующие непрогретые гетерогенные шлаковые расплавы.

Структуры распада твердых растворов (рис. 16) представлены выделениями рутила из аносовита, вызванными изменением растворимости двуокиси титана в дититанате железа при изменении температуры [5] и выпадением избыточной фазы (двуокиси титана) из ильменита [88]; распадом Ti_3O_5 с выделением Ti_2O_3 и Ti_4O_7 ; распадом твердого раствора

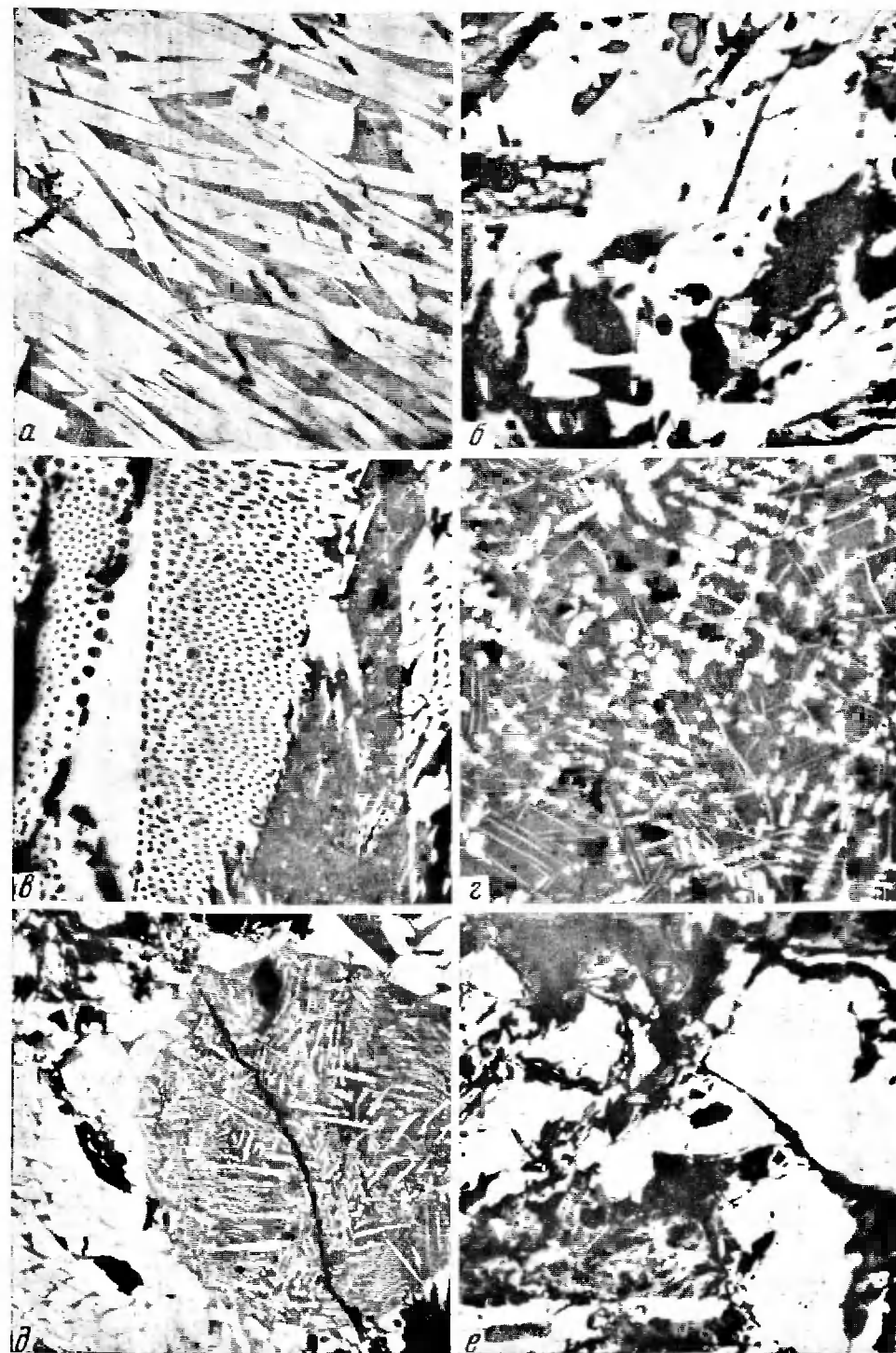


Рис. 15

Структуры кристаллизации искусственных титанатов из расплава

а — идиоморфно зернистая структура высокотитанового шлака, состоящего из идиоморфных кристаллов аносовита и стекла, отраженный свет, $\times 200$; б — зональная структура титанового шлака (оторочки ильменита вокруг кристаллов аносовита, отраженный свет, $\times 200$; в — ориентированные твердо-газовые включения в кристаллах аносовита, отраженный свет, $\times 340$; г — дендритная структура шлака (дендриты магнетита на фоне стекла и игл ильменита), отраженный свет, $\times 200$; д — ликвационная структура шлака (ликвирующий раствор образует округлые включения с выделением кристаллической фазы), отраженный свет, $\times 340$; е — аллотриаморфная структура шлака, отраженный свет, $\times 200$

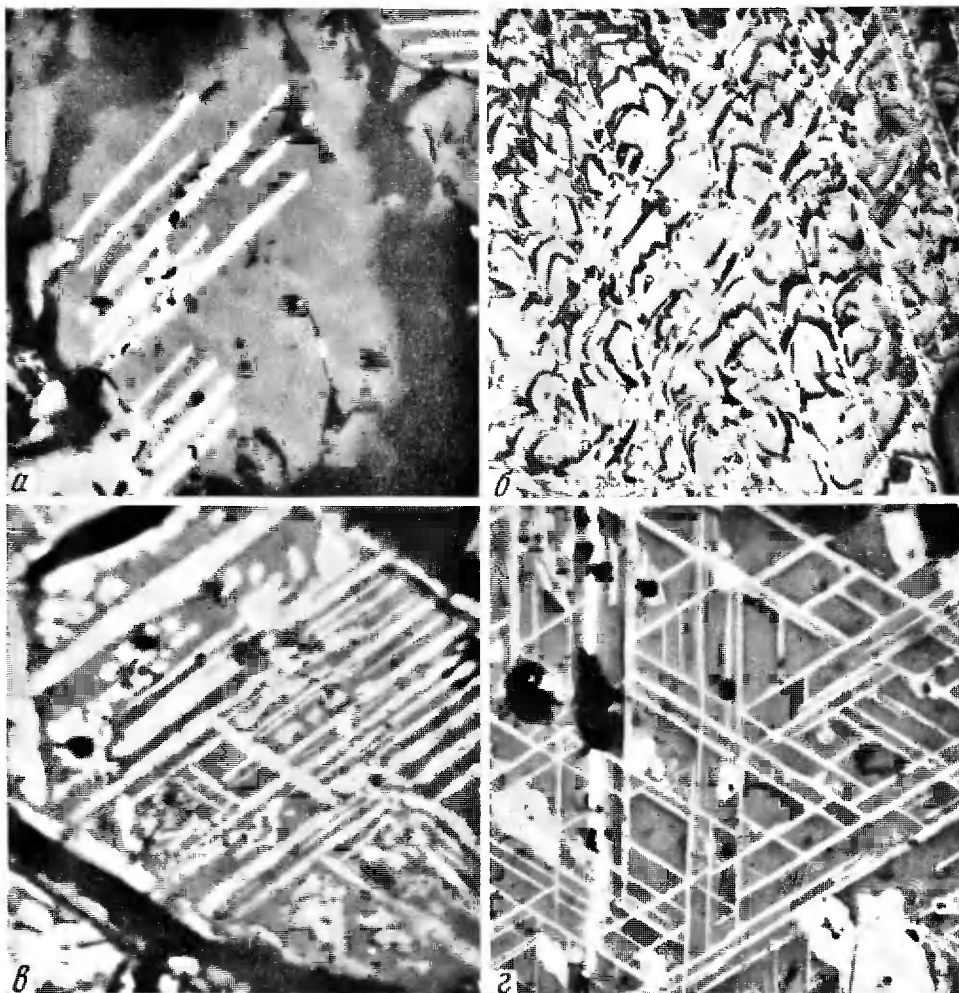


Рис. 16

Структуры распада твердых растворов титанатов

а — аносовита с выделением избыточной двуокиси титана, отраженный свет, $\times 340$; б — окисла Ti_2O_3 с выделением Ti_2O_5 и Ti_4O_7 , отраженный свет, $\times 340$; в — бардинита с образованием $(Mg, Mn, Fe)_2TiO_4$ и $(Mg, Mn, Fe)TiO_3$ (пластинчатые выделения), отраженный свет, $\times 340$; г — титаномagnetита с образованием ильменогематита и магнетохематита, отраженный свет, $\times 575$

на основе ортотитаната магния (бардинита), образующегося в местах контакта гарнисажа электропечи с магнезитовой футеровкой; распада твердого раствора магнетита в ульвошпинели (бардинита) с образованием ильменогематита и магнетохематита. Последняя структура образуется при спекании (агломерации) тонкодисперсных пудожгорских титаномagnetитовых концентратов.

Структуры, характеризующие перекристаллизацию титанатов, образуются при полиморфных превращениях, при агломерации тонкодисперсных агрегатов в присутствии небольшого количества жидкой фазы (расплава), при замещении одной кристаллической формы другим веществом с реликтами материнской фазы (псевдоморфозы), при рекристаллизации, полимеризации и т. д. Указанная группа структур представлена (рис. 17) перекристаллизацией титаномagnetита и структурой, характеризующей развитие взаимодействия между компонентами в процессе их перекристаллизации с образованием псев-

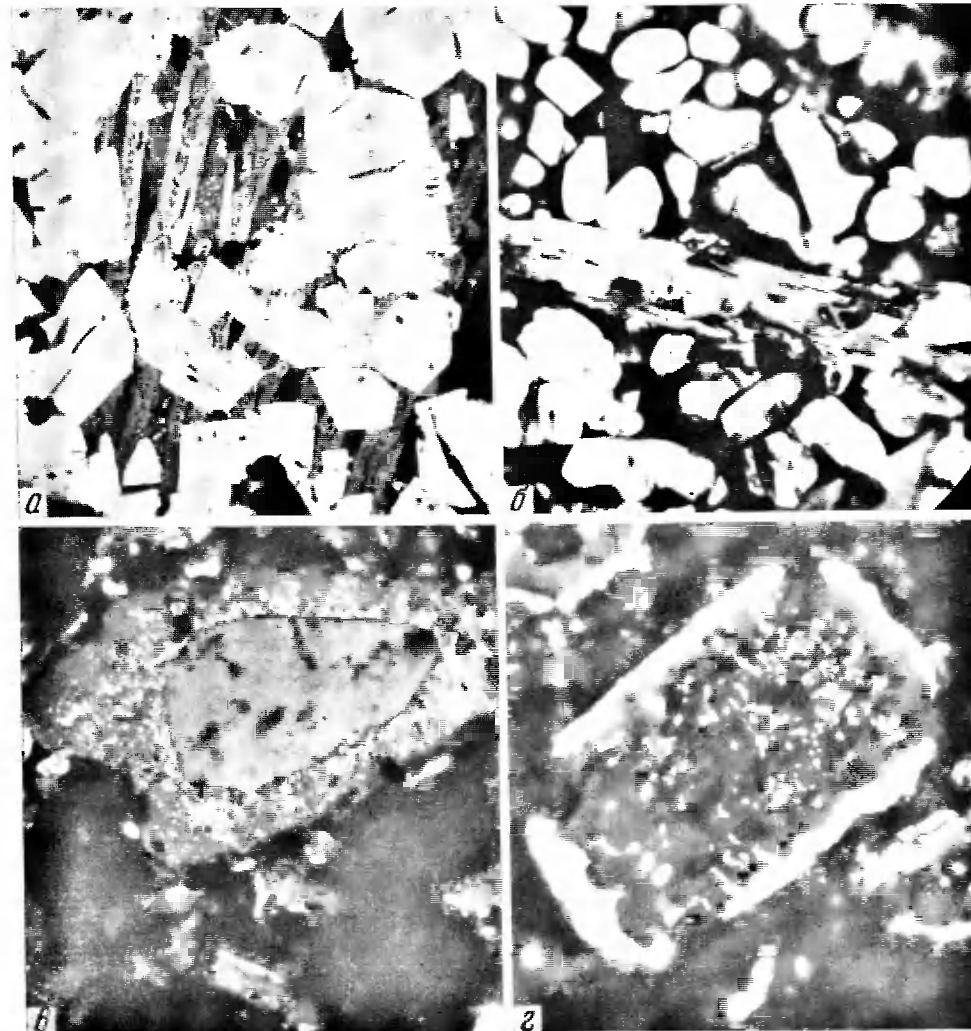


Рис. 17

Структуры перекристаллизации

а — титаномagnetита с образованием идиоморфных кристаллов магнетохематита и гематита в стекле, отраженный свет, $\times 200$; б — титаномagnetита с образованием ильменогематита и псевдобрукита, отраженный свет, $\times 575$; в — реликтовая (в центре ильменит, по периферии металлическое железо в ферропсевдобруките), отраженный свет, $\times 450$; г — рекристаллизации продуктов взаимодействия, отраженный свет, $\times 1000$

добрукита и ильменогематита; псевдоморфозами и реликтовыми образованиями; рекристаллизацией металлического железа и оксидных продуктов восстановления при высоких температурах при отсутствии жидкой фазы. Окантовки рекристаллизованного железа вокруг шлаковых образований, состоящих из аносовита или рутила и стекла, появляющиеся при температурах выше $1100^\circ C$ и характеризующие одновременное развитие процессов восстановления и шлакообразования.

Большую классификационную группу образуют структуры восстановления титанатов железа (рис. 18):

а) повторяющие строение исходного рудного вещества по ходу процессов восстановления титаномagnetитовых и ильменитовых руд, протекающих ниже температуры рекристаллизации металлического железа (они

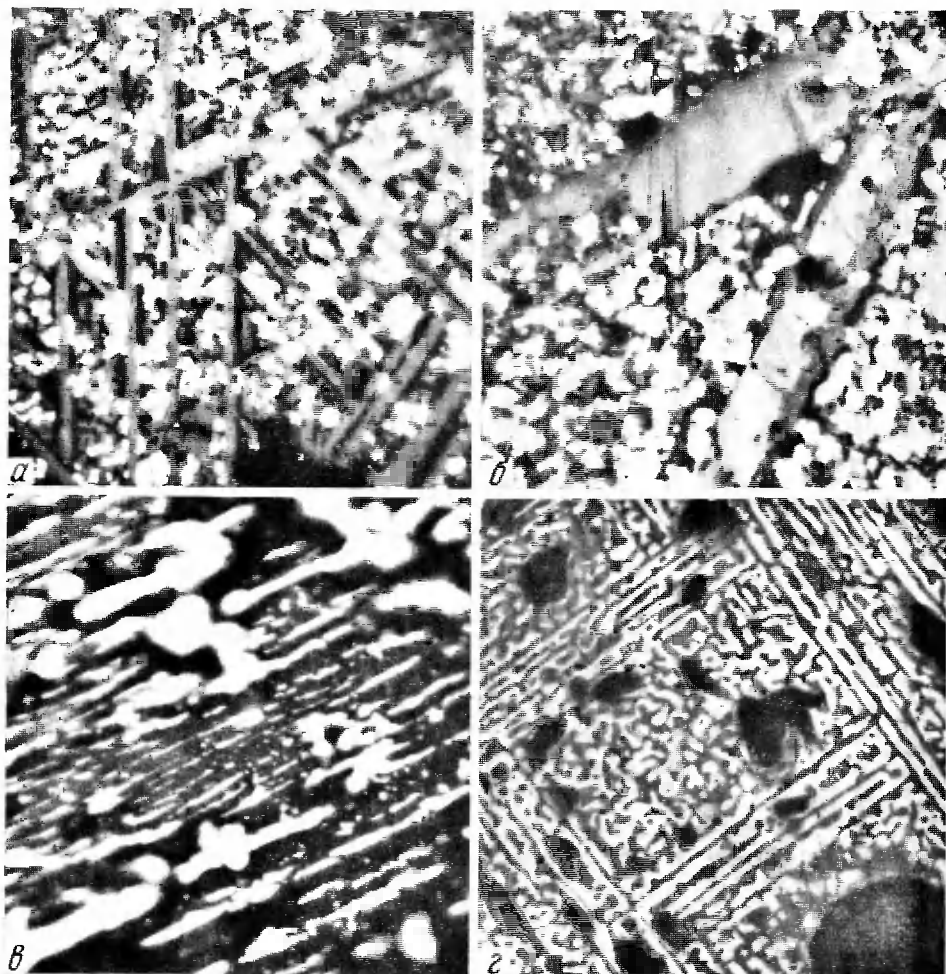


Рис. 18

Структуры восстановления титанатов железа

а — повторяющая структуры рудного вещества, отраженный свет, $\times 340$; б — порфировая с реликтами (центральная часть вкрапленников), отраженный свет, $\times 340$; в — субпараллельная, подчеркивающая селективное восстановление магнетита или ульвошпинели, отраженный свет, $\times 450$; г — сетчатая, отраженный свет, $\times 340$; д — эмульсионная структура, отраженный свет, $\times 1000$

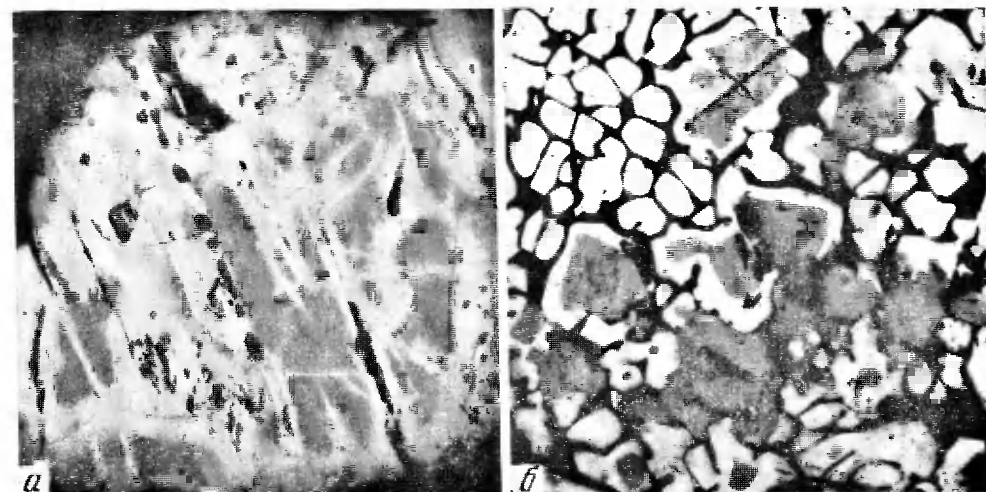


Рис. 19

Структуры окисления титанатов

а — окантовки рутила вокруг аносовита, отраженный свет, $\times 340$; б — замещение магнетоульвита гематитоильменитом, отраженный свет, $\times 340$

могут служить отличительными признаками строения руд различных месторождений);

б) структуры селективного восстановления магнетита или ульвита с реликтами остаточного ильменита в виде удлинённых агрегатов или отдельных включений, величина которых определяется полнотой самостоятельной кристаллизации ильменита вплоть до образования самостоятельных крупных зерен агрегатов, характерных для ильменито-титаномагнетитовых руд Кусинского и Медвежьего месторождений и ряда месторождений Канады, Финляндии и Норвегии;

в) структуры восстановления самостоятельных зерен титанатов, характеризующие субпараллельную структуру;

г) сетчатая структура;

д) эмульсионная структура, возникающая в результате восстановления окислов железа, окклюдируемых зернами ильменита, арizonита или лейкоксена.

Структуры окисления ильменита, аносовита и низших окислов титана образуются при фронтальном контакте зерна минерала с кислородом с возникновением при этом окантовок псевдобрукита, рутила (анатаза) (рис. 19а,) или гематитоильменита, а также сетчатой структуры гематита в магнетоульвите (см. рис. 19, б).

4. О химической связи в искусственных титанатах

Структура этих минералов в подавляющем большинстве по аналогии с минералами класса титано-танталониобатов идентична структуре окислов. Так, например, аносовит имеет решетку высокотемпературной модификации Ti_3O_5 , тагировит — Ti_2O_3 , бардинит — монооксида титана и т. д.

Решетки указанных выше окислов представляют собой ионные постройки, однако поляризация ионов в твердых растворах обуславливает изменение электронной плотности между ядрами элементов, что приводит к появлению ковалентной связи. Поэтому подавляющее большинство минералов имеет промежуточную ионно-ковалентную связь [11].

Между всеми возможными химическими связями в плотном веществе существует динамическое равновесие. Так, в случае титанатов оно возни-

кает вследствие резонанса между ковалентной и ионной связями. Ионная связь может быть приближенно оценена количественно с использованием электроотрицательностей [8, 11, 77].

Под электроотрицательностью понимается способность иона (элемента) удерживать электрон. Чем больше разница электроотрицательностей взаимодействующих атомов, тем более ионный характер носит химическая связь. Аналитически электроотрицательность N определяется как сумма ионизационного потенциала элемента J_n до валентности n и сродства к электрону F :

$$N = \frac{J_n}{n} + F. \quad (1)$$

Размерность электроотрицательности — *ккал/г-атом*. Значения N для элементов, участвующих в атомных постройках искусственных титанатов, следующие [89]: H — 328, C — 380, N — 460, O — 530, Na — 118, Mg — 174, Al — 220, Si — 270, P — 320, S — 385, K — 100, Ca — 137, Sc — 200, Ti^{4+} — 260, Ti^{3+} — 220, Ti^{2+} — 178, V^{5+} — 235, V^{3+} — 250, Mn^{2+} — 170, Fe^{2+} — 185, Fe^{3+} — 245, Co^{2+} — 200, Ni^{2+} — 220, Nb^{5+} — 240, Ba — 115, Ta^{5+} — 245, Th^{4+} — 165.

В случае простых окислов [90] изменение электроотрицательности связи Me—O представляется следующим рядом величин (*ккал/моль*): MnO — 360, MgO — 356, TiO — 352, FeO — 345, Al_2O_3 — 310, Ti_2O_3 — 310, V_2O_5 — 295, Fe_2O_3 — 285, Cr_2O_3 — 280, TiO_2 — 270, V_2O_5 — 215. Пользуясь графиком А. С. Поваренных [89], можно оценить степень ковалентности связи в указанных выше простых окислах. Для двух крайних окислов степень ковалентности связи следующая: MnO — 26% и V_2O_5 — 63%.

Для сложных окислов и твердых растворов в литературе не разработан метод эмпирической оценки химической связи, и в случае особенно твердых растворов при объяснении некоторых особенностей проявления химической связи часто пользуются поляризационными представлениями [78]. Однако если исходить из конгруэнтности растворения в серной кислоте и хлорирования титанатов [26, 91], то можно сделать заключение, что сложные окислы и твердые растворы в процессе взаимодействия в большинстве случаев будут вести себя, как простые окислы, а следовательно, химическая связь Me—O будет проявляться как некоторая усредненная связь пары окислов, образующих химическое соединение. Исходя из аддитивного вклада химической связи сложного соединения, его электроотрицательность можно рассматривать как сумму изменения электроотрицательностей простых окислов с учетом их молярных количеств. Тогда для сложных окислов значения электроотрицательностей следующие, *ккал/моль*: $MgOTi_2O_3$ — 333; $2MgOTiO_2$ — 327,6; $2FeOTiO_2$ — 320,5; MgO_2TiO_2 — 298,4; $TiOTiO_2$ — 297,1; FeO_2TiO_2 — 295,0; $Ti_2O_3TiO_2$ — 298,0; $Al_2O_3TiO_2$ — 290,0; $V_2O_3TiO_2$ — 282,5; $Fe_2O_3TiO_2$ — 278,0; $Cr_2O_3TiO_2$ — 275,0. В указанном ряду сложных окислов степень гипотетической ионной связи Me—O возрастает от псевдобрукита до ортитанатов, а ковалентной связи падает от ортитанатов к псевдобрукиту. В этой же последовательности изменяется разложимость титанатов в серной кислоте [78] и другие свойства. Таким образом, степень ковалентности химической связи может быть использована для объяснения технологических особенностей кислотной переработки сырья и других процессов.

Изменение электроотрицательности твердых растворов аносовита, тагировита и бардинита можно рассчитывать по аналогии с количественной оценкой изменения электроотрицательности сложных окислов, заменяя молярные количества молярными долями.

Степень ковалентности химической связи в титанатах изменяется от 33% для $MgOTi_2O_3$ до 50% для $Fe_2O_3TiO_2$. Это указывает на возможность присутствия в атомных постройках наряду с простым анионом кислорода сложных анионных образований. Такая вероятность вытекает из хорошо известного факта, что Ti^{4+} не существует в форме катиона. Он окружает себя анио-

нами кислорода, и связь в этом комплексе носит ковалентный характер. Среди титанатов это особенно ярко выражено в $2BaOTiO_2$, в котором присутствуют анионы TiO_4^{4-} в виде умеренно искаженных тетраэдров [92]. Структура этого титаната β - K_2SO_4 близка к структуре Ca_2SiO_4 [81].

Некоторые физико-химические данные — корреляция изменения электроотрицательности титанатов с изменением физико-химических и технологических свойств, аналогия с титано-танталониобатами и титанатом бария — служат косвенным доказательством возможности преобладания ковалентности химической связи титанатов вплоть до образования анионных группировок. Точно выяснить природу химической связи в титанатах можно только с помощью тщательных рентгеноструктурных исследований (аналогичных выполненным для титаната бария и ниобата иттрия [8, 79]), а также изучения физико-химических свойств титанатов и температурной зависимости их изменения.

При определении типа связи в атомных постройках окисных соединений необходимо изучение плотности, поверхностного натяжения, электропроводности и температурной зависимости указанных свойств. Наиболее структурно чувствительными свойствами являются поверхностное натяжение, вязкость и электропроводность расплавов [93—95].

Т а б л и ц а 21

Поверхностные свойства веществ в расплавленном состоянии

Тип связи	Вещество (элемент)	Процент ионной связи Me—O	σ , <i>эрг/см²</i>	t , °C	ΦO^*
Металлическая	Ni	—	1615	1470	—
	Fe	—	1560	1550	—
Смешанная	Al_2O_3	60,3	660	2025	310
	TiO_2	50,5	356	1840	270
	SiO_2	48,0	307	1800	200
	B_2O_3	42,8	90	1100	240
Ионная	Li_2SO_4	—	220	860	—
	Cl		124	800	—
	NaCl		114	800	—
	KCl		97	800	—
	$CaCl_2$		42	450	—
Молекулярная	H_2O	—	73	20	202
	S		56	120	—
	CCl_4		26	20	—

* ΦO — электроотрицательность.

В табл. 21 приведены величины поверхностного натяжения σ расплава в зависимости от типа связи в веществе. Температурный коэффициент $\frac{d\sigma}{dt}$ (см. табл. 22) зависит от проявления ковалентной связи Me—O. У таких ассоциативных расплавов, как SiO_2 и B_2O_3 , проявление ковалентной связи настолько велико, что $\frac{d\sigma}{dt} > 0$. При переходе к ионным расплавам (Al_2O_3) знак $\frac{d\sigma}{dt}$ изменяется. В двуокиси титана $\frac{d\sigma}{dt} < 0$, но значения поверхностного натяжения меньше по сравнению с Al_2O_3 . Это указывает на возможность возникновения в расплаве двуокиси титана анионных образований. В них в большей степени проявляется ковалентная связь, чем в расплаве глинозема. Кроме того, известно [81], что Ti^{4+} является сильным комплексо-

образующим катионом, поэтому расплавы, содержащие двуокись титана, приближаются к свойствам расплавленных кремнезема и B_2O_3 , имеющих явную ковалентную связь.

Величина вязкости расплава и ее температурная зависимость могут быть использованы для качественной оценки природы химической связи $Me-O$ в жидком состоянии. Чем больше вязкость, тем крупнее ассоциации анионов в расплаве, и понижение вязкости с ростом температуры объясняется диссоциацией указанных ассоциаций. Таким образом, вязкость характеризует дисперсность расплава. Если остановиться на дефектно-дырочном (вакансионном) механизме вязкости, то энергию активации вязкого течения E_η , или теплоту образования структурной единицы вязкого течения, можно использовать для оценки величины вакансий

$$E_\eta = E_v = 4\pi r_v^2 \sigma. \tag{2}$$

Пересчитывая энергию активации на *эрг/моль* и пользуясь уравнением (2), можно оценить размеры вакансий (r_v), которые определяют текучесть жидкости, и сопоставить их с размерами дефекто-дырок (r_d), полученными при использовании данных по изменению объема вещества в процессе плавления для случая, когда между ионами расплава нет взаимодействия (формула Фюртца [93])

$$V = 0,68 \left(\sim \frac{kT}{\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{3}$$

или

$$r_d = 0,64 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{T}{\sigma}}. \tag{4}$$

Расчеты [93] показывают, что $r_v > r_d$. Из этого можно сделать обобщение, что жидкие окислы содержат единицы вязкого течения, которые отличаются от характерных для обычных неассоциированных жидкостей. Тогда разница ΔE между E_η — теплотой образования единицы вязкого течения в расплаве окисла и E_d — теплотой образования той же единицы для случая, если бы окисел образовывал неассоциированную жидкость, позволит количественно оценить энергетические затраты на образование ковалентной связи между катионами металла и анионом кислорода

$$\Delta E = E_\eta - E_d, \tag{5}$$

или, другими словами, на увеличение размера единицы (частицы) вязкого течения. Так как степень ионной связи находится в пропорциональной зависимости от разности электроотрицательностей элементов (ΔN), то между ΔE и ΔN может существовать функциональная связь, или $E = f(\Delta N)$.

Таким образом, просматривается определенная зависимость между величинами, характеризующими физико-химические свойства расплавленных окислов (титанатов), и природой химической связи в них. Однако установление аналитической зависимости между свойствами расплава и изменением электроотрицательности гипотетической связи $Me-O$ представляет задачу дальнейших исследований.

Для качественной оценки характера изменения химической связи в простых окислах следует рассмотреть изменение температурных зависимостей вязкости для глинозема (типичного ионного соединения) и двуокиси титана.

Вязкость глинозема при перегреве расплава до 2320° К составляет 0,58, а при температуре 2800° К 0,28 пз. Вязкость двуокиси титана при температуре кристаллизации составляет 1,15 пз и при перегреве (до 2600° К) 0,27 пз. Температурная зависимость вязкости для глинозема характеризуется энергией активации, равной 44 ккал/моль, и изменением энтропии вязкого течения 10,5 кал/(моль·град). Для двуокиси титана эти физико-химические функции составляют соответственно 33 ккал/моль и 4 кал/(моль·град) [94].

Эти величины дают основание предполагать, что в расплаве двуокись титана находится в более ассоциативном состоянии по сравнению с жидким глиноземом, который при более низких температурах состоит из больших атомных построек. Они, очевидно, диссоциируют на более простые ионы, так как при температурах перегрева расплава глинозема энергия активации снижается до 17 ккал/моль [94].

Небольшое изменение энтропии вязкого течения для двуокиси титана указывает на близость структурных образований вязкого течения к структурным образованиям атомов в твердом теле, причем отрицательное значение ΔS^* позволяет судить о большей стабильности структурных построек в твердом состоянии. Очевидно, что структурные единицы вязкого течения будут мало отличаться от структурных образований расплава (анионов), которые в свою очередь будут мало отличаться от строения двуокиси титана в твердом состоянии. Следовательно, если анионные комплексы образуются в расплаве двуокиси титана, то они должны сохраниться и в твердом состоянии. Поэтому связь $Me-O$ в двуокиси титана имеет в большей степени ясно выраженный ковалентный характер.

Значения электроотрицательности несколько увеличиваются при образовании титанатов магния и железа, однако они мало изменяются для титанатов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} . Это позволяет предположить, что в твердых растворах аносовита, тагировита и бардинита при изменении состава катионов с увеличением количества Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} повышается степень ковалентной связи $Me-O$.

Физико-химические свойства расплавов окислов (табл. 22) позволяют сделать вывод, что они находятся в ионном состоянии, характеризующемся большей или меньшей ассоциативностью анионов, причем с ростом доли ковалентной связи в $Me-O$ увеличивается склонность к комплексообразованию — появлению более сложных анионов. Указанная склонность меньшая у Al_2O_3 и TiO_2 и большая для SiO_2 и B_2O_3 . В последних двух окислах ковалентная связь выражена наиболее четко.

Из данных табл. 22 можно предположить, что физико-химические свойства соединений в значительной степени определяются природой химической связи — степенью ее ковалентности. Так, с увеличением доли ковалентной связи в окислах уменьшаются температура и теплота их плавления, изменяется молярный объем, поверхностное натяжение и электропроводность расплавов окислов, заметно возрастает вязкость.

Т а б л и ц а 22
Некоторые свойства окислов [90, 93]

Свойство	Окислы			
	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	B_2O_3
Температура плавления, °К	2298	2113	1997	723
Температура кипения, °К	3253	3200	2250	1523
Теплота плавления, ккал/моль	26,0	15,5	1,85	5,3
Изменение молярного объема при $T_{пл}$, %	23,5	10,6	6,2	7,0
Поверхностное натяжение при $T_{пл}$, эрг/см ²	660	335	300	100
Температурный коэффициент (dc/dt)	—0,195	—0,174	0,03	0,05
Динамическая вязкость (η) при $T_{пл}$, пз	0,58	1,15	$5 \cdot 10^6$	10^5
Удельная электропроводность при $T_{пл}$, ом ⁻¹ см ⁻¹	0,71	21,6	10^{-5}	10^{-8}
Радиус катиона, Å	0,51	0,68	0,40	0,21
Ионность связи $Me-O$, %	60,3	50,5	48,0	42,8
Электроотрицательность $Me-O$, ккал/г-атом	310	270	260	240
Средняя энергия единичной связи $Me-O$, $\times 6,02 \cdot 10^{23}$ ккал	61	75	104	125

5. Применение систематики титанатов при изучении технологических процессов

В металлургии, пользуясь классификацией минералов и структур титанатов, можно определять химизм протекающих процессов, объяснять в каком-то приближении природу прочности агломератов и окатышей, изучать процессы восстановления и шлакообразования, определять лимитирующее звено технологического процесса, изучать кристаллизацию минералогических фаз и использовать данные по изменению структур (срастаний) титанатов для оценки температур и состава газовой фазы в зоне протекания реакций.

Так, при агломерации титаномагнетитовых концентратов легкоплавкие минералы, расплавляясь, взаимодействуют с твердыми фазами, в результате

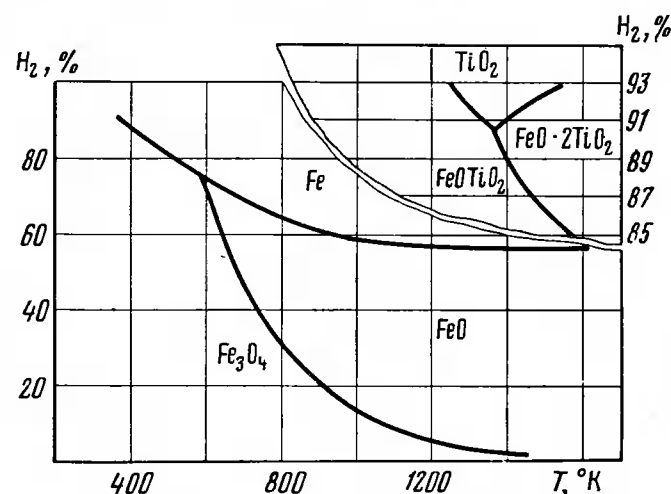


Рис. 20
Равновесный состав пароводородной фазы в системах $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—FeO—Fe}_{\text{мет}}$ и $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2\text{—FeO} \cdot 2\text{TiO}_2\text{—TiO}_2$ (в присутствии $\text{Fe}_{\text{мет}}$)

чего образуется сложный оксидный расплав, при охлаждении которого кристаллизуются и затвердевают новые минеральные образования и стекло-видная фаза, цементирующая тонкодисперсные частицы концентратов в агломераты. При этом титаномагнетит претерпевает полную перекристаллизацию с образованием двух твердых растворов ульвошинели в магнетите и ильменита в гематите. Прочность титаносодержащего агломерата определяется составом стекловидной фазы и указанных твердых растворов, а также наличием в стекловидной фазе силикатных минералов, армирующих стекло, например фаялита (см. рис. 17, а), который образуется в результате взаимодействия силикатного расплава с магнетитом [96].

Минералогические исследования продуктов восстановления ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов и агломератов показывают, что они подчиняются основным зависимостям, которые вытекают из равновесных диаграмм $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—FeO—H}_2\text{O—H}_2$ и $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2\text{—FeO} \cdot 2\text{TiO}_2\text{—H}_2\text{O—H}_2$ (рис. 20). Так, наблюдаются два качественно отличных процесса: до тройной точки (1273° K) восстановление ильменита протекает с образованием двуокиси титана (высших окислов титана), после тройной точки — с образованием ферропсевдобрукита. В том случае, когда в ферропсевдобруките растворяется двуокись титана и $\text{Ti}^{3+}(\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$, образуется твердый раствор, получивший название аносовита [78].

Как показывают исследования структур (срастаний) минералов, близость кристаллических решеток продуктов и реагентов может облегчать развитие процессов благодаря образованию твердых растворов. Примерами таких процессов являются окисление железистого аносовита с образованием твердого раствора псевдобрукита в аносовите [97], восстановление ильме-

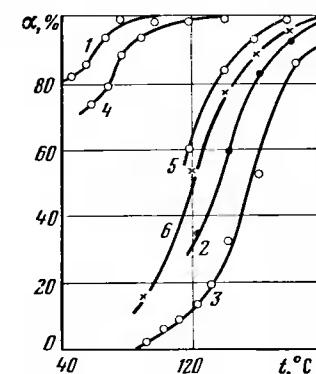
нита твердым углеродом, окисление ильменита с образованием твердого раствора гематита в ильмените [96] и др.

Такое влияние исходных продуктов на развитие процесса можно рассматривать как пример воздействия структурного фактора. Известны случаи, когда появлению Ti_2O_3 предшествует образование фазы, содержащей в растворе Ti_2O_3 (тагировит). Подобное явление представляет собой пример несоответствия развития процесса принципу последовательности превращений [95] и связано с влиянием структурного фактора. Аналогичная картина наблюдается при восстановлении ильменита углеродом при избытке восстановителя (тройная точка на диаграмме, см. рис. 19). В этом случае возможные выделения рутила восстанавливаются углеродом до Ti_2O_3 , которая растворяется в ильмените, образуя тагировит.

В химической технологии минералогические исследования занимают важное место наряду с такими общеизвестными методами исследования, как химический анализ, рентгенография, термография и др. Наиболее показательное использование систематики искусственных титанатов проявляется при изучении влияния минералогического состава титановых шлаков

Рис. 21
Температурная зависимость вскрываемости (α) искусственных титанатов в серной кислоте

- 1 — TiO ;
- 2 — Ti_2O_3 ;
- 3 — Ti_2O_3 ;
- 4 — $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$;
- 5 — $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$;
- 6 — $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$.



и состава искусственных титанатов на их разложимость в серной кислоте. Исследование изменения фазового состава солей в хлоридно-фтортитанатных электролитах позволяет оценить направление основных процессов — определить химизм реакций.

Влияние минералогического состава шлаков на процесс их взаимодействия с серной кислотой показано на рис. 21. Полученные зависимости объясняют исходя из вида решетки и поляризующего воздействия катиона на анионы кислорода: чем ниже значение ионного потенциала катиона, тем меньшее поляризующее воздействие оказывает он на анион кислорода, что способствует улучшению растворимости титаната в серной кислоте. Таким образом, вид решетки титанатов влияет на их взаимодействие с серной кислотой. В соответствии с возрастанием растворимости титанатов в серной кислоте их решетки можно расположить в такой последовательности: тетрагональная, гексагональная, ромбическая и кубическая.

Свободная двуокись титана заметно влияет на вскрываемость высокотитановых шлаков в серной кислоте. Корреляционная зависимость вскрываемости шлаков в серной кислоте от избытка двуокиси титана выражается следующими уравнениями: для лемненских шлаков

$$\alpha = 95,2 - 0,42 (\text{TiO}_2)_{\text{своб}}; \quad (6)$$

для самотканских шлаков

$$\alpha = 94,3 - 1 (\text{TiO}_2)_{\text{своб}}; \quad (7)$$

для медведевских шлаков

$$\alpha = 98,0 - 0,56 (\text{TiO}_2)_{\text{своб}}. \quad (8)$$

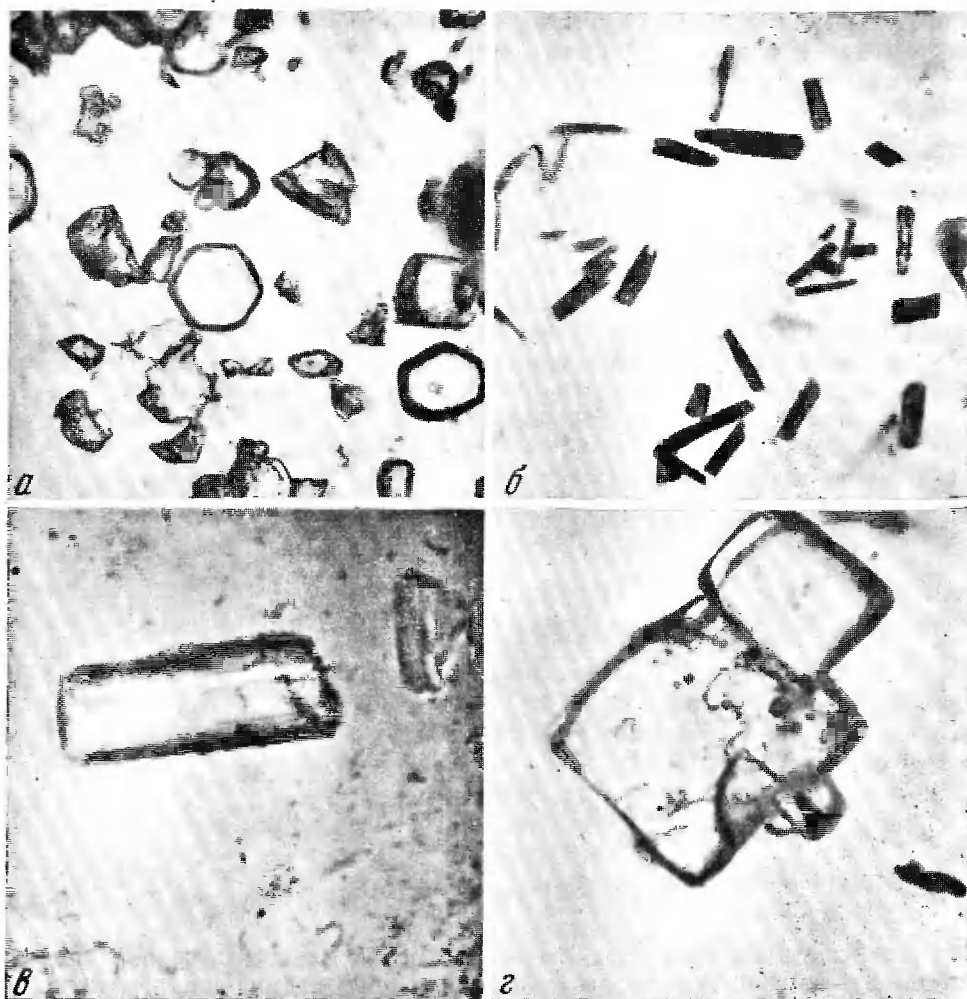


Рис. 22
Фтортитанат калия и продукты его взаимодействия с водной средой
а — гексагональные кристаллы фтортитаната калия, проходящий свет, $\times 300$; б — удлиненные чешуйки и игловидные кристаллы K_2TiF_6 , проходящий свет, $\times 160$; в — призматический кристалл $\text{K}_2\text{TiO}_4\text{F}_4$, проходящий свет, $\times 300$; г — кубические кристаллы KF , проходящий свет. Снято без анализатора

В уравнениях (6)—(8) числовые коэффициенты характеризуют степень вскрываемости шлаков, в которых не выделилась избыточная двуокись титана. Угловой коэффициент в этих уравнениях обобщенно характеризует влияние избыточной двуокиси титана на взаимодействие серной кислоты со шлаком.

В зарубежной практике титановые шлаки, используемые в производстве пигментной двуокиси титана, отличаются стабильностью состава по примесям и практически полным отсутствием в них избыточной двуокиси титана. Поэтому они имеют постоянные технологические свойства и обладают высокой вскрываемостью в серной кислоте. Пигментная двуокись титана из таких шлаков получается с высокими малярными свойствами [5, 78].

Низшие фтортитанаты, содержащие разновалентные ионы титана, до сих пор слабо изучены. Между тем эти титанаты играют важную роль в электрохимии титана, особенно при получении его электролизом в расплавленных средах. Поэтому исследования условий их образования и взаимодействия с окружающей средой представляют большой интерес. В работах

[99, 100] установлено, что взаимодействие K_2TiF_6 с водой протекает в три стадии. Кристаллооптические исследования солей, продуктов их взаимодействия с водной средой, а также твердых остатков после выпаривания водной фазы позволили установить наряду с исходными реагентами (рис. 22, а) присутствие низшего фтортитаната KTiF_4 (см. рис. 22, б), оксифтортитаната калия (см. рис. 22, в), фтористого калия (см. рис. 22, г) и метатитановой кислоты — гидратированной двуокиси титана [8].

Данные кристаллооптических и кинетических исследований позволили установить, что на первой стадии процесса фтортитанат взаимодействует с металлическим титаном с образованием KTiF_4 и реакция имеет дробный порядок, на второй стадии в результате распада поверхностного комплекса KTiF_4 ион Ti^{3+} переходит в водную фазу (первый порядок реакции), на третьей стадии проходит гидролиз низшего фтортитаната с образованием метатитановой кислоты, которая сорбируется металлическим титаном и загрязняет его кислородом [10].

Глава IV ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ¹

Физико-химические основы электроплавки вольфрамовых (шеелитовых) концентратов и промпродуктов

Основным сырьем в производстве вольфрама в нашей стране служат шеелитовые концентраты, перерабатываемые по автоклавно-содовой схеме. Одним из перспективных методов вскрытия шеелитовых концентратов является сплавление их с содой и кремнеземом в дуговой электропечи [100]. Преимущества этого процесса заключаются в высокой производительности и высокой степени извлечения вольфрама, простоте технологии и аппаратного оформления.

Таблица 23
Химический и фазовый состав шеелито-повеллитового концентрата

Минерал	Компоненты, %											
	WO ₃	Mo	Ca	F	SiO ₂	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	S	MgO	прочие	сумма
Шеелит	47,40	—	8,20	—	—	—	—	—	—	—	3,30	58,90
CaWO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Повеллит	—	3,84	1,60	—	—	—	—	—	—	—	2,56	8,00
CaMoO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Молибденит	—	1,80	—	—	—	—	—	—	1,20	—	—	3,00
MoS ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кальцит	—	—	5,00	—	—	5,5	—	—	—	—	2,0	12,50
CaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Флюорит	—	—	2,89	2,80	—	—	—	—	—	—	—	5,69
CaF ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ларнит	—	—	3,90	—	2,9	—	—	—	—	—	1,74	8,54
Ca ₂ SiO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Шпинель	—	—	—	—	—	—	1,78	—	—	0,71	—	2,49
MgO·Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пиротин	—	—	—	—	—	—	—	0,56	0,32	—	—	0,88
FeS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Итого	47,40	5,64	21,59	2,80	2,90	5,50	1,78	0,56	1,52	0,71	9,60	100

¹ Авторы: В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, Б. А. Бочков.

Основные продукты сплавления — силикаты различного состава и вольфрамат натрия, образующие группу несмешивающихся соединений, разделяющихся на два слоя: верхний (шлак), состоящий из ортосиликата кальция и натриекальциевых силикатов, и нижний, или вольфраматный, слой, основу которого составляет вольфрамат натрия.

Исследования [101], проведенные на шеелито-повеллитовом концентрате (табл. 23), показали, что извлечение вольфрама и его распределение между верхним и нижним слоями зависят от избытка соды и от количества кремнезема в шихте (рис. 23).

Основные физико-химические закономерности процесса изучали на искусственном шеелите (99,8% CaWO_4), безводной соде марки «х. ч.» и безводной кремнекислоте марки «ч.».

Исследования вели кинетическим методом, позволяющим особенно в условиях, близких к технологическим (макрокинетика), определить область интенсивного протекания и характер механизма процесса.

Поскольку сплавление шеелита с содой и кремнеземом протекает с изменением микро- и макрогетерогенности, к нему не может быть применен основной принцип классической химической кинетики — принцип пропорциональности между скоростью реагирования и концентрациями реагентов. Такие процессы (реакции) изучает топокинетика [102].

Особенность топокинетических реакций состоит в том, что именно граница раздела между вновь образующейся фазой, с одной стороны, и исходной фазой — с другой, является местом, где протекает дальнейшая реакция. Для количественного выражения скорости реакции с изменяющейся степенью гетерогенности применен принцип отождествления скорости химической реакции, отнесенной к единице непрореагировавшего количества вещества, т. е. удельной скорости, со средней вероятностью реагирования данного сорта молекул.

Пользуясь этим принципом, Б. В. Ерофеев [103] вывел обобщенное уравнение

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\int_0^{\tau} P d\tau\right), \quad (1)$$

где P — вероятность реагирования; α — доля прореагировавшего к моменту τ вещества.

Применительно к реакциям с участием твердых веществ эта зависимость выражается уравнением Колмогорова—Ерофеева

$$\alpha = 1 - \exp(-r\tau^n), \quad (2)$$

где n и r — постоянные.

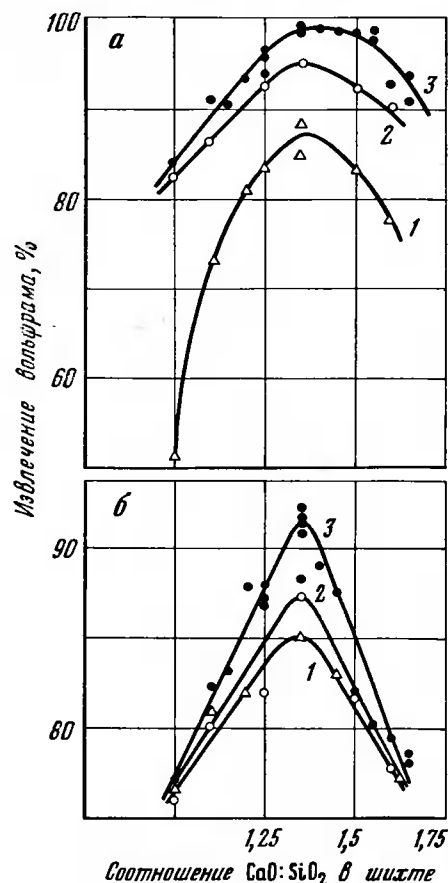
По величине r рассчитывают значение константы скорости [104]

$$K = nr^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

Рис. 23

Зависимость степени извлечения вольфрама из концентрата от состава шихты (избытка соды)

α — общее, β — в вольфраматный слой. Состав шихты (избыток соды), %: 1 — 33; 2 — 48; 3 — 64



где K — константа скорости, имеющая размерность мономолекулярной реакции. Постоянная n отражает характер развития реакционной зоны. Во всех случаях, когда $n > 1$, исследуемый процесс протекает в кинетической области. При $n=1$ реакция происходит одновременно во всем объеме твердого вещества. При $n < 1$ процесс идет в диффузионной области. При этом величину $(1-n)$ принимают за меру «погружения» процесса в диффузионную область [104]. Постоянные n и r уравнения (2) определяют методом аноморфирования экспериментальных величин на графике в координатах $y = \ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $x = \ln\tau$. При двойном логарифмировании уравнения (2) получается

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln\tau + \ln r, \quad (4)$$

что является уравнением прямой $y = ax + b$, где $y = \ln[-\ln(1-\alpha)]$, $a = n$, $x = \ln\tau$, $b = \ln r$.

На рис. 24 представлена зависимость степени взаимодействия шеелита с содой и кремнеземом от времени для составов шихт с соотношениями $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равными 1 и 1,25, а на рис. 25 зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln\tau$ для тех же составов. Удовлетворительное расположение экспериментальных точек на прямых свидетельствует о том, что процесс подчиняется топокинетическим закономерностям [105] и применение уравнения Колмогорова—Ерофеева справедливо.

Перегибы на прямых (см. рис. 24) говорят о многостадийности рассматриваемого процесса. Для объяснения механизма процесса на рис. 26 приведена зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln\tau$ для температуры 1100°C и соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$, выбранная из семейства ломаных кривых на рис. 24.

На ломаной прямой четко выделяются участки, соответствующие трем стадиям процесса I, II и III, уравнения которых приведены в табл. 24.

Таблица 24

Уравнения и значения постоянных n для процесса сплавления при $t = 1100^\circ$ и соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$

Стадия	Элементарный процесс (см. рис. 25)	Уравнение $y = ax + b$	n
I	1	$y = 1,08x - 4,7609$	1,08
II	—	$y = 0,48x - 1,8799$	0,48
III	—	$y = -0,17x + 1,9480$	-0,17
	2	$y = 0,60x - 2,8870$	0,60
	3	$y = 0,65x - 3,8219$	0,65

Данные табл. 24 и 25 показывают, что процесс сплавления шеелита с содой и кремнеземом в первые 2—3 мин протекает во всем объеме шихты ($n=1,08$), достигая степени взаимодействия $\sim 78\%$; затем начинается элементарный процесс, описываемый уравнением прямой 2 (оно получено вычитанием уравнений стадии II из уравнения стадии I). Снижается скорость процесса сплавления, переходящего при этом в диффузионную область ($n=0,48$). Когда степень взаимодействия достигает $\sim 88\%$, развивается элементарный процесс, описываемый уравнением прямой и проходящий с образованием вторичного шеелита [106, 107], о чем свидетельствует отрицательное значение n стадии III ($-0,17$). Уравнение прямой 3 получается вычитанием уравнения стадии III из уравнения стадии II.

Так как уравнения прямых 2 и 3 — это уравнения прямых в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln\tau$, то описываемым или элементарным процессам соответствуют уравнения

$$\alpha_2 = 1 - \exp(-r_2\tau^{n_2}) \quad (5)$$

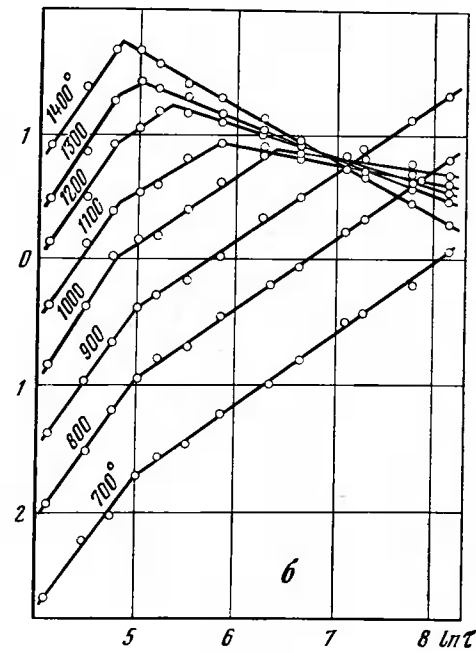
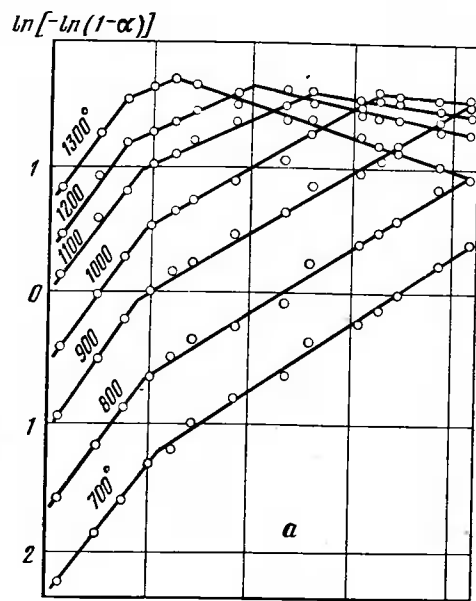
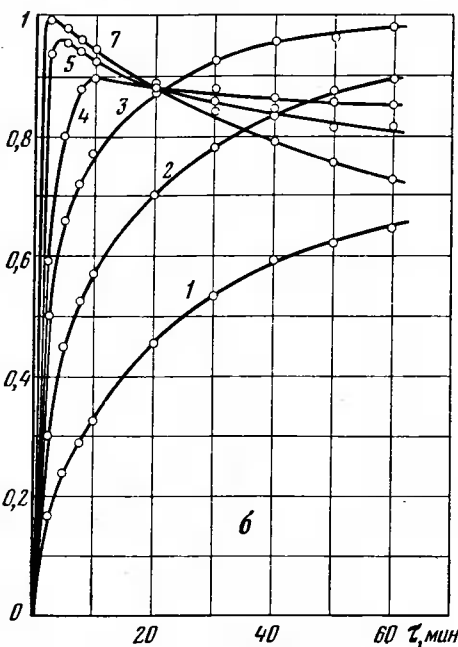
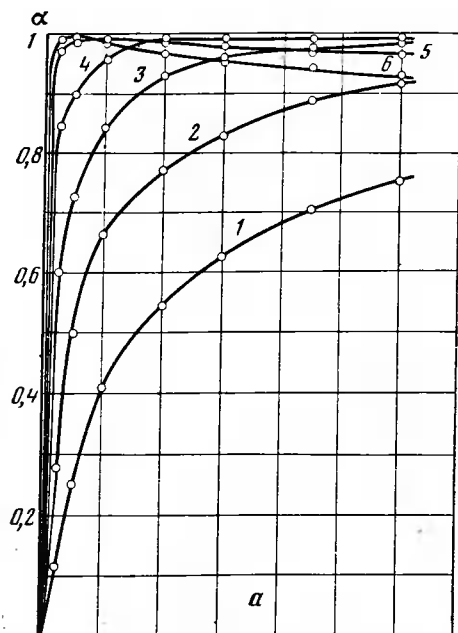


Рис. 24
Температурно-временная зависимость степени взаимодействия α шеелита с содой и кремнеземом при соотношениях $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,25$ (а) и 1 (б)
Температура, °C: 1 — 700; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1000; 5 — 1200; 6 — 1300; 7 — 1400

Рис. 25
Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln \tau$ для процесса сплавления шеелита с содой и кремнеземом при соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,25$ (а) и 1 (б)

и

$$\alpha_3 = 1 - \exp(-r_3 \tau^{n_3}). \quad (6)$$

Уравнения стадий, составляющих процесс, имеют вид

$$\alpha_I = 1 - \exp(-r_1 \tau^{n_1}), \quad (7)$$

$$\alpha_{II} = 1 - \exp\left(-\frac{r_1}{r_2} \tau^{n_1-n_2}\right), \quad (8)$$

$$\alpha_{III} = 1 - \exp\left(-\frac{r_1}{r_2 r_3} \tau^{n_1-n_2-n_3}\right). \quad (9)$$

Отсюда общее уравнение кривой, описывающее трехстадийный процесс сплавления шеелита с содой и кремнеземом, может быть представлено следующим образом:

$$\alpha = \begin{cases} 1 - \exp(-r_1 \tau^{n_1}), & \tau \in [0, \frac{n_2}{K_2}], \\ 1 - \exp\left(-\frac{r_1}{r_2} \tau^{n_1-n_2}\right), & \tau \in [\frac{n_2}{K_2}, \frac{n_3}{K_3}], \\ 1 - \exp\left(-\frac{r_1}{r_2 r_3} \tau^{n_1-n_2-n_3}\right), & \tau > \frac{n_3}{K_3}, \end{cases} \quad (10)$$

где $K_i = n_i r_i^{1/n_i}$.

Изложенная методика позволяет получить информацию (n , K) о всех стадиях и составляющих их элементарных процессах многостадийного процесса сплавления шеелита с содой и кремнеземом.

Значения постоянной n приведены в табл. 25, значения констант скоростей использованы для расчетов энергии и энтропии активации.

Из теории переходного состояния [108] известно уравнение

$$K = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}, \quad (11)$$

где K — константа скорости; k и h — постоянные Больцмана и Планка; χ — трансмиссионный коэффициент, чаще всего близкий к единице; R — газовая постоянная; ΔS^* и ΔH^* — изменение энтропии и теплосодержания при образовании активированного комплекса из исходных веществ. Величину ΔS^* называют также энтропией активации [108]; ΔH^* — тоже энергия активации E , так как равна разности энергетических уравнений активного комплекса и исходного состояния.

Таблица 25

Значение постоянной n стадий и элементарных процессов

Стадия, элементарный процесс		Температура, °C							
		700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
CaO : SiO ₂ =1,25									
I	1	1,00	1,02	1,03	1,05	1,07	1,08	1,09	—
II	2	0,52	0,50	0,48	0,46	0,41	0,38	0,31	—
	3	0,48	0,52	0,56	0,59	0,66	0,70	0,78	—
	3	—	—	—	0,53	0,54	0,56	0,59	—
CaO : SiO ₂ =1									
I	1	1,02	1,04	1,05	1,07	1,08	1,10	1,12	1,15
II	2	0,55	0,55	0,53	0,52	0,48	0,43	0,39	—
	3	0,47	0,49	0,52	0,55	0,60	0,67	0,73	—
	3	—	—	—	0,63	0,65	0,67	0,69	—

Если принять в уравнении (14) $\chi=1$ и разделить правую и левую часть его на T , после логарифмирования получим

$$\ln \frac{K}{T} = \ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}. \quad (12)$$

Уравнение (12) является уравнением прямой $y=ax+b$, где $y=\ln \frac{K}{T}$, $x=\frac{1}{T}$, $a=-\frac{\Delta H^*}{R}$, $b=\ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^*}{R}$. Построение графика в координатах $\ln \frac{K}{T} - \frac{1}{T}$ позволяет определить $\Delta H^* = -aR$ и $\Delta S^* = (b - \ln \frac{k}{h})R$.

По величине энтропии активации можно рассчитать величину абсолютной энтропии активированного комплекса $S^{\#0}$ согласно формуле [109]

$$\Delta S^* = S^{\#0} + \sum S^0 \text{ продуктов} - \sum S^0 \text{ реагентов}. \quad (13)$$

Последнее же дает возможность по знаку оценить заряд активированного комплекса (катион или анион).

Величина абсолютной энтропии характеризует размеры и вид переходного комплекса. Результаты расчетов приведены в табл. 26.

Таблица 26

Значения энергии активации и абсолютной энтропии активированного комплекса для стадий и элементарных процессов

Стадия	Элементарный процесс	CaO : SiO ₂ = 1,25		CaO : SiO ₂ = 1	
		E, ккал/моль	-S [*] , э. е.	E, ккал/моль	-S [*] , э. е.
I II	1	14,31	94,17	13,81	94,86
	2	29,55	86,54	26,77	90,18
	3	9,48	3,81 **	11,07	2,62 **
	3	19,42	—	13,90	—

** Приведены значения ΔS^* , э. е.

На рис. 23 показано, что степень взаимодействия шеелита с содой и кремнеземом возрастает в первые 2—3 мин процесса почти до 99% (1000—1400° С), а затем снижается до 92—95% (при соотношении CaO : SiO₂=1,25) и до 72—75% (при соотношении CaO : SiO₂=1). Из этого следует, что кривые на этом рисунке характеризуют либо обратимую реакцию, либо процесс, состоящий из нескольких реакций; причем одни из них идут с образованием вольфрамата натрия, а другие — с образованием шеелита.

Процесс сплавления шеелита с содой и кремнеземом распадается в общем случае на три элементарных процесса, следующие, согласно рис. 25, один за другим.

В первые 2—3 мин протекают лишь реакции образования вольфрамата натрия (стадия I, 1-й элементарный процесс, см. табл. 22, рис. 25). Постоянная n для обоих составов близка к единице (см. табл. 23). Это означает, что процесс сплавления идет во всем объеме шихты. С ростом температуры процесс переходит в кинетическую область. Постоянная n для состава шихты с соотношением CaO : SiO₂=1 при всех температурах больше (а энергия активации соответственно меньше), чем для состава с соотношением CaO : SiO₂=1,25. Поэтому можно предположить, что частицы кремнезема на первой стадии служат активной поверхностью, на которой образуется переходный активированный комплекс, а сам кремнезем участвует в его образовании. При этом строение переходного комплекса не зависит от количества кремнезема, так как значения $S^{\#0}$ для обоих составов шихты практически равны (см. табл. 24).

Через 2—3 мин после начала процесс переходит в диффузионную область (стадия II) — значение постоянной n уменьшается до 0,31—0,55 (см. табл. 23). С повышением температуры глубина погружения процесса в диффузионную область (1— n) увеличивается, причем в большей мере в случае соотношения CaO : SiO₂=1,25.

Энергия активации на стадии II процесса возрастает в 2 раза (см. табл. 24), хотя вид активированного комплекса не изменяется (значения $S^{\#0}$ для обеих стадий близки).

Снижение значения постоянной n свидетельствует о том, что падение скорости процесса и возрастание в 2 раза энергии его активации вызвано уменьшением реакционной поверхности вследствие увеличения степени гетерогенности среды, в которой происходит реакция.

Причиной этого является элементарный процесс 2.

Из табл. 23 следует вывод, что процесс 2 диффузионный ($n=0,47 \div 0,78$). Так как константа скорости его незначительно зависит от температуры, для получения информации о нем было применено упрощенное уравнение Аррениуса [110]

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (14)$$

где E — энергия активации; A — частотный фактор, который в первом приближении, учитывая малую зависимость константы скорости от температуры, можно представить равным $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$. Отсюда на рис. 26 угол наклона прямых $a=-E/R$, а начальная ордината $b=\Delta S^*/R$. Далее следует, что процесс 2 в интервале температур 700—1000° С имеет физическую природу (константа скорости практически не зависит от температуры, а энергия активации близка к нулю) и представляет собой гетерогенное расслоение — всплытие образующихся в результате сплавления твердых частиц шлака в жидком вольфрамите натрия. При температурах выше 1000° С скорость расслоения повышается с ростом температуры. Температура 1000° С при этом соответствует температуре шлакообразования, а расслоение происходит вследствие взаимной диффузии продуктов сплавления (гомогенное расслоение). Соответственно энергия активации процесса 2 (см. табл. 24) является энергией активации вязкого течения, а изменение энтропии активации — энтропией расслоения (разделения) шлака и вольфрамата натрия.

В результате процесса 2 образовавшиеся на стадии I процесса шлак и вольфрамат натрия расслаиваются, увлекая при этом и непрореагировавшие исходные компоненты. Процесс сплавления, протекавший во всем объеме шихты, локализуется на границе раздела и лимитируется диффузией реагентов через слой продуктов сплавления к границе раздела. Это приводит к переходу процесса в диффузионную область на стадии II, что подтверждается величинами энергий активации. Снижение вязкости шлака при росте соотношения в нем CaO : SiO₂ от 1 до 1,25 ($E=9,48$ ккал/моль) способствует ускорению и полноте расслоения расплава,

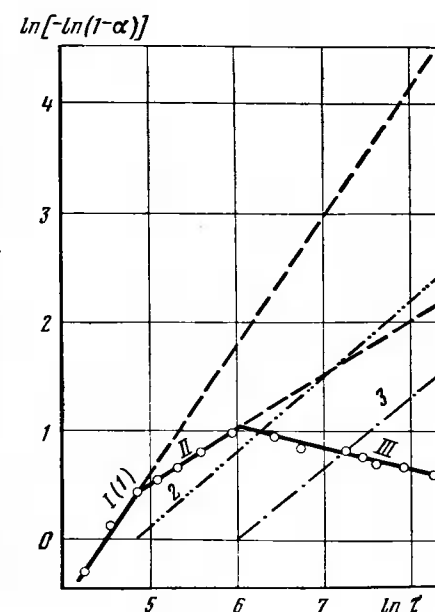


Рис. 26

Зависимость $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ от $\ln \tau$ для процесса сплавления шеелита с содой и кремнеземом при температуре 1100° С и соотношении CaO : SiO₂=1

а также приводит к более глубокому погружению процесса сплавления в диффузионную область (см. табл. 23) и резкому возрастанию энергии активации (см. табл. 24).

Постоянная n в уравнениях стадии III процесса сплавления имеет отрицательное значение, что говорит об образовании шеелита и подтверждает сделанные ранее [107] выводы о возможности протекания в процессе сплавления шеелита с содой и кремнеземом реакций образования вторичного шеелита.

На рис. 25 видно, что образование вторичного шеелита (процесс 3) характерно при температурах 1000° С и выше для обоих составов шихт в исследованном интервале времени и начинается после того, как степень взаимодействия шеелита с содой и кремнеземом для состава с соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,25$ достигнет 99,0—99,5%, а для состава с соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$ будет равна 90—91%. При этом скорость и полнота реакций

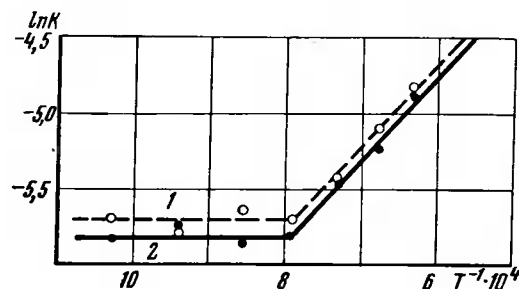


Рис. 27
Зависимость $\ln K$ от величины обратной температуры для процесса 2 при отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равном 1,25 (1) и 1 (2)

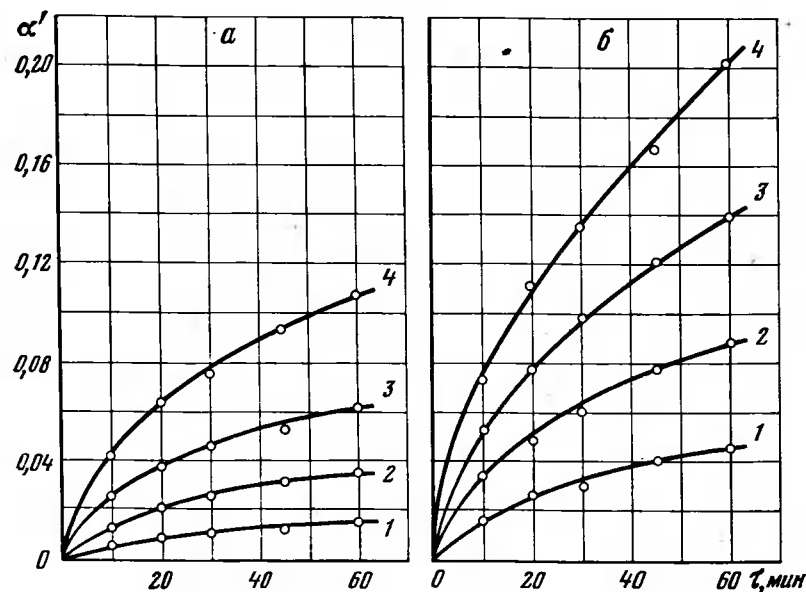
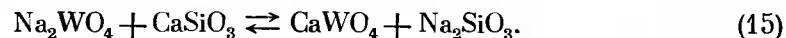


Рис. 28
Температурно-временная зависимость степени взаимодействия α' вольфрамата натрия и шлака с соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равным 1,25 (а) и 1 (б)
Температура, °С: 1 — 700; 2 — 900; 3 — 1100; 4 — 1300

образования вторичного шеелита для состава с соотношением $\text{CaO}—\text{SiO}_2=1$ значительно выше, чем для состава шихты с соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2=1,25$ (см. рис. 24 и табл. 26). Это свидетельствует о решающем влиянии количества кремнезема в шихте на развитие реакций образования вторичного шеелита.

Из работ [111, 112] известно, что при любых соотношениях $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в системе $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{Na}_2\text{O}$ при сплавлении и спекании в первую очередь образуется ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 , в результате взаимодействия которого с избыточной SiO_2 затем образуется моносиликат кальция CaSiO_3 . Присутствие в расплаве CaSiO_3 , видимо, следует считать причиной образования вторичного шеелита согласно реакции



Она протекает на границе раздела фаз шлак—вольфрамат натрия. Образующийся при этом шеелит, как более тяжелый ($d=6,06$), тонет в вольфрамате натрия ($d=4,18$) и уходит из зоны реакции.

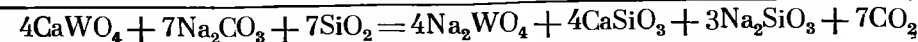
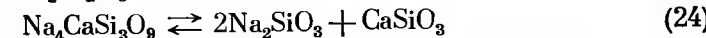
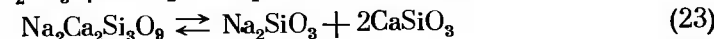
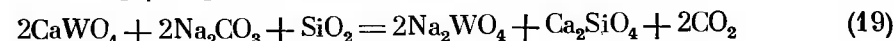
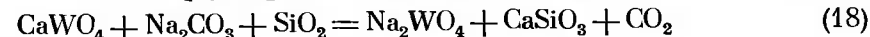
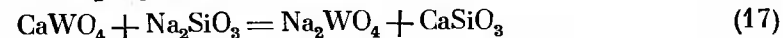
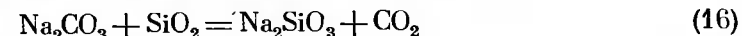
Уменьшение соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (увеличение количества SiO_2) способствует росту содержания CaSiO_3 в расплаве и приводит к сдвигу реакции (15) вправо, а также к снижению ее энергии активации (см. табл. 24).

Значения энергии активации процесса образования вторичного шеелита (процесс 3), полученные расчетным путем, нуждаются в подтверждении, так как положение отрезков прямых III на графиках с координатами $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln \tau$ (см. рис. 25) определяется не только самим процессом 3, но и всем ходом предшествующих ему стадий I и II процесса сплавления (по той же причине для процесса 3 не определяли значение энтропии активации ввиду очевидного искажения результата). Поэтому в опытах вольфрамат натрия сплавляли с синтетическими шлаками, составы которых соответствовали составам шлаков, получающихся при сплавлении шеелита с содой и кремнеземом с соотношениями $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равными 1 и 1,25. На рис. 27 и 28 показаны временные зависимости степени взаимодействия α' вольфрамата натрия с синтетическими шлаками для обоих составов шихт.

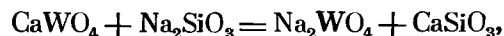
По графику зависимости $\ln K/T$ от обратной температуры (рис. 29) определены величины энергии активации для соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2=1,25$, равные 22,63 ккал/моль, а для $\text{CaO} : \text{SiO}_2=1$, равные 13,6 ккал/моль, и величина абсолютной энтропии активированного комплекса, равная для обоих составов 80 э. е.

Значения энергии активации близки к величинам, полученным косвенным методом (процесс 3), что подтверждает возможность применения уравнения Колмогорова—Ерофеева для описания многостадийных топокинетических процессов. Близость значений абсолютной энтропии активированного комплекса для процесса образования вольфрамата натрия на первых двух стадиях и для процесса образования вторичного шеелита говорит о том, что оба соединения образуются, видимо, через один и тот же переходный комплекс, а в основе процесса лежит обратимая реакция.

На основании результатов кинетических исследований можно считать, что в основе процесса сплавления лежат следующие реакции. Процесс образования вольфрамата натрия и шлака (стадии I и II):

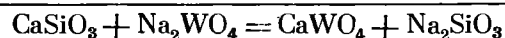
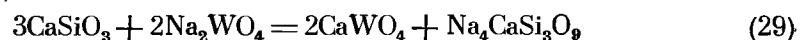
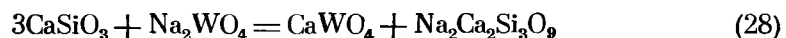
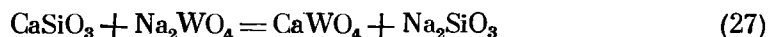
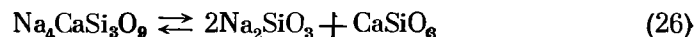
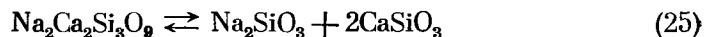


Так как при температурах сплавления $7\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{SiO}_2 = 7\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 7\text{CO}_2$, результирующая реакция примет вид

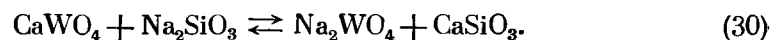


что согласуется с данными работы [113].

Процесс образования вторичного шеелита (стадия III):



Таким образом, в первом приближении можно считать, что в основе процесса сплавления шеелита с содой и кремнеземом лежит обратимая реакция



Минералогическим анализом шлака установлено присутствие в нем в качестве основных составляющих Ca_2SiO_4 и Na_2WO_4 ; кроме них также обнаружены CaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. В вольфраматном продукте помимо вольфрамата натрия присутствуют соединения CaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$.

Одна из особенностей процесса сплавления шеелита с содой и кремнеземом — разделение в жидком состоянии продуктов сплавления на два слоя: силикатный шлак и вольфрамат натрия. В производственных условиях их отдельный слив позволит уже при плавке освободиться от большей части примесей, что значительно упростит гидрометаллургическую стадию передела.

При этом важно, чтобы растворимость в шлаке соединений вольфрама была как можно ниже. Поэтому одним из критериев оптимальности состава шихты должно быть получение шлака, растворимость вольфрамата натрия в котором минимальна при минимальной же растворимости шлака в вольфрамате натрия.

Взаимную растворимость шлака и вольфрамата натрия изучали на чистом вольфрамате и синтетических шлаках различного состава, которые приготавливали из чистых окислов и материалов и перемешивали с вольфраматом натрия. Смесь расплавляли в корундизовом тигле и выдерживали при температуре 1300°C в течение 20 мин. Проводили анализ шлака на содержание WO_3 , вольфрамата натрия на содержание нерастворимого остатка (выщелачиванием в воде). Результаты опытов приведены на рис. 30.

Химический и минералогический анализ нерастворимых остатков показал, что от 85 до 92% их составляет вторичный шеелит, образующийся на границе раздела фаз и распределяющийся между шлаком и вольфраматом натрия по закону Нернста—Шилова

$$K_{\text{CaWO}_4} = \frac{(\text{WO}_3)}{[\text{WO}_3]}, \quad (31)$$

где (WO_3) — содержание WO_3 , связанной в шеелит, в шлаке, $[\text{WO}_3]$ — содержание WO_3 (также в составе шеелита) в вольфраматном слое; K_{CaWO_4} — коэффициент распределения.

По примерной оценке, K_{CaWO_4} принимает значения от 0,1 до 0,4; т. е. от 70 до 90% образующегося вторичного шеелита переходит в вольфраматный слой. При этом величина коэффициента распределения определяется вязкостью шлака, а общее количество выделившегося вторичного шеелита — степенью развития реакций его образования.

При увеличении содержания окиси натрия в шлаке (см. рис. 30, а) протекает реакция



$$\Delta Z = -74000 - 1,1T.$$

Концентрация CaSiO_3 в расплаве при этом снижается. Равновесие реакции (30) сдвигается в сторону образования вольфрамата натрия. При этом количество вторичного шеелита, а значит, и нерастворимого остатка в вольфраматном слое и в шлаке снижается. Уменьшается и вязкость шлака.

Начиная с 12—15% Na_2O в шлаке (см. рис. 30, а) наблюдается минимальное содержание шлака в вольфрамате натрия (4,0—4,5%) и трехокси вольфрама в шлаке (2,3—2,5%), которое не изменяется с дальнейшим увеличением содержания окиси натрия в шлаке и определяется только температурой процесса.

Оптимальное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в шлаке (см. рис. 30, б) равно 1,25, при нем образуется минимальное количество вторичного шеелита и содержание трехокси вольфрама в шлаке также минимально. Увеличение содержания окиси кальция или окиси кремния сдвигает реакцию (30) в сторону образования вторичного шеелита. В первом случае вследствие возрастания активности окиси кальция, во втором — из-за роста содержания в расплаве CaSiO_3 , образующегося по реакции (20).

По данным рис. 30, б, увеличение соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ с 1,25 до 1,87 должно приводить к росту содержания нерастворимого остатка в вольфраматном слое и трехокси вольфрама в шлаке, однако содержание нерастворимого остатка в этой серии опытов меньше, чем в первой (см. рис. 30, а). Это объясняется влиянием окиси алюминия, которая связывает CaO и SiO_2 в алюминаты и алюмосиликаты кальция [114], сдвигая реакцию (30) в сторону образования вольфрамата натрия. Но так как при этом несколько повышается вязкость шлака, коэффициент распределения по уравнению (31) увеличивается. Кроме того, процесс рас-

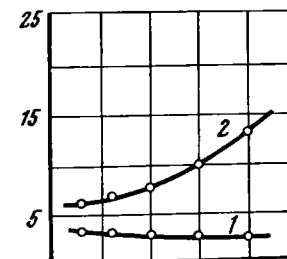
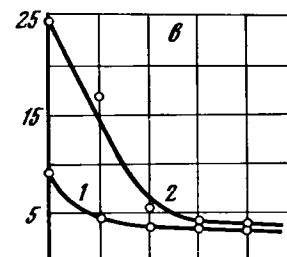
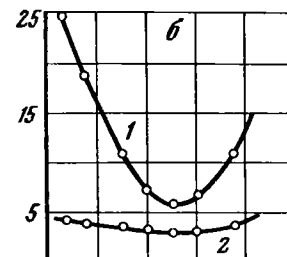
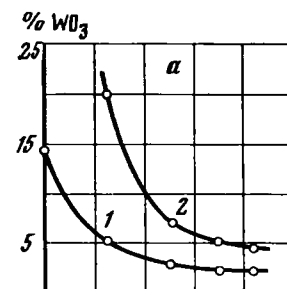
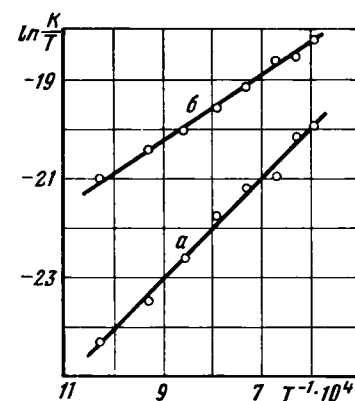
Рис. 29

Зависимость $\ln K/T$ от величины обратной температуры для реакций образования вторичного шеелита с отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равным 1,25 (а) и 1 (б)

Рис. 30

Зависимость содержания трехокси вольфрама в шлаке (1) и нерастворимого остатка в вольфрамате натрия (2)

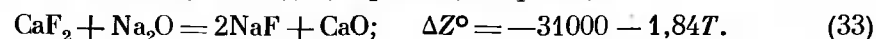
а — от содержания Na_2O в шлаке ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,25$); б — от соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в шлаке ($\text{Na}_2\text{O} = 12\%$); 1а — от содержания Na_2O в шлаке ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,87$; 6% Al_2O_3); 2а — от содержания CaF_2 в шлаке ($\text{Na}_2\text{O} = 12\%$)



Содержание CaF_2 в шлаке, %
Соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в шлаке

слоения замедляется, и часть вольфрамата натрия задерживается в шлаке, что также повышает содержание в нем трехокси вольфрама.

Влияние содержания фтористого кальция в шлаке на содержание нерастворимого остатка в вольфрамите натрия (см. рис. 30, *з*) аналогично влиянию содержания окиси кальция (см. рис. 30, *б*, правая ветвь), так как в процессе сплавления, очевидно, происходит реакция



Кроме того, образование фтористого натрия должно увеличивать дефицит натрия в расплаве и сдвигать равновесие реакции (30) в сторону образования вторичного шеелита. Содержание трехокси вольфрама в шлаке при этом несколько снижается из-за уменьшения вязкости шлака.

Исследования кинетических закономерностей процесса и влияния содержания основных шлакообразующих компонентов на полноту расслоения в системе силикатный шлак — вольфрамит натрия позволили определить не только оптимальные соотношения компонентов шихты, но и оптимальные условия процесса: максимально быстрое проплавление шихты и незамедлительный выпуск продуктов сплавления из плавильного агрегата с тем, чтобы воспрепятствовать развитию реакций образования вторичного шеелита. Такие условия выполнимы только в дуговой электропечи.

Опытные плавки, проведенные в двухфазной дуговой электропечи мощностью 80 *квт* на шеелитовом концентрате Ингичинского месторождения [115], подтвердили основные физико-химические закономерности, полученные на чистых компонентах и синтетических материалах. Расход электроэнергии на тонну шихты составил 680 *квт·ч*, а на 1 *т* концентрата — 110 *квт·ч*. При этом были освоены совместный выпуск продуктов сплавления из печи и раздельный — шлака и вольфрамитного слоя, а также разделение продуктов плавки в ковше с последующей раздельной разливкой по изложницам.

Все три варианта разливки приемлемы и осуществимы в производственных условиях, а выбор варианта зависит от конкретных условий, а также от принятой на предприятии гидрометаллургической схемы переработки растворов вольфрамата натрия.

Раздел второй

ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Важное значение в производстве тугоплавких металлов имеют химико-технологические способы извлечения и концентрирования тугоплавких металлов методами сорбции и экстракции из водных растворов, разложение рудного сырья с использованием кислотного, электротермического, биохимического способов и водной фазы после магнитной обработки.

К преимуществам экстракционно-сорбционных методов относятся более полное извлечение составляющих, простота технологического и аппаратного оформления (исключение операций осаждения, фильтрации и др.), высокая чистота получаемой продукции, непрерывность процесса и т. д. В настоящее время объем экстракционно-сорбционных методов в общем балансе производства тугоплавких металлов не превышает 5%. Можно ожидать, что к 1990 г. указанные процессы станут основными в производстве этих металлов.

В производстве вольфрама в ближайшей перспективе будут параллельно развиваться два вида химической технологии (содовая и кислотная), причем предпочтительность того или другого вида будет определяться исходным сырьем и возможностями более совершенного разделения вольфрама и молибдена.

В ближайшие 10—15 лет переработка стандартных молибденовых концентратов, видимо, не будет заметно изменена, а различные варианты кислотно-экстракционных и сорбционных процессов станут использовать для работы с бедными молибденовыми и окисленными рудами, трудно поддающимися обогащению.

В технологии молибдена и меди попутно извлекают рений. Он концентрируется в пылях, образующихся при окислительном обжиге молибденита. В настоящее время извлечение рения не превышает 60%. Переход на мокрое пылеулавливание позволил поднять извлечение этого металла. Попутно возникла проблема эффективной переработки растворов систем мокрого пылеулавливания. Разрабатываются кислотно-сорбционные и экстракционные способы.

В химической технологии рения сорбционно-экстракционные методы в будущем займут ведущее место как наиболее эффективные процессы для переработки бедных по рению и сложных по составу растворов.

Научные исследования по химической технологии тугоплавких металлов, видимо, будут развиваться по следующим направлениям: исследования по химии тугоплавких металлов (комплексобразование Mo^{6+} с минеральными кислотами, то же Mo^{6+} , W^{6+} и Re^{7+} с органическими лигандами, изучение процессов методами кинетики и термодинамики); исследования по технологии тугоплавких металлов (разработка эффективных методов вскрытия сырья пирометаллургическими процессами — получение электротермического вольфрамата и молибдата натрия переработкой нестандартного сырья, кислотной переработкой концентратов и др.); разработка физико-химических основ процессов, базирующихся на сорбции и экстракции (термодинамические и кинетические исследования для определения химизма и механизма процессов и др.). В ближайшее время будут развиваться следующие

опытно-промышленные работы: экстракция аминами, кислотное разложение и фторидное вскрытие (технология вольфрама), экстракция аминами из кислых и содовых растворов (технология молибдена) и экстракционно-сорбционная технология извлечения рения из растворов мокрого пылеулавливания.

Существующий сернокислотный способ получения пигментной двуокиси титана, основанный на переработке ильменитовых концентратов, характеризуется рядом недостатков. Основной из них — получение агрессивных отходов: сернокислого железа, гидролизной серной кислоты и большого количества промывных вод, содержащих ион SO_4^{2-} . Перед исследователями стоит задача разработать и внедрить производство пигментной двуокиси титана, безвредное для окружающей среды. Эту проблему можно решить с помощью получения и переработки искусственных титанатов: аносовита, бардинита и тагировита. Бардинит полностью разлагается 50%-ной серной кислотой при 70—110° С, что позволяет использовать гидролизную серную кислоту.

В ближайшее время научно-исследовательские работы должны быть направлены на создание новых методов синтеза искусственных титанатов с решетками ортитанатов и бардинита.

Глава V

ИСКУССТВЕННЫЕ ТИТАНАТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА

1. Титановые шлаки — сырье для получения пигментной двуокиси титана.

Влияние окисления шлаков на их вскрываемость в серной кислоте¹

Развитие производства пигментной двуокиси титана, повышение ее качества и расширение ассортимента в соответствии с потребностью народного хозяйства может быть осуществлено при условии обеспечения пигментной промышленности высококачественным сырьем. Основными критериями пригодности сырья для производства пигментной двуокиси титана сернокислотным способом являются технологичность его переработки и качество получаемого пигмента.

Как известно, высококачественный пигмент и лучшие технологические показатели достигаются при использовании неизмененных ильменитовых концентратов с минимальным содержанием примесей хрома, фосфора, марганца и ванадия (0,001; 0,0015; 0,01 и 0,004* соответственно). Однако запасы таких руд ограничены. Концентраты большинства крупных месторождений титановых руд по химическому и минералогическому составу и химико-технологическим свойствам не отвечают требованиям производства пигментной двуокиси титана.

Кроме того, при использовании любого типа концентратов на тонну двуокиси титана получается 3—4 т отходов в виде железного купороса, на образование которого расходуется значительное количество серной кислоты. В настоящее время проблема утилизации железного купороса не решена.

Существующие методы обогащения титановых руд основаны на разделении различных минеральных составляющих и не меняют природу естественных титанатов. Универсальный способ обогащения и повышения качества сырья — электротермия титановых руд — позволяет получать совершенно новый продукт с заданными технологическими свойствами.

В результате рудотермической переработки ильменитовых, лейкоксенизированных (железотитановых) и титаномагнетитовых концентратов получают титановые шлаки (искусственные титанаты) и чугуны. В зависимости от содержания общей двуокиси титана шлаки подразделяют [116] на высокотитановые (75—90% TiO_2), титановые (55—75% TiO_2) и титанистые (до 55% TiO_2).

Высокотитановые шлаки нашли большое применение в производстве металлического титана [5], а титановые широко используют за рубежом для получения пигментной двуокиси титана сернокислотным способом [117, 118]. Титанистые шлаки пока не применяют, и возможность их промышленного использования появится после решения проблемы обогащения таких шлаков с получением богатых рутиловых концентратов.

Исследования, выполненные в течение ряда лет Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР и Челябинским филиалом Государственного научно-исследовательского и проектного Института лакокрасочной промышленности (ГИПИ ЛКП), по изучению физико-химических свойств различных типов титановых шлаков и взаимодействия их с серной кислотой, проведенные в лабораторных [26] и в полупромышленных масштабах, показали возможность разработки ильменитовых концентратов различной степени измененности. При этом пигментная промышленность будет обеспечена качественным сырьем с постоянными технологическими свойствами и минимальным содержанием вредных примесей. Установлено, что на степень вскрытия шлаков в серной кислоте определяющее влияние оказывают состав твердых растворов в шлаке и условия кристаллизации.

Эти работы послужили предпосылкой для промышленных испытаний технологии получения высокотитановых шлаков, легко разложимых в серной кислоте. Исследования выполнены Запорожским титано-магнелийским комбинатом совместно с Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР и Челябинским филиалом ГИПИ ЛКП [10]. Было установлено определяющее влияние технологических параметров процесса плавки и режима охлаждения шлаков после выпуска из печи на их химико-технологические свойства.

Соответствие свойств шлака требованиям дальнейшей его переработки сернокислотным способом определяли технологическими испытаниями проб, характеризующих режимы плавки (ложковая проба, отбираемая при выпуске шлака из печи и закаливаемая водой) и охлаждения (пробы от отдельных слитков после полного их охлаждения по соответствующему режиму).

Технологические испытания (исследование вскрываемости) титанового шлака проводили по единой методике¹, соответствующей сернокислотной технологии получения пигментной двуокиси титана [26, 119].

С использованием оптимальных режимов технологии получения высокотитановых шлаков, удовлетворяющих требованиям пигментной промышленности, была произведена и испытана на Сумском химическом комбинате промышленная партия шлака (1500 т). Ниже приведены результаты промышленных испытаний и лабораторных исследований.

Влияние режима плавки на химико-технологические свойства шлаков. При разработке технологии выплавки шлаков для пигментной промышленности были испытаны [10] максимально возможные варианты плавки в закрытой рудотермической электропечи (мощность 5 Мва) при периодическом процессе и работе на порошковой шихте²:

¹ В данной работе за критерий пригодности шлака для сернокислотной переработки принята степень вскрытия не менее 90%.

² Шихтовые материалы и условия проведения испытаний описаны в работе [10].

¹ Авторы: И. А. Карязин, В. А. Резниченко, Н. А. Киприч, А. А. Морозов, А. И. Воробейчик, М. В. Шиман.

* В пересчете на отношение содержания соответствующего окисла к содержанию двуокиси титана в исходном сырье.

а) в полуоткрытом режиме с доводкой шлака в конце плавки до заданного содержания закиси железа;

б) в полуоткрытом режиме без доводки;

в) в закрытом режиме.

Режим рудовосстановительной плавки, полнота развития реакций восстановления окислов железа и титана на твердой стадии процесса плавки и в расплаве существенно влияют на химический состав конечных шлаков и особенно на состав титановых минералов, которые образуются при плавке (соотношение Ti^{3+} , Ti^{2+} и Ti^{4+} , распределение закиси железа между титановыми и силикатными фазами, выделение избыточного рутила из твердого раствора на основе дититаната железа — аносовита и др.). Поэтому, используя одни и те же шихтовые материалы и в почти одинаковой дозировке, но меняя систему их загрузки в печь, электрический режим плавки, атмосферу на колошнике (окислительную на восстановительную) и т. п., можно получить шлаки, различные по составу (химическому и фазовому), а следовательно, и по свойствам.

На рис. 31 показано изменение соотношений между содержаниями полутораоксида титана и закиси железа в титановых шлаках, выплавленных по различным технологическим режимам.

При плавке в полуоткрытом режиме без доводки в исходную шихту задают все расчетное количество углерода и время плавки ограничивается полным проплавлением загрузки. Ход плавки в этом режиме, как правило, спокойный, перемешивание расплава в печи, видимо, незначительное, «кипы» шлака вызываются только случайным обвалом шихтовых материалов. В этом случае процессы восстановления и шлакообразования совмещаются во времени: по мере проплавления шихты расплав обедняется железом и обогащается низшими окислами титана. Так, например, при содержании в конечном шлаке 10% FeO концентрация полутораоксида титана составляет около 30%.

Иная картина наблюдается при проведении процесса плавки в полуоткрытом режиме с доводкой шлака. Шихту готовят с недостатком восстановителя, полностью ее проплавляют (эта стадия аналогична процессу плавки без доводки), а затем расплав «доводят» по содержанию закиси железа, загружая на его поверхность восстановитель. Период доводки шлака характеризуется бурным перемешиванием (кипением) расплава в печи, при котором интенсивно восстанавливаются окислы железа и титана. Однако, как видно из рис. 31, по мере восстановления железа в период доводки шлака содержание полутораоксида титана в расплаве практически не меняется. Окислы титана при доводке шлака, бесспорно, восстанавливаются, но условия плавки в открытой печи, по-видимому, способствуют их окислению кислородом воздуха и двуокисью углерода, которая образуется в результате сгорания CO на колошнике.

При выплавке шлаков в закрытом режиме ход процессов восстановления такой же, как при плавке без доводки шлака в полуоткрытой печи. Однако процессы протекают интенсивнее, поскольку в подсводовом пространстве на протяжении всей плавки обеспечивается восстановительная атмосфера.

Различные условия протекания процессов восстановления и шлакообразования при плавке по описанным выше технологическим режимам оказали определяющее влияние на химико-технологические свойства конечных шлаков (рис. 32). Шлаки, полученные плавкой в закрытом режиме и в полуоткрытом без доводки, имеют высокую степень вскрываемости в серной кислоте, а все шлаки от плавки в полуоткрытом режиме с доводкой разлагаются в серной кислоте плохо ($\alpha < 90\%$).

Такая зависимость объясняется тем, что процесс доводки, сопровождающийся бурным перемешиванием ванны шлака, способствует частичному окислению низших окислов титана и образованию шлаков, в которых при кристаллизации имеются фазы, трудно вскрываемые в серной кислоте. Это подтверждается и отрицательными результатами по вскрываемости контрольных проб шлаков, полученных плавками в полуоткрытом режиме без доводки,

Рис. 31

Соотношение между содержаниями FeO и Ti_2O_3 в конечных шлаках, выплавленных по различным режимам

1 — полуоткрытому с доводкой;
2 — полуоткрытому без доводки;
3 — закрытому

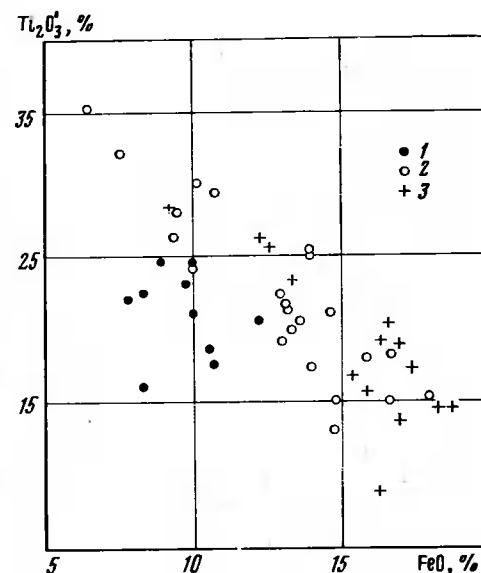
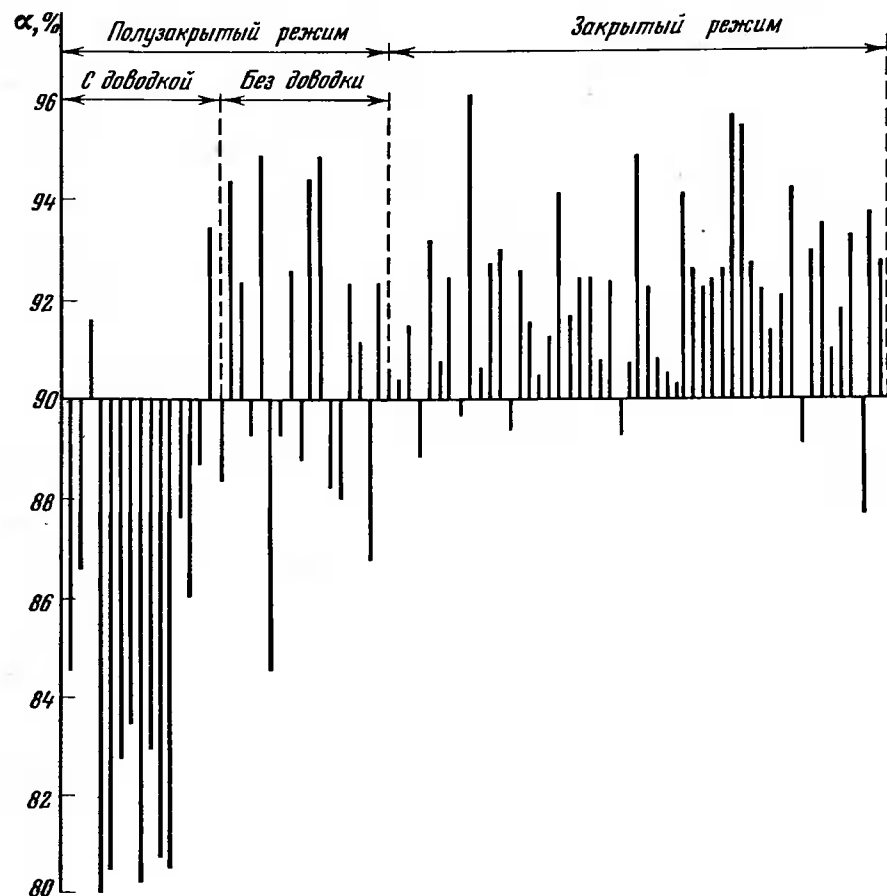


Рис. 32

Степень вскрываемости в серной кислоте шлака ложковых проб при плавке железо-титановых концентратов по различным технологическим режимам

1 — полузакрытому с доводкой;
2 — полузакрытому без доводки;
3 — закрытому



в которых нарушался технологический режим (частые кипы расплава), и особенно перед выпуском расплава.

Таким образом, режим выплавки высокотитанового шлака оптимального состава и свойств, удовлетворяющих требованиям пигментной промышленности, должен обеспечить завершение процессов восстановления окислов железа к моменту полного проплавления шихтовых материалов; ровный ход плавки в период прогрева расплава, исключающий возможность кипов (особенно перед выпуском шлака); получение шлаков, стабильных по составу и свойствам.

Этим требованиям удовлетворяет режим плавки в полукрытой рудно-термической печи без доводки шлака по содержанию закиси железа, но в наибольшей мере — режим плавки в полностью герметизированной закрытой

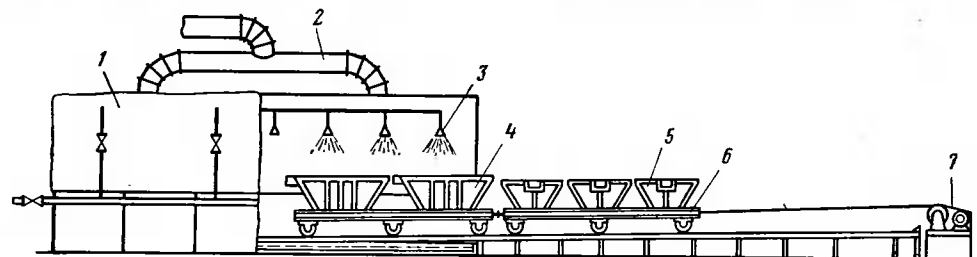


Рис. 33

Схема стенда для закалки слитков шлака в металлических изложницах

1 — корпус стенда; 2 — вентиляционная система; 3 — разбрызгиватель воды; 4 — изложница на 4 т шлака; 5 — изложница на 2 т шлака; 6 — платформа; 7 — лебедка

печи. Отрицательное влияние окислительных процессов, которые могут развиваться в ходе плавки титановых шлаков, на их химико-технологические свойства было подтверждено [98] петрографическими исследованиями фазового состава шлаков.

Влияние условий охлаждения шлаков на их свойства. Шлаки следует охлаждать после выпуска из печи по определенному режиму [26].

При разработке технологии получения легко разложимых в серной кислоте высокотитановых шлаков [10] испытали несколько режимов их термической обработки при использовании различных типов изложниц и охлаждающих сред (воздух, вода). Было установлено, что наиболее положительные результаты дает охлаждение водой (разбрызгивание на поверхность шлакового расплава с помощью душирующих устройств) шлака, разлитого в металлические мульды (слитки шлака весом 50—100 кг) и изложницы (слитки шлака весом от 1 до 4 т), а также шлака, разлитого тонким слоем (до 100 мм) на наклонные металлические плиты.

Опытную партию шлака (1500 т) подвергли охлаждению по одному из оптимальных режимов следующей технологии:

а) разливка шлака в каскад металлических изложниц емкостью 2 т (частично 4 т);

б) охлаждение водой шлака в изложницах на специальном закалочном стенде (рис. 33);

в) дополнительное охлаждение слитков шлака на воздухе.

Как показала технологическая оценка средних проб от слитков шлака (рис. 34), принятый режим охлаждения позволил сохранить высокую вскрываемость шлаков опытной партии.

Результаты технологических испытаний [98] показали, что химико-технологические свойства титановых шлаков определяются их составом и особенно соотношением разновалентных ионов титана, которое зависит от условий плавки и охлаждения шлаков. Известно, что при охлаждении на воздухе низшие окислы титана и железа окисляются, в результате чего

монолитные слитки шлака распадаются (окисление шлака) [120]. В производстве металлического титана эти процессы окисления не вызывают заметных осложнений при дальнейшей переработке шлака хлорированием, а рассыпание шлака облегчает его дробление перед брикетированием [121—123].

Окисление шлаков, предназначенных для переработки на пигментную двуокись титана по серноокислотной схеме, нежелательно, так как ухудшает их химико-технологические свойства. Поэтому шлаки охлаждают по специальным режимам, используя в качестве охлаждающих сред воду и воздух. Несмотря на важность этого вопроса для разработки новых технологических схем термической обработки шлаков, систематически особенности процесса окисления при различных температурах шлаков, содержащих 10—12% FeO, и взаимодействие их с серной кислотой не исследовали.

Влияние степени окисления высокотитанового шлака на его химико-технологические свойства. В лабораторных условиях был изучен [97, 124] процесс окисления кислородом воздуха и парами воды при температурах 200—1000° С высокотитановых шлаков, исследован состав образующихся при этом продуктов окисления, рассмотрено взаимодействие их с серной кислотой. Кроме того, представляло интерес изучить взаимодействие с серной кислотой исходного шлака с различным содержанием продуктов окисления.

Исследования проводили на трех пробах шлаков (табл. 27), взятых из центральных неокисленных частей слитков, полученных при плавке измененных ильменитовых (пробы I, II) и аризонитовых (проба III) концентратов.

Таблица 27

Химический состав исходных проб высокотитановых шлаков

Проба	Содержание компонентов в шлаке, %												
	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO	FeO	Fe _{мет}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO
I	56,11	23,00	3,00	10,30	1,10	2,70	1,00	0,12	0,28	0,0023	0,51	0,70	0,50
II	57,25	22,20	2,44	11,15	0,46	3,35	1,10	0,24	0,27	0,0022	0,54	0,55	0,42
III	48,46	33,30	3,03	2,88	1,11	1,90	3,84	1,34	0,20	0,0023	0,47	1,80	0,68

Как показал петрографический анализ ¹, основной фазовой составляющей во всех шлаках является аносовит. В подчиненных количествах присутствуют рутил или фаза состава Ti_nO_{2n-1}, стекло, сульфид железа и корольки металла. По данным рентгенофазового анализа ², в шлаках проб I, II кроме аносовита в малом количестве присутствует фаза с искаженной структурой, близкой к анатазу (интенсивность ряда рефлексов ослаблена — несовершенная кристаллизация). Присутствие небольших количеств рутила не может быть исключено или подтверждено из-за близости межплоскостного расстояния, отвечающего наиболее интенсивному рефлексу рутила ($d_{211}=1,69 \text{ \AA}$) и слабого по интенсивности рефлекса основной фазы — аносовита ($d_{150}\approx 1,70 \text{ \AA}$).

Для исследования исходные пробы шлаков измельчали до крупности 0—0,5 мм. Шлаки окисляли при 200—1000° С (через 50—100° С кислородом воздуха или парами воды, которые подавали в реакционное пространство током аргона из колбы с кипящей водой. Чтобы сократить время достижения постоянного веса образца при данной температуре, периодически (через каждые 6—7 час) перетирали навеску окисляемого шлака в агатовой ступке.

Разлагали в серной кислоте исходные пробы шлаков, продукты «полного» окисления этих проб кислородом воздуха и парами воды при 300—1000° С, а также смеси проб I, II с 0,5; 1; 5; 10; 20; 30 и 40% продуктов полного окисления шлака.

¹ Петрографический анализ выполнен Г. А. Меняйловой.

² Рентгенофазовый анализ выполнен М. С. Модель и Н. В. Орловой.

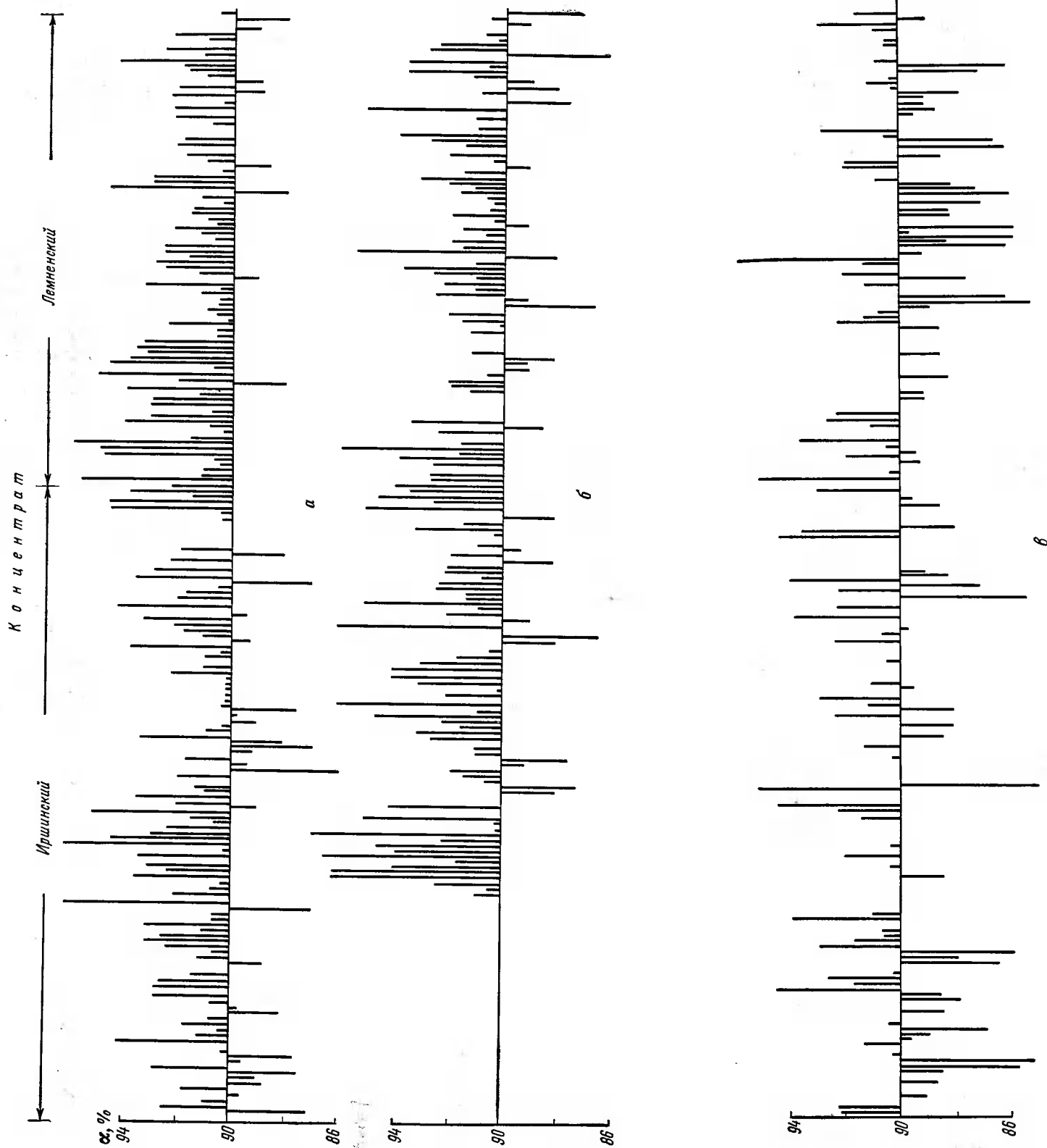


Рис. 34

Степень вскрываемости в серной кислоте шлака ложковых проб и средних проб от слитков различного веса при получении опытной партии шлака из ильменитовых концентратов

а — ложковая проба; б — слитки весом 2 т; в — слитки весом 4 т

На рис. 35 и 36 приведены результаты по изменению степени окисления (Δp , %) и химического состава шлаков проб I—III при различных температурах.

Исследования по окислению пробы II подтвердили полученные нами ранее результаты [97, 124]. Шлак окисляется в две стадии. До 400° С селективно окисляются низшие окислы титана, содержание которых в исходном шлаке определяет максимальную степень его окисления на данной стадии. При нагревании плака от 400 до 500° С дальнейшего окисления его практически не происходит (см. II, рис. 35). Это подтверждается и результатами химического анализа проб (см. рис. 36), которые показывают, что в этом интервале температур только доокисляется незначительный остаток низших окислов титана, а содержание закиси железа сохраняется на исходном уровне. Вторая стадия окисления плака начинается при температурах выше 500° С и обусловлена интенсивным окислением двухвалентного железа. При 700° С окисление титанового плака завершается, и дальнейший нагрев не сопровождается изменением его веса.

Результаты исследований пробы III показывают, что окисление титанового плака, содержащего менее 5% FeO, протекает несколько иначе: обе стадии окисления завершаются при более высоких температурах (соответственно 600 и 800° С) и между ними нет четкой границы на кривой потери веса (см. III, рис. 35).

Наличие двух стадий в процессе окисления высокотитановых шлаков при нагревании на воздухе и в атмосфере водяного пара подтверждается также результатами рентгеноструктурного и петрографического [97] анализов продуктов окисления.

Рентгенофазовый анализ образцов, окисленных до макси-

мального привеса при 200—350° С, показал, что в качестве основной фазы сохраняется фаза со структурой аносовита (интенсивность ряда рефлексов при 350° С уже заметно понижена). На всех рентгенограммах не проиндифицирован размытый рефлекс с $d=3,87$ Å.

При 400° С процессом окисления захвачен весь объем аносовитовой фазы — все рефлексы размыты, условия близки к аморфизации от внутренних напряжений. Продукт окисления — фаза с двумя четкими рефлексами, отвечающими самым интенсивным рефлексам анатаза (искаженная структура $d_{101}=3,49$ Å и $d_{200}=1,88$ Å). Неиндифицирован рефлекс (очень размытый) с $d=3,87$ Å.

Как показал рентгенофазовый анализ продуктов окисления при 500° С, структура их совершенствуется — видны все основные рефлексы, характерные для анатаза. Начинает формироваться и структура твердых растворов аносовит—псевдобрукит. Возможно присутствие небольшого количества рутила.

При 600° С процесс окисления продолжается. Анатаз сформирован, присутствуют все его рефлексы (с правильным соотношением интенсивностей). Твердые растворы на основе псевдобрукита — основная фаза. Заметны небольшие количества рутила.

Анализ образцов, окисленных при 900° С, показал, что основная фаза — рутил. Псевдобрукит (хорошо кристаллизован) присутствует в меньшем количестве.

Таким образом, развитие процесса окисления аносовита с повышением температуры можно охарактеризовать изменением количества избыточной (по отношению к его условному составу) двуокиси титана, а также образованием твердого раствора на основе псевдобрукита [97].

На рис. 37 приведены результаты вскрываемости в серной кислоте исходных шлаков проб I—III, а также продуктов полного окисления их на воздухе и в атмосфере паров воды при различных температурах.

Полученные данные (см. рис. 35, 37) показывают, что вскрываемость в серной кислоте (α) является структурно-чувствительным свойством шлаков, так как она зависит от интенсивности развития процесса их окисления.

До тех пор пока шлаки не начинают окисляться (при температурах ниже 200—250° С), их вскрываемость остается на уровне исходной (90—94%), а к моменту завершения процессов окисления (температура около 700° С, см. рис. 35) падает до 10, 50, 36% соответственно для проб I, II, III и не изменяется при дальнейшем нагреве (см. рис. 37). Таким образом, вскрываемость шлаков в серной кислоте изменяется только при окислении их в интервале температур 250—700° С, т. е. в период интенсивных фазовых превращений. Как видно из данных рис. 37, в изменении α от температуры окисления наблюдается аномалия, когда окисленный шлак практически не разлагается¹. Температурный интервал, после окисления в котором шлак имеет минимальную вскрываемость в кислоте, различен по протяженности и по положению на температурной шкале.

Сопоставление этих данных (см. рис. 37) с результатами изучения процесса окисления шлаков и фазовых превращений, протекающих в них, показывает, что минимальной вскрываемостью в серной кислоте отличаются окисленные шлаки с несформировавшейся структурой при переходе твердого раствора аносовита в псевдобрукит.

При окислении шлаков на воздухе указанный температурный интервал узкий и находится для пробы I в области 300° С, а для пробы III около 400° С. В случае окисления парами воды этот интервал расширяется и составляет, например, для пробы II около 200° С (см. рис. 37).

В промышленных условиях шлак в изложницах при охлаждении в различных средах окисляется с поверхности слитка. В зависимости от времени пребывания поверхности слитка при той или иной температуре, отношения поверхности слитка к его массе, вида окисляющей среды и т. д. изменяются доля и состав продуктов окисления в охлажденном шлаке. Поэтому представляло интерес установить количественную зависимость между вскрываемостью шлака в серной кислоте и присутствием в нем продуктов окисления, полученных при различных температурах.

С этой целью к пробе шлака с $\alpha=94\%$ добавляли продукты полного окисления при 400—900° С в количествах от 5 до 30% и определяли вскрываемость смесей в серной кислоте (рис. 38).

Как видно на рис. 38, существенное (ниже $\alpha=90\%$) понижение степени взаимодействия шлака с серной кислотой по сравнению с $\alpha=94\%$ для исходной пробы происходит при 25% содержания продуктов окисления, образующихся при 400° С. При добавках продуктов окисления, полученных при более высоких температурах, α снижается при меньшем их содержании — достаточно 5% продуктов окисления при 500—900° С, чтобы вскрываемость исходного шлака стала ниже 90%. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры окисления в шлаках возрастает содержание избыточной и, следовательно, свободной двуокиси титана. Особенно значительно количество свободной TiO_2 возрастает при

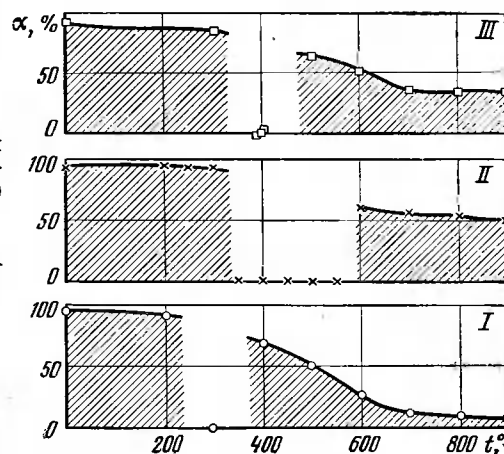
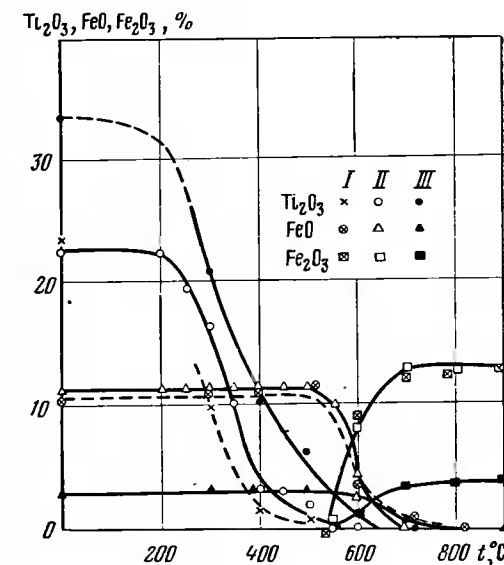
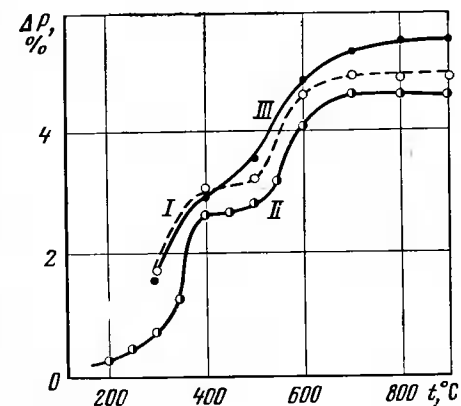


Рис. 35

Влияние температуры на степень окисления различных проб титановых шлаков кислородом воздуха (I, III) и парами воды (II)

Рис. 36

Изменение химического состава проб титановых шлаков при окислении кислородом воздуха (I, III) и парами воды (II) в интервале температур 200—900° С

Рис. 37

Влияние температуры окисления проб титанового шлака кислородом воздуха (I, III) и парами воды (II) на вскрываемость в серной кислоте получаемых продуктов

¹ По принятой методике технологического испытания шлака на вскрываемость процесс разложения его в серной кислоте до конца провести не удастся, поскольку образуется «цементирующаяся» трудновыщелачиваемая масса.

температурах выше 500° С. Отсюда и наиболее резкое снижение степени вскрытия шлака в присутствии высокотемпературных продуктов окисления. Несмотря на то что водяные пары служат окислителями шлака, при охлаждении водой температура шлака снижается в несколько раз быстрее, чем при охлаждении на воздухе. Это приводит к тому, что окисление протекает при более низкой температуре и, следовательно, «допустимое» содержание продуктов окисления повышается. Кроме того, скорость окисления водой [124] значительно уменьшается с понижением температуры и ниже

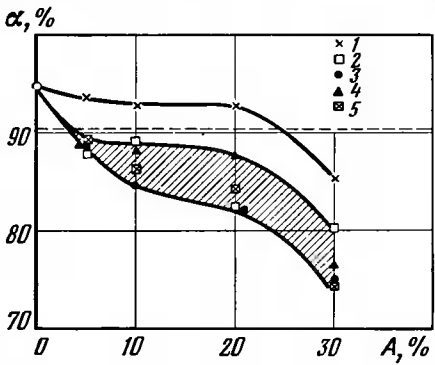


Рис. 38
Влияние на вскрываемость титанового шлака в серной кислоте содержания в нем продуктов полного окисления (А, %), полученных при различных температурах, °С

1 — 400;
2 — 500;
3 — 550;
4 — 800;
5 — 900

300° С практически равна нулю, в то время как длительное охлаждение шлака кислородом воздуха даже при 300° С вызывает его окисление с образованием трудно разложимых серной кислотой продуктов. Полученные результаты позволяют более обоснованно выбирать оптимальный режим охлаждения шлаков и в таком сочетании использовать охлаждающие способности воды и воздуха, чтобы минимально проявилось их действие как окислителей. Результаты переработки титановых шлаков на пигментную двуокись титана по сернокислотной схеме. Как указывалось выше, по разработанной технологии получения высокотитановых шлаков, легко разложимых в серной кислоте (плавка в закрытом режиме, охлаждение водой в металлических изложницах), была получена промышленная партия шлака (1500 т) для испытаний на Сумском химическом комбинате. Для получения шлаков использовали два типа ильменитовых концентратов (табл. 28). Результаты оценки качества шлака на стадиях плавки и охлаждения показаны на рис. 34. Лабораторные испытания контрольных проб шлаков показали, что они обладают высокими химико-технологическими свойствами (вскрываемость, фильтруемость и т. д.). Эти свойства обеспечили получение из испытанных проб шлака пигментной двуокиси титана, соответствующей ГОСТу 9808—65.

Т а б л и ц а 28

Химический состав использованных концентратов и полученного шлака

Материал	Содержание, вес. %										
	TiO ₂	FeO _{общ}	Ti ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Иришский концентрат	53,75	42,1	—	2,2	1,6	0,2	0,5	0,9	0,24	0,5	—
	52,7	39,9	—	0,9	2,2	0,2	0,4	0,65	0,11	0,07	—
Лемненский концентрат	58,7	33,26	—	1,04	1,4	0,1	0,35	0,9	0,1	0,081	0,21
	59,3	29,9	—	1,0	2,55	0,14	0,32	0,71	0,25	0,12	0,23
Титановый шлак	80,88	11,18	24,6	2,08	3,39	0,17	0,82	0,55	0,285	0,27	—
	82,25	12,2	28,0	2,0	2,48	0,21	0,75	0,70	0,255	0,1	0,025

Эти данные подтвердились при испытаниях промышленной партии шлака на Сумском химкомбинате по существующей технологии. По оптимальному режиму было проведено 25 операций разложения, которые протекали спокойно без сильного вспенивания массы. Полученные после разложения плавы легко выщелачивались водой. После первого часа выщелачивания в растворе оставались следы ионов Ti³⁺, и к концу выщелачивания они полностью отсутствовали, а Fe³⁺ не обнаруживалось. Поэтому растворы восстанавливались очень быстро с незначительным расходом чугунной стружки: для данной партии шлака расход стружки составлял 0,025 м/м TiO₂, а при работе на концентратах 0,23 м/м TiO₂. Вероятно, при работе на высококачественных шлаках появится возможность полностью исключить процесс восстановления.

- При восстановлении из-за незначительного расхода чугунной стружки (отсутствует Fe³⁺) температурный режим процесса легко поддерживался постоянным (не более 65° С), тогда как при работе на концентратах температура растворов на восстановлении достигает 85° С, что снижает их стабильность.
- Суспензии, полученные при работе на шлаках, фильтровали по принятой в цехе технологической схеме. Средняя скорость фильтрации в 1,5 раза выше скорости фильтрации растворов из ильменитовых концентратов.
- В результате переработки промышленной партии шлака были подтверждены основные преимущества использования титановых шлаков по сравнению с ильменитовыми концентратами.
1. Снижаются расходы серной кислоты, древесной муки и чугунной стружки.
 2. Исключаются стадии вакуум-кристаллизации, центрифугирования железного купороса, транспортировки его в отвал и утилизации.
 3. Сокращается количество отходов сернокислых солей и кислых вод.
 4. Гидролизная кислота содержит меньшее количество сульфатов и может быть упарена до более высокой концентрации, что экономит купоросное масло для ее закрепления.
 5. Сокращается время выщелачивания.
 6. Увеличивается скорость фильтрации.
 7. Уменьшается расход пара на вакуум-выпарку в связи с поступлением растворов с более высокой температурой.
 8. Достигается высокое постоянство состава растворов — главное условие повышения качества TiO₂.
- Все это обеспечивает увеличение общего выхода по процессу, сокращает количество единиц оборудования, уменьшает энергозатраты и т. п.
- Таким образом, большой объем исследований, проведенных металлургами и химиками по получению титановых шлаков и переработке их на пигментную двуокись титана по сернокислотной технологии, показал, что применение шлаков вместо концентратов обеспечивает пигментную промышленность стабильным по составу и качеству сырьем и позволяет значительно расширить ее сырьевую базу.

2. Взаимодействие тагировита с серной кислотой¹

Высокая активность ионов титана обуславливает широкую возможность образования твердых растворов на основе решеток окислов Ti₃O₅, Ti₂O₃ и TiO. Эти растворы объединяются в три группы: аносовит, бардинит, тагировит [5, 125]. Литературные данные, относящиеся к изучению взаимодействия с серной кислотой титановых шлаков, характеризующихся сложным химико-минералогическим составом, и окислов титана, весьма ограничены [26, 126].

¹ Авторы: М. П. Лысых, В. И. Соловьев, Г. А. Меньялова.

Ниже приведены результаты выполненных в Институте металлургии им. А. Байкова исследований процесса взаимодействия синтетических титанатов тагировитового типа (твердых растворов титанатов магния на основе решетки полутораокиси титана) с серной кислотой в интервале температур 140—200° С. Химический состав образцов приведен в табл. 29.

Данные, характеризующие взаимодействие титанатов магния с серной кислотой при различных температурах (табл. 30), показывают, что оно проходит интенсивно в течение первых 10—20 мин. При увеличении продолжительности взаимодействия до 60 мин скорость его уменьшается из-за накопления

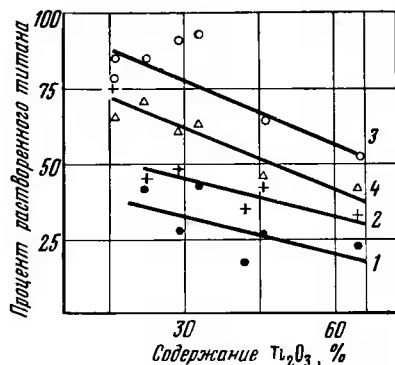


Рис. 39

Зависимость перехода титана в раствор от содержания полутораокиси титана в шлаке при температурах, °С

- 1 — 140;
2 — 160;
3 — 180;
4 — 200

продуктов, трудно растворимых в концентрированной серной кислоте. Переход титана в раствор продолжается в течение 1—2 час, после чего он практически прекращается.

Максимальная степень растворения образцов в серной кислоте достигается при температуре 180° С. Повышение температуры до 200° С вызывает снижение перехода титана в раствор вследствие возрастания сопротивления диффузии со стороны образующегося утолщенного слоя продуктов взаимодействия и протекания побочных явлений в растворе (деактивация серной кислоты, окисление ионов Ti^{3+} в Ti^{4+}).

При взаимодействии титанатов с серной кислотой выделяется группа сульфатов, обладающих различной растворимостью (табл. 31). Двойная соль $MgTi(SO_4)_3$ инконгруэнтно растворяется в концентрированной серной кислоте, вследствие чего титан переходит в раствор, где присутствует в виде ионов Ti^{4+} . Ионы магния обнаруживаются в основном в разбавленных сернокислых растворах, где также содержится титан, перешедший при растворении кислых сульфатов титана разной валентности разбавленным раствором серной кислоты (10%-ной) и водой.

Минералогическое исследование показывает, что твердые остатки сохраняют структуру исходных образцов.

Т а б л и ц а 29

Химический состав образцов

№ образ-ца	Компоненты, вес. %				№ образ-ца	Компоненты, вес. %			
	MgO	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂ *		MgO	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂ *
1	5,00	8,03	46,01	40,96	4	12,00	8,55	28,76	50,69
2	7,50	7,71	42,11	42,68	5	12,50	5,35	32,97	49,18
3	10,20	8,13	22,09	59,58	6	18,20	2,89	16,37	62,18

* По разности.

Таблица 30

Зависимость взаимодействия титанатов магния с серной кислотой от температуры (степень перехода титана в раствор, ‰)

Темпе- ратура, °C	Продолжительность, мин													
	2	3	4	5	6	8	10	12	15	20	30	60	120	180
140	—	—	—	2,02	—	2,84	—	3,50	3,80	5,20	6,10	10,00	15,60	20,60
	—	—	—	1,50	—	1,67	—	2,92	3,32	4,30	4,97	7,70	11,30	12,60
	—	—	—	3,80	—	4,85	—	4,50	10,20	9,80	11,60	16,40	22,00	23,80
	—	—	—	2,70	—	3,92	—	4,46	5,20	5,62	7,45	9,75	14,30	18,30
	—	2,83	—	7,60	—	—	—	—	5,10	6,00	7,65	9,20	18,90	22,40
	—	10,02	—	12,20	—	14,60	—	17,60	18,90	23,00	35,00	36,00	52,30	55,00
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	1,44	—	2,92	—	4,85	6,20	—	10,50	12,00	14,40	17,70	25,80	34,20	41,00
	—	—	—	—	2,10	2,65	5,15	5,64	4,20	6,30	7,30	10,60	10,00	10,00
	4,30	—	3,00	—	7,90	11,90	12,20	12,60	14,90	14,30	15,50	16,90	16,00	16,70
	1,27	—	4,06	—	6,50	8,30	9,40	9,85	12,40	13,30	13,70	15,60	19,80	22,00
	—	6,25	—	9,15	—	11,00	—	17,30	16,75	21,40	21,60	37,30	51,50	57,00
	—	16,50	—	25,70	—	29,40	—	37,00	40,00	45,00	50,50	50,00	47,80	50,00
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	8,80	—	16,30	—	21,20	19,60	26,20	26,50	29,80	40,00	45,00
	—	10,90	—	18,40	—	25,00	—	27,20	31,40	31,40	33,30	39,00	40,00	42,00
	—	17,80	—	26,00	—	32,40	—	40,50	47,50	52,00	61,50	80,00	86,00	83,50
	—	26,50	—	33,60	—	32,40	—	35,00	40,00	45,00	52,00	59,00	77,00	72,60
	—	23,20	—	29,80	—	—	—	—	40,60	51,00	59,50	87,00	95,00	98,50
	—	30,60	—	50,00	—	56,00	—	60,30	64,20	63,50	67,50	68,50	70,00	68,50
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	16,40	—	21,80	—	26,00	28,80	29,50	—	32,60	35,20	36,00	38,00	43,00	43,00
	11,90	—	16,00	—	30,40	36,40	41,00	—	44,60	65,00	58,50	61,00	67,00	62,00
	27,60	—	36,00	—	38,40	—	36,60	45,60	42,50	42,60	44,20	46,00	45,10	44,00
	21,20	—	24,00	—	30,00	32,20	39,60	37,20	38,40	41,50	39,60	39,30	42,80	40,00
	13,50	—	35,80	—	45,00	48,50	52,50	51,60	52,60	51,50	52,60	50,00	55,50	54,00
	38,80	—	48,00	—	49,00	—	54,50	55,60	55,00	52,00	56,00	56,20	55,00	53,50
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Распределение титана и магния между продуктами растворения титанатов магния

№ образца	Температура, °C	Сернокислый фильтрат		Кислые промывные воды		Твердый остаток	
		Ti	Mg	Ti	Mg	Ti	Mg
1	140	24,60	7,80	2,46	51,80	67,00	39,50
	160	36,80	15,00	5,20	45,00	54,00	39,50
	180	40,00	Не опр.	25,00	Не опр.	26,40	18,50
	200	41,00	5,65	5,05	78,00	52,40	16,70
2	140	10,04	7,55	7,05	Не опр.	78,00	Не опр.
	160	22,20	8,90	13,30	31,00	64,30	60,00
	180	30,60	12,00	24,40	33,30	41,60	53,00
	200	69,00	8,90	7,60	Не опр.	Не опр.	Не опр.
3	140	24,80	8,40	16,90	20,80	60,10	70,00
	160	32,70	9,85	9,60	20,00	57,40	68,00
	180	57,02	4,50	29,40	74,00	14,40	22,00
	200	63,60	1,67	8,65	60,00	27,90	37,00
4	140	16,50	4,25	12,70	20,50	69,50	74,00
	160	25,60	15,40	24,00	25,00	55,00	56,50
	180	61,50	3,36	30,80	87,50	5,98	8,55
	200	35,00	1,40	26,60	53,00	41,80	44,50
5	140	25,30	8,12	15,85	33,40	56,30	59,00
	160	59,50	21,40	20,40	53,50	24,20	26,20
	180	63,80	4,40	29,20	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	200	43,60	4,50	25,80	71,00	25,80	26,80
6	140	63,60	4,00	14,80	82,00	21,80	12,65
	160	42,60	6,35	33,40	67,60	24,40	27,30
	180	44,50	3,80	40,60	72,60	16,20	21,60
	200	35,40	2,48	30,40	63,00	33,20	35,40

Изотермы растворения титанатов в серной кислоте (рис. 39) показывают, что оно ухудшается с увеличением содержания полутораоксида титана. Максимальный переход титана в растворимую форму соответствует составам, где замещение ионов трехвалентного титана ионами магния выражено в большей степени. Такие образцы менее устойчивы в серной кислоте уже в интервале температур 140—160° C (скачок на кривых 1, 2) в связи с уменьшением прочности решетки Ti₂O₃. Ионы магния в твердом растворе титанатов, имеющих решетку Ti₂O₃, оказывают поляризующее влияние на связь ионов титана в решетке, деформируя ее. С повышением температуры силы взаимодействия между образующими решетку Ti₂O₃ ионами возрастают, что приводит к ослаблению связей между частицами в кристаллах твердого раствора, и растворение образцов в серной кислоте увеличивается.

1. Исследование процесса получения фтортитаната натрия через обменные реакции

Основное сырье для производства титана — тетрахлорид титана помимо высокой себестоимости [127] имеет тот недостаток, что для его получения требуется хлор-газ, обладающий большой токсичностью.

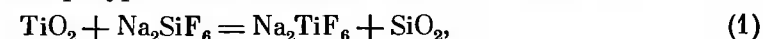
В связи с этим необходима разработка принципиально новых способов вскрытия титаносодержащего сырья, обеспечивающих не только получение более дешевого тетрахлорида титана, но и работу по технологии без применения чистого хлора.

Одним из таких способов является получение хлоридов через обменные реакции, которое изучают в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР.

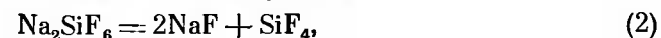
Реагентами в этих реакциях служат гексафторсиликат натрия — отход производства суперфосфата и хлористый кальций — отход производства соды. В результате обменной реакции между титаносодержащим шлаком и гексафторсиликатом натрия получается фтортитанат натрия [10, 128—130]. Взаимодействие же его с хлоридами кальция и магния приводит к образованию тетрахлорида титана [131].

Известно, что с помощью обменных реакций могут быть вскрыты сложные по минералогическому составу концентраты (спеканием их с фторсиликатами щелочных металлов [131, 132]), а также окисные соединения титана [133, 134].

При взаимодействии двуокиси титана с фторсиликатом натрия вероятно протекание приведенных ниже реакций. Необходимые для расчетов значения ΔH и S° взяты из литературных источников [112, 135—137].



$$\Delta F_T^\circ = -17250 + 0,2T;$$



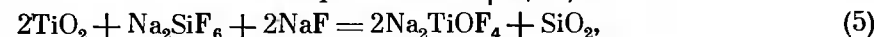
$$\Delta F_T^\circ = 35000 - 42,9T;$$



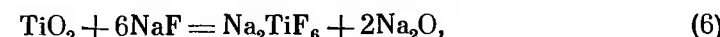
$$\Delta F_T^\circ = 17250 - 45T;$$



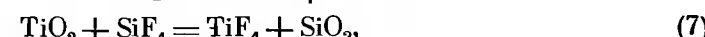
$$\Delta F_T^\circ = -16750 + 2,5T;$$



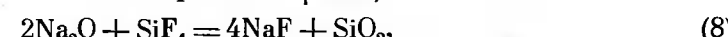
$$\Delta F_T^\circ = -17750 - 2,1T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 140700 + 2,7T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 7750 + 32T;$$



$$\Delta F_T^\circ = -192950 + 40,4T.$$

Реакция (1) термодинамически возможна в очень широком интервале температур. При ее протекании может снижаться выход Na₂TiF₆ вследствие разложения, начинающегося при температуре 830° K, Na₂SiF₆ (реакция 2),

¹ Авторы: В. А. Резниченко, В. П. Соломаха, А. А. Порошков.

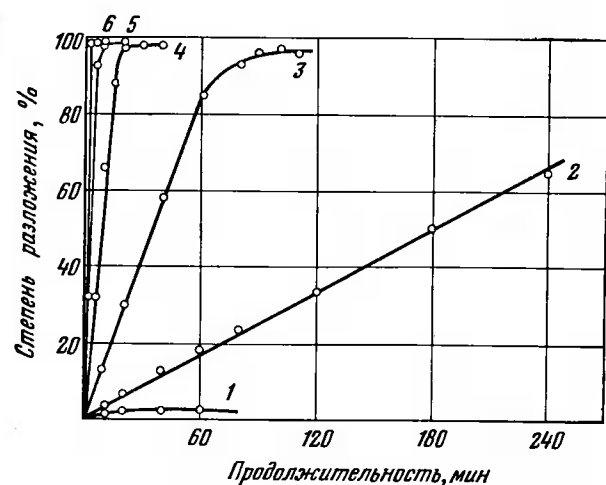


Рис. 40
Зависимость процесса термического разложения Na_2SiF_6 от его продолжительности при температурах, $^{\circ}\text{C}$

1 — 500;
2 — 550;
3 — 600;
4 — 700;
5 — 800;
6 — 900

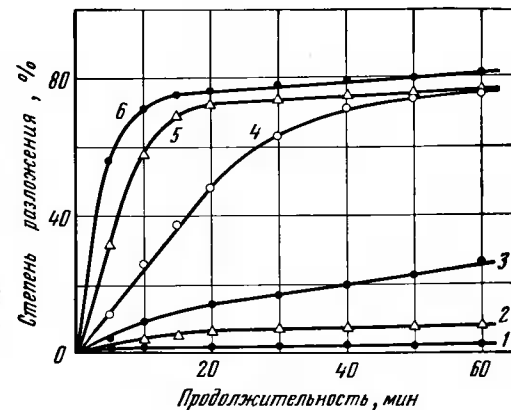


Рис. 41
Зависимость степени разложения Na_2SiF_6 в смеси с TiO_2 от продолжительности и температуры процесса, $^{\circ}\text{C}$

1 — 500;
2 — 550;
3 — 600;
4 — 700;
5 — 800;
6 — 900

что полностью согласуется с данными работы [138], а также из-за побочных реакций (3)–(8).

Реакция (3) с образованием оксифтортитаната натрия, а также реакции (4), (5), (8) имеют большую вероятность протекания при температурах выше 400°C . Реакции (6) и (7) в интервале температур $400\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ термодинамически невероятны.

Отсутствие взаимодействия двуокиси титана с фтористым натрием и газообразным четырехфтористым кремнием [реакции (6), (7)] свидетельствует о том, что TiO_2 взаимодействует с Na_2SiF_6 , по всей вероятности, вначале с образованием оксифтортитаната натрия (Na_2TiOF_4), возможность появления которого увеличивается с повышением температуры реакций (3), (5). Отсутствие взаимодействия двуокиси титана с газообразным четырехфтористым кремнием [реакция (7)] подтверждается работами по изучению кинетики этого процесса [139].

Все изложенное позволяет прийти к заключению, что обменная реакция (1) лимитируется главным образом развитием реакции (2). Поэтому основное внимание должно быть уделено изучению процессов термического разложения фторсиликата натрия и взаимодействия с ним двуокиси титана. Оно проведено с использованием гравиметрического метода исследования.

Примененная при этом методика характеризуется следующими параметрами: исходные реагенты — безводный фторсиликат натрия и двуокись титана (оба марки «ч. д. а.»), взятые в соотношении 1 : 1, навеска 1–5 г; интервал температур, измеряемых платина-платинородиевой термпарой, $300\text{--}1000^{\circ}\text{C}$; продолжительность опытов 10 мин — 4 час; определение изменения веса образца через каждые 5 мин; защитная атмосфера — осушенный аргон; анализ продукта реакции — твердого остатка на содержание титана и фтора; определение степени разложения фторсиликата натрия по потере веса исходной навески; определение степени взаимодействия двуокиси титана с фторсиликатом натрия по содержанию растворимого титана в твердом остатке.

Результаты исследований. Данные о влиянии температуры на разложение фторсиликата натрия при различной продолжительности этого процесса (рис. 40) показывают, что максимальная степень разложения достигается при 900°C . Она отвечает максимальной потере веса (54,75%), соответствующей потере SiF_4 [по реакции (2)]. Присутствие фтористого натрия в твердом остатке подтверждается термографическим, кристаллооптическим и рентгенографическим анализами.

Влияние температуры на степень разложения фторсиликата натрия при взаимодействии его с двуокисью титана (соотношение 1 : 2) (рис. 41) наиболее заметно проявляется также при 900°C .

Сопоставление данных, представленных на рис. 40 и 41, приводит к выводу об отрицательном влиянии TiO_2 на термическое разложение фторсиликата натрия. Оно, очевидно, вызывается образованием кремнезема [реакция (1)], присутствие которого способствует снижению скорости процесса разложения [134].

Построение в логарифмических координатах температурных зависимостей процесса разложения фторсиликата натрия с двуокисью титана и без нее позволило (по наклону прямых и уравнению Аррениуса) определить значения кажущихся энергий активации. Они равны соответственно 12,6 и 27 ккал/моль.

Результаты исследований влияния температуры на степень взаимодействия двуокиси титана и фторсиликата натрия (при их молярных соотношениях 1 : 1 и 1 : 2) с образованием фтортитаната натрия представлены в табл. 32. Результаты исследований влияния молярного соотношения TiO_2 и Na_2SiF_6 при изменении его от 1 : 1 до 1 : 6 на процесс разложения фторсиликата натрия обобщены в табл. 33.

Таблица 32

Влияние температуры на степень взаимодействия¹ TiO_2 с Na_2SiF_6 (время 60 мин)

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Степень взаимодействия, % при соотношении $\text{TiO}_2 : \text{Na}_2\text{SiF}_6$		Температура, $^{\circ}\text{C}$	Степень взаимодействия, % при соотношении $\text{TiO}_2 : \text{Na}_2\text{SiF}_6$	
	1 : 1	1 : 2		1 : 1	1 : 2
400	3,03	5,48	700	62,50	80,80
500	13,00	16,00	800	65,60	92,20
600	51,30	61,00	900	—	90,90

¹ Определяли по количеству титана, перешедшего в раствор после выщелачивания реакционной массы 5%-ым раствором серной кислоты при нагреве до 80°C в течение 30 мин.

Оптимальное соотношение $\text{TiO}_2 : \text{Na}_2\text{SiF}_6$ равно 1 : 2.

Ниже приведены результаты влияния этого соотношения на степень взаимодействия компонентов с образованием растворимого титана (навеска 5 г, $t=750^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин):

$\text{TiO}_2 : \text{Na}_2\text{SiF}_6$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
Степень взаимодействия, % . . .	65,18	84,76	87,08	88,02	83,83	88,18

Влияние величины навески смеси двуокиси титана и фторсиликата натрия на процесс разложения Na_2SiF_6 отражено в табл. 34.

Таблица 33

Влияние мольного соотношения TiO_2 и Na_2SiF_6 на процесс разложения Na_2SiF_6 (температура 750°C)

Соотношение TiO_2 : Na_2SiF_6	Степень разложения Na_2SiF_6 , %, за время, мин								
	2	5	10	15	20	30	40	50	60
1 : 1	6,4	24,4	48,1	59,8	63,8	65,6	66,3	66,7	66,9
1 : 2	7,2	22,9	46,1	63,8	69,0	71,9	72,8	73,4	73,7
1 : 3	5,06	15,8	32,7	48,8	63,6	80,6	83,0	83,5	83,9
1 : 4	4,98	16,1	38,1	56,9	70,7	83,7	85,1	85,5	85,8
1 : 5	4,48	13,1	24,4	38,6	53,5	75,0	86,9	88,2	88,6
1 : 6	2,67	11,83	24,5	38,5	52,2	74,8	86,0	89,3	89,6

Таблица 34

Влияние величины навески шихты на разложение Na_2SiF_6 при взаимодействии TiO_2 и Na_2SiF_6 (соотношение 1 : 2, $t=750^\circ\text{C}$)

Величина навески, г	Степень разложения, %, за время, мин							
	5	10	15	20	30	40	50	60
2	27,4	52,2	69,2	76,6	79,0	79,7	79,9	80,1
5	22,9	46,1	63,8	69,0	71,9	72,8	73,4	73,7
10	8,9	20,9	32,7	42,1	55,6	66,0	71,2	73,2
20	6,2	12,8	20,6	26,7	37,1	45,5	55,4	58,4
30	4,3	8,8	16,0	22,6	33,4	41,4	46,2	54,6

Ниже приведено влияние величины навески смеси TiO_2 и Na_2SiF_6 на степень их взаимодействия (соотношение 1 : 2, $t=750^\circ\text{C}$, $\tau=60$ мин):

Величина навески, г	5	10	20	30
Степень взаимодействия, %	84,76	83,31	83,92	87,29

Уменьшение степени термического разложения фторсиликата натрия с ростом величины навески шихты может быть объяснено повышением давления в реакционной зоне, затрудняющим процесс.

Химический и фазовый составы продуктов реакций взаимодействия двуокиси титана с фторсиликатом натрия (при соотношении 1 : 2) при разных температурах представлены в табл. 35 и 36.

Таблица 35

Химический состав продуктов взаимодействия TiO_2 с Na_2SiF_6

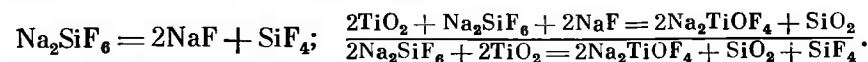
Температура, $^\circ\text{C}$	Ti, %				F, %	Na, %	Si, %
	общий	растворимый в H_2O	растворимый в 5%-ной H_2SO_4	в остатке			
400	8,90	0,12	0,41	7,75	48,78	20,37	14,01
500	8,20	1,41	3,10	3,69	49,40	20,95	12,88
600	9,96	5,87	0,22	3,87	46,48	23,01	10,64
700	13,65	5,44	5,62	1,59	39,56	30,97	5,27
800	14,58	6,84	6,61	1,13	38,74	30,87	4,92
900	17,83	3,81	12,38	1,64	39,64	31,94	4,56

Таблица 36

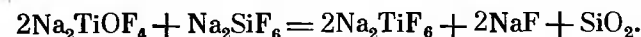
Фазовый состав продуктов взаимодействия TiO_2 с Na_2SiF_6

Температура, $^\circ\text{C}$	Состав, %				
	Na_2TiF_6	Na_2TiOF_4	$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaF}$	SiO_2	TiO_2
400	0,51	1,58	79,65	5,40	12,86
500	6,22	12,18	68,74	6,52	6,24
600	27,69	0,96	57,99	6,78	6,58
700	29,69	27,40	36,86	2,71	3,34
800	36,44	31,46	24,45	5,33	2,32
900	18,45	53,58	20,32	4,59	3,06

Изложенные выше результаты исследований позволяют предположить протекание следующей суммарной реакции:



При избытке фторсиликата натрия возможна реакция



Летучесть SiF_4 служит причиной уменьшения веса получаемых спеков.

2. Исследование процесса получения четыреххлористого титана через обменные реакции

Принципиальная возможность протекания обменных реакций с образованием в результате их четыреххлористого титана, а также побочных процессов (взаимодействие TiCl_4 с NaCl и фтортитаном натрия) может быть установлена на основе термодинамического анализа реакций (9)–(19) [140].

Температура начала реакций взаимодействия фтортитаната натрия с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов для стандартных условий протекания процесса возрастает в такой последовательности: MgCl_2 , CaCl_2 ,



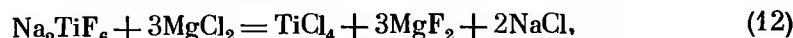
$$\Delta F_T^\circ = 23900 - 35,1T;$$



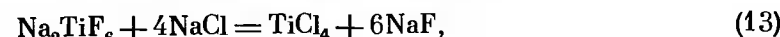
$$\Delta F_T^\circ = -1100 - 34,55T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 300 - 41,2T;$$



$$\Delta F_T^\circ = -36500 - 43,7T;$$



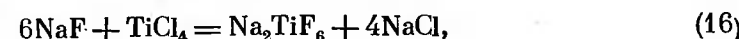
$$\Delta F_T^\circ = 73500 - 36,2T;$$



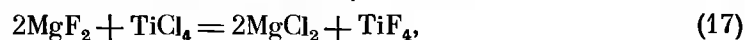
$$\Delta F_T^\circ = 104300 - 41,4T;$$



$$\Delta F_T^\circ = -26400 - 2,7T.$$



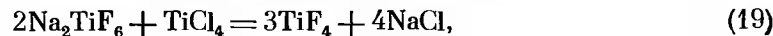
$$\Delta F_T^\circ = -73500 + 36,2T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 47200 + 2,3T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 23600 - 3,8T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 68600 - 80,5T.$$

NaCl, KCl. Как следует из них, вероятность реакции взаимодействия Na_2TiF_6 с CaCl_2 и MgCl_2 с образованием TiCl_4 возрастает с повышением температуры. Наиболее вероятны реакции с тремя молями хлоридов кальция и магния (10), (12). Вероятность протекания реакции Na_2TiF_6 с хлористым магнием выше, чем с хлористым кальцием. Реакции взаимодействия Na_2TiF_6 с NaCl и KCl термодинамически возможны при температурах выше 2500°K (13) и 2000°K (14).

При протекании этих реакций может снижаться выход TiCl_4 из-за разложения Na_2TiF_6 , которое начинается при температуре 1200°K , или из-за взаимодействия TiCl_4 с продуктами реакции [реакции (15)–(19)]. Тетрахлорид титана взаимодействует с фтористым натрием (15) при любых температурах. Реакция (16) имеет большую вероятность в интервале температур 500 – 1500°K . Реакции (17), (18) невозможны до температуры 1500°K . Взаимодействие Na_2TiF_6 с TiCl_4 (19) протекает интенсивнее при температурах выше 850°K .

Для определения действительных выходов TiCl_4 при обменных реакциях требуется их изучение кинетическим методом не в стандартных, а в реальных условиях процессов.

Для этого наиболее пригодна герметичная установка, характеризующаяся простотой контроля за ходом реакции по количеству образующегося (и собираемого) тетрахлорида титана.

Предварительно подготовленную шихту (смесь фтортитаната натрия с хлористым магнием или хлористым кальцием), просушенную при 200°C , загружают в реакционную трубку. Для вытеснения из системы воздуха и влаги через нее в течение 1 часа пропускают аргон при 150 – 200°C . С достижением температуры опыта скорость подачи аргона доводят до 10 л/час . Продолжительность опыта составляет 30 – 60 мин . Количество образующегося тетрахлорида титана регистрируют через каждые 5 мин . По окончании реакции твердый остаток извлекают из реакционной трубы, взвешивают и анализируют. По выходу тетрахлорида титана оценивают степень взаимодействия фтортитаната натрия с хлоридом кальция или магния, которую можно уточнить балансом по титану.

Результаты исследований. Результаты исследований влияния величины соотношения $\text{Na}_2\text{TiF}_6 : \text{MgCl}_2$ на степень их взаимодействия при 300°C обобщены в табл. 37.

Таблица 37

Влияние соотношения $\text{Na}_2\text{TiF}_6 : \text{MgCl}_2$ на степень их взаимодействия

$\text{Na}_2\text{TiF}_6 : \text{MgCl}_2$	Степень взаимодействия (выход TiCl_4), %, за время, мин					
	5	10	15	20	25	30
1 : 2	7,5	12,3	15,7	17,5	18,1	18,7 *
1 : 3	9,3	20,0	33,4	42,5	49,5 *	—
1 : 6	14,5	30,0	40,0	44,5	50,0 *	—

* Процесс закончился.

Рис. 42

Влияние на степень взаимодействия Na_2TiF_6 с хлористым магнием температуры, $^\circ\text{C}$

1 — 350 ; 2 — 400 ; 3 — 450 ; 4 — 500 ; 5 — 650

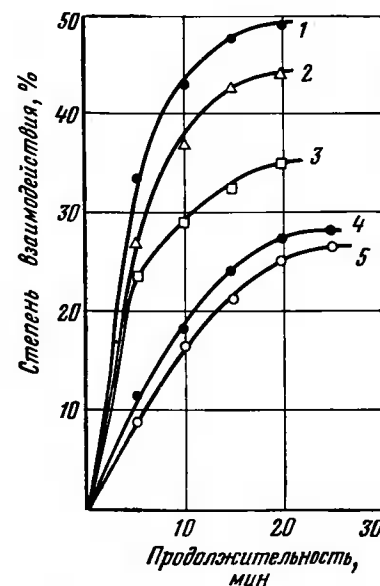
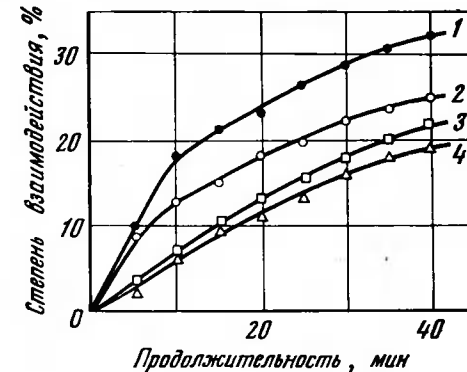


Рис. 43

Влияние на степень взаимодействия Na_2TiF_6 с хлористым кальцием температуры, $^\circ\text{C}$

1 — 400 ; 2 — 450 ; 3 — 550 ; 4 — 800



Взаимодействие при соотношении реагентов 1 : 2 протекает по реакции (11), а при соотношении 1 : 6 (двухкратный избыток MgCl_2) — по реакции (12). Оптимальное соотношение реагентов 1 : 3.

Влияние температуры на процесс взаимодействия фтортитаната натрия с хлористым магнием и кальцием (при соотношении их 1 : 3) с образованием TiCl_4 показано на рис. 42 и 43, из которых следует, что процесс, получая наибольшее развитие при 350°C , с ростом температуры замедляется. Это противоречит данным термодинамического анализа [для реакций (9)–(13)], но согласуется с данными табл. 38 (снижение количества Na_2TiF_6 с повышением температуры).

Результаты исследования влияния добавок хлористых аммония или натрия, газообразного хлора, углерода и воздуха на выход TiCl_4 при взаимодействии фтортитаната натрия с хлоридами магния и кальция показывают (табл. 39), что первый реагент расходуется полностью. При этом титан образует летучее соединение, выход TiCl_4 не увеличивается. Это, очевидно, объясняется протеканием вторичных реакций, главным образом (15) и (19).

Таблица 38

Распределение титана при взаимодействии Na_2TiF_6 с хлоридами магния и кальция

Реагент	Температура, $^\circ\text{C}$	Ti, %, входящий в		Ti в остатке, %	
		TiCl_4	TiF_4	растворимый в воде	нерастворимый в воде
MgCl_2	250	—	13,00	80,30	6,70
	350	49,50	28,20	11,90	10,40
	400	43,70	21,60	19,40	15,30
	425	65,20	22,40	0,20	12,20
	500	27,70	52,50	0,30	19,50
CaCl_2	450	24,80	59,80	3,40	12,30
	400	32,20	60,40	0,09	6,91

Таблица 39

Влияние различных добавок на выход TiCl_4 в процессе взаимодействия Na_2TiF_6 с хлоридами кальция и магния

Реагент	Добавки	Температура, °C	Продолжительность процесса, мин	Титан, %			Потеря титана, %
				входящий в TiCl_4	растворимый в воде	нерастворимый в воде	
MgCl_2	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ar}$	550	40	Нет	0,26	27,60	72,14
MgCl_2	$\text{NaCl} + \text{Ar}$	450	25	1,33	1,70	8,70	88,27
MgCl_2	Cl_2	450	25	33,40	4,00	5,40	57,20
MgCl_2	Cl_2	600	25	29,00	0,07	10,80	60,13
MgCl_2	$\text{C} + \text{Ar}$	685	30	Нет	6,95	31,30	61,75
CaCl_2	Воздух	400	40	32,60	0,09	6,90	60,41

* Из-за развития вторичных реакций.

3. Исследование взаимодействия фтористого натрия с четыреххлористым титаном термогравиметрическим методом

Литературные данные [26, 141, 142] по этому вопросу весьма ограничены и освещают только взаимодействие, происходящее при электролитическом способе получения титана.

Термодинамический анализ реакции между фтористым натрием и четыреххлористым титаном показывает, что в стандартных условиях она может протекать в широком интервале температур.

Использование термогравиметрического метода исследования позволяет установить температурную зависимость этой реакции (рис. 44). Степень взаимодействия реагентов определяется при этом как отношение величины привеса образца NaF к исходному весу его, рассчитанному по реакции (15).

Величина кажущейся энергии активации процесса, найденная на основе опытных данных, составляет 7045 кал/моль.

Фазовый состав твердых остатков, полученных в результате взаимодействия фтористого натрия с тетрахлоридом титана, представлен в табл. 40.

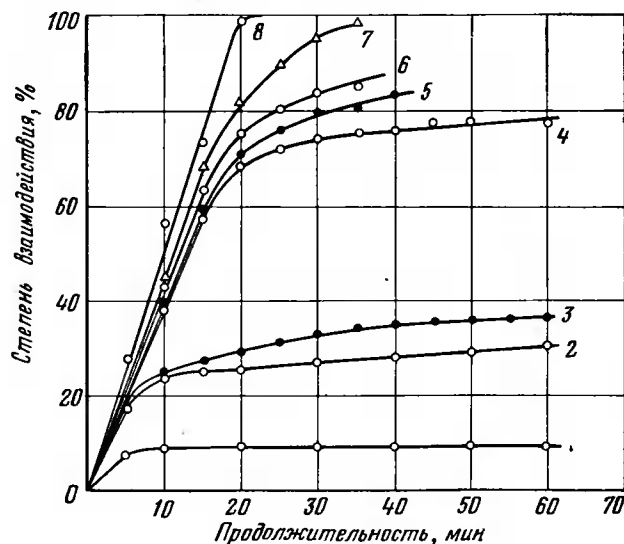


Рис. 44

Зависимость степени взаимодействия NaF с TiCl_4 от его продолжительности при температуре, °C

- 1 — 300;
- 2 — 350;
- 3 — 400;
- 4 — 450;
- 5 — 500;
- 6 — 550;
- 7 — 600;
- 8 — 650

Присутствие хлористого натрия как основной фазы в конечных продуктах при температурах 500—650° С подтверждается химическим, рентгенографическим и кристаллооптическим анализами.

Таблица 40
Фазовый состав твердых остатков

Температура, °C	Состав, %		
	NaCl	NaF	Na_2TiF_6
300	15,47	82,80	1,80
400	29,92	63,30	4,73
500	59,34	28,19	10,65
600	75,49	12,85	10,66
650	86,45	2,32	11,22

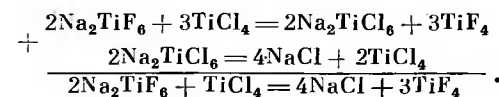
4. Исследование взаимодействия фтортитаната натрия с четыреххлористым титаном термогравиметрическим методом

Взаимодействие фтортитаната натрия с четыреххлористым титаном (19) представляет интерес как вторичная реакция, возможная при получении TiCl_4 через обменные реакции. Термодинамически ее развитие становится вероятным при температурах выше 850° К.

Степень взаимодействия фтортитаната натрия с тетрахлоридом титана определяется так же, как и при взаимодействии его с фтористым натрием (при полном взаимодействии Na_2TiF_6 с TiCl_4 потеря веса составляет 44%).

Температурная зависимость процесса взаимодействия фтортитаната натрия с четыреххлористым титаном показана на рис. 45. Повышение температуры до 800—900° С вызывает снижение степени взаимодействия реагентов до 68,7 и 74,4% соответственно. Кроме того, при температурах процесса 500—900° С в первые 5—10 мин возрастает вес образцов, что можно объяснить образованием хлортитаната натрия (Na_2TiCl_6). Это соединение нестойкое и быстро распадается на NaCl и TiCl_4 .

Таким образом, можно предположить следующую схему протекания процесса:

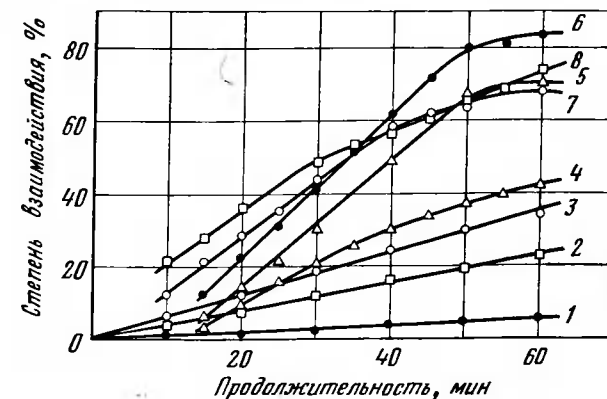


Полученные экспериментальные данные позволяют найти значение кажущейся энергии активации исследуемого процесса, составляющее 5260 кал/моль.

Рис. 45

Зависимость степени взаимодействия Na_2TiF_6 с TiCl_4 от продолжительности процесса при температуре, °C

- 1 — 300;
- 2 — 350;
- 3 — 400;
- 4 — 500;
- 5 — 600;
- 6 — 700;
- 7 — 800;
- 8 — 900



В табл. 41 обобщены данные, характеризующие влияние мольного соотношения Na_2TiF_6 и TiCl_4 на процесс их взаимодействия при 600°C .

Фазовый состав твердых остатков, рассчитанный по данным химических анализов (табл. 42), приведен в табл. 43. Наличие хлористого натрия подтверждается кристаллооптическим анализом.

Таблица 41

Влияние мольного соотношения Na_2TiF_6 и TiCl_4 на степень их взаимодействия

Соотношение $\text{Na}_2\text{TiF}_6 : \text{TiCl}_4$	Степень взаимодействия, % за время, мин							
	10	15	20	30	40	50	60	по твердому остатку
1 : 1	*	0,7	5,25	13,2	17,4	20,0	22,4	26,7
1 : 2	0,82	8,7	10,30	23,3	44,3	49,0	50,7	56,3
1 : 3	7,54	18,6	32,80	66,6	85,5	85,4	85,4	91,3
1 : 3,5	6,29	19,3	37,70	82,1	87,0	87,0	87,0	91,9
1 : 4	7,20	29,0	60,90	88,2	88,2	88,2	88,2	92,2

* Наблюдается привес навески.

Таблица 42

Химический состав твердых остатков, получаемых в результате взаимодействия Na_2TiF_6 и TiCl_4 при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	Состав, %				Температура, $^\circ\text{C}$	Состав, %			
	Ti	F	Cl	Na		Ti	F	Cl	Na
300	22,40	53,40	1,70	22,50	600	8,40	17,40	40,17	34,03
350	19,45	46,20	9,57	24,78	700	3,39	6,32	52,80	37,49
400	17,92	42,61	13,52	25,95	800	5,22	9,14	48,93	36,71
500	15,11	35,65	21,16	28,08	900	14,58	16,16	38,06	31,20

Таблица 43

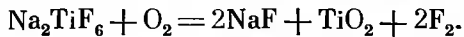
Фазовый состав твердых остатков, получаемых в результате взаимодействия Na_2TiF_6 с TiCl_4 при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	Фазы, %		Температура, $^\circ\text{C}$	Фазы, %	
	NaCl	Na_2TiF_6		NaCl	Na_2TiF_6
300	2,84	97,16	600	66,20	33,80
350	15,75	84,25	700	87,08	12,92
400	22,30	77,70	800	80,65	19,35
500	34,80	65,20	900	62,60	37,40

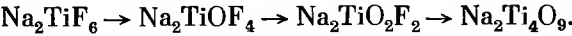
5. О термической устойчивости фтортитаната натрия

В связи с исследованиями способа получения тетрахлорида титана через обменные реакции [143] возникает вопрос о термической устойчивости фтортитаната натрия в атмосфере сухого инертного газа, кислорода и паров воды.

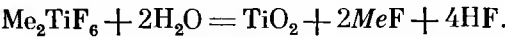
Литературные данные, посвященные этому вопросу, разноречивы. Так, согласно работе [144], прокаливание (при температуре 600°C в токе осушенного воздуха) Na_2TiF_6 приводит к его разложению



По мнению другого автора [145], такой процесс термодинамически не вероятен. В работе [146], в которой изучали термическую устойчивость фтортитаната натрия при нагреве от 300 до 1000°C (в атмосфере предварительно не осушенного воздуха), установлено, что он претерпевает следующие изменения:



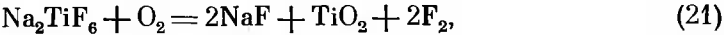
Авторы работы [147], изучавшие разложение фтортитанатов натрия и калия, предполагают возможность его протекания в атмосфере влажного воздуха по схеме



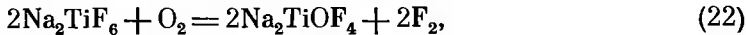
Авторы данной главы провели термодинамические расчеты вероятности ряда реакций:



$$\Delta F_T^\circ = 47500 - 38,9T;$$



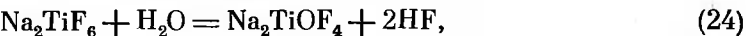
$$\Delta F_T^\circ = 290760 - 18,81T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 294260 - 35,56T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 80300 - 104,35T;$$



$$\Delta F_T^\circ = 41900 - 60,0T.$$

Термическое разложение фтортитаната натрия в атмосфере сухого аргона изучали при температурах $300-1000^\circ\text{C}$ с применением гравиметрического способа.

Степень разложения фтортитаната натрия определяли, используя отношение потери веса навески к ее исходному весу.

Термограммы процесса разложения снимали на пирометре Курнакова при скорости нагрева 9 град/мин .

Результаты исследований. Температурная зависимость процесса разложения фтортитаната натрия в атмосфере аргона показана на рис. 46. Определенные на ее основе величины кажущейся энергии активации этого процесса составляют 870 кал/моль (для температур $300-800^\circ\text{C}$) и 2287 кал/моль (для температур $800-1000^\circ\text{C}$). Различие этих величин свидетельствует о протекании двух процессов: до температуры плавления фтортитаната натрия (760°C) и выше нее.

Снятые на пирометре Курнакова по ходу нагрева и охлаждения фтортитаната натрия термограммы характеризуются соответственно двумя и тремя эндозффектами. Эндозффект, наблюдаемый в процессе нагрева при $540-560^\circ\text{C}$, соответствует, очевидно, $(\alpha \rightleftharpoons \beta)$ -превращению, а эндозффект при 760°C указывает на расплавление соли. Она кристаллизуется при 750°C .

Содержание основных компонентов (Ti и F) в пробах фтортитаната натрия, отобранных при различных температурах (продолжительность выдержки 2 час), приведено в табл. 44.

Рентгенофазовый анализ твердых остатков, полученных при температурах процесса разложения фтортитаната натрия $500-700^\circ\text{C}$, показывает, что основная фаза в них Na_2TiF_6 , в незначительном количестве присутствует фтористый натрий, содержание которого в остатках увеличивается с ростом температуры разложения.

Кристаллооптические исследования показывают, что фтортитанат натрия в процессе нагревания до $300-800^\circ\text{C}$ видимых изменений не претерпевает,

Таблица 44

Содержание основных компонентов в пробах фтортитаната натрия

Температура, °C	Компоненты, %		Температура, °C	Компоненты, %	
	Ti	F		Ti	F
300	22,37	52,80	675	17,00	51,80
400	21,49	51,13	800	18,95	53,20
500	22,00	51,90	900	19,47	41,78
600	21,80	52,20	1000	19,29	49,55
650	21,15	50,10			

Примечание. Содержание третьего компонента Na не определяли из-за сложности анализа.

а при 900—1000° С разлагается с образованием в твердой фазе NaF —структуры типа эвтектики, причем при 900° С количество фтористого натрия не превышает 10%, а при 1000° С достигает приблизительно 50%.

Температурная зависимость процесса разложения фтортитаната натрия в атмосфере сухого кислорода показана на рис. 47. В табл. 45 представлены данные, характеризующие влияние температуры на изменение химического состава твердых остатков (продолжительность нагрева 2 час).

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что при 600—700° С в них образуется новая фторидная фаза, состав которой не установлен, и сохраняется некоторое количество остаточного фтортитаната натрия. Он содержится

Таблица 45

Изменение химического состава твердых остатков в зависимости от температуры процесса разложения Na_2TiF_6

Температура, °C	Компоненты, %		Температура, °C	Компоненты, %	
	Ti	F		Ti	F
300	22,91	53,50	700	18,85	44,08
400	18,59	51,70	800	16,94	50,18
500	19,09	52,29	900	15,01	45,42
600	20,98	41,47	1000	21,90	59,66

Примечание. Содержание третьего компонента Na не определяли из-за сложности анализа.

Таблица 46

Изменение химического состава твердых остатков в зависимости от температуры процесса разложения Na_2TiF_6

Температура, °C	Компоненты, %		Температура, °C	Компоненты, %	
	Ti	F		Ti	F
400	25,94	31,45	800	33,38	13,78
500	30,08	24,54	900	33,04	11,01
600	29,19	17,79			
700	30,52	15,57	1000	31,03	6,44

Примечание. Содержание третьего компонента Na не определяли из-за сложности анализа.

Рис. 46

Влияние температуры процесса (при различной его продолжительности) на величину изменения веса Na_2TiF_6

Атмосфера аргона. Температура, °C

1 — 300;
2 — 400;
3 — 600;
4 — 800;
5 — 900;
6 — 1000

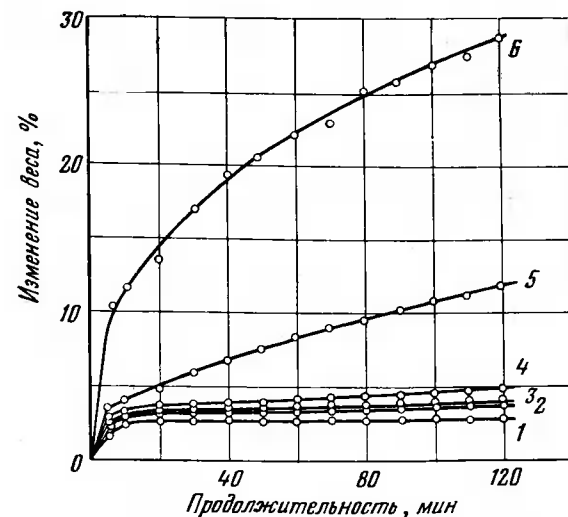


Рис. 47

Влияние температуры процесса (при различной его продолжительности) на величину изменения веса Na_2TiF_6

Атмосфера кислорода. Температура, °C

1 — 400;
2 — 500;
3 — 600;
4 — 700;
5 — 800;
6 — 900;
7 — 1000

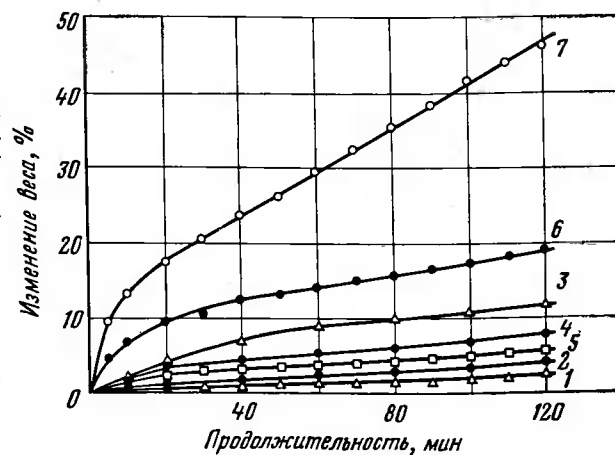
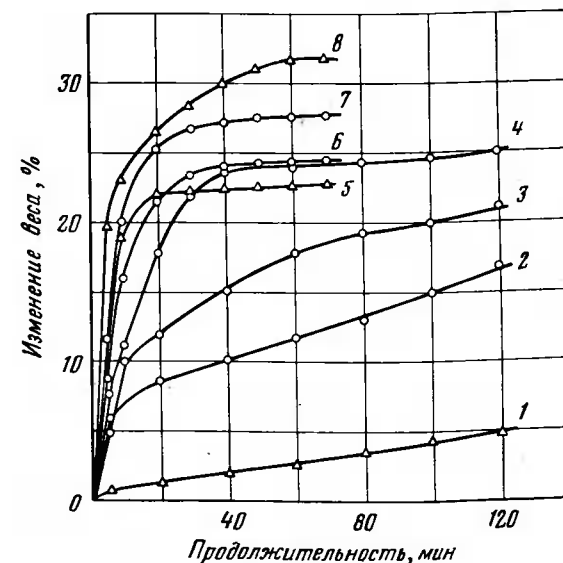


Рис. 48

Влияние температуры процесса (при различной его продолжительности) на величину изменения веса Na_2TiF_6

Атмосфера паров H_2O . Температура, °C:

1 — 300;
2 — 400;
3 — 500;
4 — 600;
5 — 700;
6 — 800;
7 — 900;
8 — 1000

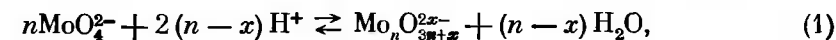


Состав и растворимость в воде некоторых молибдатов

Название	Формула	Температура, °C	Количество, H ₂ O, %	Растворимость, вес. %
Молибдат натрия	Na ₂ MoO ₄	< 10 > 10	2 10	~40,00 ~40,00
Парамолибдат натрия	5Na ₂ O·12MoO ₃ 3Na ₂ O·7MoO ₃	10—100 24	7—38 —	— 46,90
Тримолибдат натрия	Na ₂ O·3MoO ₃	30	—	13,68
Тетрамолибдат натрия	Na ₂ O·4MoO ₃	212	—	19,20
Парамолибдат аммония	5(NH ₄) ₂ O·7MoO ₃ 3(NH ₄) ₂ O·7MoO ₃	10 60	11,12 4,00	17,50 43,75
Тримолибдат аммония	(NH ₄) ₂ O·3MoO ₃	15	—	1,40
Тетрамолибдат аммония	(NH ₄) ₂ O·4MoO ₃	15	2,0 *	3,40

* Метастабильная фаза.

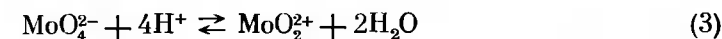
Схематично процесс образования полимолибдатов при подкислении описывается уравнениями



Эти сложные анионы в водном растворе гидратированы, т. е. представляют собой аквополисоединения. Состав и форма полимолибдатов, количественное равновесие между ними и доминирование того или иного иона зависят от pH и концентрации шестивалентного молибдена в растворе и в области pH = 0,9—7 не зависят от рода минеральной кислоты [153—165]. В общем случае pH начала образования полимерных ионов возрастает с увеличением концентрации молибдена в растворе. При содержании его менее 10⁻³ моль/л молибден находится в растворе в мономерных формах при любой кислотности. В щелочных и нейтральных средах шестивалентный молибден также содержится в виде мономерного аниона MoO₄²⁻. При подкислении раствора до pH = 1 молибден последовательно входит в состав набора полианионов: Mo₃O₁₁⁴⁻, Mo₄O₁₃²⁻, Mo₄O₁₄⁴⁻, Mo₆O₂₀⁴⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻ и более сложных в соответствии с уравнением (2): HMo₃O₁₁³⁻, HMo₇O₂₄⁵⁻, H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ и др. Состояние шестивалентного молибдена в кислых растворах изучали различными физико-химическими методами: кондуктометрическое титрование и измерение коэффициентов диффузии, диализ и потенциометрическое титрование [161, 162], бумажная хроматография и криоскопия [157, 166—168], электролиз [159] и распределение (экстракция, сорбция) [149].

Хотя в литературе существуют некоторые противоречия по составу сложных полиионов шестивалентного молибдена, но можно считать установленным, что в растворах существуют равновесия между формами, указанными в табл. 48.

С понижением pH прослеживается достаточно четкая тенденция к полимеризации ионов. При pH < 2 в растворе появляются сложные оксикатионы шестивалентного молибдена по реакции



или полимерные оксикатионы общей формулы Mo_nO_{3n-1}²⁺ [159, 169—171]. По другим данным [172, 173], pH начала образования катионных форм шестивалентного молибдена сдвинуто в менее кислую область и равно 4,5. Катионные формы характерны для растворов шестивалентного молибдена. Подробнее катионные формы и способность к комплексообразованию рассмотрены ниже.

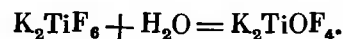
в образцах при 800° С, а при температуре 1000° С является основной фазой; в меньшем количестве присутствует новая фаза.

Появление в образцах фтористого натрия объясняется разложением Na₂TiF₆, согласно реакции (20).

Температурная зависимость процесса разложения фтортитаната натрия в атмосфере паров воды показана на рис. 48. В табл. 46 представлены данные, характеризующие химические составы твердых остатков, полученных при различных температурах процесса.

Рентгенофазовый анализ показал в образцах, характеризующих процесс разложения фтортитаната натрия при температурах 500—1000° С, присутствие в качестве основной фазы фтористого натрия, количество которого возрастает с повышением температуры. Наблюдается также (при 500—600° С) некоторое количество TiO₂.

Во всех образцах просматривается новая фаза. Можно предположить, что это Na₂TiOF₄ (оксифтортитанат), образующийся по реакции (24). Основанием для этого служат данные работы [148] о возможности протекания при высоких температурах в присутствии паров воды реакции



Протекание реакции (24) вероятно при температурах 900—1000° С.

Глава VII

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ

1. Поведение шестивалентного молибдена в растворах минеральных кислот¹

Поведение шестивалентного молибдена в растворах минеральных кислот при гидрометаллургическом получении молибдена определяет выбор того или иного реагента и условия проведения процесса [100, 149—152]. Несмотря на большое число работ, многие вопросы (механизм полимеризации, структура и состав сложных многоядерных ионов, природа растворимости в минеральных кислотах и другие) еще окончательно не решены. Известно очень мало количественных характеристик, описывающих протекающие процессы. Недостаточно освещено поведение шестивалентного молибдена в сильноокислых растворах (pH < 1).

Поликислоты и полимолибдаты. При подкислении до pH ≈ 1 водных и щелочных растворов нормальных молибдатов из растворов выделяются различные кристаллогидраты так называемых полимолибдатов, для которых молярное отношение Me₂O : MoO₃ менее 1 (Me — Na, K, Li, NH₄). Полимолибдаты можно представить как изополисоединения, т. е. соединения, в которых O²⁻ в производных «простой кислоты» замещен анионом этой же кислоты (в отличие от гетерополисоединений, где O²⁻ замещается анионом другой кислоты). В зависимости от отношения Me₂O : MoO₃ различают следующие типы полимолибдатов: димолибдаты Me₂O·2MoO₃, парамолибдаты 3Me₂O·7MoO₃; 3Me₂O·12MoO₃, тримолибдаты Me₂O·3MoO₃, тетрамолибдаты (метамолибдаты) Me₂O·4MoO₃, декамолибдаты Me₂O·10MoO₃.

Состав, а также растворимость в воде некоторых наиболее важных молибдатов приведены в табл. 47.

¹ Авторы: А. А. Палант, В. А. Резвиченко, Э. Д. Рязанова.

Формы полиионов шестивалентного молибдена, присутствующих (+) в кислых растворах при различных рН

Ионы	рН							
	7	6	5	4	3	2	1	0
MoO_4^{2-}	+	+	—	—	—	—	—	—
$\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$	—	+	—	—	—	—	—	—
$\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$	—	+	—	—	—	—	—	—
$\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$	—	+	+	+	—	—	—	—
$\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$	—	+	+	+	+	+	—	—
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	—	—	—	—	—	+	+	—
$\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}^{2+}$	—	—	—	—	—	+	+	+

Количественные характеристики образования полимолибдатов в кислых растворах неполны, однако имеющиеся данные (табл. 49) свидетельствуют о том, что наибольшей прочностью отличаются парамолибдат-ионы [164, 174, 175].

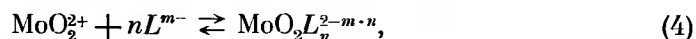
Таблица 49

Константы равновесия некоторых реакций протонирования [152, 153]

Реакция протонирования	lg K	Реакция протонирования	lg K
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$	3,52—4,08	$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	57,76—57,70
$\text{HMoO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4^0$	4,75—4,84	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	4,33—4,41
$\text{H}_2\text{MoO}_4^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{MoO}_4^+$	0,77	$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	3,5—3,7

Механизм полимеризации и структура полианионов, образующихся при различных рН, изучены недостаточно. Для объяснения полимеризации молибдена в кислых растворах предложено несколько теорий, которые, качественно описывая некоторые частные полиформы молибдена, не имеют пока строгой количественной интерпретации, распространяющейся на все полимолибдаты. Подробнее об этом изложено в работах [151, 163, 176—179].

Комплексообразование катионных форм шестивалентного молибдена. Как отмечалось выше, при рН менее 2 в растворе доминируют катионные формы шестивалентного молибдена. По данным работы [180], при рН=1,1 образование катионных форм достигает максимума (85%). Дальнейшее подкисление раствора приводит к появлению сложных нейтральных и анионных комплексов в общем случае по реакции



где $L = \text{SO}_4^{2-}$, Cl^- или NO_3^- .

Так, для сернокислых растворов характерно образование анионных комплексов типа $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ или $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2^{2-}$ [151, 181], причем при кислотности 2 н. достигается равновесие между катионными и анионными формами (анион : катион=1 : 1) [180], при более высоком содержании сульфат-иона в растворе доминируют анионные оксикомплексы. Образование комплексов $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ и $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^{2-}$ при высоких концентрациях соляной кислоты или хлорида отмечено в работе [149]. Аналогичное поведение MoO_2^{2+} наблюдается в водных растворах фосфорной и плавиковой кислот [181—184], однако с хлор-

ной кислотой шестивалентный молибден не образует комплексных соединений [185, 186].

Для количественного описания процессов ступенчатого комплексообразования шестивалентного молибдена с лигандами минеральных кислот были использованы методы спектрофотометрии и распределения [182, 184, 187]. В табл. 50 приведены численные значения первых двух ступенчатых констант устойчивости (β_1 и β_2) соответствующих молибденил-комплексов, образующихся по реакции (4), из которой видно, что нитратные комплексы наименее устойчивы, а устойчивость фторидных комплексов на несколько порядков выше аналогичных сульфатных и хлоридных соединений.

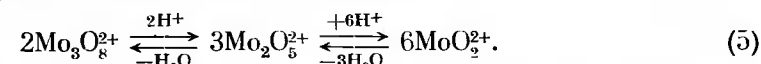
Таблица 50

Константы¹ устойчивости молибденил-комплексов с лигандами минеральных кислот (ионная сила $\mu=1$, HClO_4 , 20° С)

Кислота	β_1	β_2	Кислота	β_1	β_2
Соляная	4,20	230,00	Азотная	1,30	0,55
Серная	4,40	0,87	Плавиковая	$12,65 \cdot 10^2$	—

¹ Значения β_1 и β_2 приведены без поправки на гидролиз Mo^{6+} .

Для катионных форм шестивалентного молибдена так же, как и для полимолибдатов, характерна значительная полимеризация. Так, для сернокислых растворов степень полимеризации равна 2, для азотнокислых 2 и 3, а для солянокислых 3 [178], причем с ростом кислотности в общем случае развивается процесс деполимеризации, который зависит также и от концентрации молибдена в растворе. Таким образом, подкисление растворов нормальных молибдатов до рН=0,9÷1,1 сопровождается повышением степени полимеризации шестивалентного молибдена в растворе (см. табл. 48), причем начиная с рН ≈ 2 в растворе появляются сложные оксикатионы (также в полимерной форме), а при дальнейшем повышении кислотности развивается процесс деполимеризации оксикатионов по схеме



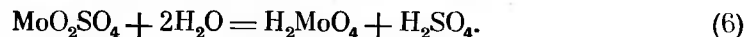
Например, константа деполимеризации оксикатиона $\text{Mo}_3\text{O}_8^{2+}$ в солянокислой среде увеличивается с 9,8 до 105 с ростом кислотности от 3,9 до 7,9 н. HCl [149]. В качественном отношении способность оксикатионов шестивалентного молибдена к полимеризации в растворах минеральных кислот увеличивается по ряду $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3\text{—HCl}$.

Растворимость трехокси молибдена в минеральных кислотах. В соответствии с образованием полимерных форм шестивалентного молибдена (см. табл. 48) уменьшается растворимость молибденовой кислоты в кислых растворах вплоть до изоэлектрической точки (рН=0,9÷1,1), которая характеризуется минимальной растворимостью MoO_3 в минеральных кислотах. Растворимость молибденовой кислоты в воде равна $0,9\text{—}2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Ниже изоэлектрической точки, т. е. в сильноокислых растворах, трехокись молибдена или молибденовая кислота обладают значительной растворимостью. Изучению равновесной растворимости молибденовой кислоты в минеральных кислотах посвящено много работ [169, 188—192]. Исследована растворимость MoO_3 в хлорной [169], соляной [189], азотной [189, 190, 192], серной [189, 191] и фосфорной [193] кислотах. В данном разделе обсуждается растворимость трехокси молибдена в трех минеральных кислотах: серной, соляной и азотной, наиболее применимых в гидрометаллургии молибдена.

Анализ равновесных донных фаз. Оксисульфат молибдена. Авторами работ [189, 192] было установлено, что в системах $\text{MoO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ состав равновесных донных фаз не изменяется и во всех исследуемых интервалах кислотности твердой фазой является только MoO_3 или молибденовая кислота в зависимости от исходного продукта.

Более противоречивые данные относятся к системе $\text{MoO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [189, 191, 192]. Исследователи предполагали изменение состава равновесных твердых фаз с образованием соединений типа MoO_2SO_4 . Однако единого мнения по этому вопросу пока нет. Доказано [194], что в области низких концентраций серной кислоты (менее 3 м.) состав донных фаз не изменяется. Маловероятно также образование молибденилсульфата и в более кислой области (до 8—9 м.), так как он гидролитически разлагается водой



Очевидно, образование соединений этого типа возможно только в сернокислых растворах, близких к концентрированным, т. е. в условиях, исключающих гидролиз.

Нами проведен синтез молибденилсульфата по следующей методике: безводный молибденовый ангидрид растворяли в концентрированной серной кислоте при $T : \mathcal{H} = 1 : 20$ и температуре 90—100° С, осветленный раствор упаривали в 5—6 раз от исходного и охлаждали для выделения соли (выход в расчете на молибден 65—75%). На основании химического анализа и термогравиметрии полученному соединению приписан состав $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Другие свойства этого соединения: плотность 5,21 г/см³, прозрачный, оптически анизотропный, двухосный, положительный, показатели преломления высокие, двойное лучепреломление умеренно высокое, отвечающее цветам интерференции 2-го порядка, погасание прямое, удлинение положительное¹.

Оксисульфат молибдена кристаллизуется в виде призм, реже игл, часто образует двойники и сростки. Кристаллы оксисульфата сильно гигроскопичны и расплываются на воздухе, гидролитически разлагаясь водой по реакции (6). Прирост веса при выдержке на воздухе — около 60%. Оксисульфат хорошо сохраняется в герметичных условиях, в атмосфере инертных газов и под маточным раствором. Нерастворим в неполярных (бензол, нитробензол) и хорошо растворим в полярных растворителях — воде (22%), этаноле (5,6%), ацетоне.

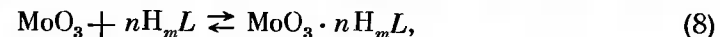
Термическим и термогравиметрическим методами установлено [195], что оксисульфат молибдена — термически устойчивое соединение до 266—272° С. При этих температурах начинается дегидратация соли с потерей кристаллогидратной воды, сопровождающаяся эндотермическим эффектом. При нагревании соли до 525° С она полностью разлагается по реакции



Образование оксимолибденилсульфата согласуется с изотермами растворимости.

Изотермы растворимости. В общем случае растворимость безводной трехокиси молибдена несколько ниже соответствующих гидратированных форм и увеличивается по ряду $\text{MoO}_3\text{—MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O—MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{MoO}_4)\text{—MoO}_3\text{—}2\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, но общие закономерности системы от этого не меняются. На рис. 49 приведены характерные изотермы растворимости H_2MoO_4 в серной, соляной и азотной кислотах при 20° С. Анализ этих изотерм может быть проведен на основе следующих теоретических положений: трехокись молибдена является атмосферным соединением и в кислых растворах проявляет основной характер; при $\text{pH} < 2$ шестивалентный молибден образует сложный катион типа MoO_2^{2+} , вступающий в реакцию ступенчатого комплексобразования с лигандами минеральных кислот.

Растворимость молибденовой кислоты в минеральных кислотах монотонно растет с увеличением кислотности и в случаях серной и азотной кислот проходит через максимум при 3—4 моль/л; для соляной кислоты аналогичного максимума не обнаружено. Первоначальные ветви изотерм растворимости представляют по существу прямые линии, что доказывает образование в растворе комплексного соединения BL_{n+1} [196]. Если рассматривать процесс растворения MoO_3 в минеральных кислотах как гетерогенную реакцию



то устойчивость образующегося комплекса будет характеризоваться, с одной стороны, константой равновесия реакции (8)

$$K = \frac{a_{\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_m\text{L}}}{a_{\text{MoO}_3} \cdot a_{\text{H}_m\text{L}}^n}, \quad (9)$$

а с другой стороны — реакцией комплексобразования (4) с константой устойчивости

$$\beta_n = \frac{[\text{MoO}_2 L_n^{2-m \cdot n}]}{[\text{MoO}_2^{2+}] [L^{m-}]^n}. \quad (10)$$

Константа равновесия K и константа устойчивости связаны уравнением

$$K = \beta_n \cdot L_p, \quad (11)$$

где L_p — произведение растворимости.

Анализ изотерм растворимости также показывает, что растворимость MoO_3 в минеральных кислотах определяется комплексобразованием шестивалентного молибдена с соответствующим лигандом минеральной кислоты, причем первая ветвь изотермы свидетельствует об образовании комплекса типа 1 : 1, т. е. описывается уравнением (8) при $n=1$. Если процесс растворения MoO_3 в минеральных кислотах рассматривать с точки зрения ступенчатого комплексобразования, максимумы на изотермах растворимости для серной и азотной кислот объясняются меньшими значениями β_2 по сравнению с соответствующими β_1 (см. табл. 50). Аномальная изотерма растворимости трехокиси молибдена в соляной кислоте связана в этом случае с большими значениями β_2 по сравнению с β_1 для соответствующих хлоридных оксикомплексов.

В действительности, в области сравнительно невысоких значений L (менее 3 м.) растворимость трехокиси молибдена определяется первой константой устойчивости ($n=1$) и монотонно возрастает. При увеличении концентрации L , когда создаются условия для образования комплексов типа 1 : 2 ($n=2$), растворимость молибденового ангидрида в серной и азотной кислотах уменьшается (так как в этом случае $\beta_1 > \beta_2$), а для соляной кислоты продолжает увеличиваться ($\beta_2 > \beta_1$, см. табл. 50). На изотерме же наблюдается перелом и отсутствие прямолинейного участка, так как константа равновесия реакции (8) будет уже пропорциональна $1/L^2$.

При допущении, что $a_{\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_m\text{L}}$ эквивалентна растворимости MoO_3 (B) и что в первом приближении она эквивалентна общей концентрации кислоты в растворе L , уравнение (9) преобразуется к виду

$$K = \frac{B}{L^n}. \quad (12)$$

Логарифмируя уравнение (12)

$$\lg K = \lg B - n \lg L \quad (13)$$

и строя график зависимости $\lg B\text{—}\lg L$ на определенных значениях L , можно получить прямую линию с наклоном n и отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lg K$. Графические построения зависимости $\lg B\text{—}\lg L$, показанные на рис. 50, выполнены по данным работ [188, 190, 191]. Значения n для рас-

¹ Кристаллооптические исследования выполнены Г. А. Меньяйловой.

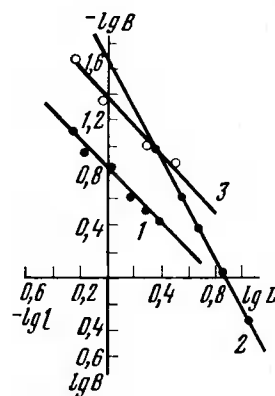
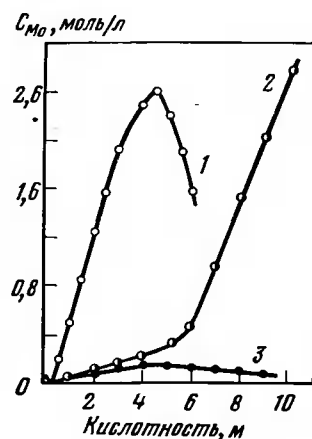


Рис. 49
Изотермы растворимости молибденовой кислоты в минеральных кислотах при 20° C
1 — серная; 2 — соляная; 3 — азотная

Рис. 50
График зависимости $\lg B - \lg L$ для кислот
1 — серная; 2 — соляная; 3 — азотная

творов серной и азотной кислот в интервале кислотности 0,2—3 м. получаются равными 1, а для соляной кислоты в интервале 3—10 м. равными 2, т. е. если растворимость молибденового ангидрида в серной и азотной кислотах зависит от образования комплекса типа 1 : 1, то для соляной кислоты в широком диапазоне кислотности определяющее значение имеет образование комплекса типа 1 : 2 как наиболее устойчивого.

Таким образом, процесс растворения трехокиси молибдена в минеральных кислотах описывается следующими уравнениями реакций:

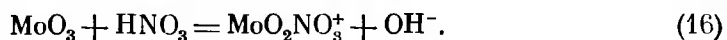
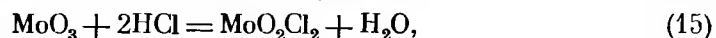
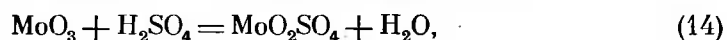


Таблица 51

Константы равновесия растворения молибденового ангидрида в минеральных кислотах по уравнениям (14)—(16)

Кислота	Тип комплекса	Температура, °C			
		20	50	70	90
Серная	1 : 1	0,177	0,079	0,058	0,028
Соляная	1 : 2	0,019	0,024	0,028	—
Азотная	1 : 1	0,044	0,023	—	0,020

Константы равновесия реакций (14)—(16) приведены в табл. 51, из которой видно, что наилучшая растворимость молибденового ангидрида соответствует сернокислым растворам.

Объяснение данных по растворимости молибденового ангидрида в кислотах с использованием механизма ступенчатого комплексообразования, определение констант равновесия реакций (14)—(16) дают возможность использовать простое выражение

$$B = K \cdot L^n \quad (17)$$

для количественной оценки растворимости трехокиси молибдена в серной, азотной и соляной кислотах. Уравнение (17) справедливо в области кислотностей до 3—4 м. для серной и азотной кислот ($n=1$) и 2—10 м. HCl ($n=2$). При содержании соляной кислоты менее 2 м. расчет должен проводиться с использованием уравнения (17) при $n=1$ ($K \sim 0,035$), так как в этом случае растворимость определяется образованием комплекса типа 1 : 1.

Рассчитанные по уравнению (17) числовые значения растворимости (в моль/л или моль/кг) сравнены с найденными экспериментально [188, 190, 191] в табл. 52, из которой видно, что оценка растворимости молибденового

Таблица 52

Сравнение расчетных и экспериментальных значений растворимости молибденового ангидрида в минеральных кислотах при 20° C

Кислотность	$B_{\text{эксп}}$	$B_{\text{расч}}$	Кислотность	$B_{\text{эксп}}$	$B_{\text{расч}}$
H_2SO_4 , моль/кг			HCl , моль/л		
0,67	0,108	0,1085	1,18	0,042	0,0415
0,93	0,146	0,1640	2,37	0,109	0,1065
1,38	0,202	0,2440	3,55	0,233	0,2390
1,83	0,292	0,3240	4,77	0,410	0,4320
			5,92	0,670	0,6650
			7,10	0,962	0,9590
			8,29	1,381	1,2900
HNO_3 , моль/л					
0,94	0,0406	0,0415			
2,02	0,0953	0,0890			
3,01	0,1270	0,1320			

ангидрида в минеральных кислотах по выражению (17) в достаточной степени согласуется с практическими результатами. Для приближенного перерасчета различных выражений концентраций можно пользоваться следующими уравнениями, линейно связывающими плотность насыщенных кислых растворов MoO_3 (d) с концентрацией кислоты (C)

$$\text{сернокислые растворы} \quad d = 1 + 0,0085C, \quad (18)$$

$$\text{азотнокислые растворы} \quad d = 1 + 0,0062C. \quad (19)$$

Влияние температуры. Температура по-разному влияет на растворимость трехокиси молибдена в минеральных кислотах. Так, например (см. табл. 51), с ростом температуры растворимость молибденового ангидрида в серной и азотной кислотах понижается, а в соляной — увеличивается, причем, как отмечено в работе [189], рост температуры способствует увеличению растворимости только при высоких концентрациях соляной кислоты (более 5 м.), а в области низкой кислотности повышение температуры так же, как и в случае серной и азотной кислот, уменьшает равновесную растворимость молибденового ангидрида.

Если рассматривать влияние температуры на растворимость трехокиси молибдена с учетом механизма ступенчатого комплексообразования по реакции (4), то повышение температуры должно сдвигать данную реакцию влево, т. е. разрушать образующиеся комплексы, что в конечном случае уменьшает равновесную растворимость. В литературе отсутствуют данные по термической устойчивости указанных выше комплексов, поэтому оценить количественный вклад процесса комплексообразования в тепловой эффект реакции растворения пока не представляется возможным. Кажущиеся суммарные тепловые эффекты реакций (14)—(16) соответственно равны, ккал/моль: $-6,30$; $+1,33$; $-1,43$. Определенное повышение растворимости трехокиси молибдена в соляной кислоте с ростом температуры и при высокой кислотности можно объяснить специфичностью образующегося в этом случае комплекса

типа 1 : 2 ($n=2$). Очевидно, MoO_2Cl_2 в отличие от сульфатных и нитратных молибденил-комплексов типа 1 : 1 имеет большую долю ковалентной связи, что и обуславливает рост растворимости с повышением температуры [197].

В области высоких кислотностей (более 10 м.) с повышением температуры также увеличивается растворимость молибденового ангидрида в серной кислоте. На изотерме растворимости в этой области появляется восходящая ветвь, что может быть связано с изменениями в составе донной фазы и образованием оксисульфата молибдена, о котором говорилось выше. Кажущийся тепловой эффект растворения молибденового ангидрида в этом случае (концентрированная серная кислота) равен $+4,2$ ккал/моль.

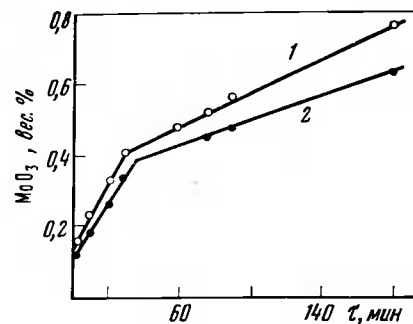


Рис. 51

Кинетические кривые растворения трехоксида молибдена при 40°C в серной кислоте концентрации, н.:

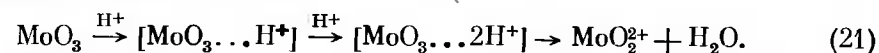
1 — 5,
2 — 4

Кинетические особенности растворения молибденового ангидрида в минеральных кислотах. Систематических исследований кинетики растворения молибденового ангидрида в минеральных кислотах не проводилось. В работе [189] изучено влияние времени на установление равновесия в системах H_2MoO_4 —минеральная кислота при 20°C . Равновесие в этих системах достигается за 10—12 суток. Более подробно изучены некоторые вопросы макрокинетики растворения безводного молибденового ангидрида в водных растворах серной кислоты [198]. Характерные кинетические кривые растворения трехоксида молибдена в серной кислоте показаны на рис. 51.

Важную роль в процессе растворения играет полидисперсность системы, происходящая вследствие непрерывного измельчения первоначальных частиц. В связи с этим кинетические кривые во всех случаях имеют положительное отклонение от начала ординат и переломы, определяющие отдельные периоды растворения. Скорость растворения в пределах каждого периода увеличивается с ростом кислотности и не зависит от концентрации растворенного металла, т. е. при достаточном избытке кислоты реакция растворения имеет нулевой порядок по молибдену. Формально скорость изменения концентрации молибдена в растворе описывается уравнением

$$dC_{\text{Mo}}/d\tau = K \cdot \sqrt{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (20)$$

Для 1,5 н. растворов серной кислоты кажущаяся энергия активации процесса растворения молибденового ангидрида в интервале температур 30 — 60°C равна $13,4$ — $14,3$ ккал/моль, т. е. процесс протекает в кинетической области. Лимитирующей стадией, очевидно, является протонизация MoO_3 с образованием сложного катиона



Исходя из этого, механизм процесса взаимодействия молибденового ангидрида или молибденовой кислоты с минеральными кислотами можно представить состоящим из двух стадий:

1) протонизация MoO_3 в соответствии с уравнением (21) — кинетическая стадия;

2) комплексообразование молибденил-иона с лигандами минеральных кислот в соответствии с уравнениями (14)—(16) — термодинамическая стадия.

2. Водно-автоклавное разложение молибденитового сырья¹

Сульфидное молибденовое сырье перерабатывают по схемам окислительного обжига или прямого гидрометаллургического разложения в присутствии окислителей. Из гидрометаллургических методов большой интерес представляют автоклавные процессы с использованием кислорода. Автоклавное окисление сульфидного молибденового сырья в щелочных средах изучено в работах [199—201]. Имеется сообщение [202] о возможности автоклавного разложения молибденита водой в атмосфере кислорода с образованием осадка молибденовой кислоты и сернокислого раствора, в который частично переходит молибден. Однако систематических исследований по данному вопросу не проводилось.

Ниже изложены результаты исследований кинетических и технологических особенностей водно-автоклавного разложения сульфидного молибденового сырья, выполненных во ВНИИТСе.

Опыты вели в титановом автоклаве емкостью 1 л с мешалкой конструкции Н. Е. Вишневого. Исходным сырьем служили: молибденит высокой чистоты (МВЧ) — 99,5% MoS_2 ; давендинский промпродукт, содержащий 16,2% сульфидного молибдена, 15,4% двухвалентного железа и 0,82% трехвалентного железа, а также молибденитовые концентраты Тырнаузского (47% $\text{Mo}_{\text{общ}}$) и Каджаранского (47,2% Mo , 2,5% Fe) месторождений.

Навески исходного сульфидного сырья загружали в автоклав в виде водной пульпы при $T : Ж = 1 : 10$.

Так как молибденовая кислота ограниченно растворяется в серной кислоте, образующейся в ходе окисления сульфидного сырья, окисленный молибден распределяется соответственно между осадком и раствором, причем скорости этих процессов могут быть весьма разными. Для оценки влияния этих факторов скорость процесса окисления определяли по изменению содержания окисленного молибдена в осадке (выщелачивание осадка аммиачной водой), а скорость растворения — по изменению концентрации молибдена в сернокислом растворе. О степени разложения концентратов судили по суммарному эффекту извлечения окисленных форм молибдена в сернокислые и аммиачные растворы.

Результаты исследований. Автоклавное разложение молибденита водой в атмосфере кислорода протекает в трехфазной системе (твердое—жидкое—газ), имеющей две поверхности раздела фаз (твердое—жидкое и жидкое—газ). Подобные процессы характеризуются промежуточными стадиями: а) адсорбция газа жидкостью; б) транспортировка растворенного газа через диффузионные слои к поверхности твердого тела; в) химическое взаимодействие на поверхности твердого тела; г) отвод продуктов реакции через диффузионные слои в объем жидкости.

Скорость процесса в подобной трехфазной системе в первую очередь определяется температурой и парциальным давлением кислорода

$$\frac{dG_{\text{Mo}}}{d\tau} = f \left(C^{-\frac{E}{RT}}, p_{\text{O}_2}^m, G_{\text{Mo}}^n \right), \quad (1)$$

где E — энергия активации; p_{O_2} — парциальное давление кислорода; G — количество окисленного молибдена; m — порядок реакции по кислороду; n — порядок реакции по молибдену.

Макрокинетика процесса водно-автоклавного разложения МВЧ. Из кинетических кривых процесса окисления МВЧ и растворения молибдена в сернокислом растворе при водно-автоклавном разложении МВЧ в температурном интервале 150 — 225°C и избыточном давлении $p_{\text{O}_2} = 15$ атм (рис. 52) сле-

¹ Авторы, Б. С. Мельников, К. А. Шапиро.

дует, что в обоих случаях зависимость изменения концентрации молибдена от времени прямолинейная, т. е. реакция окисления и растворения имеет нулевой порядок по молибдену. Численные значения скоростных констант приведены в табл. 53.

Т а б л и ц а 53

Значения скоростных констант процесса окисления МВЧ и растворения молибдена (15 ат)

Температура, °К	$K_{\text{окисл}} \cdot 10^4$, моль/(л · сек)	$K_{\text{раств}} \cdot 10^6$, моль/(л · сек)	Температура, °К	$K_{\text{окисл}} \cdot 10^4$, моль/(л · сек)	$K_{\text{раств}} \cdot 10^6$, моль/(л · сек)
423	1,67	—	473	7,21	1,71
443	3,25	1,11	483	7,40	1,93
463	6,45	1,50	498	—	3,21

Обработка опытных данных по методу наименьших квадратов позволяет получить уравнения температурной зависимости скоростных констант окисления ($K_{\text{окисл}}$) и растворения ($K_{\text{раств}}$):

$$\lg K_{\text{окисл}} = -2289,8/T - 4,176, \tag{2}$$

$$\lg K_{\text{раств}} = -1866/T - 6,432 \tag{3}$$

или, используя теорию переходного состояния:

$$\Delta F_{\text{окисл}}^* = 10500 - 19,53T, \tag{4}$$

$$\Delta F_{\text{раств}}^* = 8550 - 30,2T. \tag{5}$$

На рис. 53, а и б представлены результаты исследования влияния парциального давления кислорода на кинетику процесса разложения молибденита. Экспериментальные значения скоростных констант при различных p_{O_2} приведены в табл. 54.

Т а б л и ц а 54

Значения скоростных констант окисления и растворения МВЧ при различных парциальных давлениях кислорода (225° С)

Парциальное давление кислорода, ат	$K_{\text{окисл}} \cdot 10^4$, моль/(л · сек)	$K_{\text{раств}} \cdot 10^6$, моль/(л · сек)	Парциальное давление кислорода, ат	$K_{\text{окисл}} \cdot 10^4$, моль/(л · сек)	$K_{\text{раств}} \cdot 10^6$, моль/(л · сек)
5	0,725	1,640	15	0,985	3,330
10	0,880	2,107	20	1,170	3,500

Порядок реакций окисления и растворения по кислороду, определенный графическим методом, равен 0,5, что характерно для процессов, протекающих с диссоциацией кислорода на атомы.

Зависимость скоростных констант окисления и растворения от парциального давления кислорода выражается следующими уравнениями:

$$K_{\text{окисл}} = 1,91 \cdot 10^{-4} \sqrt{p_{\text{O}_2}} + 0,939 \cdot 10^{-3}, \tag{6}$$

$$K_{\text{раств}} = 7,77 \cdot 10^{-7} \sqrt{p_{\text{O}_2}}. \tag{7}$$

Таким образом, процесс водно-автоклавного разложения молибденита складывается из двух реакций:

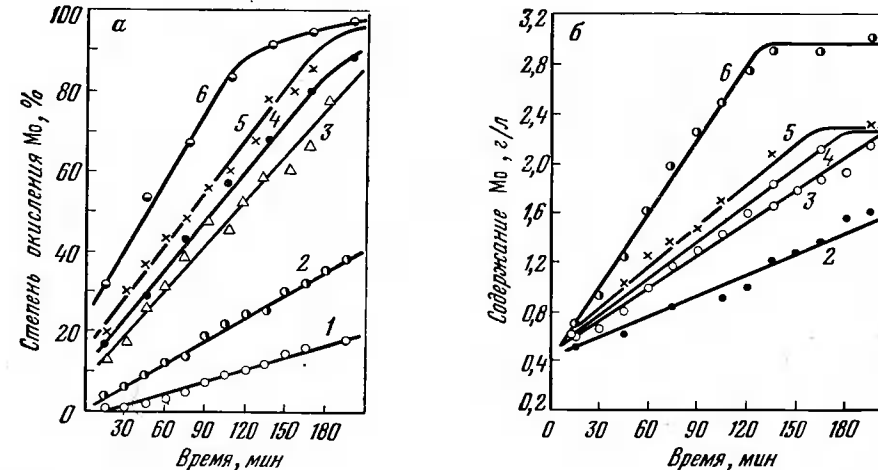
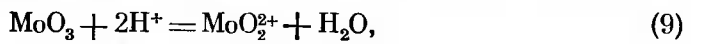
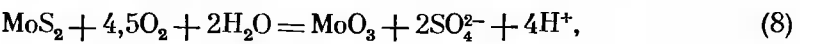


Рис. 52
Кинетические кривые при $p_{\text{O}_2} = 15 \text{ ат}$
а — окисления молибденита (МВЧ); б — растворения молибденита. Температура, °С: 1 — 150; 2 — 170; 3 — 190; 4 — 200; 5 — 210; 6 — 225

причем реакция (8) необратимая, а (9) обратимая. Каждая из них характеризуется различными кинетическими параметрами, которые для реакции (8) значительно выше, чем для реакции (9).

Исходя из полученных опытных данных и литературных сведений [199—202], можно предположить, что лимитирующей стадией процесса водно-автоклавного окисления молибденита служит хемосорбция атомарного кислорода на поверхности молибденита с образованием активированного комплекса ($\text{MoS}_2 \cdot \cdot \cdot \text{O}$)*, а лимитирующей стадией процесса растворения — протонизация MoO_3 с образованием активированного комплекса ($\text{MoO}_3 \cdot \cdot \cdot \text{H}^+$)*.

Влияние ионов железа на кинетику процесса водно-автоклавного разложения молибденитовых промпродуктов. В производственных условиях при переработке сульфидного сырья и особенно промпродуктов на процесс разложения

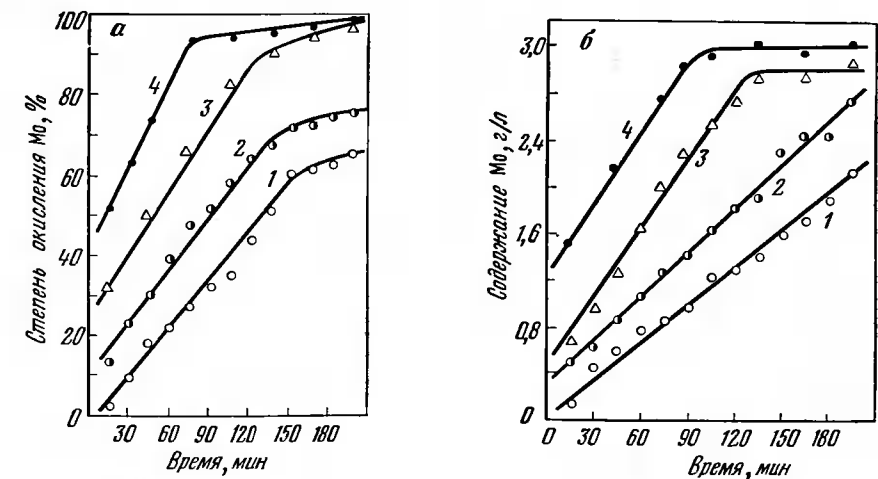


Рис. 53
Кинетические кривые окисления (а) и растворения (б) молибденита при различном p_{O_2} ($t = 225^\circ \text{ С}$), ат:
1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20

значительно влияют различные примеси, содержащиеся в исходном сырье. Так, например, в ряде работ [203, 204] отмечается каталитическое воздействие ионов железа и меди на процессы окисления молибденита в щелочных средах. Ниже приведены результаты исследований влияния ионов железа на макрокинетику водно-автоклавного окисления МВЧ и железосодержащего молибденового (давендинского) промпродукта. При определении расхода железа в случае разложения МВЧ исходили из условий получения в пульпе молярного отношения молибден : железо = 1 : 1, характерного для некоторых промпродуктов. На рис. 54, а и б приведены кинетические кривые процессов окисления и растворения МВЧ без добавок и с добавками ионов железа. Как видно на рисунках, железо ускоряет процесс окисления МВЧ (катализирующее влияние), который при температуре 225° С и прочих равных условиях заканчивается за 75 мин, без добавок этот процесс длится более 3 час. С другой стороны, ионы железа в автоклавной пульпе существенно влияют на кинетику растворения молибдена в сернокислом растворе, что выражается в абсолютном увеличении количества растворенного молибдена и появлении максимума при концентрации около 27 г/л Мо. Очевидно, эффект повышения растворимости молибдена в сернокислом растворе в присутствии ионов трехвалентного железа связан с образованием молибдено-железного гетерополикомплекса [205]. Проведенные нами специальные спектрофотометрические

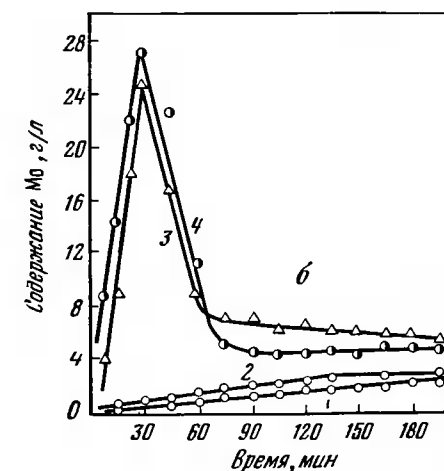
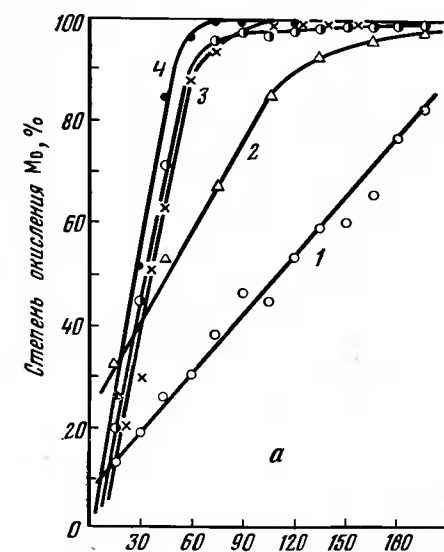


Рис. 54

Макрокинетика процесса окисления (а) и растворения (б) МВЧ без добавок (1, 2) и с добавками (3, 4) ионов железа ($p_{O_2}=15$ ат, молибден : железо = 1 : 1) при температурах, °С

1, 3 — 190; 2, 4 — 225

Рис. 55

Макрокинетика процесса окисления и растворения давендинского промпродукта ($p_{O_2}=15$ ат) при температуре, °С

1 — 150;
2 — 170;
3 — 190;
4 — 210;
5 — 225

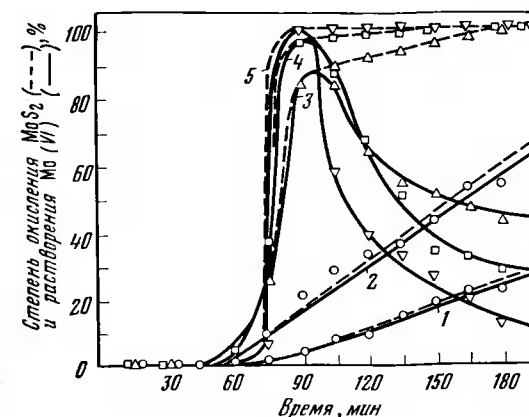


Рис. 56

Макрокинетика процесса растворения железа в процессе водно-автоклавного разложения давендинского промпродукта при температуре, °С

1 — 170;
2 — 190;
3 — 210;
4 — 225

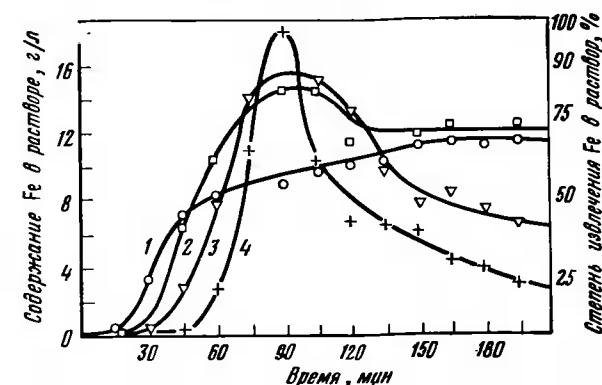
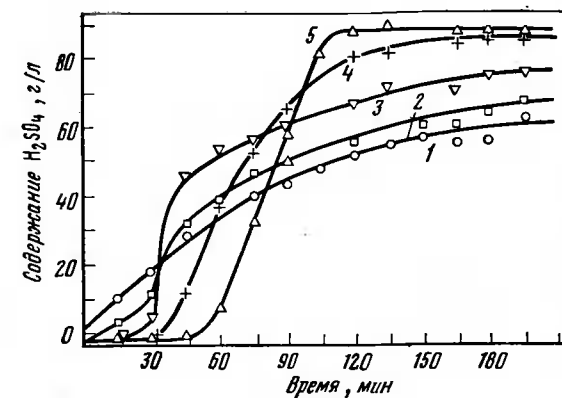


Рис. 57

Изменение кислотности среды в процессе водно-автоклавного разложения давендинского промпродукта при температуре, °С

1 — 150;
2 — 170;
3 — 190;
4 — 210;
5 — 225



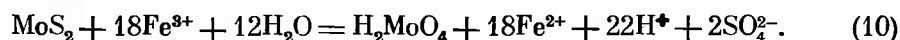
дена в раствор. Экспериментальные данные, характеризующие кинетические особенности водно-автоклавного разложения давендинского промпродукта, представлены на рис. 55—57. Видно, что в течение первых 15—30 мин процесса пульпа имеет щелочную среду. Молибден и железо при этом в раствор практически не переходят. С увеличением продолжительности процесса пульпа подкисляется вследствие окисления сульфидного сырья с образованием серной кислоты.

Давендинский промпродукт помимо рудных содержит породообразующие минералы, в частности магнезиальные силикаты, которые при высоких температурах могут взаимодействовать с серной кислотой. Видимо, поэтому в начале процесса снижается скорость накопления серной кислоты, в опреде-

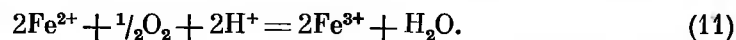
ленной степени расходуемой на взаимодействие с породообразующими компонентами. Процесс нейтрализации пустой породы заканчивается за 60 мин, и в дальнейшем, с ростом температуры, резко повышается скорость растворения молибдена и железа. В то же время железо начинает переходить в раствор значительно раньше молибдена, что может быть объяснено лучшей окисляемостью соответствующих сульфидов железа по сравнению с молибденитом.

Максимумы, характерные для кинетических кривых процесса растворения молибдена и железа при высоких температурах (см. рис. 55, 56, температура более 190° С), видимо, обусловлены обратными процессами по реакции (9).

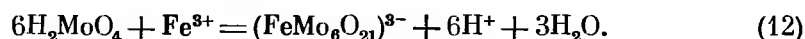
Таким образом, в процессе окислительного водно-автоклавного разложения молибденитового сырья ионы трехвалентного железа в пульпе каталитически ускоряют процесс окисления молибденита и способствуют переходу шестивалентного молибдена в сернокислый раствор. Каталитическое воздействие ионов трехвалентного железа, очевидно, связано с их окислительными свойствами



Образующиеся ионы двухвалентного железа окисляются кислородом до трехвалентной формы



В результате взаимодействия ионов трехвалентного железа с молибденовой кислотой в сернокислом растворе образуется растворимый молибдено-железный комплекс



Суммарный эффект воздействия ионов трехвалентного железа на процесс окислительного водно-автоклавного разложения молибденита с переводом основной массы молибдена в раствор может быть представлен следующей схемой:



Растворимость образующегося по реакции (13) молибдено-железного комплекса при соответствующих условиях выше растворимости молибденовой кислоты в сернокислом растворе. Поэтому при водно-автоклавном разложении молибденитового сырья, содержащего железо, молибден переходит в раствор, а при разложении стандартных молибденитовых концентратов, содержащих мало железа, образуется малорастворимый осадок MoO_3 .

Для водно-автоклавного разложения молибденитового сырья, основанного на полном переводе молибдена в раствор, процесс следует проводить при кислотности не выше 70 г/л (по серной кислоте). Более высокая кислотность будет способствовать разрушению молибдено-железного комплекса и распределению молибдена между жидкой и твердой фазами.

В случае водно-автоклавного разложения давендинского промпродукта оптимальным, обеспечивающим переход молибдена в раствор является $\text{pH} = 0,3$, который поддерживают, регулируя отношение $\text{T} : \text{Ж}$ и вводя в исходную пульпу расчетное количество щелочных реагентов.

Изучение условий водно-автоклавного разложения молибденитовых концентратов. С ростом температуры от 150 до 225° С степень разложения повышается с 40,5 до 92,5% (рис. 58, а). В соответствии с этим увеличивается также кислотность сернокислого раствора.

При относительно низких температурах процесса и небольшой кислотности (до 25 г/л H_2SO_4) значительное количество молибдена (до 9,25 г/л) переходит в сернокислый раствор. С повышением температуры до 200—225° С и кислотности до 50—70 г/л концентрация молибдена в растворе снижается

до 3 г/л. Такой характер распределения молибдена соответствует растворимости MoO_3 в сернокислых растворах.

Увеличение парциального давления кислорода (см. рис. 58, б) также приводит к повышению степени разложения концентрата и снижению растворимости шестивалентного молибдена в сернокислом растворе. Так как работа при значительном давлении и высокой температуре требует более сложной и дорогой аппаратуры, оптимальными значениями следует считать $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ ат}$, температуру 200—225° С.

Высокая степень разложения концентрата (до 93% при прочих равных условиях) достигается за первые три часа (см. рис. 58, в). С дальнейшим увеличением продолжительности процесса она возрастает незначительно, что может быть связано с тормозящим влиянием пленки MoO_3 , препятствующей контакту кислорода с поверхностью молибденита. Чтобы сократить длительность процесса, целесообразно вести разложение в две стадии, ограничив время разложения на первой стадии 3 час.

Исследования процессов водно-автоклавного разложения тырныаузского и каджаранского концентратов показывают, что второй концентрат разлагается быстрее и полнее: при температуре 225° С и избыточном давлении 10 ат степень вскрытия его за 4 час достигает 99,5%.

В сернокислый раствор переходит около 6% Мо от его содержания в концентрате. Кеки, полученные после аммиачного выщелачивания продуктов окисления, содержат 8—10% Мо при их общем выходе около 5%.

Потребление кислорода практически заканчивается за 3 час, что совпадает с окончанием процесса окисления сульфидов. Расход кислорода составляет 200% от теоретически необходимого.

В результате водно-автоклавного разложения стандартных молибденитовых концентратов образуется осадок MoO_3 и сернокислый раствор, в который переходит 5—7% Мо от исходного. Возможны два варианта дальнейшей переработки осадка MoO_3 в зависимости от целей и задач производства:

1) обжиг при 500° С с получением технической трехокиси молибдена для нужд черной металлургии;

2) аммиачное выщелачивание осадка для получения чистого парамolibдата.

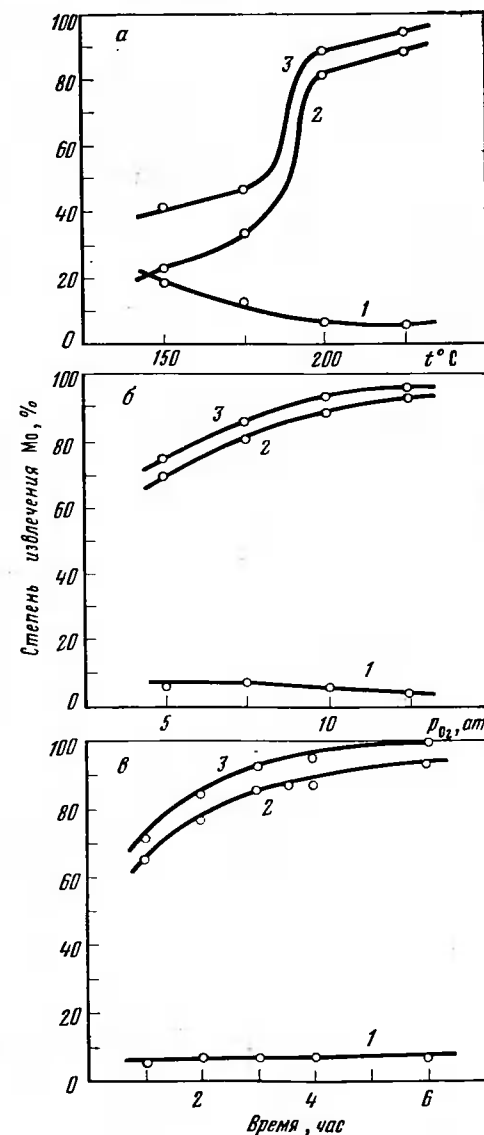


Рис. 58

Зависимость степени извлечения молибдена в сернокислый (1) и аммиачный (2) растворы и степени разложения концентрата (3): а — от температуры ($p_{\text{O}_2} = 10 \text{ ат}$; $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 10$, 3 час); б — от p_{O_2} ($t = 225^\circ\text{C}$); в — от продолжительности ($p_{\text{O}_2} = 10 \text{ ат}$; $t = 225^\circ\text{C}$; $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 10$)

Второй вариант основан на растворении MoO_3 в растворе аммиака ($T : K = 1 : 2,5$) с получением раствора, содержащего 100—150 г/л Мо, из которого через тетрамолибдат аммония получается парамолибдат, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 2677—44. Сульфидный молибден остается при этом в кеках аммиачного выщелачивания, поступающих на вторую стадию процесса водно-автоклавного разложения.

Из сернокислых растворов (30—60 г/л H_2SO_4) молибден хорошо извлекается экстракцией триалкиламином [163]. При использовании экстрагента (20% амина + 10% трибутилфосфата в керосине) за одну стадию степень экстракции составляет 96%, т. е. при двухстадийной экстракции можно получать бросовые по молибдену растворы.

Из органической фазы молибден реэкстрагируют аммиачной водой (орг. : водн. = 2 : 3 : 1) с получением растворов, содержащих 10—15 г/л Мо, используемых в качестве оборотных для аммиачного выщелачивания MoO_3 . Железо, переходящее вместе с молибденом в сернокислый раствор, триалкиламином (ТАА) не экстрагируется и остается в рафинате.

Рений, содержащийся в молибденитовом сырье, переходит практически полностью в сернокислый раствор, экстрагируется ТАА, концентрируется в аммиачных реэкстрактах, накапливается в маточниках осаждения тетрамолибдата аммония (до 0,1 г/л Re), откуда он может быть извлечен сорбцией на угле марки «КАД-йодный» с предварительной очисткой от Мо на столе АН—1.

Таким образом, на основании исследований установлена возможность создания водно-автоклавной технологии переработки различного молибденитового сырья, выгодно отличающейся рядом преимуществ от других методов, а именно: отсутствием газовых загрязнений атмосферы, небольшим числом технологических переделов, минимумом реагентов, универсальностью.

3. Термозэкстракция молибдена и рения ¹

Влияние температуры на прогресс экстракции металлов изучено недостаточно. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют об ухудшении с ростом температуры экстракции металлов. Так, в ряде работ по экстракции внутрикомплексных соединений серебра, кадмия и теллура [206—208] показано, что с увеличением температуры экстракция уменьшается. Подобные эффекты отмечены при экстракции сульфата урана аминами [209] и семивалентного рения циклогексаном [210]. Видимо, такая зависимость объясняется тем, что повышение температуры способствует распаду экстрагируемых соединений, сдвигая реакцию в сторону исходных продуктов. Однако при некоторых условиях наблюдаются аномальные термоэффекты, приводящие к повышению коэффициентов распределения с ростом температуры. В литературе такая аномальная зависимость объясняется влиянием процесса дегидратации или увеличением активности распределяемого металла с ростом температуры.

Так как в будущем исследования по температурным эффектам в экстракционных системах и взаимосвязи их с другими параметрами процесса, очевидно, получат дальнейшее развитие, целесообразно ввести для данного направления специальный термин — «термозэкстракция», понимая под этим метод (или технологический способ) исследования процессов экстракции, протекающих при температурах, отличных от нормальных условий.

Метод термозэкстракции опробован в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР при изучении способа извлечения шестивалентного молибдена и семивалентного рения из кислых растворов экстрагентами различных классов.

Методика исследований. При исследованиях использованы экстрагенты двух классов: а) анионообменные — триалкиламин (ТАА); б) катионообмен-

ные — ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Выбор указанных экстрагентов объясняется их эффективностью по отношению к исследуемым металлам [149, 210, 211]. Некоторые физико-химические свойства ТАА и Д2ЭГФК представлены в табл. 55.

Т а б л и ц а 55
Физико-химические свойства используемых экстрагентов

Экстрагент	ТАА	Д2ЭГФК	Экстрагент	ТАА	Д2ЭГФК
Содержание основного компонента, %	69,0	70,0	Показатель преломления	1,45	1,44
Молекулярная масса	353,2	322,4	Температура кипения, °С	340	250
Плотность, г/см ³	0,805	0,975	Растворимость в воде, мг/л	72,5	141

В качестве растворителя применен «осветительный» керосин ($d = 0,78$). В органическую фазу вводили добавки децилового спирта [149], причем предварительно было установлено, что спирт самостоятельно практически не экстрагирует шестивалентный молибден в данных условиях.

Перед экстракцией экстрагенты многократно обрабатывали водными растворами соды (ТАА) или водой (Д2ЭГФК) для очистки от примесей (нижние группы аминов и алкилфосфатов).

Исходные металлсодержащие растворы готовили, растворяя молибдат натрия или перренат аммония в воде с добавкой требуемого количества минеральной кислоты. Опыты по термозэкстракции молибдена и рения при их совместном присутствии выполнены на промышленных сернокислых растворах мокрого пылеулавливания, получаемых при окислительном обжиге молибденитового сырья.

Все опыты термостатировали. Время контакта фаз 4—5 мин. Объемы органического и водного растворов были одинаковыми и равными 20 мл. Температурный режим варьировали с помощью ультратермостата от 10 до 60° С. Концентрацию распределяемых металлов в водной фазе определяли колориметрически, в органической фазе — по балансу.

Результаты исследований. Экспериментальные данные, полученные при термозэкстракции шестивалентного молибдена ТАА и Д2ЭГФК из кислых растворов, представлены в табл. 56 и 57. Для термозэкстракции молибдена из азотнокислых растворов ТАА не эффективен. Результаты опытов по термозэк-

Т а б л и ц а 56
Термозэкстракция шестивалентного молибдена ТАА (7 об. % ТАА, $C_{\text{Мо}} = 0,01$ моль/л)

Кислота	Кислотность, н.	Коэффициент распределения при температуре, °С						ΔH^* , кал/моль	ΔS^* , э. е.
		10	20	30	40	50	60		
Серная	0,987	28,40	28,00	26,60	—	20,70	17,30	—2310	+1,142
	2,410	9,85	8,30	7,30	8,24	6,90	6,60	—1380	+0,388
	3,670	4,91	4,84	4,57	4,32	—	3,48	—1140	+0,790
	5,050	1,48	1,39	1,30	1,43	1,39	1,35	—293	+0,246
	7,400	0,10	—	—	—	0,19	0,26	+3320	—7,200
Соляная	0,488	3,27	4,30	6,84	7,70	10,20	12,20	+5125	—20,500
	1,960	—	—	0,34	0,25	0,25	0,34	0,00	—2,400
	3,860	—	13,30	10,50	6,96	6,35	5,76	—4080	+9,050
	5,600	—	30,30	25,90	17,70	13,90	11,80	—4730	+9,170
	—	—	—	—	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. Исследования по экстракции из сернокислых растворов проведены при 70° С.

¹ Авторы: А. А. Палант, В. А. Резниченко, А. В. Степанов.

Таблица 57

Термоэкстракция молибдена Д2ЭГФК (10 об. % Д2ЭГФК, $C_{\text{Mo}} = 0,01$ моль/л)

Кислота	Кислотность, н.	Коэффициент распределения при температуре, °C						ΔH^* , кал/моль	ΔS^* , э. е.
		10	20	30	40	50	60		
Серная	0,185	—	4,88	—	8,66	—	18,10	+6130	—24,00
	0,476	16,08	12,68	10,70	—	7,88	—	—3160	+5,66
	0,960	—	27,70	22,70	18,25	16,39	15,30	—2790	+3,18
	1,920	—	17,21	14,20	12,40	10,40	9,00	—3100	+5,12
	3,880	—	10,40	7,65	6,61	5,34	5,16	—3500	+7,21
Соляная	0,056	—	48,30	—	33,60	29,30	26,60	—2860	+2,18
	0,502	22,70	20,80	16,50	16,10	15,00	14,20	—1780	+0,146
	0,990	26,70	—	25,00	18,40	15,48	12,91	—2820	+3,21
	1,850	27,60	—	13,21	11,60	9,70	8,11	—4420	+9,17
	3,360	16,80	—	13,20	5,41	3,82	3,20	—6920	+18,50
Азотная	0,353	4,45	5,68	—	4,50	5,64	4,74	0,00	—3,20
	0,730	44,10	32,90	30,00	24,20	26,50	20,50	—2700	+2,38
	1,485	31,40	25,50	22,20	17,20	16,20	14,60	—2710	+2,83
	2,990	30,40	28,30	18,10	16,60	13,30	13,10	—3270	+4,88

Таблица 58

Термоэкстракция семивалентного рения из сернокислых растворов (1 об. % ТАА, $C_{\text{Re}} = 0,0072$ моль/л)

Кислотность, н.	Коэффициент распределения при температуре, °C				ΔH^* , кал/моль	ΔS^* , э. е.
	20	30	50	60		
0,472	401,0	137,5	57,4	19,9	13600	34,6
0,910	—	173,0	42,5	24,3	13050	32,4
1,890	—	136,5	30,9	18,4	13400	34,4
3,010	101,5	79,0	24,8	16,9	8960	21,2
3,970	87,3	53,2	23,3	13,5	8650	20,6

стракции семивалентного рения ТАА из сернокислых растворов сведены в табл. 58, а в табл. 59 приведены результаты исследований по термоэкстракции рения и молибдена при их совместном присутствии.

Термодинамические функции исследуемых процессов определяли обработкой опытных данных по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнением

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Проверка полученных закономерностей показывает, что опытные данные подчиняются закону нормального распределения и расчетные значения ΔH и ΔS в уравнении (1) вполне надежны.

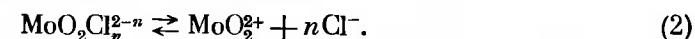
Повышение температуры приводит к уменьшению экстракции шестивалентного молибдена и семивалентного рения. Особый интерес представляет аномальная экстракция молибдена, отмеченная для < 2 н. HCl и > 5 н. H₂SO₄ (в случае экстракции ТАА), а также для $< 0,35$ н. H₂SO₄ и HNO₃ при экстракции Д2ЭГФК. Такое влияние температуры может быть объяснено поведением молибдена в кислых растворах и химизмом самого экстракционного процесса.

Таблица 59

Термоэкстракция семивалентного рения и шестивалентного молибдена при их совместном присутствии из сернокислых растворов мокрого пылеулавливания (1 об. % ТАА, $C_{\text{Re}} = 0,96$ г/л, $C_{\text{Mo}} = 2,4$ г/л, кислотность 2,1 н.)

Температура, °C	Коэффициент распределения		Коэффициент разделения, $\gamma_{\text{Re/Mo}}$	Интегральный коэффициент разделения
	Re	Mo		
10	8,6	1,18	7,30	1,66
20	6,4	1,46	4,40	1,46
30	5,0	—	—	—
40	3,8	1,53	2,50	1,31
50	3,4	1,70	1,70	1,23
60	2,6	1,82	1,41	1,11

Например, при экстракции молибдена ТАА из солянокислых растворов характер влияния температуры соответствует трем областям экстракционной диаграммы распределения MoO₃—ТАА—HCl—H₂O, объясненным ранее [149]. Известно [172], что в солянокислой среде молибден находится в основном в тримерной форме, причем при увеличении кислотности развивается процесс деполимеризации с образованием мономерных оксиформ типа MoO₂Cl_n²⁻ⁿ. Поэтому при сравнительно низкой кислотности (менее 1,5 н. HCl), когда процесс деполимеризации не получил значительного развития, повышение температуры вызывает распад тримерных форм молибдена до мономеров, облегчая тем самым переход металла в органическую фазу амина и увеличивая коэффициент распределения. В области высокой кислотности (более 4 н. HCl), где процесс деполимеризации молибдена значительно развился, повышение температуры приводит к более глубокому распаду оксикомплексов молибдена с образованием в конечном случае не экстрагируемых ТАА сложных катионов MoO₂Cl²⁻ⁿ или MoO₂²⁺ по схеме



Сдвиг суммарной реакции (2) вправо обуславливает снижение экстракции шестивалентного молибдена вследствие увеличения активности катионных оксиформ молибдена. При концентрации 1,5—2,5 н. HCl, видимо, происходит своеобразное эквивалентное уравнивание указанных факторов, действующих в противоположных направлениях, в связи с чем изменение температурного режима заметно не влияет на изучаемый экстракционный процесс. В результате резко уменьшается коэффициент распределения. Так, в данном случае коэффициент распределения падает до 0,3 по сравнению с 5—10 при более низких и высоких кислотностях.

При экстракции Д2ЭГФК аномальная термоэкстракция молибдена, отмеченная при $< 0,35$ н. для серной и азотной кислот, может быть объяснена катионообменным химизмом экстракции Д2ЭГФК в данных условиях [151]. Повышение температуры увеличивает активность катионных оксиформ молибдена в растворе, что в сернокислых средах приводит к противоположному температурному эффекту, а в азотнокислых растворах создает условия для постоянства коэффициента распределения в исследуемом интервале температур. При этом во втором случае так же, как и для разобранных выше примера аномальной термоэкстракции молибдена ТАА из солянокислых растворов, резко падают абсолютные значения коэффициента распределения до $5,0 \pm 0,6$, против около 30 при более высоких кислотностях, когда катионообменный химизм экстракции Д2ЭГФК подавляется и экстракция протекает по сольватационному варианту [151] за счет фосфорильных Р=О-групп, способных в этих условиях к образованию координационных соединений. Исходя из этого можно предположить, что термоэкстракция шестивалентного молиб-

дена типичными нейтральными экстрагентами (например, ТБФ и т. п.) будет в принципе аналогична термоэкстракции его Д2ЭГФК при высоких кислотностях.

Аномальная термоэкстракция молибдена Д2ЭГФК из солянокислых сред не обнаружена даже при $< 0,1$ н. HCl. Очевидно, соответствующий хлоридный комплекс молибдена более термически устойчив, чем нитратные и сульфатные соединения.

Особый случай аномального влияния температуры отмечен для экстракции молибдена ТАА из сернокислых сред при высоких кислотностях (более 7 н.), что не может быть связано ни с химизмом экстракционного процесса, ни с состоянием молибдена в сернокислых растворах. Для объяснения этого явления следует подробно рассмотреть полученные данные по кажущимся термодинамическим функциям исследуемых процессов.

Как видно из табл. 56 и 57, характерной особенностью экстракции шестивалентного молибдена ТАА и Д2ЭГФК является зависимость изменений ΔH^* и ΔS^* от концентрации кислоты в растворе, причем с ростом кислотности в общем случае повышаются абсолютные значения термодинамических величин, что, очевидно, связано с наложением процесса деполимеризации молибдена, развивающегося при высокой кислотности [151] и протекающего со значительными отрицательными изменениями ΔH . Однако доминирующее влияние деполимеризации молибдена имеет ограниченное значение в сернокислых средах, где эти процессы выражены слабее, чем в солянокислых и азотнокислых растворах. В этом случае с ростом кислотности развивается процесс дегидратации, который происходит с положительными изменениями ΔH , в абсолютном отношении сравнимыми со значениями ΔH экстракции молибдена ТАА. Поэтому при экстракции молибдена ТАА из сернокислых сред абсолютные значения ΔH^* с ростом кислотности понижаются, а при высокой концентрации серной кислоты (более 7 н.) наблюдается даже аномальный термоэффект, приводящий к увеличению коэффициента распределения с ростом температуры. Для экстракции молибдена Д2ЭГФК из сернокислых растворов, которая характеризуется несколько большими абсолютными значениями ΔH^* , наложение процесса дегидратации способствует практической независимости ΔH^* от кислотности раствора.

Одним из доказательств влияния процессов полимеризации и дегидратации на суммарные значения ΔH^* и ΔS^* экстракции является термоэкстракция семивалентного рения ТАА из сернокислых растворов (см. табл. 58). Так как рений не склонен к полимеризации в кислых растворах, изменения ΔH^* его экстракции мало зависят от кислотности раствора, и только при 3—4 н. H_2SO_4 величина ΔH^* уменьшается с 13,5 до 9 ккал/моль, что связано с развитием процесса дегидратации.

В целом если экстракция молибдена ТАА и Д2ЭГФК характеризуется весьма малыми тепловыми эффектами, близкими к нулю (особенно для экстракции ТАА), что свидетельствует о их незначительной роли в данных экстракционных системах¹, то экстракция рения ТАА сопровождается значительными тепловыми эффектами, превышающими соответствующие ΔH^* экстракции для молибдена в 3—4 раза.

Так как между химической силой связи металла с экстрагентом и ΔH существует определенная зависимость [212, 213] и ΔH является в первом приближении мерой силы этой связи, характеризуя электронодонорные свойства экстрагента, можно сделать вывод, что ТАА — более селективный экстрагент по отношению к рению, чем к молибдену, т. е. при определенных условиях можно ожидать преимущественной экстракции рения с очисткой от молибдена.

¹ Применительно к экстракционным системам физический смысл ΔH соответствует тепловому эффекту перехода 1 моль извлекаемого металла из водной в органическую фазу, т. е. значения $\Delta H \approx 0$ объясняются близостью теплот растворения соответствующих соединений металла в органической и водной фазах.

Эффект разделения двух компонентов характеризуется величиной коэффициента разделения

$$\gamma = D_1/D_2, \quad (3)$$

где D_1 и D_2 — соответствующие коэффициенты распределения разделяемых металлов при $D_1 > D_2$.

В работе [214] для более точного описания процесса разделения предложено пользоваться также интегральным коэффициентом разделения, определяемым по отношению соответствующих степеней извлечения (E_1 и E_2),

$$\gamma^i = E_1/E_2 = \frac{\gamma + D_1}{D_1 + 1}. \quad (4)$$

Считая, что коэффициент распределения пропорционален константе экстракции [215]

$$K_s = D \cdot \text{const}, \quad (5)$$

и используя общеизвестные уравнения

$$\frac{d \ln D_1}{T} = -\frac{\Delta H_1}{RT^2}, \quad (6)$$

$$\frac{d \ln D_2}{T} = -\frac{\Delta H_2}{RT^2}, \quad (7)$$

после интегрирования уравнений (6) и (7) и некоторых преобразований можно получить

$$\lg \gamma = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{2,3R \cdot T}. \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет оценить коэффициент разделения двух компонентов, если известны значения изменения энтальпии каждого в данном процессе. Например, при температуре 283° К и работе с раствором около 2 н. H_2SO_4 расчетный коэффициент разделения рения по молибдену при экстракции ТАА равен 9,45. Экспериментально полученное значение коэффициента разделения при совместной экстракции рения и молибдена равно 7,3 (см. табл. 59), т. е. несколько ниже ожидаемых результатов. Изменение свободной энергии процесса совместной экстракции рения и молибдена ТАА соответственно описывается уравнениями

$$\Delta F_{\text{Re}} = -4320 + 11,1T, \quad (9)$$

$$\Delta F_{\text{Mo}} = +1520 - 5,8T. \quad (10)$$

При сравнении значений ΔH^* и ΔS^* для экстракции индивидуального рения в растворах 2 н. серной кислоты (см. табл. 58) с уравнением (9) видно, что абсолютные значения термодинамических величин экстракции рения в присутствии молибдена несколько ниже. Очевидно, это связано с энергетически выгодным процессом взаимодействия рения и молибдена в растворе, проходящим с выделением энергии и накладывающимся на экстракцию, причем для молибдена это наложение приводит даже к аномальному термоэффекту [уравнение (10)], так как экстракция индивидуального молибдена характеризуется весьма малыми тепловыми эффектами, т. е. для эффективного разделения рения и молибдена экстракцией ТАА процесс требуется проводить при пониженных температурах (менее 10° С). Например, как следует из табл. 59, уменьшение температуры с 60 до 10° С способствует увеличению интегрального коэффициента разделения от 1,11 до 1,66.

Необходимо также остановиться на роли энтропийного фактора и взаимосвязи изменений энтальпии и энтропии в исследуемых экстракционных процессах. Как известно, статическая термодинамика связывает изменения энтропии с понятиями порядка и беспорядка, симметрии и структуры реагирующих компонентов. В экстракции металлов и минеральных кислот уча-

ствуют молекулы сложного состава и строения с большим числом внутренних и внешних степеней свободы и обладающих поэтому значительным запасом энергии (энтропии). Изменение состояния взаимодействующих реагентов, вызываемое реакциями образования экстрагируемых комплексов, должно сопровождаться сильными энтропийными изменениями [216], на которые влияет распределяющееся вещество и степень упорядочения растворителя, а также различные структурные характеристики самих реагентов.

При экстракции молибдена и рения в большинстве случаев увеличивается энтропия, что объясняется разрушением структуры растворителя при внедрении в органическую фазу таких крупных молекул, как MoO_2Cl_2 или HReO_4 .

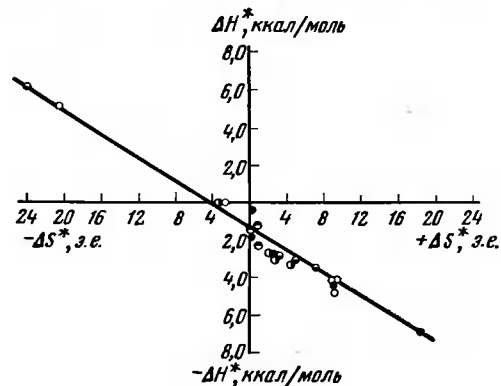


Рис. 59
Зависимость $\Delta H^* - \Delta S^*$ для процессов термоэкстракции молибдена из кислых сред

Рост абсолютных значений ΔS с увеличением кислотности при экстракции молибдена может быть связан с наложением процесса комплексообразования шестивалентного молибдена в водной фазе, а также с влиянием разной сольватации ионов в водной и органической фазах, так как в органической фазе сольватация выражена значительно слабее [216, 217].

Отрицательные изменения ΔS при низких кислотностях при экстракции молибдена ДЭГФК подтверждают катионообменный химизм процесса в данных условиях. В этом случае переход молекулы металла в органическую фазу в виде катиона вызывает эффект упорядочения ориентации растворителя электростатическим полем иона, что сопровождается уменьшением энтропии, которое перекрывает обратный эффект ухода иона из водной фазы в органическую.

На рис. 59 показана взаимосвязь кажущихся термодинамических параметров для экстракции молибдена ТАА и ДЭГФК, откуда видно, что между значениями ΔH и ΔS существует линейная зависимость, характерная для образования ионных пар в разбавленных растворах с низкой диэлектрической проницаемостью [218, 219]. При экстракции ТАА и ДЭГФК это, очевидно, ионные пары типа $R_3\text{NH}^+\text{X}^-$, $\text{H}^+\text{R}_2\text{PO}_4^-$ или более сложные в соответствии с экстрагируемыми соединениями. Подобная ассоциация ионов не является чисто электростатическим процессом, а включает также образование слабой водородной связи между катионом и анионом. Это подтверждается отношением $\Delta H/\Delta S$, равным ~ 300 ккал/э. е., которое наблюдается при деполимеризации в жидкой воде полимеров льда, образованных водородной связью, в мономеры [220].

4. Получение трехокси молибдена из сульфидных молибденовых концентратов кислотно-экстракционным способом¹

Основным исходным материалом в производстве молибдена служит молибденит, отличающийся очень слабой растворимостью в щелочах и не окисляющих кислотах. Окислительный обжиг молибденита (концентрата)

позволяет перевести его в трехокись молибдена — в форме растворимого химического соединения, для чего требуется очистка физическими либо химическими способами.

Физические методы очистки технической MoO_3 , основанные на ее высокой летучести из расплава, позволяют получать продукт чистотой 99,98%.

Химические способы очистки заключаются в выщелачивании продуктов обжига концентрата водным раствором аммиака. После фильтрации раствора с целью выделения окислов железа и кремния получают парамолибдат аммония, а из него — чистый MoO_3 .

Наряду с усовершенствованием и интенсификацией существующих схем переработки молибденитового концентрата, ведется поиск промышленных реагентов для выщелачивания молибденита. Для этого исследован ряд окислителей в кислой среде [221], например гипохлорит натрия, хлорат натрия, персульфат натрия, треххлористое железо, каустический раствор, насыщенный кислородом, раствор двуокиси хлора в воде, разбавленный раствор азотной кислоты. Эффективным окислителем служит двуокись марганца в сернокислой среде [222].

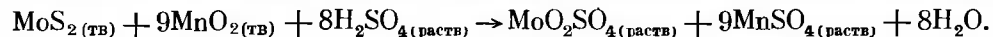
Цель описанных ниже экспериментов — получение более полных сведений о действии этого окислителя и исследования процесса экстракции молибдена из сернокислых растворов.

Исследования проведены с использованием каджаранского молибденитового концентрата, содержащего, %: 49,7 Mo; 33,1 S; 1,05 CuS; 0,04 As_2O_3 ; 4,06 Fe_2O_3 ; 1,53 Al_2O_3 ; 4,85 SiO_2 ; 1,60 CaO; 0,76 MgO; 0,002 ReS_2 ; 0,018 WS_2 ; 0,03 P; 3,26 п. п. Молибден и сера представлены в концентрате в виде MoS_2 , а окись кремния — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Как окислитель применены 72 и 85%-ная двуокись марганца марок «ч» и «ч. д. а» и чиатурский пиролюзитовый концентрат (ЧПК). Его состав, %: 59,22 Mn; 1,80 SiO_2 ; 1,46 Al_2O_3 ; 3,41 Fe_2O_3 ; 2,99 CaO; 1,7 MgO; 87,12 MnO_2 ; 0,19 P. От общего содержания марганца (59,22%) 55% входит в состав пиролюзита MnO_2 , являющегося основным минералом ЧПК, остальные 4,22% могут входить изоморфной примесью в пироксен $\text{Mg}(\text{Fe}^{2+}\text{Mn})\text{CaSi}_2\text{O}_6$, где Mn^{2+} замещает Mg и Fe^{2+} , частично входить в состав окислов и гидроокислов железа. Не исключено образование вторичных минералов — псиломеланов ($\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Выбор в качестве окислителя чиатурского пиролюзитового концентрата позволяет комплексно перерабатывать молибденитовые и пиролюзитовые концентраты на молибденовый ангидрид и сернокислую соль марганца — исходный продукт для получения электролитического марганца 99,9%-ной чистоты [223]. Наряду с этим метод может быть использован для получения двуокиси марганца.

Молибденитовый концентрат выщелачивали в стеклянном реакторе, снабженном термометром, механической мешалкой и обратным водяным холодильником, в течение 6—8 час при температуре 100—110° С и количестве окислителя в реакционной смеси, равном 110—115% от стехиометрически необходимого.

Содержание молибдена в продуктах выщелачивания молибденитового концентрата и при экстракции определяли колориметрическим методом на приборе ФЭК-60 по изменению интенсивности окраски роданидного комплекса молибдена [224]. Термодинамический анализ [225] показывает, что реакция окисления молибденита двуокисью марганца в сернокислой среде протекает практически до конца, так как значение константы равновесия велико:



Извлечение молибдена в раствор в случае применения в качестве окислителя двуокиси марганца марки «ч» и «ч. д. а», а также пиролюзитового концентрата достигает 89% (табл. 60).

Молярное отношение прореагировавших MnO_2 и MoS_2 в изученном интервале кислотности, равное 9, хорошо согласуется со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции окисления молибденита.

¹ Автор — П. Н. Крепков.

Извлечение молибдена в сернокислые растворы при $T: Ж = 1:4 \div 5$

№ опыта	Исходный раствор H ₂ SO ₄		Количество исходных твердых реагентов			Извле- чение молибдена в раствор, %	Количество прореагиро- вавшего MnO ₂ , %	Молярное отноше- ние $\frac{MnO_2}{MoS_2}$
	концен- трация, вес. %	объем, мл	KMnO ₄ , г	окислитель				
				г	% от теоре- тического количества			
1	50,0	250	4,87	30,0	110,0	88,9	82,3	9,1
2	51,0	700	29,00	185,0	113,0	89,0	80,0	9,0
3	61,5	700	30,02	183,6	112,0	—	89,2	9,4
4	50,5	250	4,92	25,4	114,0	87,0	75,0	8,8
5	50,8	100	5,30	29,3	115,0	89,3	77,2	9,1
6	49,0	700	30,00	150,0	106,5	83,5	75,7	9,0
7	55,0	700	29,40	150,0	110,5	88,7	84,3	9,3
8	56,3	250	9,75	51,2	113,0	88,6	78,0	8,9
9	56,3	250	14,60	77,3	113,0	89,3	79,2	9,1
10	56,3	700	41,00	205,0	113,0	93,3	88,0	9,2
11	57,7	700	29,90	150,0	110,0	89,9	86,3	9,1
12	57,7	700	29,00	160,0	118,0	88,3	75,6	9,0
13	51,0	3730	152,00	795,0	114,2	83,6	—	—
14	58,0	662	169 *	—	—	82,8	—	—

* Кек получен в опыте 13.

Примечание. В опытах 1—3 использована MnO_2 марки «ч.», в опытах 4, 5 — MnO_2 марки «ч. д. а.», в опытах 6—13 — «ч. п. к».

При двухстадийном выщелачивании молибденита суммарное извлечение молибдена составляет 97,2%, марганца 98,1%. Кеки содержат до 16% Мо и поэтому не являются бросовыми. При повторном выщелачивании кеки обогащаются по SiO_2 до 63,7%.

При отделении и промывке в процессе фильтрации молибден и марганец частично разделяются, первый концентрируется в маточном растворе до 85%, второй — в промывных водах до 83% (табл. 61).

Таблица 61

Распределение молибдена и марганца в продуктах выщелачивания молибденита (% от исходного количества)

№ опыта	Маточный раствор		Промывные воды		Кеки	
	Mo	Mn	Mo	Mn	Mo	Mn
2	83,49	30,27	5,73	60,03	10,86	9,70
3	85,40	6,54	3,52	77,00	11,08	16,46
7	81,00	5,43	8,18	63,70	10,82	30,87
13	69,60	8,47	13,90	69,40	16,50	22,13
14 *	77,20	6,25	7,75	83,30	15,05	10,45

* Кек повторно выщелачивали.

Чем полнее маточный раствор отделен от кека при фильтрации, тем ниже кислотность промывных вод, содержание молибдена в них и расход воды на промывку кека.

Общее количество промывных вод составляет 100—150% от исходного объема серной кислоты.

Для извлечения молибдена из растворов, полученных при выщелачивании молибденита, использован экстракционный метод [226, 227]. Особен-

ности поведения Mo^{6+} в водных растворах обуславливают возможность его экстракции всеми типами экстрагентов: нейтральными (спирты, эфиры, кетоны), анионообменными (амины) и катионообменными (ДЭГФК). В водных растворах в широком интервале кислотности Mo^{6+} присутствует в составе сложных анионов и катионов, находящихся в равновесии.

Экстракция проведена с применением в качестве экстрагентов триалкиламина (ТАА) и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК). Концентрация ТАА в очищенном керосине 7 об. %. Для предотвращения образования третьей фазы (вследствие ограниченной растворимости алкил-аммониевых солей в керосине) в органическую фазу добавляли 5 об. % децилового спирта

Растворы ТАА в керосине с добавками децилового спирта для удаления низших аминов, растворимых в воде, перед экстракцией обрабатывали 15%-ным раствором соды с последующей однократной промывкой водой и двукратной 10%-ной серной кислотой. Все опыты проведены в делительных воронках при комнатной температуре и соотношении фаз 1 : 1.

Для установления равновесия экстракции достаточно перемешивания раствора в течение 3 мин. Полное разделение фаз происходит быстро и четко, третья фаза не образуется. Органическую фазу отделяют от водной и после регенерации 10%-ным раствором аммиака и отмывки водой вновь возвращают в процесс.

Результаты исследования влияния равновесной концентрации серной кислоты на коэффициенты распределения и соответственно степень экстракции молибдена при постоянной концентрации его, равной 6,6 г/л, приведены на рис. 60. Они показывают, что в области низких концентраций в органическую фазу практически извлекается весь металл. Минимальное содержание молибдена в сливном рафинате при соотношении фаз $O: B = 2:1$ составляет менее 0,5 г/л и 0,027 г/л при коэффициентах распределения, равных 101,8 и 153. С увеличением концентрации кислоты степень экстракции молибдена резко уменьшается.

При экстракции из пульпы (левая ниспадающая ветвь кривой) молибденовая кислота «зависает» и через некоторое время обратно выпадает в водную фазу.

Таким образом, ТАА как экстрагент может быть эффективно использован при

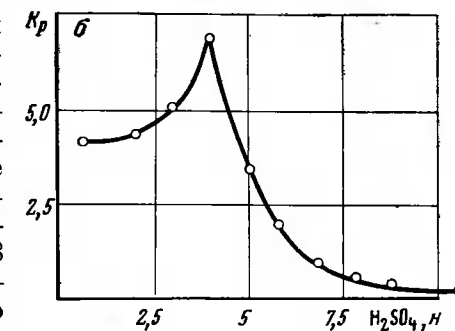
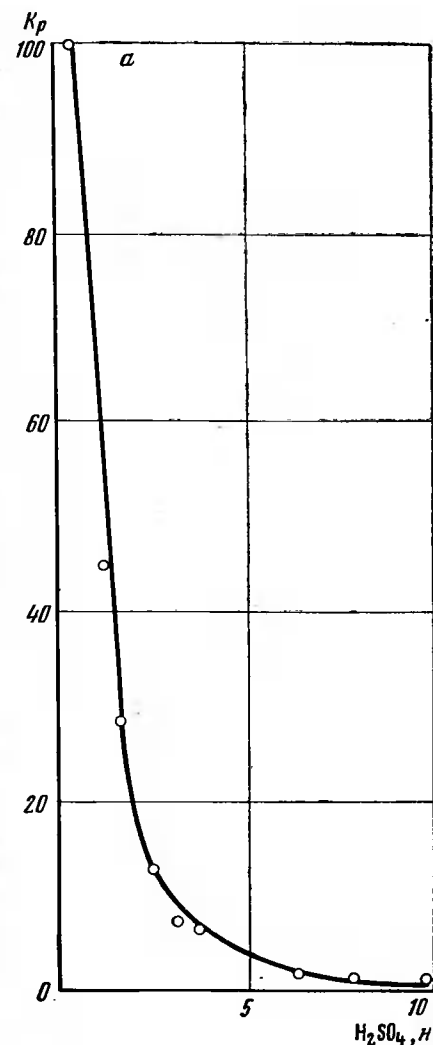


Рис. 60

Коэффициенты распределения молибдена при различной концентрации H_2SO_4 и соотношении фаз $B:O = 1:1$ при экстракции

а — без твердой фазы, $C = 6,61$ г/л; б — при экстракции из пульпы

экстракции молибдена из промывных вод, где концентрация серной кислоты менее 1 н.

В противоположность триалкиламину экстракционная способность Д2ЭГФК возрастает с ростом концентрации серной кислоты (рис. 61, табл. 62). Кривые зависимости коэффициентов распределения молибдена между 15%-ной Д2ЭГФК и водной фазой при постоянной концентрации металла, равной 28,88 г/л, по-видимому, имеют минимум, появление которого можно объяснить изменением механизма экстракции с катионообменного на сольватационный. За три стадии процесса (см. 1—3 на рис. 61) экстракции достигается высокая (99,95%) степень извлечения металла.

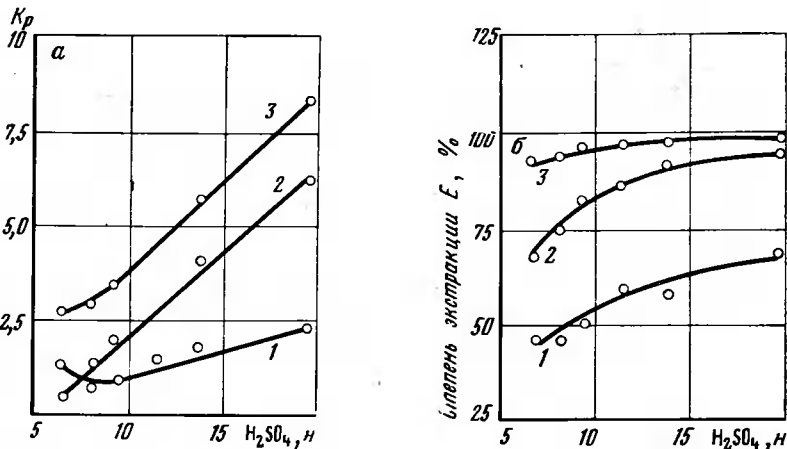


Рис. 61
Экстракция молибдена Д2ЭГФК
а — коэффициенты распределения при различной кислотности; б — степень экстракции

Результаты исследования процесса извлечения молибдена посредством Д2ЭГФК в керосине из растворов от выщелачивания молибденита свидетельствуют о хороших технологических свойствах этого экстрагента, дающего возможность не только легко экстрагировать молибден в широком интервале кислотности, но и легко его реэкстрагировать; экстрагент обладает также химической устойчивостью в крепких сернокислых растворах. После реэк-

Таблица 62

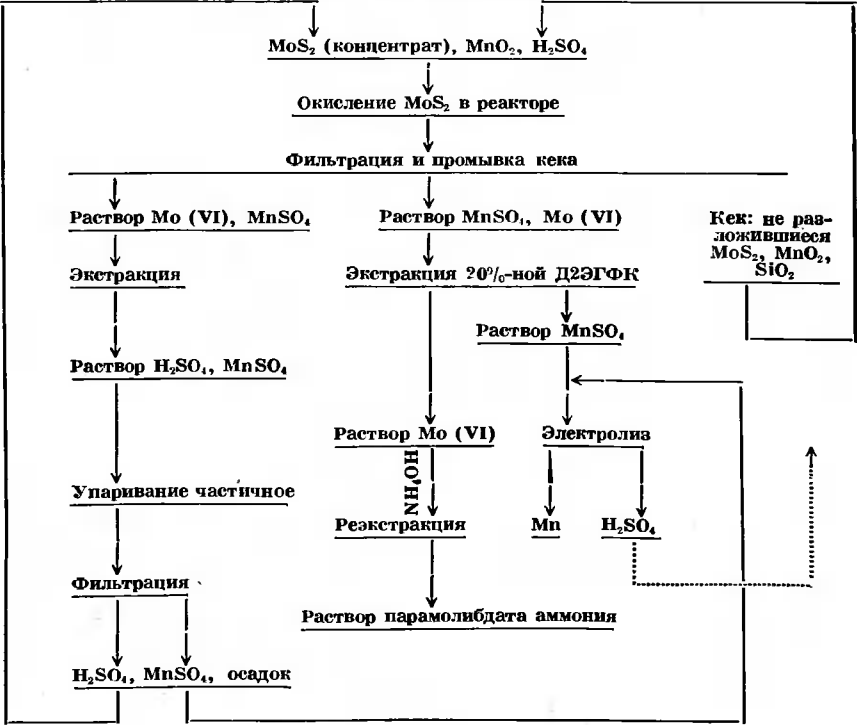
Извлечение молибдена из растворов при многократном экстрагировании 15%-ной Д2ЭГФК в керосине (О : В = 1 : 1) при различной концентрации серной кислоты								
Раствор	Состав раствора			Стадии экстрагирования	Содержание Мо, г/л		Коэффициент распределения Мо, α	Степень извлечения Мо, %
	Мо, г/л	H ₂ SO ₄ , н.	Mn, г/л		в рафинате	в органической фазе		
Маточный	15,82	14,68	9,22	I	3,43	12,41	3,62	78,30
				II	0,68	2,75	4,02	95,70
				III	0,06	0,62	10,00	99,60
				IV	0,02	0,04	1,97	99,87
Маточный	8,83	16,05	8,78	I	1,43	7,40	5,17	83,7
				II	0,11	1,31	1,45	98,7
				III	0,02	0,11	50,00	99,7
Промывные воды	1,09	0,87	60,36	I	0,10	0,99	9,18	90,1

Таблица 63

Содержание примесей в молибденовых продуктах					
Примеси	Вес образца MoO ₃ , г		Молибденовый продукт		
	17	59,7	чистый парамolibдат, перекристаллизованный	порошок Мо для электронной техники	парамolibдат первый сорт (ГОСТ 2677-44, УвКТЖМ)
Mn	1,5·10 ⁻³	7,5·10 ⁻⁴	—	—	10 ⁻²
Cr	6·10 ⁻⁴	7,5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	2·10 ⁻³	—
Ni	—	< 1·10 ⁻³	10 ⁻³	2·10 ⁻³	5·10 ⁻³
W	—	—	—	—	—
Mg	3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	10 ⁻³	—	—
Fe	1·10 ⁻³	2·10 ⁻³	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	10 ⁻²
Cu	≤ 3·10 ⁻⁴	< 1·10 ⁻³	—	10 ⁻³	—
Al	7,5·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	3·10 ⁻³	—	—
Sn	—	< 1·10 ⁻³	10 ⁻⁴	—	—
Pb	—	< 1·10 ⁻³	—	—	—
Co	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—
Bi	—	—	10 ⁻⁴	—	—
C	—	—	10 ⁻⁴	—	—
Zn	—	—	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻¹

стракции молибдена и промывки Д2ЭГФК пригодна для повторных циклов экстракции.
Маточные рафинаты — сернокислые растворы марганца регенерируют упариванием до концентрации 16—17 н. H₂SO₄ и содержания не более 3 г/л Mn. Кристаллический сульфат марганца после отделения его от маточного раствора фильтрацией объединяют с промывными водами, которые могут

Вариант технологической схемы переработки КМ2 с извлечением молибдена экстракцией



быть использованы для электролитического получения марганца. Маточный раствор направляют в голову процесса на выщелачивание молибдена.

Полученный в процессе реэкстракции молибдат аммония промывают, сушат и прокаливают до готового продукта — триоксида молибдена, которая не уступает по чистоте другим маркам молибденовых продуктов (табл. 63).

Проведенные исследования позволяют предложить вариант технологической схемы комплексной переработки молибденовых и пиролузитовых руд (схема).

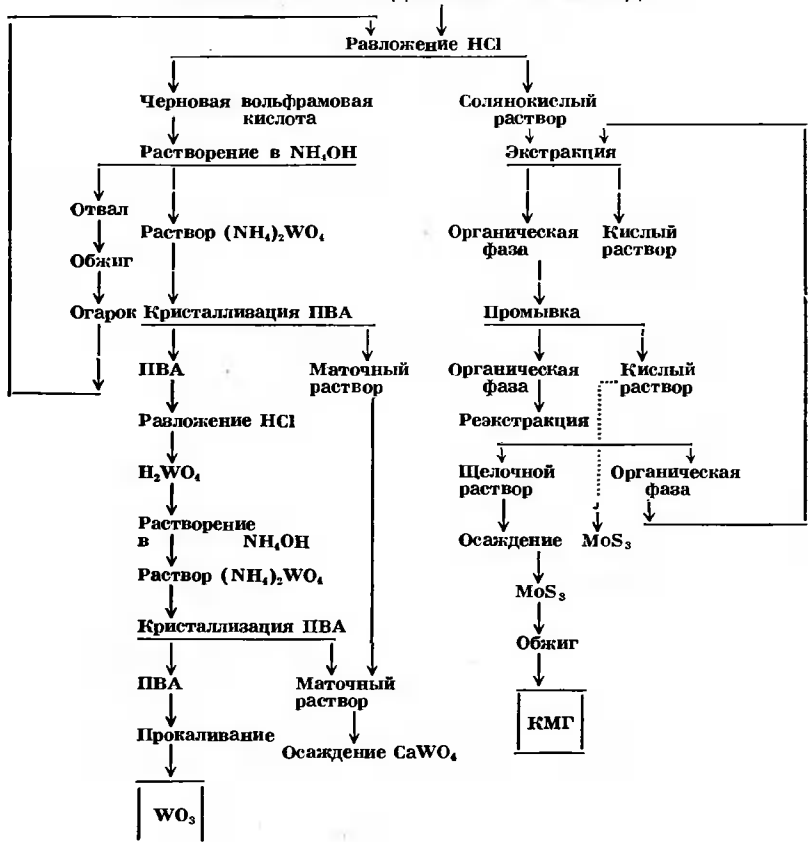
5. Полупромышленные испытания схемы кислотно-экстракционной переработки тырныаузских промпродуктов¹

Исследование кислотного способа переработки тырныаузских промпродуктов отражено в работах [149, 228—235].

В последние годы этот способ был усовершенствован совместно работниками ВНИИТСа и Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР. В результате предложена кислотно-экстракционная схема переработки тырныаузских вольфрамо-молибденовых промпродуктов:

- 1) вольфрамового ангидрида для твердосплавной и электро- и радиотехнической отраслей промышленности;
- 2) технической триоксида молибдена (КМГ)² для черной металлургии (схема).

Принципиальная схема кислотно-экстракционной технологии переработки тырныаузских промпродуктов
ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВЫЙ ПРОМПРОДУКТ



В схему включены:

I. Вольфрамовый передел:

- 1) разложение промпродукта соляной кислотой с получением черновой вольфрамовой кислоты и солянокислого раствора,
- 2) двукратная аммиачная очистка черновой вольфрамовой кислоты с получением паравольфрамата аммония;

II. Молибденовый передел:

- 1) экстракционное извлечение молибдена и вольфрама из солянокислого раствора,
- 2) осаждение из содового реэкстракта трисульфида молибдена и его переработки на техническую триокись молибдена;

III. Переработка отходов производства:

- 1) переработка маточных растворов после кристаллизации ПВА¹,
- 2) переработка отвалов после растворения черновой вольфрамовой кислоты в аммиачной воде,
- 3) регенерация солянокислых рафинатов с получением хлористого кальция.

Вольфрамовый передел. В работе использовали вольфрамо-молибденовые промпродукты следующего состава, %: 1) 44 WO₃; 3,37 Mo_{общ}; 3,15 Mo_{окисл}; 11,2 H₂O; 2) 47,7 WO₃; 3,25 Mo_{общ}; 3,12 Mo_{окисл}; 9 H₂O.

Промпродукт и оборотный искусственный шеелит разлагали соляной кислотой в реакторе, защищенном кислотостойкой плиткой. Промпродукт загружали в нагретую до 800° С острым паром кислоту до получения кислотности 220—250 г/л HCl.

После одночасового перемешивания при постоянном нагревании до 90—100° С пульпу фильтровали на нутч-филтре, полученную вольфрамовую кислоту отмывали от молибдена и хлористого кальция из расчета 100—150 л промывной жидкости на 100 кг черновой вольфрамовой кислоты. Солянокислый раствор от разложения промпродукта, в который переходят окисленные формы молибдена, и промывные воды объединяли и направляли на экстракционную установку. Результаты некоторых полупромышленных опытов по разложению тырныаузского промпродукта приведены в табл. 64.

В процессе разложения промпродукта около 90% Mo_{окисл} переходит в солянокислый раствор.

В ходе полупромышленных испытаний переработано 3341 кг промпродукта (1355,5 кг WO₃) и 638 кг искусственного шеелита и известкового продукта (240,9 кг WO₃). Прямое извлечение вольфрама в товарную продукцию составило ~75%.

Черновую вольфрамовую кислоту, полученную в результате кислотного вскрытия и содержащую около 10% примесей, подвергали двукратной аммиачной очистке с целью получения паравольфрамата аммония, удовлетворяющего требованиям твердосплавной и радиотехнической отраслей промышленности.

Процесс растворения черновой H₂WO₄ в аммиачной воде сопровождается очисткой от примесей, образующих соединения, не растворимые в щелочной среде. В нерастворимый остаток (отвал), выход которого составляет 5—7% от веса промпродукта, переходят SiO₂, MoS₂, CaWO₄, CaF₂, Fe(OH)₃.

Для извлечения Mo_{сульф} из отвала его обжигают и огарок разлагают вместе с промпродуктом соляной кислотой в голове процесса.

В табл. 65 приведены составы ПВА, полученного после однократной и двукратной аммиачной очистки черновой H₂WO₄.

Маточные растворы от 1-й и 2-й кристаллизации ПВА, содержащие соответственно 160—200 г/л WO₃, 3—6 г/л Мо и 20—60 г/л WO₃, 0,2—1,0 г/л Мо, объединяли с промывными водами и направляли на осаждение искусственного шеелита.

¹ Авторы: К. А. Шапиро, В. В. Кулакова, В. А. Резниченко, Э. Д. Рязанова.

² Концентрат молибденовый гидрометаллургический.

¹ ПаравольфраMAT аммония.

Т а б л и ц а 64

Разложение соляной кислотой тырнаузского промпродукта с добавками искусственного шеелита (Ж: $T = 2,5$, продолжительность разложения 1 час, температура 100°C)

Пром-продукт, кг	Искусственный шеелит, кг	Расход HCl, л	Солянокислый раствор, г/л				Черновая вольфрамовая кислота		
			HCl	WO ₃	Mo	Fe	вес, кг	H ₂ O, %	Mo, %
150	—	375	175	0,62	9,2	2,9	92	30,0	0,62
150	—	381	162	0,42	9,6	2,6	100	30,0	0,65
106	44	375	200	0,55	5,6	—	102	26,0	0,37
120	30	375	195	0,35	6,7	—	99,4	19,7	0,84
120	30	381	165	0,60	10,5	—	99,0	23,3	0,72
120	30	375	153	1,00	8,2	3,4	108	28,3	0,56

Т а б л и ц а 65

Качество ПВА¹ после однократной и двукратной аммиачной очистки черновой H₂WO₄

Кратность очистки	Содержание примесей в ПВА, %							
	Mo	Na	Ca	Fe	Al	Si	P	As
1	0,05	0,003	0,011	0,008	0,002	0,007	0,001	Не обнаружен
1	0,05	0,004	0,007	0,008	0,002	0,007	0,0002	» »
1	0,04	0,004	0,006	0,007	0,002	0,006	0,0002	» »
2	0,016	0,002	0,005	0,005	0,002	0,005	Следы	» »
2	0,01	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,001	» »

¹ Согласно ТУ 39—65 содержание примесей в ПВА должно составлять, %: 0,02 Mo; 0,005 Na; 0,005 Ca; 0,006 Fe; 0,002 Al; 0,005 Si; 0,001 P; 0,002 As.

Молибденовый передел. В этом переделе проводят экстракционное извлечение молибдена из солянокислого раствора с последующим осаждением из реактрата трисульфида молибдена. Исследованиями [149] установлено, что лучшими технологическими показателями по экстракции молибдена обладает трибутилфосфат (ТБФ). В данной работе экстракция проведена с использованием 30%-ного раствора ТБФ в керосине на опытно-промышленном экстракторе типа смеситель-отстойник с автоматическим регулированием подачи растворов. (Объем камеры смешения 6 л, камеры отстоя 55 л, производительность экстрактора 30—60 л/час, длительность перемешивания 12 мин, скорость вращения мешалок 400 об/мин.) Экстрактор и напорные бачки выполнены из полиэтилена, на стадии экстракции используются разъемные турбинные мешалки из текстолита, на реэкстракции — турбинные мешалки из титана.

На экстракционную установку поступают объединенные солянокислые растворы и промывные воды разложения тырнаузского промпродукта, искусственного шеелита и отвала.

Полупромышленные испытания проведены с одновременным опробованием различных режимов экстракции. Эти режимы отличаются числом стадий экстракции и реэкстракции, соотношением фаз, концентрацией экстрагента.

Опробованы четыре режима:

1) двухстадийная противоточная экстракция 30%-ным раствором ТБФ в керосине с однократной водной промывкой экстракта (100 г/л HCl) и однократной аммиачной реэкстракцией (40 г/л NH₃);

2) отличается от первого тем, что на стадии реэкстракции вместо аммиачной воды используют содовый раствор;

3) с заменой противоточной двухстадийной экстракции одностадийной и с введением двухстадийной противоточной водной промывки;

4) аналогичный третьему режиму, но с изменением в целях увеличения производительности экстрактора по солянокислому раствору соотношения фаз.

При двухстадийной противоточной экстракции на первой стадии ее исходный солянокислый раствор контактирует с органической фазой, поступающей со второй стадии процесса. В свою очередь на второй стадии экстракции солянокислый раствор, поступающий с первой стадии, контактирует со свежей органической фазой. Насыщенный экстракт с первой стадии экстракции направляют последовательно на водную промывку и щелочную реэкстракцию.

Солянокислый рафинат, получаемый на второй стадии экстракции, для дополнительного отделения от механически увлеченной органической фазы пропускают через ловушки и направляют на нейтрализацию. Водный и щелочной реэкстракты также пропускают через соответствующие ловушки, а затем объединяют в промежуточной емкости. Объемы водных и щелочных реэкстрактов и соотношение соляной кислоты и соды в них подбирают такими, чтобы после их смешения объединенный реэкстракт имел щелочную реакцию (5 г/л Na₂CO₃). В этом случае железо, находящееся в водном реэкстракте в виде FeCl₃, гидролизует и выпадает в осадок.

Результаты некоторых опытов по экстракционному извлечению молибдена и вольфрама из солянокислых растворов приведены в табл. 66 и 67.

В общей сложности на экстракционной установке переработано около 15 м³ солянокислых растворов и промывных вод, содержащих 4—7 г/л Mo и 0,3—0,7 г/л WO₃; оборот органической фазы в процессе составил около 50 раз.

При двухстадийной и даже одностадийной экстракции получены бросовые рафинаты, содержащие в среднем 0,02—0,08 г/л Mo и 0,05—0,1 г/л WO₃. В результате экстракции получено 5,3 м³ водного и 5 м³ щелочного реэкстракта, что соответствует повышению концентрации молибдена в объединенном реэкстракте по сравнению с исходным солянокислым раствором (6 г/л Mo и 0,3 г/л WO₃) в 1,5 раза.

Установлено, что однократная водная промывка экстракта не всегда обеспечивает полное вымывание железа, вследствие чего на стадии щелочной реэкстракции на разделе водной и органической фаз накапливается осадок Fe(OH)₃.

Т а б л и ц а 66

Экстракция молибдена и вольфрама из солянокислого раствора трибутилфосфатом

Режим *	Исходный раствор				Расход экстрагента, л	Рафинат				Степень экстракции Mo, %
	объем, л	WO ₃ , г/л	Mo, г/л	HCl, г/л		объем, л	WO ₃ , г/л	Mo, г/л	HCl, г/л	
1	943	0,50	7,0	148	472	943	0,05	0,05	128	99,3
2	786	0,55	6,5	135	393	786	0,06	0,02	115	99,7
3	1147	0,70	4,0	123	1350	1147	0,05	0,02	105	99,5
4	1404	0,40	4,5	128	1195	1404	0,11	0,05	117	98,7
4	1264	0,43	5,0	120	1070	1261	0,08	0,05	118	99,0

* 1) V_{HCl} : V_{ТБФ} : V_{H₂O} : V_{NH₄OH} = 40 : 20 : 20 : 20,

2) V_{HCl} : V_{ТБФ} : V_{H₂O} : V_{Na₂CO₃} = 40 : 20 : 20 : 20,

3) V_{HCl} : V_{ТБФ} : V_{H₂O} : V_{Na₂CO₃} = 34 : 40 : 11 : 9,5,

4) V_{HCl} : V_{ТБФ} : V_{H₂O} : V_{Na₂CO₃} = 40 : 34 : 11 : 9,5.

Т а б л и ц а 67
Состав растворов после водной промывки и реэкстракции молибдена и вольфрама из органической фазы

Режим (см. табл. 66)	Водная промывка				Щелочная реэкстракция				
	объем, л	WO ₃ , г/л	Mo, г/л	HCl, г/л	объем, л	WO ₃ , г/л	Mo, г/л	NH ₄ OH, г/л	Na ₂ CO ₃ , г/л
1	472	0,15	9,0	36	472	0,50	3,0	31	—
2	553	0,40	6,3	31	553	0,50	2,0	40	—
3	393	0,20	8,9	33	393	0,60	2,0	—	44
4	549	0,20	7,0	20	549	0,60	1,5	—	35
4	300	0,20	6,7	35	254	0,42	3,0	—	21

Этот недостаток может быть устранен двухстадийной противоречивой водной промывкой по режиму 4. Однако и он не оптимален, так как предусматривает одну стадию экстракции и не обеспечивает той степени концентрирования реэкстракта (в 3 раза), которую позволяет в принципе получать процесс. Промышленная экстракционная установка должна ориентироваться на пятистадийный процесс, включающий две стадии экстракции, две стадии водной промывки и одну стадию реэкстракции при соотношении фаз

$$V_{HCl} : V_{ТЭФ} : V_{H_2O} : V_{Na_2CO_3} = 1 : 0,5 : 0,2 : 0,15.$$

Для коагуляции осадка Fe(OH)₃ и окисления восстановленных форм молибдена объединенный реэкстракт кипятят и просят светляют воздухом, из отфильтрованного осветленного раствора осаждают MoS₃.

Расход (NH₄)₂S составляет 115% от необходимого для связывания молибдена в MoS₃. Маточный раствор после осаждения MoS₃, содержащий 0,3—1,0 г/л WO₃, поступает на осаждение CaWO₄.

В ходе полупромышленных испытаний получено 757 кг MoS₃, содержащего 87,9 кг Mo, что соответствует извлечению Mo_{окисл} в товарную продукцию, равному 93,66%. Опытный MoS₃ по содержанию в нем всех примесей, кроме фосфора, удовлетворяет требованиям ГОСТа 212—69 на КМГ. В случае необходимости схема может быть дополнена операцией по очистке реэкстрактов от фосфора.

В ходе полупромышленных испытаний показана возможность регенерации хлористого кальция из солянокислых рафинатов нейтрализацией их известковым молоком и выпариванием отфильтрованного раствора до удельного веса 1,6.

Предложенный способ регенерации хлористого кальция позволяет успешно решать вопросы сантехнической очистки сбросов производства, так как полностью исключаются кислые и солевые сливы.

Т а б л и ц а 68

Учетные технологические потери (%) при работе по кислотно-экстракционной и содово-автоклавной схемам

Источник потерь	Кислотно-экстракционная схема		Содово-автоклавная схема	
	WO ₃	Mo	WO ₃	Mo
Сбросные растворы	0,22	1,40	0,22	0,32
Отвальные осадки	0,24	0,71	1,07	1,63
MoS ₃	0,16	—	0,49	—
ПВА	—	0,05	—	0,89
Итого:	0,62	2,16	1,78	2,84

В табл. 68 приведены учетные технологические потери с растворами и твердыми продуктами при использовании кислотно-экстракционной схемы по сравнению с аналогичными потерями металлов при работе по существующей содово-автоклавной схеме.

Из полученной в результате полупромышленных испытаний опытной партии вольфрамового ангидрида изготовлены образцы твердых сплавов различных марок. Механические испытания показали, что они отличаются высокими эксплуатационными свойствами.

6. Сорбция молибдена и вольфрама из отработанных солянокислотных растворов после разложения шеелитовых промпродуктов ¹

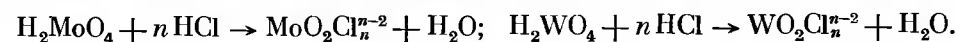
Переработка шеелитового промпродукта может осуществляться по одной из схем: автоклавно-содовой, фторидной, кислотной или комбинированной, сочетающей в себе положительные качества кислотного и автоклавно-содового вскрытия [236, 237].

При работе по содовому варианту получают щелочные растворы, из которых после очистки от Si, F, As, P и Mo осаждают искусственный шеелит. После его разложения получают вольфрамовую кислоту.

При использовании кислотного способа технологическая схема становится гораздо короче, так как техническую вольфрамовую кислоту получают на первой производственной стадии — солянокислотном вскрытии.

Каждая из перечисленных схем имеет свои преимущества и недостатки. К достоинствам содово-автоклавной технологии относятся ее отработанность, получение простых по составу растворов, отсутствие кислых сливов, небольшой расход соляной кислоты. Преимуществом кислотной схемы является ее малостадийность, высокая производительность и небольшой временной цикл. За рубежом при переработке низкокачественного сырья предпочтение отдают автоклавно-содовой схеме, а для высококачественных концентратов используют кислотное вскрытие, являющееся более экономичным из-за короткого производственного цикла.

При разложении шеелита соляной кислотой протекают следующие основные реакции:



Отработанный солянокислый раствор имеет в среднем состав, г/л: 6—11 Mo; 0,35—1 WO₃; 0,4—3 Fe; 135—180 HCl. Техническая вольфрамовая кислота содержит >0,1% Mo.

В работе [229] показана возможность разделить W и Mo, используя значительную разницу в растворимости их кислот в соляной кислоте. Однако при совместном присутствии молибдена и вольфрама этот эффект взаимно сглаживается и получить вольфрамовую кислоту, содержащую <0,1% Mo, не удается, что объясняется взаимодействием вольфрама и молибдена с образованием очень прочных комплексов [167]. В связи с этим проведены различные исследования по изучению влияния некоторых добавок на процесс солянокислотного вскрытия. В этих работах применен метод сдвига равновесия, позволяющий изъять молибден из зоны процесса каким-либо поглотителем и, таким образом, очистить вольфрам от молибдена.

В работе [239] предложено обрабатывать солянокислую пульпу метил-изобутилкетонам. Паравольфрамат аммония, полученный по этому методу, содержит ~0,001% Mo. Аналогичная работа проведена А. Н. Зеликманом и И. Г. Калининой [211], применившими в качестве экстрагента кетон оте-

¹ Авторы: Э. Д. Рязанова, В. Б. Каргман, А. А. Палант, В. А. Резниченко, А. Н. Суворова, В. Д. Копылова, Л. П. Окунева.

чественного производства — ацетофенон. При двух ступенях экстракции содержание молибдена в технической вольфрамовой кислоте снижается до 0,05—0,03% при содержании 4,5% Мо, окисленного в исходном концентрате.

Для извлечения ценных компонентов — вольфрама и молибдена из отработанного солянокислого раствора возможно применение сорбционного или экстракционного метода [240, 241].

Нами изучена сорбция молибдена и вольфрама из солянокислых растворов низкоосновным анионитом винилпиридинового ряда АН—251, проведено ИК-спектроскопическое исследование образцов смолы в процессе сорбции и регенерации, а также рассмотрено влияние добавок сорбентов на содержание Мо в технической вольфрамовой кислоте.

Методика исследования. Для разложения выбран тырныаузский пром-продукт (ТПП) со степенью измельчения 0,5 мм, следующего химического состава, %: 0,2—0,4 Мо_{окисл}; 23—33 СаО; 7—10 F; 1,2—2,5 Fe₂O₃; 3—6 SiO₂; 0,2—0,6 S; 0,2—0,5 Р; 0,2—0,3 фторореагенты. В работе использована концентрированная соляная кислота марки «х. ч.», 5—10%-ные растворы соды, едкой щелочи и аммиака также марок «х. ч.». Для сорбции Мо и W из отработанного солянокислого раствора взят низкоосновный анионит АН—251 макропористой структуры, являющийся продуктом суспензионной сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом (ДВБ). Он обладает высокой химической устойчивостью в растворах сильных кислот, щелочей и органических растворителей.

Синтез проводили в присутствии инертного растворителя (бензина) с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила и *трет*-бутилпербензоата натрия. Сополимеризацию вели в растворе крахмала, насыщенного хлористым натрием.

Сорбент для поглощения из солянокислой пульпы должен был удовлетворять следующим требованиям, обусловленным спецификой солянокислотного разложения, — стойкостью к воздействию повышенной температуры и высокой кислотности, механической прочностью и селективностью. В связи с последующим свойством следует отметить, что избирательного сорбента на молибден пока не существует. Химия молибдена и вольфрама в кислых растворах такова, что практически любой сорбент вместе с молибденом поглощает и вольфрам. Однако некоторые активированные угли с широко развитой пористостью в области переходных и крупных микропор обладают большей селективностью по сравнению с анионитами при поглощении из слабосернокислых растворов. В работах [240, 241] показана перспективность применения в гидрометаллургии молибдена и вольфрама макросетчатых анионитов на примере АВ—17П. В данной работе в качестве сорбентов использованы

активированный уголь, низкоосновные аниониты АН—1 и АН—31, амфолит АМК1 и низкоосновной анионит макропористой структуры АН—251.

Разложение ТПП соляной кислотой проводили в трехгорлом сосуде с механическим перемешиванием по методике, опробованной в полупромышленных условиях. При этом Т : Ж=1 : 2,5, температура 90—94° С; длительность разложения 1 час. Навеску ТПП (25—100 г) вводили в соляную кислоту после достижения в сосуде нужной температуры, поддерживаемой терморегулятором. Количество сорбента, вводимого в пульпу, варьировалось от 0,5 до 10 г (1—10% от веса ТПП), а крупность его — в пределах 0,4—0,63; 0,63—1; 0,63—1,6 мм.

После разложения содержимое сосуда фильтровали через пористый фильтр № 2, черновую H₂WO₄ многократно промывали на фильтре подкисленной и дистиллированной водой. После сушки при ~100° С смолу от твердой кислоты отделяли на сите 0,2 мм, отмывали от механической примеси черновой кислоты и подвергали десорбции. Отработанный раствор, содержащий, г/л: 146—165 HCl; 8,25—12 Мо; 0,6—2,5 WO₃, поступал на сорбцию, проводимую в статических или динамических условиях на анионите АН—251. В статических условиях: Т : Ж=1 : 20 (40), температура 20 и 60—70°, длительность перемешивания 1 час, десорбент 10%-ный раствор соды или аммиака. Динамические условия: сечение колонки 2,26 см², высота анионита в набухшем состоянии 22 см, скорость пропускания раствора при сорбции и десорбции 0,85 и 0,042 мл/(см²·мин) соответственно, десорбент 10%-ный раствор NaOH (при 50—60° С).

ИК-спектроскопическое исследование анионита АН—251 проведено на спектрофотометре UR—20 в области 300—1000 см⁻¹.

Результаты исследований. Показатели распределения молибдена в процессе солянокислотного разложения с добавками сорбентов представлены в табл. 69. В среднем 5—10% Мо_{окисл} от вступившего в реакцию остается в черновой вольфрамовой кислоте и 58—95% его количества (в зависимости от величины добавки сорбента) переходит в отработанную кислоту. Введение опробованных сорбентов практически не уменьшает содержания Мо_{окисл} в черновой H₂WO₄, которая содержит 0,49% Мо_{окисл} при использовании АН—251 и АМК—1 и 0,37—0,54% Мо_{окисл} при разложении без добавок сорбентов. Анионит АН—1, обладающий хорошей механической прочностью, но недостаточно термостойкий, в опробованных условиях непригоден. Применение АН—31, предназначенного для работы при повышенных температурах, также не дает положительных результатов. Для обоих анионитов наблюдается частичное механическое истирание. Амфолит АМК—1 обладает достаточной механической прочностью и термостойкостью, но его добавки

Таблица 69
Распределение молибдена в процессе солянокислотного вскрытия ТПП в присутствии анионитов

Введено в процесс, г			Содержание в отработанной кислоте			
ТПП	смола	Мо _{окисл} с ТПП	Мо, г/л	WO ₃ , г/л	Мо _{окисл}	
					г	% от количества, введенного с ТПП
50	1 АН—251	1,91	10,0	1,10	1,46	76,5
100	1 АН—251	3,83	10,5	1,50	3,14	82,0
100	7,5 АМК1	3,83	7,5	0,70	2,25	58,6
100	10 АМК1	3,83	7,0	0,60	2,24	58,4
50	0,5 АН—31	1,91	10,0	0,90	1,83	96,0
50	1 АН—1	1,91	12,0	1,35	1,80	94,5
80 *	—	3,06	10,0	0,80	2,40	78,5

Содержание Мо _{окисл} в черновой вольфрамовой кислоте			Сорбировано смолой Мо _{окисл}		Обменная емкость, вес. %	
вес. %	г	% от количества, введенного с ТПП	г	% от количества, введенного с ТПП	Мо	WO ₃
0,227	0,186	9,75	0,110	5,750	15,80	23,0
0,400	0,219	5,70	0,150	3,920	15,00	26,5
0,492	0,240	6,25	1,240	32,400	8,66	16,5
0,491	0,272	7,10	1,540	40,200	6,00	15,4
0,370	0,102	5,35	0,045	2,360	9,00	< 1
0,380	0,104	5,46	0,005	0,262	0,57	2,8
0,370	0,162	5,30	—	—	—	—

* Данный опыт проводили без добавок смолы (для сравнения).

Сорбция молибдена на анионите АН-251 из обработанной кислоты в статических условиях с перемешиванием

Т : Ж	Температура, °С	Содержание в фильтрате, г/л		Обменная емкость, вес. %	
		Mo	Fe	Mo	Fe
1 : 20	22	0,90	0,38	19,2	1,00
1 : 20	53	2,50	0,16	10,0	1,50
1 : 10	60—70	0,75	0,05	7,0	0,96

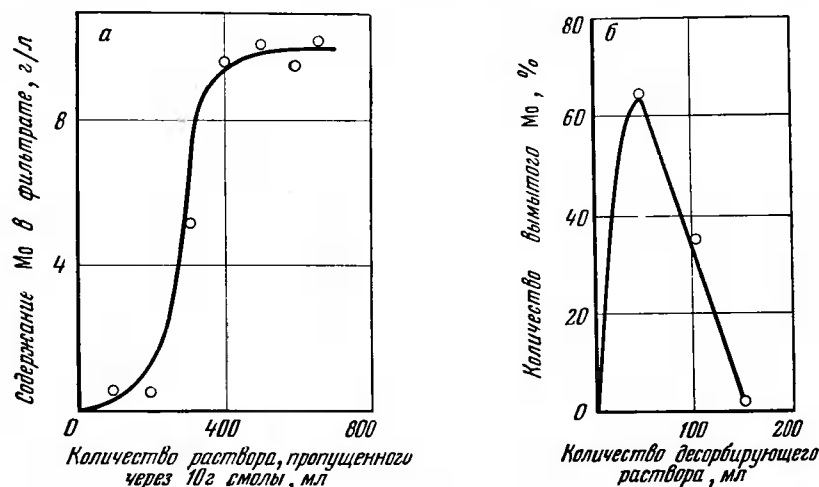


Рис. 62
Выходные кривые при работе с анионитом АН-251:
а — сорбция Мо из отработанной кислоты; б — десорбции Мо 10%-ным раствором NaOH

стойкие смолы не поглощают молибден, что, очевидно, связано со значительной кислотностью, подавляющей процесс сорбции и снижающей емкость сорбента. Так, например, емкость одной из наиболее стойких и перспективных смол АН-251 при сорбции из пульпы в процессе разложения и из отработанной кислоты составляет 13,7 и 25% соответственно, т. е. снижение емкости из-за жестких условий в процессе разложения достигает почти 50%.

Опытные данные по сорбции молибдена из отработанной кислоты на анионите АН-251 в статических и динамических условиях представлены в табл. 70 и на рис. 62.

Молибден и железо извлекаются из отработанной кислоты на 91,4 и 60,4% соответственно (температура 22° С, Т : Ж=1 : 20). Повышение температуры по-разному влияет на количество извлекаемого молибдена и железа. При 53° С и Т : Ж=1 : 20 из отработанной кислоты анионит АН-251 поглощает молибден и железо на 67,6 и 82% соответственно. При изменении условий сорбции (60—70° С, Т : Ж=1 : 10) извлечение равно 99% Мо и 86,6% Fe, однако величина обменной емкости анионита по молибдену при этом значительно снижается, оставаясь для железа практически на одном уровне. При температуре 60—70° С, вероятно, уменьшается механическая прочность АН-251, в результате чего во фракции анионита 0,63—1 мм после сорбции при этой температуре появляется 25% зерен диаметром <0,4 мм.

Обменная емкость АН-251 в динамических условиях, рассчитанная по результатам химического анализа фильтратов, оказывается равной для

молибдена и WO_3 25,2 и 2,7% соответственно, т. е. емкость по молибдену в динамических условиях выше статистической обменной емкости, полученной при сорбции из пульпы с перемешиванием в статических условиях. Возможно, это связано с созданием при перемешивании благоприятных условий для частичной десорбции анионных комплексов типа $MoO_2Cl_3^-$, $MoO_2Cl_4^{2-}$ или $MoO_2Cl_n^{n-2}$. У наиболее перспективного для извлечения молибдена анионита АВ-17П с содержанием ДВБ 6—10% (0,6 вес. ч. изооктана), имеющего полную динамическую обменную емкость по молибдену 53—62% в области pH=5—4, резко снижается емкость при увеличении кислотности >1 моль/л HCl. При сорбции из 6—8 м. HCl статическая обменная емкость анионита АВ-17П составляет 12—14% Мо [240].

В среднем обменная емкость АН-251 по WO_3 составляет 23 и 2,7% в динамических условиях и при сорбции из пульпы соответственно. Эту значительную разницу в величине обменной емкости можно объяснить большей прочностью связи вольфрамовых анионных комплексов с матрицей анионита в динамических условиях.

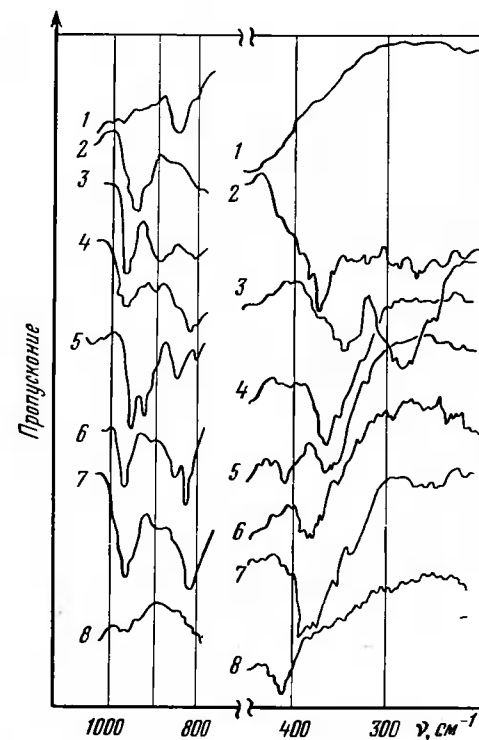
Применение в качестве десорбирующего раствора соды имеет преимущество перед аммиаком, так как аммиачные элюаты обычно загрязнены гидроокисью железа. Но выделяющийся при использовании соды углекислый газ нарушает режим работы колонки. Поэтому из опробованных десорбентов предпочтителен 5%-ный раствор едкой щелочи.

Методом ИК-спектроскопии изучены изменения в спектрах АН-251 после сорбции ионов молибдена и вольфрама из растворов, а также смеси этих ионов из пульпы. В ИК-спектрах образцов сорбента, насыщенного ионами молибдена и воль-

Рис. 63

ИК-спектры анионита АН-251 и соединений молибдена и вольфрама

1 — анионит АН-251, протонированный HCl; 2 — H_2WO_4 ; 3 — $MoO_3 \cdot nH_2O$; 4 — анионит АН-251 после сорбции из растворов, содержащих ионы вольфрама; 5 — анионит АН-251 после сорбции из модельных растворов, содержащих ионы молибдена; 6 — анионит АН-251 после сорбции модельных из растворов, содержащих ионы молибдена и вольфрама; 7 — анионит АН-251 после сорбции из солянокислой пульпы; 8 — анионит АН-251 в OH-форме (после регенерации)



фрама (рис. 63, кривые 4, 5), появляются интенсивные полосы поглощения в области $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, относящиеся к ионам этих металлов, и в области $350\text{--}380\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям связи Me—O . Для сравнения представлены спектры чистых соединений H_2WO_4 и $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 63, кривые 2, 3), имеющих идентичные полосы поглощения. После десорбции и регенерации смола возвращается в исходное состояние. Отсутствие характерных полос в ИК-спектре АН-251 после десорбции и регенерации (см. рис. 63, кривые 1, 8) подтверждает возвращение анионита в исходное состояние, вследствие чего его можно многократно использовать для сорбции молибдена и вольфрама.

Глава VIII

ПИГМЕНТНАЯ ДВУОКИСЬ ТИТАНА¹

1. Кристаллизация двуокиси титана при взаимодействии четыреххлористого титана с кислородом

На процессы кристаллизации пигментной двуокиси титана при взаимодействии TiCl_4 с O_2 и ее технологические свойства значительно влияют температура и продолжительность этих процессов, интенсивность смешения и разбавления реагентов, способ подвода тепла, наличие примесей или специально вводимых в зону взаимодействия и кристаллизации соединений [242, 243]. Представляет значительный интерес исследование влияния основных параметров на процесс кристаллизации TiO_2 из газовой фазы. Рациональное сочетание их позволит разработать высокопроизводительные методы хлорного производства TiO_2 определенной кристаллической модификации, гранулометрического состава и поверхностных свойств. Для выяснения этих вопросов и была проведена работа на специально сконструированной лабораторной установке, а также на полупромышленных опытных установках.

Методика исследования. Через испаритель с TiCl_4 (рис. 64), помещенный в электрическую печь с регулируемой мощностью нагрева, продувают предварительно осушенный аргон, переносящий пары в перегреватель, в который вварены кварцевые трубки для ввода некоторых соединений и измерения температуры. Второй конец перегревателя соединен с реактором, помещенным в высокотемпературную молибденовую трубчатую печь. В реактор вварены кварцевые трубки для отбора проб TiO_2 и измерения температур по горизонтам. Кислород перед подачей в зону реакции осушают. В нижней части реактора, соединенной с фильтром, имеется патрубок для ввода охлаждающего газа — аргона. Кристаллическое строение хлорной TiO_2 исследуют методами седиментационного анализа, рентгенографии и электронно-микроскопии.

Результаты исследований. Первая серия опытов выполнена без предварительного нагрева паров TiCl_4 и O_2 . Реагенты вводили двумя способами: с использованием кварцевой горелки «труба в трубе» и через расположенные рядом трубки под углом 90° одна к другой (встречный поток). Четыреххлористый титан подавали со скоростью $\sim 4\text{ г/мин}$, расход кислорода 1 л/мин . Расход кислорода и аргона измеряли ротаметрами РС-3, TiCl_4 — ротаметром РС-3а. Для замера температур по горизонтали реактора применяли платина-платинородиевые термопары. Температура в реакторе изменялась в интервале $900\text{--}1300^\circ\text{C}$.

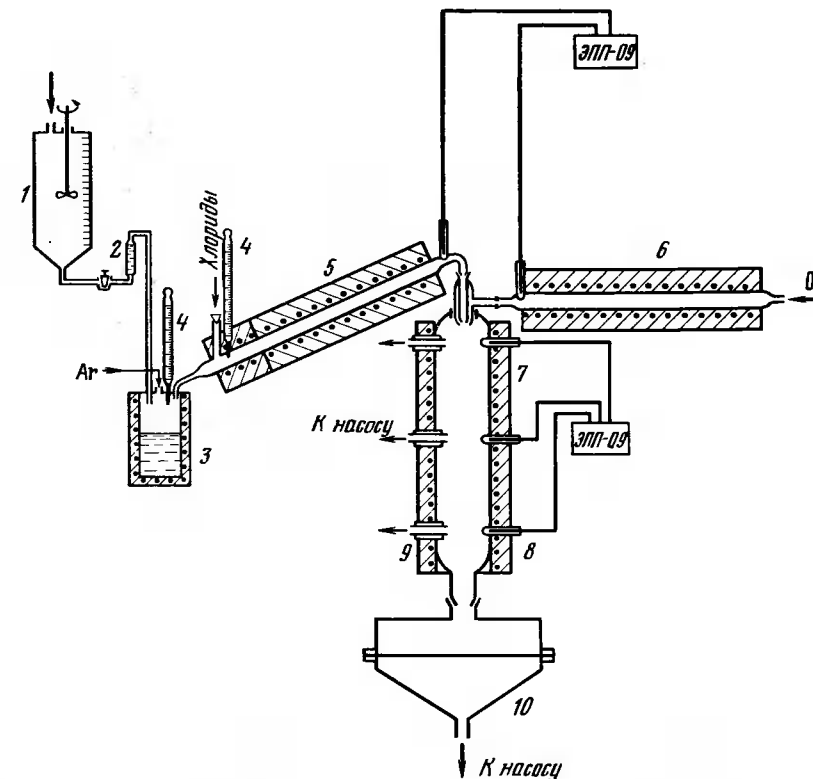


Рис. 64

Схема лабораторной установки для изучения кристаллизации TiO_2 при взаимодействии TiCl_4 с O_2

1 — расходная емкость; 2 — ротаметр; 3 — испаритель; 4 — термометр; 5 — перегреватель паров TiCl_4 ; 6 — нагреватель O_2 ; 7 — реактор; 8 — термопара; 9 — патрубки для отбора проб; 10 — фильтр

Опыты с использованием первого способа отличались неустойчивостью вследствие образования корки из TiO_2 на торцевой части трубок. Поэтому в дальнейшем для смешения реагентов применяли второй способ. Продолжительность пребывания в реакторе реакционной смеси регулировали, изменяя количество газа-носителя (аргона), а также применяя для реактора кварцевые трубки разных диаметров (40, 32 и 25 мм). Она изменялась в интервале 2—16 сек.

Проведение процесса в интервале температур $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ при времени пребывания реакционной смеси в реакторе 12—16 сек приводит к образованию чрезвычайно грубодисперсной TiO_2 на его стенках. В фильтре получается продукт несколько лучшего качества (30—40% частиц $< 1\text{ мк}$). Уменьшение продолжительности пребывания в реакторе до 2—4 сек несколько улучшает состав TiO_2 . Количество ее, образующей наросты на стенках реактора, снижается; содержание частиц $< 1\text{ мк}$ в двуокиси, уловленной в фильтре, увеличивается до 55—60%. Около 20% тепла реакционной трубы в этом случае используется для нагрева компонентов до температуры взаимодействия.

Увеличение степени разбавления паров TiCl_4 аргоном от соотношения объемов 1 : 4 до 1 : 8 приводит к незначительному улучшению дисперсности TiO_2 (50—55% частиц $> 1\text{ мк}$).

Согласно данным работ [242, 243], взаимодействие TiCl_4 с O_2 в газовой фазе приводит к образованию молекулярно диспергированной TiO_2 , которая затем кристаллизуется с образованием аэрозоля. При относительно низких температурах скорость образования центров кристаллизации довольно

¹ Авторы: А. Н. Мясной, В. А. Резниченко, В. А. Рогаткиц.

высока, поэтому можно предположить, что в этих условиях преобладает процесс конденсации двуокиси титана на уже имеющихся центрах кристаллизации в газовой фазе и на стенках реактора. С уменьшением времени пребывания реакционного потока в зоне высоких температур и разбавлением его инертным газом снижаются продолжительность и скорость процесса конденсации TiO_2 , ухудшается дисперсность продукта: уменьшаются количество и размеры крупных кристаллов, снижается развитие кристаллизации на стенках.

Содержание рутильной модификации TiO_2 , полученной при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ без предварительного нагрева реагентов, очень низкое (менее 40%) и не зависит от времени ее пребывания в реакторе и степени разбавления.

В случае проведения процессов при более высоких температурах без предварительного нагрева реагентов изменяются кристаллический состав TiO_2 и ее модификация.

В интервале температур $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ значительно повышается степень дисперсности TiO_2 (содержание частиц $<1\text{ мк}$, уловленных в фильтре, достигает 70%). При температурах, превышающих этот интервал, снижается степень дисперсности. Конденсация TiO_2 на стенках реактора значительно уменьшается. В этих условиях большое развитие, вероятно, получают процессы образования и роста твердых зародышей TiO_2 в газовой фазе. Однако абсолютное значение дисперсности остается относительно малым, что снижает качество пигмента. Заметно влияет на повышение дисперсности сокращение продолжительности пребывания реакционного потока в реакторе, причем этот фактор с ростом температуры оказывает более эффективное влияние.

Содержание рутильной модификации TiO_2 с ростом температуры увеличивается.

Исследование процесса кристаллизации TiO_2 при взаимодействии TiCl_4 с O_2 без предварительного их нагрева показывает, что кристаллическое строение (размеры кристаллов, кристаллическая модификация) TiO_2 определяется температурным интервалом реакционного аппарата и равномерностью нагрева зон реакционного пространства. Совмещение в одном аппарате процессов нагрева и взаимодействия исходных реагентов приводит к значительному перепаду температур и неоднородности условий для кристаллизации TiO_2 . Разбавление реагентов инертным газом или регулирование времени пребывания их в реакторе не могут компенсировать этот недостаток. Полученная TiO_2 отличается большой неоднородностью.

Вторую серию опытов проводили на той же лабораторной установке при $900\text{--}1400^\circ\text{C}$, но с подогревом реагентов перед вводом в реактор до $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Полученная двуокись имела мелкозернистое строение и образовывала пыльные налеты в реакционном пространстве установки. При указанных выше температурных условиях и времени пребывания реагентов в реакционной зоне $12\text{--}16\text{ сек}$ была получена двуокись титана с размером зерен меньше 1 мк (выход $75\text{--}80\%$).

При уменьшении продолжительности пребывания смеси в реакторе до $2\text{--}4\text{ сек}$ дисперсность частиц повышается ($80\text{--}85\%$), и седиментационный анализ свидетельствует об увеличении количества частиц $<0,5\text{ мк}$ до $50\text{--}55\%$ по сравнению с $20\text{--}25\%$ в предыдущем случае. Как и в первой серии опытов, лучшая дисперсность достигается в интервале температур $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$. При $2\text{--}4\text{ сек}$ пребывания в реакторе в двуокиси титана содержится $90\text{--}95\%$ частиц $<1\text{ мк}$, причем $70\text{--}75\%$ приходится на долю частиц $<0,5\text{ мк}$, а в случае $12\text{--}14\text{ сек}$ эти показатели составляют $90\text{--}92\%$ и $35\text{--}40\%$ соответственно. Увеличение разбавления реагентов инертным газом (аргоном) с $1:1$ до $1:3$ существенно не влияет на качественные характеристики TiO_2 .

Проведение процессов в интервале температур $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ приводит к резкому снижению дисперсности TiO_2 . Однако вследствие уменьшения времени пребывания продуктов в реакторе с $2\text{--}4$ до $0,2\text{--}0,3\text{ сек}$ и разбавления

реагентов достигается увеличение дисперсности до $92\text{--}96\%$ частиц $<1\text{ мк}$ по сравнению с $35\text{--}45\%$.

В интервале температур $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ для достижения дисперсности двуокиси $90\text{--}94\%$ время пребывания ее в реакторе необходимо снизить до $0,1\text{--}0,15\text{ сек}$. Содержание рутильной модификации TiO_2 возрастает с ростом температуры процесса. Превращения анатаз — рутил в реакторе при данной продолжительности пребывания в нем TiO_2 не замечено.

Вторая серия опытов с предварительным нагревом TiCl_4 и O_2 до температур их взаимодействия показывает, что главными факторами, влияющими на строение TiO_2 при кристаллизации ее из газовой фазы, являются температура процессов взаимодействия реагентов и кристаллизации двуокиси и продолжительность пребывания ее в реакторе. Разбавление смеси реагентов инертным газом может дополнительно способствовать управлению кристаллизацией TiO_2 , причем более эффективно при более высоких температурах. При относительно низких температурах (до 1000°C) дисперсность частиц ухудшается из-за низких скоростей образования новых центров кристаллизации и интенсивной конденсации пара TiO_2 на имеющихся центрах в газовой фазе и на стенках реактора, поскольку этот процесс требует меньшего уровня свободной энергии кристаллизации. При высоких температурах более интенсивно развиваются процессы образования новых центров кристаллизации в газовой фазе. Однако при температурах выше 1100°C возникают процессы спекания и рекристаллизации частичек TiO_2 , что приводит к укрупнению кристаллов и снижению дисперсности, поэтому время пребывания TiO_2 в реакторе должно быть минимальным. Имеются сообщения¹, что при использовании плазменных устройств для нагрева кислорода до температур выше 1500°C время, необходимое для формирования кристаллов размером $0,1\text{--}0,3\text{ мк}$, составляет $0,02\text{--}0,1\text{ сек}$. Ускорение в этом случае достигается не только простым повышением температур нагрева, но и частичной или практически полной диссоциацией кислорода в плазменных устройствах, повышающей его реакционную способность.

На основании сказанного можно сделать вывод, что развитие процесса кристаллизации TiO_2 из газовой фазы при взаимодействии TiCl_4 с O_2 может существенным образом измениться, если имеются готовые центры кристаллизации, особенно при относительно более низких температурах в реакционном пространстве.

Для объяснения этого явления необходимо рассмотреть механизмы образования кристаллов в процессах хлорного способа получения TiO_2 . Так, авторы работ [244—246] установили, что при жидкофазном гидролизе TiCl_4 первичным является образование аморфной TiO_2 , лишь впоследствии переходящей в кристаллическое состояние. В работах [247, 248] авторы пришли к выводу, что при жидкофазном гидролизе TiCl_4 образуются частицы TiO_2 глобулярной формы. При парофазном — первичным актом является образование кристаллов, которые лишь при последующем нагреве приобретают несколько округлую форму. В работе [243] в результате изучения кристаллизации TiO_2 при взаимодействии TiCl_4 с O_2 установлено, что кристаллизация TiO_2 происходит путем перехода пар—кристалл, поэтому на кристаллическое строение двуокиси значительно влияют готовые центры кристаллизации, облегчающие конденсацию ее пара; чем больше концентрация центров кристаллизации в газовой фазе, тем выше скорость конденсации TiO_2 и тем меньше размер ее кристаллов. Кроме того, значительный интерес представляет влияние кристаллической структуры вводимых центров кристаллизации на кристаллическую модификацию TiO_2 .

Третья серия опытов проведена аналогично второй, но с использованием добавок AlCl_3 и SiCl_4 . Хлорид кремния добавляли в необходимых соотношениях к TiCl_4 в расходном сосуде и перемешивали, хлорид алюминия вводили через патрубок в перегреватель TiCl_4 , примыкающий к испарителю.

¹ Патент (США), № 3328126, 1967.

Для наружного электрического обогрева этой зоны перегревателя служил отдельный нагревательный элемент с регулировкой силы тока. Температуру внутри зоны измеряли ртутным термометром, вводимым в кварцевый карман. Регулировка температуры нагрева зоны перегревателя с $AlCl_3$ позволяла изменять его количество в потоке паров $TiCl_4$ и аргона.

Термодинамические расчеты изменения величины свободной энергии реакций взаимодействия с кислородом хлоридов титана, алюминия и кремния позволяют предположить, что при одновременном попадании их в реактор в первую очередь развиваются реакции взаимодействия $AlCl_3$ с $SiCl_4$. Продукты взаимодействия могут служить центрами кристаллизации и влиять на рост кристаллов, формирование кристаллической модификации и поверхностных свойств TiO_2 .

Для более детального изучения влияния примесей на развитие процессов кристаллизации рутильной и анатазной модификаций TiO_2 возникла необходимость исследовать характер их распределения. Для исследования были взяты образцы TiO_2 , полученные на полупромышленных установках.

Для растворения TiO_2 служили концентрированная серная (96%-ная) и плавиковая (36%-ная) кислоты. В опытах применяли также концентрированную соляную кислоту и хлористый водород. Для стабилизации температуры реакционного сосуда использовали сернокислотную баню. Растворение вели при постоянном перемешивании. Суспензия содержала 50 г TiO_2 . Нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 125° С. Содержание примесей в остатке определяли спектральным и химико-аналитическими методами, а кристаллическую модификацию исходных образцов и после растворения с помощью рентгенографии. Кроме того, для контроля растворения TiO_2 и анализа исходных образцов вели электронно-микроскопическое наблюдение. Присутствие и равномерность распределения механической примеси соединений элементов определяли на установке электронного зонда фирмы «Камека». Эффективный диаметр электронного зонда 3 мк. Матрица свинцовая.

Примеси элементов в виде хлоридов и оксихлоридов вводили в поток пара $TiCl_4$ в горелочное устройство таким образом, чтобы обеспечить их тщательное смешение.

Результаты исследования распределения примесей в TiO_2 . Анализ содержания примесей в TiO_2 после ее обработки с различной степенью растворения показывает, что одна часть примесного элемента находится в кристалле, другая концентрируется в основном на поверхности частиц.

Представляет интерес рассмотреть распределение наиболее часто употребляемых примесей алюминия и кремния.

В кристаллах TiO_2 алюминий распределяется практически гомогенно, некоторое увеличение его концентрации наблюдается в их центральной части. Анализ образцов TiO_2 , полученной при одной и той же температуре, но с добавками соединений алюминия в разных соотношениях с $TiCl_4$, показывает, что в кристаллах содержится практически одно и то же количество алюминия, а остальная его часть находится в примешанном виде. С повышением температуры количество алюминия в кристаллах TiO_2 растет:

Температура, °С . . .	1000	1100	1200	1300
Al, %	0,48—0,51	0,65—0,70	0,70—0,76	0,96—1,10

В то же время общее количество алюминия, вводимого в зону взаимодействия $TiCl_4$ с O_2 , во всех перечисленных случаях составляет 3,1—4,07%. Таким образом, можно сделать вывод, что алюминий, присутствующий при кристаллизации в процессе взаимодействия $TiCl_4$ с O_2 , обладает определенной растворимостью в TiO_2 . Ряд работ, посвященных определению местонахождения примесных элементов в решетке TiO_2 , подтверждает, что ион алюминия замещает ион титана [247, 248]. По данным работы [249], растворимость Al_2O_3 при прокатке в TiO_2 не превышает 0,1% (мол.). При высоких темпе-

ратурах (1426° С) степень растворимости Al_2O_3 в рутиле может достигнуть 1,96%. В твердом растворе ионы алюминия и кислорода размещены на позициях титана, а оставшаяся часть ионов алюминия занимает промежуточные позиции [250]. Рентгенографическое исследование образцов TiO_2 , полученной с примесью алюминия и без нее, но в одинаковых условиях, показало, что при температуре кристаллизации 1200° С параметры и объем элементарной ячейки рутила, не содержащего алюминий, составляют, Å: $a=4,5825$, $c=2,9584$, содержащего алюминий: $a=4,5661$, $c=2,9584$. При температуре кристаллизации 1300° С эти параметры соответственно составляют: $a=4,5710$, $c=2,9400$ и $a=4,5710$, $c=2,9284$.

На основании изложенного можно предположить, что в присутствии примеси алюминия из газовой фазы кристаллизуются оксидные зародыши, обогащенные алюминием. Они облегчают кристаллизацию TiO_2 , которая первоначально образует твердые растворы в оксидной фазе алюминия.

Это подтверждается тем, что концентрация алюминия в центральной части кристаллов пигментной TiO_2 несколько выше, чем в наружных слоях. Процессы кристаллизации TiO_2 могут завершаться в относительно более холодных зонах, однако в этом случае роль алюминия в формировании кристаллических зародышей уменьшается и он становится примесным компонентом в двуокиси титана, так как периферийные участки ее частиц обедняются или практически не содержат алюминия.

Рентгенографические и электронографические исследования исходных образцов TiO_2 и этих же образцов после растворения до определенной степени не позволили выявить самостоятельные участки кристаллизации решетки Al_2O_3 , что подтверждает сделанный выше вывод.

Однако электронно-микроскопические исследования выявили на поверхности кристаллов TiO_2 аморфные наслоения и перемычки между ними из оксида алюминия, особенно в образцах TiO_2 , содержащих значительное количество алюминия. В результате обработки TiO_2 кипячением в дистиллированной воде и в соляной кислоте примесный алюминий (аморфные образования) легко удаляется с поверхности кристаллов.

Добавки соединений алюминия позволяют получать TiO_2 с лучшей дисперсностью. Особенно четко это проявляется при более низких температурах, однако при этом не достигается однородность гранулометрического состава.

Было проведено сравнение крупных, средних и мелких кристаллов TiO_2 по содержанию в них алюминия с целью выяснить механизм роста крупных кристаллов. Образцы TiO_2 после обработки кипячением в дистиллированной воде (для отмывки примесных соединений алюминия) разделяли на фракции центрифугированием. Режимы работы центрифуги подбирали опытным путем. Результаты анализа показали, что в кристаллах крупной фракции TiO_2 концентрация алюминия наиболее высокая.

В работах по изучению хлорного способа получения TiO_2 [242, 243] образование крупных кристаллов объясняется более длительным пребыванием их в зоне высоких температур реактора. Этот вывод подтверждается и возрастанием концентрации алюминия в крупных кристаллах. По-видимому, также ускоряется конденсация пара TiO_2 при большей концентрации примеси алюминия на кристалле, служащей центрами кристаллизации. Таким образом, алюминий в процессе кристаллизации не способствует формированию равномерного гранулометрического состава TiO_2 .

Алюминий значительно влияет на кристаллическую модификацию TiO_2 . Из результатов лабораторных опытов первой и второй серий, а также опытов на полупромышленных установках производства TiO_2 по хлорному способу можно сделать вывод, что для получения рутильной модификации TiO_2 необходимы высокие температуры кристаллизации. Но при них снижается дисперсность, развиваются процессы спекания и рекристаллизации. Применение добавок соединения алюминия позволяет получить рутильную моди-

фикацию при более низких температурах и одновременно улучшить дисперсность.

Обеспечить получение рутильной модификации с сохранением высокой дисперсности без рутилизирующих добавок в реакторах большой производительности затруднительно из-за значительных размеров факела, в котором трудно добиться равномерности условий кристаллизации. Так, в установках с применением плазменных устройств рутил получают при достижении высоких температур ($\sim 1500^\circ\text{C}$) в реакционном пространстве. Это приводит к оплавлению кристаллов и образованию спеченных структур, что ухудшает малярные свойства TiO_2 . В установках с применением соединений алюминия и плазменного нагрева образуется хорошо диспергированная TiO_2 с кристаллами, имеющими четкую огранку. Пигментные свойства TiO_2 в этом случае улучшаются [251].

Исследование влияния соединений алюминия на процессы кристаллизации TiO_2 показывает наибольшую целесообразность добавки алюминия в реагенты для формирования кристаллического строения при получении рутильной модификации. Количество соединений алюминия, вводимых в зону взаимодействия TiCl_4 с O_2 , видимо, ограничивается величиной его растворимости в TiO_2 . Оптимальный гранулометрический состав ее может быть достигнут главным образом строгой организацией факела реактора: высокая температура, сочетающаяся с малой продолжительностью пребывания TiO_2 в зоне высоких температур; соответствующая подготовка реагентов к взаимодействию с применением плазменных устройств, обеспечивающих нагрев кислорода до высоких температур и интенсивное смешение реагентов.

Практический интерес представляет исследование влияния на процессы кристаллизации TiO_2 соединений кремния. По характеру распределения в TiO_2 и своему влиянию он несколько отличается от алюминия. Незначительная часть кремния при кристаллизации TiO_2 из газовой фазы образует с ней твердый раствор при $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ [252—254]. Основная же часть вводимого кремния, вероятно, в виде SiO_2 концентрируется на поверхности кристаллов пигментной TiO_2 и легко отмывается при обработке ее кипячением в дистиллированной воде или соляной кислоте. В кристаллах TiO_2 кремний распределяется гомогенно, улучшает ее дисперсность и равномерность.

Значительно меньшая растворимость кремния в TiO_2 при ее кристаллизации, очевидно, обуславливает и меньшую по сравнению с алюминием степень влияния на кристаллическую модификацию TiO_2 . Присутствие соединений кремния способствует образованию анатазной модификации. Но при высоких температурах (выше 1100°C) получить ее ($> 60\%$) затруднительно. Если же наряду с соединениями кремния в зоне кристаллизации TiO_2 имеются соединения алюминия, то стабилизирующее влияние кремния на модификацию TiO_2 значительно снижается. На основе данных о влиянии алюминия и кремния на процесс кристаллизации могут быть разработаны способы получения TiO_2 рутильной модификации и удовлетворительного гранулометрического состава [255]. В целом применение соединений кремния допустимо для получения анатазных марок пигментной TiO_2 и в меньшей мере — для достижения ее оптимального гранулометрического состава, в частности для ослабления процессов спекания кристаллов при высоких температурах.

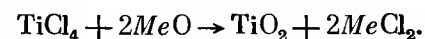
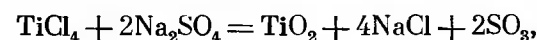
К основным примесям, встречающимся в производстве TiO_2 , относятся железо и ванадий, которые обычно попадают в зону взаимодействия с TiCl_4 в процессе коррозии оборудования. Железо растворяется в TiO_2 в значительных количествах ($\sim 0,006\%$) и, как и ванадий, отрицательно влияет на белизну пигмента. Значительная часть примесных соединений железа и ванадия может быть удалена обработкой хлористым водородом или парами TiCl_4 , на чем основаны некоторые способы очистки хлорной TiO_2 . Большинство других примесных элементов распределяется в TiO_2 аналогично алюминию и кремнию. По способности к растворению их можно условно расположить в следующий ряд: алюминий, хром, марганец, кремний, железо, олово, цинк, ванадий.

2. Получение пигментной двуокиси титана хлорным способом

В настоящее время доля двуокиси титана в суммарном количестве потребляемых в мире белых минеральных пигментов превышает 73% [256] и в перспективе имеет тенденцию к возрастанию. Суммарная мощность предприятий по ее производству к 1973 г., по оценочным данным, составила 1884,5 тыс. t/год [256—258], в том числе 522,3 тыс. t/год работающих по хлорному способу. Таким образом перспективность этого способа получения TiO_2 становится очевидной.

Хлорный способ получения пигментной TiO_2 развился на базе хлорной металлургии титана. Высокие требования к чистоте сырья для производства металлического титана обусловили производство TiCl_4 практически спектральной чистоты в больших масштабах. Известны следующие способы прямого получения двуокиси титана из его тетрахлорида:

- а) гидролиз TiCl_4 в водных растворах,
- б) гидролиз TiCl_4 в водяном паре (парофазный способ),
- в) термическое разложение TiCl_4 в присутствии кислорода (хлорный способ),
- г) взаимодействие TiCl_4 с сульфатами или окислами по реакциям



Получение двуокиси титана гидролизом TiCl_4 в водных растворах. Раствор для гидролиза с целью образования метатитановой кислоты получают растворением в подкисленной воде TiCl_4 . Во избежание местных перегревов процесс ведут с интенсивным перемешиванием. Если охлаждение отсутствует, температура раствора поднимается выше 100°C до тех пор, пока концентрация титана в нем не достигнет 130 г/л (по TiO_2), а соляной кислоты 250 г/л. При дальнейшем растворении температура раствора снижается вследствие выделения хлористого водорода, теплота испарения которого превышает теплоту растворения TiCl_4 . Поэтому молярное отношение $\text{Ti} : \text{Cl}$ в растворе обычно отличается от теоретического. Концентрация прозрачных растворов TiCl_4 достигает 350 г/л.

Гидролиз может быть осуществлен двумя способами.

По первому способу в отдельной порции раствора хлорида титана снижают кислотность нейтрализацией или разбавлением до $\text{pH}=2\text{--}3$, вследствие чего осаждаются зародыши, которые вводят в основную часть раствора. После кипячения до коагуляции метатитановой кислоты осадок отфильтровывают и прокаливают. Образовавшаяся TiO_2 обладает малярными свойствами.

Второй способ — нейтрализация растворов четыреххлористого титана — заключается в том, что пигментную TiO_2 получают обработкой раствора TiCl_4 разбавленным NH_4OH . Осадок отфильтровывают, сушат и прокаливают. Некоторые авторы предлагают снова растворять полученный осадок метатитановой кислоты в серной и вторично подвергать этот раствор гидролизу [259].

Положительным в способе жидкофазного гидролиза растворов TiCl_4 является возможность использования технического четыреххлористого титана без его глубокой очистки, поскольку большая часть примесей остается в гидролизных солянокислых растворах. Однако в целом этот способ осложняется тем, что осаждаемый гидрат частично образует суспензию, отмывка которой от хлора и фильтрация сопряжены с большими трудностями. Кроме того, TiO_2 , полученная этим способом, обладает низкими малярными свойствами. Способ сопряжен также с образованием отходов гидролизной соляной кислоты, не находящих прямого использования.

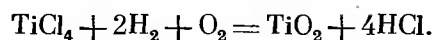
Получение TiO_2 гидролизом $TiCl_4$ в водяном паре (парофазный способ). Состав продуктов, получаемых при парофазном гидролизе, сильно зависит от температуры, при которой он проводится. Взаимодействие между парами воды и $TiCl_4$ в интервале 25—450° С приводит к образованию оксихлоридов и TiO_2 . Полное гидролитическое разложение $TiCl_4$ происходит лишь при температурах, превышающих 500° С. Для промышленного осуществления этого способа предложено несколько вариантов. Требуя почти одинакового аппаратурного оформления, они сильно отличаются по температурным режимам.

При низкотемпературном процессе в реакционном пространстве смешиваются два паровых потока, предварительно нагретых до 400° С. Взаимодействие происходит с образованием TiO_2 и хлористого водорода. Первая улавливается в пылевой камере (200—300° С), второй конденсируется после выхода из нее. Двуокись титана имеет анатазную модификацию, содержит 2—3% HCl и оксихлоридов титана, поэтому она не может быть использована непосредственно в качестве пигмента и нуждается в дополнительной прокатке при 900—1000° С.

Предложен способ, основанный на использовании инертных твердых водорастворимых хлоридов или сульфатов щелочных металлов [260]. По этому способу смесь $TiCl_4$ с указанными солями нагревают до 300—400° С и пропускают через нее водяной пар. Затем температуру поднимают до 900—1000° С и дают выдержку в течение 15—30 мин, после чего массу охлаждают до комнатной температуры и выпечивают водой для удаления солей. Остающаяся в осадке двуокись титана сушат и измельчают. В продукте содержится 0,2—0,4% HCl . Образовавшиеся на низкотемпературной стадии процесса оксихлориды, разлагаясь при высокой температуре, превращаются в крупнозернистую двуокись титана.

Более перспективен способ высокотемпературного гидролиза $TiCl_4$ (> 900° С), характеризующийся интенсивным протеканием процесса и получением тонкодисперсной рутильной двуокиси титана с удовлетворительными малярными свойствами. На размер ее частиц сильно влияет избыток водяных паров и степень разбавления паров $TiCl_4$. При степени разбавления 1 : 11 и трехкратном избытке водяных паров TiO_2 имеет удовлетворительную белизну, при меньшем избытке получается желтого цвета [261]. Чем больше избыток водяного пара, тем быстрее протекает процесс гидролиза.

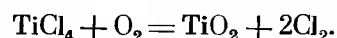
Для подвода тепла в реакционный аппарат с целью высокотемпературного гидролиза $TiCl_4$ подвергают взаимодействию не с парами воды, а со смесью водорода и кислорода



При отношении водорода к воздуху 2 : 1 возможно получение качественного продукта с содержанием 99,72% TiO_2 и размером частиц 0,2—0,4 мк [262—264]. В некоторых патентах предлагается вводить углеводородный газ.

При парофазном гидролизе тетрахлорида титана необходимо обеспечить высокую производительность процесса, так как большие объемы гидролизеров неизбежно приводят к усложнению их обогрева и сильному увеличению производственных площадей. С целью ускорения гидролиза $TiCl_4$ необходимо создавать интенсивную циркуляцию паров для улучшения условий контакта реагентов. Процесс может быть непрерывным и обладать значительной производительностью, однако кроме невысокого качества получаемой TiO_2 эффективность его снижается отсутствием экономически приемлемых замкнутых по хлору схем и образованием большого объема гидролизной соляной кислоты, не находящей спроса.

Получение пигментной TiO_2 в результате взаимодействия $TiCl_4$ с O_2 . Взаимодействие протекает по реакции



Новый перспективный способ получения пигментной двуокиси титана обладает рядом несомненных преимуществ по сравнению с другими вариантами хлорного способа. Он позволяет осуществлять непрерывный высокопроизводительный технологический процесс, в котором образующийся в качестве одного из продуктов реакции газообразный хлор может быть снова использован для обработки титанового сырья, в том числе и непригодного для сернокислотного способа.

Способ термического разложения $TiCl_4$ в присутствии кислорода отличается значительно меньшим числом переделов, компактностью аппаратурного оформления и вследствие этого меньшими капиталовложениями, значительно меньшим количеством вредных отходов, подлежащих обезвреживанию, так как процесс замкнут по хлору. Использование в качестве сырья $TiCl_4$, производство и технология очистки которого полностью освоены, позволяет получить двуокись титана, значительно превосходящую по качеству сернокислотную.

Практическое осуществление процесса окисления $TiCl_4$ кислородом требует решения ряда проблем. Так, вследствие резкого возрастания скорости процесса при температурах, превышающих 1000° С, в зону взаимодействия необходим подвод тепла, поскольку экзотермического тепла реакции недостаточно. Он может осуществляться следующими основными методами: внешним обогревом реактора; вводом горючего газа в зону взаимодействия; предварительным нагревом реагентов в аппаратах теплообменного типа; комбинированием трех первых методов; применением плазменных устройств для нагрева одного или обоих реагентов перед вводом в зону взаимодействия.

Первый способ подвода тепла отличается относительной простотой конструктивного решения. Но развития и применения он не нашел из-за ряда существенных недостатков. Так, движение теплового потока от стенок реактора к парогазовому потоку вызывает нагрев и взаимодействие $TiCl_4$ и O_2 в значительной степени на их поверхности с образованием крупнозернистой трудноудаляемой двуокиси титана. Заращение стенок реактора нарушает тепловой и газодинамический режимы реактора, требует создания дополнительных устройств и разработки способов его очистки. Продукт получается неоднородным и низкого качества. Для крупного производства необходим реактор значительных размеров, так как, чтобы достичь температур взаимодействия парогазового потока, требуется определенное время и занимает часть реакционного пространства.

Ввод горючего газа (окись углерода, сероводорода, углеводороды [26]) в зону взаимодействия $TiCl_4$ с O_2 интенсифицирует процесс и упрощает конструкцию реактора. Факел вспомогательного газа используют для разогрева реактора перед пуском, а также для стабилизации и интенсификации процесса взаимодействия $TiCl_4$ с O_2 . Обладая рядом преимуществ, данный способ имеет значительные недостатки, затрудняющие его применение. Ввод в зону взаимодействия дополнительного газа приводит к образованию побочных продуктов (CO_2 , S , хлористого водорода), разбавляющих обратный хлор, затрудняющих его регенерацию и использование для обработки титанового сырья. Кроме того, необходимы устройства для регулировки факела, его повторного зажигания (если он погаснет), что усложняет конструкцию и обслуживание горелочных устройств.

В практике производства TiO_2 хлорным способом получил распространение способ, основанный на предварительном нагреве пара $TiCl_4$ и (или) кислорода в различных устройствах, а также способы, представляющие собой комбинацию перечисленных выше. Реагенты могут нагреваться до температур взаимодействия и в теплообменных аппаратах. Однако создание их осложняется из-за отсутствия материалов, стойких к влиянию высокой температуры и агрессивности среды.

В практике отечественного производства применяют теплообменный аппарат для нагрева кислорода до 800—900° С [265]. Для достижения более высоких температур предложен двухстадийный нагрев. На первой

стадии его осуществляют в теплообменнике известной конструкции, а на второй стадии в поток нагретого кислорода подают, например, толуюл в тонкодиспергированном (например, ультразвуковом) состоянии. При этом кислород нагревается до 1000—1800° С.

Из теплообменников для нагрева паров $TiCl_4$ практический интерес может представлять конструкция, описанная в работе [266]. Нагревательными элементами в ней служат стержни, оболочка которых изготовлена из материалов, стойких к воздействию горячих паров $TiCl_4$ (теплостойкая керамика, сплавы на никелевой основе, платиновое наружное покрытие). Температура паров может быть доведена до 1100° С. В отечественной промышленности применяют теплообменники, нагревательным элементом которых служит графит или углеродистая насадка.

В настоящее время в технологических процессах начинают широко внедрять плазменные устройства. В хлорном способе производства TiO_2 их используют для нагрева $TiCl_4$ или O_2 (чаще последнего). В этом способе подвода тепла в зону взаимодействия привлекает возможность получения очень высоких температур нагрева одного из реагентов и вследствие этого отказа от нагрева другого, что, несомненно, упрощает технологическую схему, делает ее более компактной и высокопроизводительной.

Для нагрева используют плазму дугового и высокочастотного индукционного разряда. При таком способе нагрева кислород может частично или практически полностью диссоциировать на атомарный, что позволяет резко интенсифицировать процесс взаимодействия его с $TiCl_4$. В этом случае время, необходимое для полного формирования частиц TiO_2 , составляет 0,02—0,1 сек [267]. Одной плазменной горелки может быть достаточно для производства двуокиси титана заводом средней мощности.

При нагреве кислорода или кислородсодержащего газа большим преимуществом и лучшими экономическими показателями отличается индукционный высокочастотный нагрев. Он поможет решить проблему предотвращения образования наростов на стенках реактора вследствие наложения колебаний звуковой или ультразвуковой частоты. Кроме того, индукционные установки обладают большим ресурсом непрерывной работы, поскольку в их конструкции отсутствуют электроды.

В дуговых плазматронах продолжительность непрерывной работы лимитируется стойкостью электродов, необходимы дополнительные устройства для их защиты, чаще всего инертным газом. Все это ухудшает экономические показатели работы, приводит к дополнительным затратам на нагрев и охлаждение потоков инертных газов, которые к тому же снижают концентрацию обратного хлора. Получаемые кристаллы двуокиси титана имеют оплавленную форму и образуют сложные агрегатные соединения, которые трудно диспергируются.

Проблема удаления наростов, образующихся на деталях горелочных устройств и на стенках реактора, относится к числу труднорешаемых. Об этом свидетельствует значительное число патентов на различные конструкции реактора и способы его очистки. Наиболее эффективные из них сводятся в основном к применению прослоек нейтрального газа у стенок реактора и у деталей горелочных устройств [268], использованию горелочных устройств, предотвращающих взаимодействие непосредственно у выходных отверстий и сопел, созданию звуковых и ультразвуковых колебаний в зоне взаимодействия [269].

Чтобы предотвратить отложения TiO_2 на стенках реактора, иногда применяют реакторы с псевдооживленным слоем инертных частиц. В этом случае достигается также более точная регулировка температуры зоны взаимодействия, более равномерные условия процесса взаимодействия $TiCl_4$ и O_2 . Однако в реакторе с псевдооживленным слоем TiO_2 откладывается на частицах этого слоя, причем в значительных масштабах. Нарастание может быть частично уменьшено хлорированием отложений TiO_2 на частицах псевдооживленного слоя или нанесением на их поверхность соединений щелочных

металлов. Практическая ценность реакторов с псевдооживленным слоем сомнительна, качество и выход кондиционной TiO_2 низкие.

Основными проблемами в технологическом процессе производства двуокиси титана являются получение ее кристаллов оптимальных размеров и с определенной структурой, формирование требуемых поверхностных свойств, имеющих большое значение для технологических свойств пигмента (диспергируемости в различных средах, атмосферостойкости и др.).

В условиях массовой кристаллизации это чрезвычайно сложно, так как требуется сочетание в определенных соотношениях многих факторов, которые можно было бы точно контролировать и регулировать по всему объему зоны взаимодействия при одновременном формировании определенной кристаллической модификации TiO_2 с заданными поверхностными свойствами.

До недавнего времени в производстве TiO_2 стремились получить только ее анатазную модификацию, поскольку низкая степень очистки сырья в сочетании с повышенной чувствительностью к примесям рутила не позволяли добиться требуемой белизны пигмента. С освоением хлорного способа, основанного на использовании $TiCl_4$ высокой степени очистки, лучшими пигментами для лакокрасочной промышленности стали считаться рутильные модификации TiO_2 .

На формирование той или иной модификации TiO_2 помимо температурно-временных факторов существенно влияют вводимые в зону взаимодействия $TiCl_4$ и O_2 соединения алюминия, циркония и пары воды. Наибольшее потребление находят хлориды этих элементов [270].

При высокотемпературном процессе термического разложения $TiCl_4$ в присутствии O_2 получается преимущественно рутильная модификация. Если в плазменные устройства вводят модификаторы, образуется только рутил, без модификаторов — смесь анатаза и рутила, которая получается и при высокотемпературном гидролизе $TiCl_4$ с продуктами горения углеводородов. Получить анатаз хлорным способом практически можно только с применением соответствующих соединений, например бора, кремния и др. [271].

Для формирования поверхностных свойств двуокиси титана в зону взаимодействия вводят соединения кремния, щелочных, щелочно- и редкоземельных металлов, снижающих поверхностную активность и удельный объем частиц, улучшающих их диспергируемость, блеск и оттенок [272].

Применение в производстве двуокиси титана различных добавок не решает в полной мере вопросов, связанных с ее фотохимической активностью. Необходима разработка эффективных способов, которые позволили бы в технологических условиях формировать поверхностные свойства частиц пигмента.

Глава IX

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ¹

1. Общая характеристика методов анализа

Неизменного представления о веществах высокой чистоты не существует. Если до недавнего времени под понятием «малые примеси» подразумевали содержание их порядка 10^{-2} — $10^{-3}\%$, а под термином «следы» — количества менее 10^{-3} — $10^{-4}\%$, т. е. лежащие за пределами возможности их аналитического определения, то сейчас это положение резко изменилось. В настоящее время под термином «следы» условно понимают такие количества примесного элемента, которые не могут быть определены современными методами с известной степенью точности.

¹ Авторы: А. И. Пономарев, Ю. И. Быковская, М. В. Никитина, С. К. Родионова.

Поскольку с развитием производства высокочистых материалов растут требования к степени их чистоты, аналитики вынуждены разрабатывать новые методы и приемы, отличающиеся повышенной чувствительностью определения примесных элементов. При этом предел чувствительности определения того или иного элемента сдвигается в сторону ультрамалых содержаний, т. е. наблюдается непрерывная эволюция критериев чистоты веществ.

Однако ни один из существующих методов анализа примесей (активационный, спектральный, атомно-абсорбционный, фотометрический, масс-спектрометрический, электрохимические методы анализа в сочетании с предварительным обогащением и др.) не является универсальным и не может полностью обеспечить требуемую чувствительность и точность анализа многочисленных особо чистых материалов.

Наиболее широко для контроля содержания примесей в особо чистых металлах используют эмиссионный спектральный анализ. Это объясняется его достаточной простотой, доступностью, сравнительно высокой чувствительностью и точностью определения. Спектральным методом принципиально может быть определен почти любой из элементов периодической системы, но с неодинаковой чувствительностью. Ввиду того что чувствительность спектрального метода достаточно высока, в процессе работы обычно используют малые навески анализируемого вещества. По скорости выполнения спектральный анализ превосходит большинство других методов, так как позволяет определять одновременно практически все присутствующие примеси.

Однако спектральный метод имеет ряд недостатков: необходимость приготовления эталонов на основе особо чистых веществ, многолинейчатость спектров элемента-основы, что часто мешает выделению слабых линий примесных элементов, и т. д.

В настоящее время чувствительность прямого спектрального метода анализа оценивается в зависимости от анализируемого объекта величиной порядка 10^{-3} — 10^{-5} %; относительная погрешность составляет в среднем 10—20 %.

Использование предварительного химического отделения и концентрирования примесей из большой навески анализируемого материала позволяет повысить чувствительность определения отдельных элементов до 10^{-6} — 10^{-7} %.

Для концентрирования примесей применимы физические и химические методы. К первым относятся испарение и сублимация в вакууме, магнитная сепарация ионов.

Для химического концентрирования используют методы экстракции, соосаждения, дистилляции, хроматографического разделения. Все названные методы позволяют проводить групповое и избирательное отделение примесей от основы и, наоборот, отделение макрокомпонента — основы. Относительная погрешность химико-спектрального метода составляет 15—30 %.

Ультрамалые количества примесей в чистых металлах определяют также методом радиоактивационного анализа, сочетающим в себе высокую чувствительность с селективностью. При использовании интенсивных потоков нейтронов чувствительность определения лежит в пределах 10^{-8} — 10^{-12} г. Одно из основных достоинств метода — возможность определения многих примесей из одной навески и отсутствие поправки на холостой опыт, так как все операции разделения изотопов проводят после облучения навески. К недостаткам метода следует отнести, как правило, слишком большую продолжительность анализа.

При определении нескольких компонентов используют обычные методы разделения, позволяющие установить химический выход искомого компонента. Использование β - и γ -спектрометров с большой разрешающей силой способствует повышению чувствительности определения. Применение радиоактивационного метода оправдано только при необходимости анализа примесей, содержание которых другими методами не может быть определено.

Для определения малых содержаний примесных элементов в чистых тугоплавких металлах пользуются методом искровой масс-спектрометрии. Он характеризуется высокой чувствительностью (10^{-11} — 10^{-12} г), которая при фоторегистрации повышается на 2—2,5 порядка (по сравнению с использованием электрической регистрации). Этот метод применим также для локального послойного анализа твердых веществ без их предварительного разрушения.

Большое развитие в последние годы получил метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Один из современных и широко распространенных приборов — атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы «Перкин—Эльмер» позволяет определять около 67 элементов в различных объектах с большой точностью и высокой чувствительностью.

При пламенном способе атомизации пробу в виде раствора вводят (распыляют) в пламя горючих газов (пропан—воздух, ацетилен—воздух, ацетилен—закись азота).

При беспламенном способе атомизации анализатором служит нагреваемая электрическим током графитовая кювета, помещенная в атмосферу инертного газа. Основное преимущество данного способа — возможность анализа твердых образцов и высокая абсолютная чувствительность.

Относительная ошибка атомно-абсорбционного анализа с применением пламени составляет 1—5 %. При работе с графитовой кюветой ошибка анализа возрастает до 10—20 отн. %.

При определении малых содержаний примесей атомно-абсорбционным методом необходимо проведение ряда химических операций (растворение пробы, концентрирование примесей или отделение основы, маскирование и отделение мешающих компонентов).

Для определения 10^{-3} — 10^{-4} % примесей в чистых металлах могут быть использованы также прямые экстракционно-фотометрические и спектрофотометрические методы.

Ниже описаны методы анализа вольфрама, молибдена, ниобия, тантала и титана, представляющие наибольший практический интерес.

2. Спектральный метод

Спектральный метод анализа не является абсолютным, поэтому для получения количественных результатов необходимы эталоны. При анализе чистых металлов для построения градуировочных графиков используют синтетические эталоны, которые получают, либо приготавливая искусственные смеси окислов металлов, либо смешивая соответствующие объемы стандартных растворов основного элемента и примесных элементов. Полученные растворы анализируют непосредственно или переводят в окислы выпариванием и прокаливанием.

Анализируемые металлы также переводят в окись в большинстве случаев прокаливанием стружки или порошка металла в муфельной печи. Для перевода металла в окись используют также растворение пробы в кислоте или перекиси водорода с последующим выпариванием раствора досуха и прокаливанием полученных солей в муфельной печи.

Как указывалось выше, прямые спектральные методы определения примесей в тугоплавких металлах (вольфраме, молибдене, ниобии, тантале и титане) связаны с теми затруднениями, что эти элементы имеют многолинейчатые спектры, осложняющие выбор линий анализируемых элементов. Для устранения этого препятствия и повышения чувствительности определения анализируемые пробы смешивают с угольным порошком и с некоторыми химическими веществами, так называемыми носителями, способствующими усилению интенсивности линий примесей и подавлению спектра основы.

Хорошие результаты при определении примесей в титане были получены при использовании разряда в полном катоде.

Во многих случаях удается достигнуть высокой чувствительности определения, концентрируя примеси на испарительной установке.

Определение примесей в вольфраме. Для определения большого числа примесей в металлическом вольфраме и его соединениях многие авторы [273—275] пользуются методом фракционной дистилляции с носителями.

Переведенную в трехокись пробу смешивают с угольным порошком, содержащим носитель. Для подавления спектра вольфрама проводят предварительный обжиг, в течение которого окислы вольфрама восстанавливаются до металла или карбидов. Во время последующей дистилляции примесей парциальное давление паров вольфрама незначительно. Спектр его оказывается подавленным, что позволяет применять спектрограф средней дисперсии (ИСП—28).

Л. Н. Филимонов с сотрудниками [273, стр. 227—235] разработал метод определения 15 примесей вольфрама на спектрографе ИСП-22 при использовании в качестве носителя KI , Tl_2SO_4 , In_2O_3 , NaF . Пробу включают в качестве анода дуги постоянного тока.

Определяя содержания различных примесей в WO_3 , Г. А. Певцов с сотрудниками [274, стр. 80—82] к анализируемой пробе добавляет угольный порошок (4 : 1) и непосредственно перед анализом комбинированный носитель $NaF + KI$.

Для определения содержаний шести примесей в вольфраме, ниобии и тантале [276] пробу в виде окисла предварительно спекают с порошком особо чистой меди. Полученный королек анализируют в дуге переменного тока (спектрограф ДФС—13).

Р. Габлер и М. Петерсон [277] описали три метода анализа вольфрама и трехокси вольфрама с использованием фракционной дистилляции: 1) определение 13 примесей в порошке металлического вольфрама в дуге постоянного тока с добавлением GeO_2 ; 2) определение 24 примесей в трехокиси вольфрама в дуге постоянного тока при добавлении в пробу угольного порошка, содержащего $AgCl$ и GeO_2 ; 3) определение 25 примесей в трехокиси вольфрама в дуге переменного тока при добавлении в пробу угольного порошка, содержащего GeO_2 . Во всех трех случаях применяют спектрограф с двумя дифракционными решетками (дисперсия 2 Å/мм в первом порядке, используется второй порядок).

Метод фракционной дистилляции при анализе вольфрама и молибдена использован также В. Е. Чеботаревым и В. А. Прилепской [275].

Определение примесей в молибдене. При определении примесей в молибдене методом фракционной дистилляции в дуге постоянного тока носителем служат Li_2CO_3 , $AgCl$ и Ga_2O_3 [273, 275, 278].

При одновременном определении 15 примесей в молибдене и его соединениях [273, стр. 255—264] работают со спектрографом средней дисперсии ИСП—22. Пробы и эталоны в виде MoO_3 смешивают в отношении 1 : 1 со смесью, состоящей из 70% угольного порошка и 30% Ga_2O_3 . Источник возбуждения спектров — дуга постоянного тока силой 11 а (экспозиция 60 сек).

Повысить чувствительность определения некоторых примесей [278] можно с помощью слаботочной дуги постоянного тока в атмосфере аргона при послойной загрузке носителя [$AgCl + Ga_2O_3$ (1 : 1)], пробы и угольного порошка. Спектрограф — дифракционный с обратной линейной дисперсией 5 Å/мм. Метод особенно эффективен для определения труднолетучих элементов, таких, как Ti, Nb, Zr, V, Hf. Это объясняется образованием при высокой температуре легколетучих галогидных соединений элементов.

Высокая чувствительность определения ряда примесей в вольфраме и молибдене достигается [273, стр. 236—254, 279—281] при использовании метода физического обогащения пробы на испарителе типа ФИАН.

Трехокись молибдена смешивают с чистым угольным порошком [281] или с угольным порошком, содержащим Li_2CO_3 [280]. Стаканчик с пробой зажимают между графитовыми щечками и нагревают до температуры 1900—

2000° С. Примеси конденсируются на приемнике — угольном стержне, расположенном над стаканчиком на расстоянии 2—3 мм. Для увеличения температуры верхней части стаканчика с пробой и для более стабильного испарения примесей рекомендуется [279] стаканчик зажимать между графитовыми щечками, расположенными под углом 10—12° один к другому. Анализ конденсата проводят в дуге переменного тока [279, 280] или в конденсированной искре [273, 280].

Определение примесей в ниобии и тантале. Для прямого спектрального определения примесей в ниобии и тантале применяют главным образом методы фракционного разделения примесей при испарении навески пробы в дуге переменного или постоянного тока. В пробу предварительно вводят различные химические вещества (носители). Ввиду того что спектр основы подавляется недостаточно, используют в основном спектрографы с большой дисперсией.

Для определения Fe, Si, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Al, B, Mg, Ti и Co в пятиокиси ниобия послойно загружают пробу, комбинированный носитель $AgCl + AgF$ (1 : 1) и угольный порошок, работают с дугой постоянного тока силой 25 а [282].

Г. А. Певцов с сотрудниками [274, стр. 91—93] для анализа примесей в Ta и Ta_2O_5 применил парные рюмочные электроды с кратером 4,5×8 мм, плотно заполненные смесью пробы с угольным порошком (1 : 1) и с носителем NaI (8 : 1). Была использована дуга постоянного тока (15 а).

Для определения содержаний Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Si и V в ниобии и тантале Н. Ф. Захария с соавторами [283] применил отгонку этих примесей при сжигании смесей (2 : 1) образцов с угольным порошком, содержащим 2,5% NaCl, в кратерах верхнего и нижнего электродов (кратер 1,3×3 мм, толщина стенки 0,6 мм) угольной дуги переменного тока.

При определении Cd, In, Sn, Pb и Bi к анализируемому материалу добавляют AgI (10 : 1). Полученную смесь помещают в кратеры электродов рюмочной формы. Кратер верхнего электрода (2×15 мм) заполняют угольным порошком, содержащим 6% NaCl.

Для определения вольфрама исследуемый образец смешивают с угольным порошком, AgCl и порошком серы. Кратер верхнего рюмочного электрода (4×5 мм) заполняют угольным порошком, содержащим 2,5% NaCl. Нижний электрод тот же. Для определения всех перечисленных примесей использовали спектрограф ДФС—13.

Более чувствительные методы, в которых используется избирательная возгонка примесей из увеличенных навесок основы и буферный эффект, предложены [284] для определения легколетучих примесных компонентов.

Чтобы увеличить число элементов, определяемых с повышенной чувствительностью, в зависимости от химических свойств примесей применяют [285] два типа реакций дистилляционного разделения — хлорирование и восстановление. При хлорировании в пробу вводят AgCl в отношении 1 : 10 для проб Nb_2O_5 и 2 : 10 для Ta_2O_5 . Второй способ основан на переводе анализируемых пятиокисей в присутствии угольного порошка в форму более тугоплавких низших окислов и карбидов. Пробу смешивают с угольным порошком и Ga_2O_3 в отношении 3 : 1 : 0,3.

Высокая чувствительность определения Mo и W в пятиокиси ниобия может быть достигнута [286] брикетированием смеси пробы с AgCl с последующим анализом брикетов в дуге постоянного тока в атмосфере Ar (80%) + O_2 (20%).

Определение примесей в титане. Для анализа титана высокой чистоты наряду с методом фракционной дистилляции [273, стр. 108—116] используется разряд в полном катоде [287—290] и метод спектрального анализа растворов [291].

Для одновременного определения Fe, Mn, Cr, Mg, Ni, Sn, Ca в титане [291] одну каплю переведенной в раствор пробы наносят на плоскую поверхность

Спектральный метод определения примесей в W, Mo, Nb, Ta и Ti

Анализируемый объект	Характеристика метода	Условия анализа	Определяемые элементы	Чувствительность определения, %	Литературный источник
1	2	3	4	5	6
W	Фракционная дистилляция в дуге постоянного тока в присутствии угольного порошка и носителя	Обжиг 15 сек при 7 а. Экспозиция 10 сек, $I=15$ а. Нижний электрод рюмочный с кратером (3,9×9 мм). Спектрограф ИСП—22	Al, Pb, Sn, Bi Si, Zr Ni, Cu, Mg Cr, Fe, As, Sb, Cd Ti	1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 3·10 ⁻³	[273, стр. 227]
WO ₃	То же	Обжиг 15 сек при 7 а. Экспозиция 30 сек, $I=16$ а. Нижний электрод с кратером (4×12 мм). Спектрограф ИСП—28	Mn, Cr, Cu, Co, Ni Fe, V	1·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴	[274, стр. 80]
W	Фракционная дистилляция в дуге постоянного тока в присутствии угольного порошка	Экспозиция 60 сек, $I=15$ а. Нижний электрод с кратером (4×6 мм). Спектрограф ДФС—8	Mg, Mn Al Fe Ca Si, Ni As Na	1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 7·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 4·10 ⁻³ 5·10 ⁻³	[275]
	То же, но с добавкой NaF	Экспозиция 120 сек, $I=16$ а. Спектрограф и нижний электрод те же	Mo, Ti, Zr Nb	1·10 ⁻² 2,5·10 ⁻²	
Mo	То же, но с добавкой Li ₂ Co ₃	Экспозиция 10 сек, $I=2-2,5$ а. Экспозиция 25 сек, $I=6$ а. Нижний электрод — «рюмка». Спектрограф ИСП—28	Mg, Mn Pb, Al Fe Si, Ca, Ni Co, Zn	1·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 6·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 1·10 ⁻²	[275]
W Mo	Фракционная дистилляция примесей из металлического порошка в дуге постоянного тока	Экспозиция 120 сек, $I=7-8$ а. Нижний электрод (4,5×5,5 мм). Спектрограф ИСП—22	Cd, Bi Pb Sn Sb	1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 3·10 ⁻³	[273, стр. 236]
W	Предварительное спекание WO ₃ с порошком меди	Дуга переменного тока. Экспозиция 120 сек, $I=8$ а. Нижний подставной электрод медный	Ti, Ni, Co, Mn Fe, Mo	4·10 ⁻⁴ 10 ⁻³	[276]
	Фракционная дистилляция примесей из металлического W в дуге постоянного тока в присутствии GeO ₂	Экспозиция 45 сек, $I=20$ а. Спектрограф с двумя дифракционными решетками	Co, Cu Al, Cr, Fe, Mg, Si Pb Ni Sn Ca Mo, Na	1·10 ⁻⁵ 3·10 ⁻⁵ 4·10 ⁻⁵ 5·10 ⁻⁵ 6·10 ⁻⁵ 7·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻³	[277]
	Фракционная дистилляция в дуге постоянного тока в присутствии AgCl и угольного порошка	Экспозиция 45 сек, $I=13$ а. Спектрограф тот же	Al, Cu, Mn, Sn Be, Bi, B, Pb, Ni, Mg, Ti, Fe, Ca, Cr, Sb, Hg, Co As, Cd, Mo, Nb, Si, V, Zn	5·10 ⁻⁵ (1—7)·10 ⁻⁴ (1—5)·10 ⁻³	[277]

торца нижнего медного электрода и после высушивания анализируют в дуге переменного тока.

Г. А. Певцов с сотрудниками [287, 288] определял примеси в двуокиси титана, используя разрядную трубку с полым катодом (полость 4×15 мм), в которой области испарения пробы и возбуждения спектров разделены угольной мембраной. Хлорирующим реагентом служил AgCl, защитным газом — гелий (20 мм рт. ст.).

Введение хлорирующих реагентов в пробу в полый катод при обычных условиях (без мембраны) приводит к резкому нарушению устойчивости разряда и переходу его в дуговую форму. При анализе с мембраной с введением реагента стабильность протекания разряда не нарушается. Достигнутая при этом чувствительность составляет 3·10⁻⁵% для Mn, Cu; 1·10⁻⁴% для Co, Ni, Cr и 1·10⁻³% для Fe, Ca*, Mg*.

Для определения примесей в титане используют тонкостенные угольные электроды и фотографирование спектров на спектрографе большой дисперсии ДСФ—8 [292].

А. Г. Карабаш с сотрудниками [273, стр. 108—116] описал метод прямого спектрального анализа двуокиси титана путем фракционного испарения примесей в дуге постоянного тока. В качестве носителя к пробе добавляют AgCl (1 : 1). Спектры фотографируют на спектрографе ИСП—22. Кремний и натрий определяют отдельно: кремний — без добавления в пробу носителя, натрий — с добавлением. При определении натрия спектры проб и эталонов фотографируют на спектрографе ИСП—51.

Условия спектрального анализа вольфрама, молибдена, ниобия, тантала и титана и чувствительность определения элементов приведены в табл. 71.

3. Химико-спектральный метод

Одним из возможных путей повышения чувствительности спектрального метода определения примесей, как уже указывалось, является химическое концентрирование примесей с последующим спектральным анализом концентрата.

Определение примесей в вольфраме и молибдене. Л. С. Золотарева с соавторами [293] предложила методику одновременного определения 22 примесных компонентов. Химическое обогащение достигается четырехкратной экстракцией вольфрама из перекисной среды смесью нитрата триалкилбензиламмония и трихлорэтилена. Водную фазу, содержащую концентрат примесей, выпаривают на угольном порошке, содержащем 4% NaCl, и подвергают спектральному анализу.

При определении таких примесей, как Bi, Cd, Sb, Sn и Pb, наиболее приемлемым методом концентрирования является осаждение сероводородом в кислой среде на коллекторе — сульфиде меди [273, стр. 82—93, 227—235]. Вольфрамовую основу предварительно связывают в тартратный комплекс. Выделенный осадок сульфидов анализируют спектрально.

В работе [294, стр. 204] рекомендуется методика отделения вольфрама (или молибдена) ионообменным методом с помощью триоктиламина из уксуснокислого раствора в виде пероксокомплекса. Концентрат примесей, полученный после отделения вольфрама (или молибдена), упаривают до минимального объема и анализируют.

Для концентрирования примесей при анализе вольфрама и молибдена рекомендуется отгонять основу в виде летучих оксихлоридов при 600° С [295]. Анализируемые пробы предварительно переводят в трехокиси. Реакционным газом в случае вольфрама служит смесь газообразных HCl и CCl₄, в случае молибдена HCl. Метод позволяет определять примеси с чувствительностью 10⁻⁴—10⁻⁶%.

* Лимитируется загрязнениями основы.

Таблица 71 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
WO ₃	Фракционная дистилляция в дуге переменного тока в присутствии угольного порошка и GeO ₂	Экспозиция 30 сек, I=20 а. Спектрограф тот же	Be, Bi, B, Mg, Mn, Ag, Ti, V, Sb, Cr, Pb, Fe, Ni, Sn, Cu, Si, Al, Ca, Cd, Zn, Co, Mo, Hg, Nb, Na	(1—2)·10 ⁻⁴ (3—7)·10 ⁻⁴ (1—2)·10 ⁻³ 5·10 ⁻³ 8·10 ⁻³ 1·10 ⁻²	
Mo	Фракционное испарение примесей в дуге постоянного тока в присутствии угольного порошка и Ga ₂ O ₃ То же, в присутствии угольного	Спектрограф ИСП—22 Нижний электрод с кратером 4×6 мм Экспозиция 60 сек, I=11 а	Cd, Mn, Cu, Pb, Mg *, Al *, Ag, Sb, Ca *, Cr, Fe, Ni, Ba, Co, Bi, Si	3·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 3·10 ⁻³ 1·10 ⁻³	[273, стр. 255]
Mo	Фракционная дистилляция в дуге постоянного тока при послойной загрузке носителя, пробы и угольного порошка	Экспозиция 20 сек, I=5 а Экспозиция 40 сек, I=10 а Нижний электрод рюмочный, с кратером глубиной 4 мм	Al, Bi, Ca, Cu, Mg, Ti, Be Co, Cr, Fe, Mn, Nb, Ni, Sr, V, Zr, Hf, Pb, B, Sn, Cd, Sb, Ta, Zn	< 1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³	[278]
W Mo	Обогащение с помощью вакуумного испарителя	Температура возгона 1400° (для Mo) и 1400—1800° для W. Источник возбуждения спектров ИГ—2 (L=0,15 мгн, C=0,005 мкф). Экспозиция 1 мин. Спектрограф ИСП—22	Pb, Bi, Cd, Sn, Sb	5·10 ⁻⁵ 8·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴	[273, стр. 236]
WO ₃	То же	Температура возгона 2300° С. Источник возбуждения спектров ДГ—1 (I=4 а) Спектрографы ИСП—22 и ИСП—51, установленные под прямым углом один к другому. Электроды парные. Экспозиция 50 сек	Be, Ag, Li, Cu, Mn, Cd, Sb, Co, Bi, Sn, K, Ni, Ca, Ba, Na, Zn, As, Pb, Cr, In, B, Al, Mg, Fe, P, Sr, Si, Ti	5·10 ⁻⁷ (2—6)·10 ⁻⁶ (1—5)·10 ⁻⁵ (1—5)·10 ⁻⁴ (1—3)·10 ⁻³	[279]
Mo	Обогащение при помощи испарителя	Источник возбуждения спектров ИГ—2 (L=0,15 мгн, C=0,01 мкф). Экспозиция 20 сек+20 сек. Спектрографы ИСП—22 и ИСП—51, установленные под прямым углом один к другому	Be, Mn, Mg *, Na, Ca *, Fe, Cu, Sr, Ba, In, Cd, B *, Si *, Sn, Pb, Sb, Bi, Al, Ni, Zn, K, Co, As, P, Cr	3·10 ⁻⁷ 3·10 ⁻⁶ (1—6)·10 ⁻⁵ (1—6)·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³	[280]

Таблица 71 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Mo	То же	Источник возбуждения спектров ДГ—1 (I=3 а) Экспозиция 15 сек+15 сек. Спектрограф ИСП—22	Pb, Sn, Bi, Sb, Cd, Cu, Zn, As, Ni, Al, Si, Mg, Fe	5·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 1,6·10 ⁻³	[281]
Nb ₂ O ₅	Фракционная дистилляция в дуге постоянного тока при послойной загрузке носителя, угольного порошка и пробы	Предварительный обжиг 5 сек, экспозиция 90 сек. Нижний электрод рюмочный, закрываемый конусообразной крышкой с отверстием. Дифракционный спектрограф Бэрда	Fe, Si, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Al, B, Mg, Ti, Co, Cr	4·10 ⁻⁵ 7·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴ 6·10 ⁻⁴	[282]
Ta ₂ O ₅ Ta	Фракционная дистилляция в дуге постоянного тока в присутствии угольного порошка и NaI	Экспозиция 60 сек, I=15 а. Спектрограф СТЭ—1. Нижний и верхний электроды рюмочные, с кратером 4,5×8 мм	Co, Ag, Mn, Cu, Mg, Sn, Pb, Cr V, Ni, Si, Ti	1·10 ⁻⁵ 3·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴	[274, стр. 91]
Nb, Ta	Дистилляция примесей в дуге переменного тока в присутствии угольного порошка и NaCl То же, в присутствии AgI То же, в присутствии угольного порошка, AgCl и серы	Экспозиция 60 сек, I=10 а. Нижний и верхний электроды с кратером 1,3×3 мм (толщина стенок 0,6 мм). Спектрограф ДФС—13 Экспозиция 45 сек, I=6 а. Нижний электрод рюмочный. Спектрограф тот же Экспозиция 40 сек, I=6 а. Нижний электрод и спектрограф те же	Mg, Mn, Al, Cr, Ni, Ti, V, Si, Fe, Co, Mn, Ca In, Bi, Sn, Pb, Cd W	7·10 ⁻⁵ 3·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 5·10 ⁻³ 3·10 ⁻⁶ 5·10 ⁻⁶ 3·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻³	[283]
Nb, Ta	Фракционная дистилляция примесей в дуге переменного тока в присутствии AgCl	Экспозиция 45 сек, I=7 а (для Nb). Экспозиция 60 сек, I=10 а (для Ta). Нижний электрод рюмочный с кратером 3,9×7 мм. Верхний электрод с кратером 1,8×10 мм, заполненным угольным порошком, содержащим NaCl. Дифракционный спектрограф с дисперсией 2—3 Å/мм То же, в дуге постоянного тока в присутствии угольного порошка и Ga ₂ O ₃ Электроды и спектрограф те же. Экспозиция 70 сек, I=12 а	В ниобии: Mn, Cu, Sn, Pb, Co, Ni, Fe, B, Al, V, Cr, Be, Mg, Mo, Sb В тантале: Cu, Mg, Mn, Sn, Ni, Be, Pb, Fe, Co B, Al, V, Cr, Ti, Mo, Zr, Nb, Si В ниобии: Mn, Mg, Al, Pb, Cu, Be, Sn, B, Sb, Fe, Co, Ni, Cr, Ca, Si В тантале: Cu, Mn, Mg, Al, Sn, Pb, Be, B, Sb, Fe, Co, Ni, Cr, Ca, Si	5·10 ⁻⁶ (2—5)·10 ⁻⁵ (1—5)·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁶ (3—5)·10 ⁻⁵ (1—5)·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁶ (1—3)·10 ⁻⁵ (1—5)·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁶ (2—3)·10 ⁻⁵ (1—5)·10 ⁻⁴	[285]

1	2	3	4	5	6
Nb ₂ O ₅	Брикетиrowание смеси пробы с AgCl	Экспозиция 120 сек, I=5 а. Экспозиция 120 сек, I=20 а. Дифракционный спектрограф Джэррел—Аш. Дуга постоянного тока в атмосфере 80% Ar+20% O ₂	Mo W	5·10 ⁻⁴ 7·10 ⁻⁴	[286]
Ti TiO ₂	Фракционное испарение в дуге постоянного тока в присутствии AgCl Испарение без AgCl Фракционное испарение в дуге переменного тока в присутствии AgCl	Экспозиция 60 сек, I=13 а. Нижний электрод рюмочный с кратером 4,3×8 мм. Спектрограф ИСП—22 То же, кратер электрода 4×6 мм Спектрограф ИСП—51. Экспозиция 60 сек, I=5 а. Нижний электрод с кратером 4×4 мм	Mg, Mn, Cd, Cu Ni In, Sn, Pb Ca, Ba, Al, V, Cr, Mo, Fe, Co, Sb, Bi Zn Si Na	1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 3·10 ⁻³ 1·10 ⁻² 3·10 ⁻³ 1·10 ⁻³	[273, стр. 108]
TiO ₂	Разряд в полом катоде с разделением областей испарения и возбуждения	Экспозиция 30 сек, I=0,2 а. Экспозиция 30 сек, I=0,6 а. Спектрографы ИСП—28, ИСП—30	Cu, Mn Ni, Co, Cr Fe *, Ca *, Mg *	3·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³	[287, 288]
Ti, TiO ₂	Разряд в горячем полом катоде с полостью 4××20 мм в атмосфере гелия	I повышается до 1500 ма за 1—2 мин. Экспозиция 7—10 мин, I=1500 ма. Спектрограф ДФС—13	Cu, Mn, Ag, Ga, In, Tl Zn, Mg, Ni Ca, Si, Cr, Co, Cd, Sn Fe, Bi, Pb, As, Sb	1·10 ⁻⁵ 3·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴	[289]
TiO ₂	То же	Спектрограф ДФС—8 Экспозиция 5 мин I=100 ма I=200 ма I=400 ма I=600 ма I=800—1000 ма	Ag, Zn, Ga, In, Tl, Bi Cu, Cd, Mg, Sn, Pb, Mn Ca, Si, As, Sb, Cr, Fe, Co, Ni Al, Mo	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴ 10 ⁻³	[290]
TiO ₂	Сжигание смеси пробы с угольным порошком в дуге постоянного тока	Экспозиция 50 сек, I=10 а. Нижний электрод тонкостенный с кратером 2×4 мм. Спектрограф ДФС—8	Mn Mg Cu, Cr Pb Al, Fe Ca * V, Ni, Sn W Si *, Ta, Nb	1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁴ 3·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴ 7·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 3·10 ⁻³ 1·10 ⁻²	[292]

* Лимитируется загрязнением основы.

А. Г. Карабаш с соавторами [273, стр. 255—264] предложили методику определения в молибдене высокой чистоты 15 примесных элементов. Химическое обогащение достигается эфирной экстракцией молибдена или количественной флотацией хлороформом соединения молибдена с α -бензоиноксимом. В первом варианте основное количество молибдена отделяют экстракцией диэтиловым эфиром из раствора пробы в соляной кислоте (6 н.). После выпаривания солянокислого раствора с HNO₃ (1,5—2 н.) и прокалывания нитратов получается концентрат примесей на основе трехокси молибдена. В концентрате определяют 13 элементов: Mg, Ca, Ba, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Pb и Bi. В пробе без обогащения определяют Fe и Sb. Необогащенную пробу подготавливают также на основе MoO₃. Концентрат примесей и необогащенную пробу подвергают спектральному анализу по методу фракционной дистилляции с носителем (Ga₂O₃). Недостаток этого метода — незначительное отделение элемента — основы (Mo), который имеет сложный спектр, что затрудняет выбор наиболее чувствительных линий для некоторых анализируемых примесей.

Полное отделение молибденовой основы от примесей достигается с применением α -бензоиноксима.

В отличие от общеизвестных методов отделения молибдена отфильтровыванием его осадка с α -бензоиноксимом в данном методе применена количественная флотация этого осадка хлороформом. Примеси концентрируются на основе BeO.

Особый интерес представляет определение вольфрама в молибдене. Чувствительность прямого спектрального определения вольфрама составляет 2·10⁻²%.

А. Д. Хлыстова [296] предложила химико-спектральный метод определения вольфрама в молибдене, основанный на предварительном соосаждении вольфрама на осадке фосформолибдата аммония. Показано, что таким способом выделяется 90—92% W.

При определении примесей в молибдене высокой чистоты И. М. Иванов с сотрудниками [297] использовал экстракцию молибденовой основы из перекисной среды триалкилбензиламмонийнитратом (ТАБАН). После растворения порошка молибдена в 25%-ной H₂O₂ проводили трехкратную экстракцию молибдена 30 мл ТАБАН, разбавленного ксилолом в отношении 2 : 1. Водную фазу с концентратом примесей выпаривали с угольным порошком (20—50 мг), содержащим 4% NaCl, и анализировали спектрально.

Определение примесей в ниобии и тантале. Для анализа ниобия и тантала предложены различные способы химического обогащения: осаждение примесей, отделение основы методом экстракции, экстракция примесных компонентов, осаждение основы.

Д. И. Рябчиков с соавторами [273, стр. 82—93] рекомендует при определении примесей Bi, Cd, Sb, Sn и Pb в ниобии и тантале концентрировать примеси, осаждавая их сероводородом в кислой среде. При этом в качестве коллектора используют сульфид меди, а металл-основу предварительно связывают в цитратный и тартратный комплекс.

Анализируемую пробу переводят в раствор двумя способами:

1) пробу прокалывают для окисления до пятиокисей, сплавляют с пиросульфатом калия и растворяют плав в винной или лимонной кислоте;

2) пробу растворяют в смеси HF и HNO₃ с последующим упариванием с H₂SO₄ до начала выделения паров SO₃.

Недостаток первого способа — неизбежность загрязнения концентрата калием, снижающего чувствительность определения и отражающегося на стабильности результатов. Преимущество — работа без потерь примесей.

Второй способ (растворение проб в кислотах) свободен от недостатков первого, кроме того, он менее продолжителен. Чувствительность определения несколько выше. Недостаток его заключается в потере сурьмы (до 10%).

Химико-спектральный метод определения примесей в W, Mo, Nb, Ta и Ti

Анализируемый объект	Способ химического концентрирования	Условия анализа	Определяемые элементы	Чувствительность определения, %	Литературный источник
1	2	3	4	5	6
W	Экстракция W из перекисной среды смесью нитрата триалкилбензил-аммония с трихлорэтиленом ($K^*=50$)	Дуга постоянного тока, спектрограф ИСП—28, $I=10$ а; экспозиция 25 сек. Кратер электрода 4×3 мм	Be, Ga, Cd, Tl In, Pb, Cr, Ni, Mn, Ba, Cu, Co, Sn, Sb Al, Fe, Mg Zn, Ca, Si, Te, As	$(1-7) \cdot 10^{-7}$ $(1-7) \cdot 10^{-6}$ $(1-4) \cdot 10^{-5}$ $1,6 \cdot 10^{-4}$	[293]
W Nb, Ta	Осаждение примесей сероводородом. W предварительно связывают в тартратный комплекс ($K=30$)	Дуга постоянного тока; $I=6$ а; экспозиция 60 сек, кратер электрода $3,5 \times 5$ мм, спектрограф ИСП—22	Bi, Cd, Sn, Pb Sb	$5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-4}$	[273, стр. 82—93]
W	Осаждение примесей сероводородом ($K=50$)	Дуга переменного тока; Экспозиция $\begin{cases} 40 \text{ сек, } I=0,9 \text{ а} \\ 20 \text{ сек, } I=4 \text{ а} \\ 10 \text{ сек, } I=12 \text{ а} \end{cases}$ Рюмочный электрод с кратером 4×9 мм, спектрограф ИСП—22	As Sb Cd, Sn, Pb, Bi	$5 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-5}$	[273, стр. 227—235]
Mo	Экстракция Mo эфиром из солянокислого раствора ($K=25 \div 50$)	Дуга постоянного тока, 11 а, экспозиция 60 сек, кратер электрода 4×6 мм, спектрограф ИСП—22	Cd, Mn, Cu Pb, Ag, Cr, Ni Mg, Al Ca, Ba, Co, Bi Fe } определяют в необогащенной пробе Sb }	$(1-4) \cdot 10^{-6}$ $(1-4) \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$	[273, стр. 255—264]
Mo	Флотация хлороформом осадка Mo с α -бензоинноксимом из смеси кислот HCl и HNO ₃ ($K=5 \div 10$)	Дуга постоянного тока, 12 а, экспозиция 2 мин, кратер электрода 4×6 мм. Спектрограф ИСП—22	Cd Mg, Al Mn, Cu V, Cr, Fe, Bi Ca, Al, Co, Ni Sn, Pb, Ba, Ti, Zn, Sb Zn	$2 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-4}$ $6 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-3}$	[278]
Mo	Соосаждение W на осадке фосфомолибдата аммония ($K=30$)	Дуга переменного тока, 6 а, экспозиция 60 сек, глубина кратера электрода 1,5 мм, спектрограф КС—55	W	$6 \cdot 10^{-4}$	[296]

* K — коэффициент обогащения.

При химическом обогащении методом осаждения сульфидов концентрируются только элементы сульфидной группы.

Н. Н. Кузнецова и Л. С. Крауз [298] предложили химико-спектральный метод определения ряда примесей в ниобии, основанный на концентрировании примесных элементов экстракцией ниобиевой основы 60 %-ным раствором трибутилфосфата в бензоле из среды 20 н. H₂SO₄.

При пятикратной экстракций извлекается 99,7% Nb. В водную фазу добавляют в качестве коллектора SrSO₄. После выпаривания раствора и прокаливания сухого остатка получается концентрат примесей на основе SrSO₄.

В более поздней работе [299] Н. Н. Кузнецова, исследуя распределение ниобия между сернокислым раствором и раствором три-н-бутилфосфата в бензоле в зависимости от различных факторов, показала, что оптимальные условия экстракции наблюдаются при концентрации H₂SO₄ в пределах 7,5—11,4 н. Ряд авторов рекомендуют концентрировать примеси экстракцией в виде производных диэтилдитиокарбаминовой кислоты [300—302]. По этой методике определяли в ниобии, тантале и титане Ag, Bi, Fe, In, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb и Zn. Пробу растворяли в смеси HF и HNO₃. После отгонки избытка кислот и связывания элемента основы в тартратный комплекс добавляли диэтилдитиокарбаминат натрия и при pH=6,5 проводили пятикратную экстракцию хлороформом. Примеси из хлороформных экстрактов сорбируются на смеси угольного порошка с NaCl (25 : 1) и подвергаются спектральному анализу.

Так как диэтилдитиокарбаминатный метод при анализе ниобия и тантала не обеспечивает концентрирования ряда примесей, разработан другой метод обогащения — экстракция основы ниобия и тантала [302]. Экстракция циклогексаном, трибутилфосфатом и 20 %-ным раствором триоктиламина ниобиевой основы из смеси 5—6 м. HF и 2,5—3 м. H₂SO₄ позволяет концентрировать Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Fe, Pb, Co, Ni, Mn, Sn, Ti, P, Cr, Zn, Zr. При экстракции циклогексаном танталовой основы из смеси 0,4 м. HF и 0,3—0,6 м. H₂SO₄ концентрируются Mg, Ca, Sr, Ba, Be, P, Cd, Cr, Pb, Mn, Cu, As, Sb, Se, Zr, In, Ga, Al, W, Fe, Ni, Co, Ti, Zn, Th, Nb, V, Sm.

И. М. Грекова и В. А. Назаренко [303] при анализе ниобия и тантала высокой чистоты предлагают экстракционное групповое концентрирование микропримесей в виде диэтилдитиокарбаминатов и дитизонатов. Металл-основу предварительно связывают в прочный тартратный комплекс. Экстракцию проводят трижды свежеприготовленным 0,1 м. раствором диэтилдитиокарбаминовой кислоты в хлороформе или 0,001 м. раствором дитизона в хлороформе, разбавленном водой в соотношении 4 : 1.

При определении в чистом ниобии таких примесных элементов, как Co, Cu, Mn, Bi, Pb, Cd, Fe и Mg, основа может быть отделена осаждением аммиаком [304] после предварительного маскирования примесей комплексом III. Фильтрат после отделения ниобия выпаривают на угольном порошке, смешивают с NaCl (20 : 1) и анализируют спектральным методом.

По методике, предложенной для анализа металлического ниобия и тантала [294, стр. 205], одновременно могут концентрироваться 22 примесных элемента экстрагированием основы метилизобутилкетонем в среде 6 м. HF и 4 м. H₂SO₄ для ниобия и 2 м. HF и 4 м. H₂SO₄ для тантала. Трехкратной экстракции практически достаточно, чтобы количественно выделить ниобий. Для полного отделения тантала достаточно, как правило, двукратной экстракции.

При анализе титана для концентрирования примесей отгоняют основу в виде TiCl₄ при хлорировании [273, стр. 108—116] или в виде TiF₄ при фторировании [292].

Низкая температура кипения тетрахлорида титана (136, 4° С) позволяет отделять его от многих элементов. Металл хлорируют в нагреваемой кварцевой трубке в токе хлора в атмосфере углекислого газа. По окончании процесса в реакционной трубке остаются нелетучие примеси, а также 1/20—1/50 часть исходной навески титана в виде двуокиси и оксихлоридов. После

Таблица 72 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Mo	Экстракция Mo из перекисной среды смесью нитрата триалкилбензиламмония с ксилолом ($K=50$)	Дуга постоянного тока, 10а, экспозиция 25 сек, кратер электрода 4×4 мм. Спектрограф ИСП—28	Cd, Ga, Be, Cu Mn, Bi, Cr, In Ni, Sn, Ge, Ba, Sb Al, Mg, Fe	(2—8)·10 ⁻⁷ 1·10 ⁻⁶ (2—5)·10 ⁻⁶ (1—7)·10 ⁻⁵	[297]
Nb	Экстракция Nb из сернокислой среды раствором трибутилфосфата в бензоле ($K=5$)	Дуга постоянного тока, 12 а, экспозиция 2,5 мин, кратер электрода 4×4 мм. Спектрограф ИСП—28	Mn, Cd, Cu Bi, Pb Mg, Sb, Ni, Fe Al, Ti, Co, Ca Cr Ba	(2—6)·10 ⁻⁵ 3·10 ⁻⁴ (5—6)·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻³ 1·10 ⁻³ 4·10 ⁻³	[298]
Nb Ta Ti	Экстракция примесей в виде производных диэтилдитиокарбаминной кислоты хлороформом из среды тартрата аммония ($K=20$)	Дуга постоянного тока, 10 а, экспозиция 90 сек, кратер электрода 4×6 мм, спектрограф ИСП—28	Ag, Mn, Cu Bi, In, Cd, Co, Ni, Pb Zn Fe	1·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻⁵ 5·10 ⁻⁵ 1·10 ⁻⁴	[300]
Nb Ta	Экстракция примесей в виде диэтилдитиокарбаминатов и дитионоватов Без химического обогащения	Слаботочная дуга переменного тока, экспозиция 30 сек. Испарение примесей из угольного электрода в присутствии буферного вещества. Спектрограф ДФС—13 То же Дуга переменного тока, 5 а, экспозиция 60 сек, кратер электрода 4×4 мм. Спектрограф ИСП—51	In Bi, Pb V, Cd, Co, Ni Sb Ti Zn Sn, Pb Sb, V, Mo, Fe Na	1·10 ⁻⁶ 2·10 ⁻⁶ 5·10 ⁻⁶ 1·10 ⁻⁴ 2·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻³ 3·10 ⁻³ 1·10 ⁻³	[303]
	То же	Дуга постоянного тока, 13 а, экспозиция 60 сек, кратер электрода 4×6 мм. Спектрограф ИСП—22	Si	3·10 ⁻³	
Nb	Осаждение Nb-основы аммиаком. Примеси предварительно маскируют комплексонном III ($K=20$)	Дуга постоянного тока, 10 а, экспозиция 60 сек, кратер электрода $4,5 \times 4$ мм. Спектрограф ИСП—30	Co, Cu, Mn Bi, Pb, Cd, Fe Mg	5·10 ⁻⁴ 1·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴	[304]
Nb Ta	Экстракция метилизобутилкетон-ом Nb и Ta из смеси кислот HF и H ₂ SO ₄	—	Ag, Ba, Cd, Co, Cr Cs, Cu, Eu, Fe, Ga Hf, In, Mn, Mo Ni, Sn, Sr, Ti V, W, Zn, Zr	— — — — —	[294]

Таблица 72 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Ti	Отделение Ti-основы в виде TiCl ₄ ($K=20 \div 30$)	Дуга постоянного тока, 13 а, экспозиция 60 сек, кратер электрода $4,3 \times 6$ мм. Спектрограф ИСП—22	Mn, Cu, Cd Mg, Ni In, Pb Ca, Ba, Al, Cr, Co, Bi Zn	1·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻⁵ 5·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁴	[273, стр. 108— 116]
Ti	Отделение Ti-основы в виде TiF ₄ ($K=100$)	Дуга постоянного тока, 10 а, экспозиция 50 сек. Кратер тонкостенного электрода 2×4 мм. Спектрограф ДФС—8	Mn Mg Cr, Cu Pb Al, Fe Ca Ni, Sn	1·10 ⁻⁶ 2·10 ⁻⁶ 3·10 ⁻⁶ 4·10 ⁻⁶ 5·10 ⁻⁶ 7·10 ⁻⁶ 1·10 ⁻⁵	[292]
Ti	Экстракция примесей пирролидинкарбаматом аммония и дитизоном из солянокислой среды	Пропитка графитового электрода раствором концентрата примесей; искра Фейснера; спектрограф Цейсса (для химиков)	Ag, As, Au, Bi, Cd Co, Cr, Cu, Fe, Ga Hg, In, Mn, Nb, Ni, Mo, Pb, Pd, Pt, Sb, Se Sn, Te, Tl, U, V, Zn	1·10 ⁻⁵	[305]

обработки нелетучего остатка азотной кислоты и прокаливания получается концентрат примесей на основе TiO₂. Спектральный анализ полученного концентрата производят методом фракционной дистилляции с носителем (AgCl). Такой метод обогащения позволяет концентрировать 14 элементов: Mg, Ca, Ba, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Pb и Bi. Такие элементы, как V, Mo, Fe, Sn и Sb, определяют в необогащенной пробе.

При фторировании титана (температура сублимации TiF₄ 284° С) удается концентрировать Mn, Mg, Cr, Cu, Pb, Al, Fe, Ca, Ni и Sn. По данной методике V, W, Si, Nb, Ta определить нельзя, так как они образуют летучие фториды. Для удаления титана в виде TiF₄ двуокись титана обрабатывают газообразным фтористым водородом в трубчатой печи при 350—400° С. Остаток двуокиси титана (10—30 мг) с концентратом примесей смешивают с угольным порошком (1 : 1), помещают в тонкостенные электроды и сжигают в дуге постоянного тока.

Метод экстракции примесей хлороформным раствором диэтилдитиокарбамината Na в тартратной среде рекомендуется кроме ниобия и тантала также для концентрирования примесей в металлическом титане.

Большое количество элементов-примесей отделяется из солянокислого раствора титана экстракцией их 5%-ным водным раствором пирролидиндитиокарбамината аммония и 0,01 %-ным раствором дитизона в хлороформе [305]. Титан предварительно связывается в тартратный комплекс. При этом экстрагируется 27 элементов. Обычно достаточно трех—четырёхкратной экстракции. После удаления хлороформа концентрат примесей озоняют, переводят в хлориды в атмосфере царской водки и разбавляют 6 н. HCl. Полученным солянокислым раствором смачивают торец нагретого графитового электрода. Для возбуждения спектров используют искровой генератор Фейснера, для регистрации — спектрограф Цейсса (предел обнаружения элементов 0,00001%). При дуговом возбуждении спектра и работе на спектрографе с большей разрешающей способностью пределы обнаружения могут быть повышены на 1—2 порядка.

В табл. 72 приведены условия химико-спектрального анализа вольфрама, молибдена, ниобия, тантала и титана и чувствительность определения элементов.

4. Спектрофотометрический метод

Наряду со спектральными методами определения малых содержаний примесных компонентов в некоторых случаях применяют спектрофотометрические методы, основанные главным образом на применении органических реагентов, обладающих ценными аналитическими характеристиками. Для повышения чувствительности в некоторых случаях предварительно концентрируют примеси, отделяя основу или выделяя примесные компоненты [306].

Так, например, экстракцией диэтилкарбаминатов хлороформом от элементов основы (Nb, Ta) могут быть отделены примеси Cu, Mn, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Bi, Sb, Mo. С помощью тиомочевины и тиоацетамида в присутствии винной кислоты осаждают такие примесные компоненты, как Cd, Bi, Sb, Sn, Pb.

Основа — ниобий может быть экстрагирована из 11 н. солянокислых растворов амилацетатом; в водной фазе остаются примеси Ca, Sr, Ba, Cu, Co, Zn, Al, Cd, Pb, Mn, V.

Из среды 0,4 м. H_2F_2 и 1,2 м. H_2SO_4 циклогексаном может быть экстрагирован тантал-основа. Молибденовую основу экстрагируют раствором ацетилацетона в хлороформе при $pH=2$. В водной фазе остаются и затем определяются одним из описанных методов Cu, Cd, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, Zr, V, Nb, As, Sb, Cr, Mn, Co, Ni, W, Bi.

Б. М. Добкина и др. [307] предлагают методики определения в металлических ниобии и тантале следующих примесей: циркония с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}\%$, вольфрама $5 \cdot 10^{-4}\%$, ниобия $5 \cdot 10^{-2}\%$, никеля $3 \cdot 10^{-5}\%$, меди $3 \cdot 10^{-4}\%$, молибдена $5 \cdot 10^{-4}\%$, фосфора $1 \cdot 10^{-2}\%$ и хлора $3 \cdot 10^{-3}\%$.

Для определения циркония в ниобии наиболее избирательным является реагент арсеназо IV. Вольфрам определяется цинкдитилом, влияние молибдена уничтожается предварительным восстановлением его до трехвалентного состояния.

Никель в ниобии определяют по реакции с диметилглиоксимом после предварительного выделения его экстракцией в виде производного диметилглиоксима хлороформом и реэкстракции соляной кислотой. Фотометрическое определение проводят непосредственно в реэкстракте.

Медь в ниобии определяют экстракционно-фотометрическим методом, основанным на образовании диэтилдигтиокарбамината меди, экстрагируемого хлороформом. Экстракцию ведут из кислой среды. Реагентом служит диэтилдигтиокарбаминат свинца.

Фосфор в пятиокиси ниобия определяют по реакции образования синего комплекса фосформолибденового гетерополисоединения. В качестве восстановителя применяют смесь сернокислого гидразина и хлористого олова.

Хлор определяют турбидиметрически по реакции образования хлорида серебра, фиксируя фотометрически интенсивность помутнения реакционной смеси.

Ниобий в тантале определяется с пиридилазорезорцином (ПАР).

5. Атомно-абсорбционный метод

Пламенным атомно-абсорбционным методом без предварительного химического обогащения проб определяют в молибдене и вольфраме Al, Ca [308, 309] и Re [310].

Для определения кальция в вольфраме и молибдене используют пламя ацетилен—закись азота, работают на спектрофотометре «Перкин-Эльмер 303» [308]. Влияние щелочных металлов, алюминия и кремния устраняют, добавляя к раствору пробы соли скандия и стронция.

Анализируемую пробу растворяют в 30%-ной H_2O_2 в присутствии лимонной кислоты. Поглощение кальция измеряют по линии 422,7 нм.

Чувствительность определения Ca в растворе в присутствии вольфрамовой и молибденовой основы составляет соответственно 0,2 и 0,3 мкг/мл. При концентрации вольфрама и молибдена в анализируемом растворе 10 мг/мл чувствительность определения Ca в вольфраме составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$, в молибдене $3 \cdot 10^{-3}\%$ (в расчете на металл).

В работе [309] предложена методика определения Ca и Al в вольфраме и молибдене. Использование горелки специальной конструкции, обеспечивающей лучшее перемешивание газов в пламени, позволяет определять Al с чувствительностью $3 \cdot 10^{-4}\%$ и повысить чувствительность определения Ca до $4 \cdot 10^{-5}\%$. Кроме того, при работе с указанной горелкой исключается влияние Al на определение Ca, а также влияние Ca и Si на определение Al. Для устранения влияния основы в растворы анализируемых проб добавляют раствор соли цезия. В присутствии основы предел обнаружения Al 0,3 мкг/мл, Ca 0,04 мкг/мл.

Макро- и микроколичества рения в сплавах на основе вольфрама и молибдена обнаруживают в пламени $C_2H_2-N_2O$ [310]. Металлический вольфрам растворяют в 30%-ной H_2O_2 и NH_4OH в присутствии лимонной кислоты. Металлический молибден растворяют аналогично, но без добавления лимонной кислоты. Основа вольфрама и молибдена практически не влияет на определения.

При концентрации вольфрама и молибдена в анализируемом растворе 20 мг/мл предел обнаружения Re в расчете на металлический вольфрам составляет $7,5 \cdot 10^{-2}\%$, на молибден $5,6 \cdot 10^{-2}\%$.

Для определения примесей в металлах высокой чистоты атомно-абсорбционным методом в некоторых случаях проводят предварительное концентрирование.

Так, в работе [311] описан метод концентрирования Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni и Zn в вольфраме высокой чистоты экстракцией хлороформным раствором 8-гидроксихинолина в присутствии винной кислоты. Хлороформную фазу, содержащую примеси, упаривают до сухих солей, переводят в солянокислый раствор и анализируют атомно-абсорбционным методом. Для более полного извлечения магния экстракцию ведут в присутствии *n*-бутил-амин.

Применение атомно-абсорбционного метода с использованием в качестве атомизатора графитовой кюветы весьма перспективно для анализа высокочистотных веществ, так как абсолютная чувствительность определения многих элементов может быть доведена до 10^{-12} — 10^{-14} г.

При атомно-абсорбционном определении ряда элементов в тугоплавких основах для повышения относительной чувствительности может быть использована дистилляция примесей при высокой температуре.

Так, для определения алюминия и цинка в вольфраме, молибдене, ниобии и тантале Г. И. Николаев [312] предлагает следующий прием анализа.

Исследуемый образец помещают в полость электрода и с помощью дуги постоянного тока (50 а) испаряют анализируемый примесный компонент непосредственно в раскаленную графитовую кювету. Температурный режим кюветы подбирают таким образом, чтобы труднолетучая основа пробы практически не испарялась.

Абсолютная чувствительность определения алюминия $2,5 \cdot 10^{-11}$ г, цинка $1 \cdot 10^{-12}$ г. Метод рекомендуется для определения в тугоплавких металлах (W, Mo, Nb, Ta, Ti и др.) $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-7}\%$ Al и $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-8}\%$ Zn.

6. Нейтронно-активационный метод

Определение примесей в молибдене. Активационный метод определения примесей в молибдене высокой чистоты, предложенный в работе [313] позволяет определять 40 элементов с чувствительностью $<1 \cdot 10^{-5}\%$.

Метод основан на химическом разложении облученной пробы, разделении определяемых элементов методами ионного обмена, экстракции, осаждения и измерении радиоактивности выделенных радиоизотопов на γ -спектрометре.

Анализируемую пробу облучают в ядерном реакторе с потоком нейтронов $3 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 7 дней.

При определении циркония его предварительно (перед облучением) отделяют от молибденовой основы методом экстракции.

Радиохимический метод определения примесей в молибдене с использованием экстракционной вытеснительной хроматографии предложен О. В. Степанец и др. [314]. Методика позволяет определять Mn, Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Co с чувствительностью 10^{-4} — $10^{-6}\%$. Принцип ее заключается в последовательном вытеснении элементов с меньшими константами экстракции из их комплексов субстехиометрическими количествами водного раствора конкурирующего элемента, имеющего большую константу экстракции. Инертным носителем служит пористый фторопласт ПФ—4. В качестве реагента для проведения последовательных разделений на основе обменных реакций используют диэтилдитиокарбаминат цинка в виде раствора в хлороформе. Молибденовую пробу облучают потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 20 час.

Методику нейтронно-активационного определения P, Co, Cr, Fe, Zr, Hf, Ta и Th [315] применяют для анализа молибдена и вольфрама. Анализируемую пробу облучают в реакторе с потоком нейтронов $2 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 250 час. Спустя 10 дней облученную пробу растворяют в смеси HF и HNO_3 в присутствии соответствующих носителей и после выделения определяемых элементов методами осаждения и ионообменной хроматографии измеряют радиоактивность полученных продуктов. Чувствительность определения $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$.

При экспрессном определении вольфрама и гафния в молибдене высокой чистоты компоненты анализируемой пробы после облучения не подвергают химическому разделению [316]. Чувствительность определения вольфрама составляет $6 \cdot 10^{-4}\%$, гафния $1 \cdot 10^{-5}\%$. Пробу облучают 5—10 сек в потоке тепловых нейтронов $3,8 \cdot 10^{11} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$. Через 5 сек после облучения снимают γ -спектр пробы в течение ~10 сек на 100-канальном сцинтилляционном γ -спектрометре. Спустя 1—2 мин снова измеряют γ -активность, обусловленную в основном Mo^{101} ($T_{1/2}$ 14,6 мин), затем вычисляют разность двух спектров и определяют по ней активность $\text{W}^{183\text{m}}$ ($T_{1/2}$ 5,5 сек) по γ -пику 108 кэв. Одновременно определяют и гафний по короткоживущему изотопу $\text{Hf}^{179\text{m}}$. Ошибка определения ~10%. Продолжительность анализа составляет 1,5—2,5 мин. Пробы от реактора к γ -спектрометру доставляют пневмопочтой.

Нейтронно-активационный метод определения меди и цинка в молибдене [317, стр. 61—65] включает отделение основы из раствора пробы после облучения методом осаждения α -бензоиноксимом из солянокислой среды, экстракцию меди четыреххлористым углеродом в присутствии диэтилдитиофосфата и осаждение цинка в виде роданомеркуриата. Пробу облучают в канале реактора потоком нейтронов $1,8 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 8 час.

Определение примесей в вольфраме. Нейтронно-активационный метод определения более 30 примесей в вольфраме описан в работе [318]. Активность короткоживущих радиоизотопов Al, Mn, Ti и V измеряют после облучения без химического разрушения образца. Остальные элементы разделяют методом ионообменной хроматографии, их содержание устанавливают с помощью γ -спектрометра. Элементы Ca, S и P можно также определять, измеряя β -излучение.

Образец металлического вольфрама облучают потоком тепловых нейтронов $3 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$. Время облучения зависит от периода полураспада определяемого элемента и находится в диапазоне от нескольких секунд (Al) до 7 дней (Ag, Ca, P, S). При определении кислорода и кремния образец облучают

быстрыми нейтронами с энергией 14 Мэв. Чувствительность определения составляет от $3 \cdot 10^{-2}$ (Rb) до 5 мкг (S).

Следы примесей в вольфраме определяют [319] с помощью активации образца тепловыми нейтронами с последующим отделением вольфрамовой основы осаждением α -бензоиноксимом и измерением активности примесей на сцинтилляционном γ -спектрометре. Анализируемую пробу облучают в течение 3 дней потоком тепловых нейтронов $3,4 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$. Метод позволяет определять примеси, период полураспада которых находится в пределах от 4 час до 200 дней (Cu, As, Mo, Zn, Cr, Na, K, Fe и др.) с чувствительностью 10^{-8} — 10^{-6} г.

При радиоактивационном методе определения мышьяка в вольфрамовом порошке [320] пробу облучают в течение 7 дней потоком нейтронов $1,3 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$. Активность изотопов As измеряют после химического разложения облученной пробы и отделения мышьяка от вольфрамовой основы.

При определении натрия и калия в вольфраме [321] пробу облучают в течение 400 сек в ядерном реакторе потоком нейтронов $5 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ и отделяют основу от изотопов анализируемых элементов. Определяемые компоненты химически разделяют, пропуская раствор облученной пробы в смеси HF и HNO_3 через колонку с анионитом Дауэкс 1×8 в NO_3 -форме. После отделения вольфрама измеряют активность Na^{24} ($T_{1/2}$ = 15,06 час) и K^{42} ($T_{1/2}$ = 12,44 час). Чувствительность определения Na 0,005 мкг, K 0,2 мкг.

В. И. Спицын с соавторами [322] предложил нейтронно-активационное определение натрия в вольфраме без химического разрушения пробы.

Образец вольфрама облучают в реакторе с потоком нейтронов $8,7 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 20 час. Чтобы уничтожить влияние вольфрама, γ -лучи фильтруют через свинцовую пластинку толщиной 100 мм, что позволяет в 10^6 раз уменьшить γ -излучение вольфрама, в то время как γ -излучение Na^{24} снижается только на 2%.

Определение примесей в ниобии и тантале. Нейтронно-активационный метод позволяет определять с чувствительностью 10^{-6} — $10^{-9}\%$ Na, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Sb, La, Hf, Ta, W, Re и с чувствительностью 10^{-4} — $10^{-5}\%$ Fe, Ni в ниобии, ниобате лития и пентаокиси ниобия [323]. Пробу облучают потоком нейтронов $1 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 10 и 100 час. Для измерения спектров проб после химического разложения используют полупроводниковый спектрометр с германиево-литиевым детектором (21 см^3).

Методика экспрессного активационного определения, разработанная Е. М. Лобановым и др. [317, стр. 9—15], позволяет без химического разрушения пробы определять в чистом ниобии Hf, Ta и W. Гафний определяется по короткоживущему изотопу Hf^{179} ($T_{1/2}$ = 19 сек) с использованием пневмопочты. Анализируемую пробу облучают потоком нейтронов $3 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 30 сек. Через 5 сек после облучения в течение 38 сек измеряют активность Hf^{179} при помощи 100-канального сцинтилляционного γ -спектрометра. Спустя 2 мин измерение повторяют, чтобы учесть влияние излучения более долгоживущих изотопов. Чувствительность определения Hf $1 \cdot 10^{-5}\%$. Время, необходимое для определения Hf в образце, не превышает 3—3,5 мин.

Определение вольфрама и тантала в ниобии по изотопам W^{187} ($T_{1/2}$ 24 час) и Ta^{182} ($T_{1/2}$ 111 дней) обеспечивает наибольшую чувствительность по сравнению с методами, в которых используют более короткоживущие изотопы. Радиоактивность измеряют спустя 15 час после 30 мин облучения пробы в потоке нейтронов $1,8 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$.

Нейтронно-активационное определение тантала в ниобии и ниобия в тантале включает отделение макроосновы от микропримеси (после облучения пробы) экстракцией бензольным раствором α -н-нонилпиридин-*N*-оксида [324]. При определении тантала в ниобии пробу облучают 2 час в потоке медленных нейтронов $1,8 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$; для определения ниобия пробу тантала облучают 10 мин в потоке нейтронов $1 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$. Чувствительность определения Ta 0,001, Nb 0,01 мкг.

МЕТАЛЛО- И ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ
ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Определение примесей в титане. Метод нейтронно-активационного анализа [325] позволяет определять в титане и двуокиси титана U, Mn, In, Na, K, Ga, Cu, Ag, As, Ba, Ca, Cr, Co, Fe, Zn, Ni, Sn, Sc, Hf, Ta, Ce, La, Eu, Sb, Au, W и Mo.

Пробу облучают в течение 15 час в потоке нейтронов 10^{14} $n/cm^2 \cdot сек$ или 1 неделю в потоке $5 \cdot 10^{12}$ $n/cm^2 \cdot сек$ и выдерживают после облучения 24 час. При определении U, Mn и In по короткоживущим изотопам U^{239} ($T_{1/2}$ 23,5 мин), Mn^{56} ($T_{1/2}$ 2,58 час) и In^{116m} ($T_{1/2}$ 54 мин) пробу облучают в течение 3 час и выдерживают ~ 15 мин. Химическое разделение элементов проводят методом ионного обмена и осаждения. Активность выделенных радионуклидов измеряют на γ -спектрометре с Ge (Li)-детектором. Чувствительность определения составляет от $5 \cdot 10^{-4}$ (As, Au) до 5 мкг (Sn).

Методика неdestructивного активационного определения Hf, U, Al, Cu, Mn, Na, As, Sb и Cr в титане и его двуокиси с использованием короткоживущих изотопов разработана Д. И. Блинковым и Е. М. Лобановым [326]. Для повышения чувствительности и снижения ошибки анализа при расшифровке сложных γ -спектров активированных проб применяют различные графические методы и обработку на ЭВМ. Чувствительность определения, %: Hf 10^{-5} , Mn 10^{-7} , Cu $2 \cdot 10^{-4}$, Na и U $3 \cdot 10^{-5}$, Al и As $1 \cdot 10^{-4}$, Sb $5 \cdot 10^{-5}$. Продолжительность анализа от 5 мин до 2 час.

Определение Au, Cu и Zn в металлическом титане с чувствительностью соответственно $1 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ г предложено А. Г. Ганиевым и соавторами [317, стр. 61—65]. Анализируемую пробу облучают потоком нейтронов $1,8 \cdot 10^{13}$ $n/cm^2 \cdot сек$ в течение 8 час. По истечении около 14 час анализируемые примеси выделяют экстракцией, осаждают и измеряют их активность.

При производстве губки титана восстановлением четыреххлористого титана магнием получается весьма непрочная в горячем состоянии реакционная масса, в которой после слива хлористого магния содержится более одной трети магния, участвующего в процессе. Этот магний находится в капиллярно-пористой реакционной массе, и до сих пор его извлекали только в процессе вакуумной сепарации или гидрометаллургической обработки. Исследования последних лет показали, что капиллярный магний взаимодействует с расплавом низших хлоридов титана, введенным в конце операции восстановления. Это не только позволяет повысить цикловую мощность аппаратов восстановления, но и эффективно использовать гидрометаллургический процесс для извлечения титана из реакционной массы. Опытные-промышленные исследования по разработке нового магниетермического процесса, несомненно, позволят вскрыть все его преимущества.

Значительные работы выполнены по разработке физико-химических основ получения легированной губки титана.

Необходимость этих работ определяется трудностями получения однородных сплавов тугоплавких металлов Ti—Mo, Ti—W и Ti—Fe прямой плавкой в дуговых печах.

При магниетермическом восстановлении раствора хлоридов тугоплавких металлов получена реакционная масса. После вакуумной сепарации она превращалась в легированную губку, в которой тугоплавкий металл был равномерно распределен, однако расчетному составу сплава отвечало 80% губки (центральная часть).

В механизме образования равномерного сплава определяющую роль, видимо, играют термодиффузионные процессы, которые приводят к усреднению состава сплава тугоплавких металлов.

На основе работ по магниетермии титана, выполненных в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, производство металлического титана может быть усовершенствовано внедрением процессов с полным использованием магния и получением губки, легированной тугоплавкими металлами. Это не только существенно повысит мощность отечественных предприятий, но и снизит себестоимость титана и сплавов на его основе.

1. Термодинамика реакций восстановления титана из четыреххлористого титана магнием¹

Магнито-термическое восстановление $TiCl_4$, являющееся основным промышленным способом получения металлического титана, запатентовано в 1940 г. [327]. С тех пор опубликовано много работ, посвященных изучению этого процесса.

Согласно теории Ф. Вартмана и др. [328], процесс сводится к взаимодействию $TiCl_4$ с магнием по уравнению

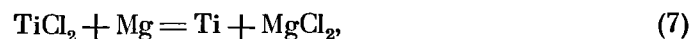
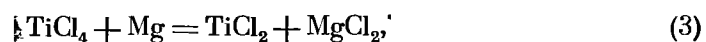


Это уравнение показывает только конечный результат восстановления, не раскрывая, как этот процесс протекает в действительности.

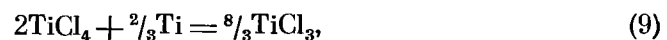
Термодинамический анализ некоторых основных и вторичных реакций магнито-термического восстановления проведен рядом исследователей [243, 329–330].

Кроме $TiCl_4$ существуют низшие хлориды титана — $TiCl_3$ и $TiCl_2$, которые могут быть промежуточными продуктами в реакции (1).

Р. А. Сандлер [329], рассматривая реакции, возможные в процессе восстановления $TiCl_4$ магнием, подразделяет их на три группы: основные — восстановление $TiCl_4$ магнием до $TiCl_3$, $TiCl_2$, Ti , реакции довосстановления низших хлоридов титана:



вторичные реакции:



При взаимодействии веществ в конденсированных фазах в температурном интервале 923–1323° K возможно протекание основных реакций (2)–(4), а также реакций довосстановления низших хлоридов титана (5)–(7). Разница в изменении величин свободной энергии этих реакций незначительна, поэтому термодинамический анализ дает однозначный ответ на вопрос, образуется ли титан непосредственно по реакции (4) или через низшие хлориды.

При взаимодействии в газовой фазе в интервале температур 923–1323° K большей убылью величин свободной энергии характеризуются реакции первичного образования низших хлоридов титана (2)–(3). Реакция непосредственного восстановления $TiCl_4$ до металлического титана (4) имеет меньшую величину убыли свободной энергии.

¹ Авторы: В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов, С. Г. Моисов.

Вполне возможны также вторичные реакции между $TiCl_4$ и металлическим титаном с образованием $TiCl_2$ (8) и $TiCl_3$ (9).

Преобладающая роль отдельных реакций, очевидно, зависит от конкретных условий процесса восстановления.

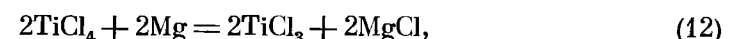
Ю. Н. Ольхов и С. В. Огурцов [330] провели термодинамический расчет реакции взаимодействия в системе $TiCl_4—TiCl_3—TiCl_2—TiCl—Ti—Mg—MgCl—MgCl_2$ для температурного интервала 300–2500° K. Данные этого расчета также подтверждают возможность протекания реакций (2)–(7).

Изменение величины свободной энергии реакций (2), (3) с образованием соответственно $TiCl_3$ и $TiCl_2$ незначительно больше, чем в случае образования металлического титана (4) во всем диапазоне температур (300–2500° K).

Реакции (2)–(4) рассчитаны на один атом магния, но если рассчитывать изменение свободной энергии реакции восстановления $TiCl_4$ магнием на два атома магния (1), что соответствует процессу восстановления в условиях избытка магния, то величина изменения свободной энергии для реакции (1) возрастет вдвое по сравнению с реакцией (4).

При температурах до 1700° K создаются благоприятные условия для протекания реакции (1) образования металлического титана, чем низших хлоридов по реакциям (2), (3). При более высоких температурах убыль свободной энергии реакции (1) становится соизмеримой с этой величиной для реакции (2) образования треххлористого и реакции (3) образования двуххлористого титана.

Реакции образования низших хлоридов титана и монохлорида магния



а также реакции (10), (11) выше температуры плавления титана характеризуются большей убылью свободной энергии, чем реакция (1). Необходимо еще учитывать, что выше температуры плавления титана вероятность протекания реакций довосстановления низших хлоридов титана до металла меньше.

На основании этого авторы работы [330] полагают, что при температурах выше 1700° K восстановление $TiCl_4$ магнием должно проходить до низших хлоридов титана, являющихся в этих условиях конечными продуктами взаимодействия.

Таким образом, с точки зрения термодинамики магнито-термический процесс может протекать в двух температурных областях: низкотемпературной (до 1690° K) и высокотемпературной (выше 1690° K). В первой доминируют реакции взаимодействия $TiCl_4$ с Mg с образованием металлического титана, во второй — реакции получения низших хлоридов титана — конечных продуктов процесса восстановления. При этих температурах возможны также реакции взаимодействия металлического титана с хлористым магнием.

Кинетика и механизм реакции восстановления $TiCl_4$ магнием. Уже в одном из первых исследований, посвященных изучению магнито-термического восстановления четыреххлористого титана [328], было высказано предположение, что процесс восстановления происходит между парами четыреххлористого титана и пленкой жидкого магния на вертикальных поверхностях губки, смачиваемых расплавленным магнием. Взаимодействие на вертикальных плоскостях облегчается стеканием с них жидкого хлористого магния, благодаря чему создаются наилучшие условия для контакта между парами четыреххлористого титана и восстановителем.

Была высказана и другая гипотеза — о возможности взаимодействия между четыреххлористым титаном и парами магния в газовой фазе [331].

В работе [332] изучена температурная зависимость скорости процесса взаимодействия тетрахлорида титана с магнием и оценены величины кажущейся энергии активации процесса. Установлено, что с увеличением пода-

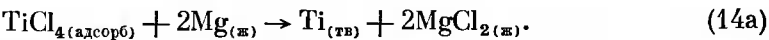
ваемой в реактор порции четыреххлористого титана (т. е. с повышением концентрации $TiCl_4$ в реакторе) в температурном интервале $700-900^\circ C$ значения $E_{акт}$ процесса восстановления уменьшаются:

Количество $TiCl_4$, см ³ . . .	2	5	10	15
$E_{акт}$, кал/моль	25 700	15 600	10 750	10 750

По мнению авторов, уменьшение значений кажущейся энергии активации с увеличением подаваемых количеств титана указывает на гетерогенный катализ. Катализатором в данной реакции служит растущая губка титана, реакционная поверхность которой возрастает с увеличением скорости подачи четыреххлористого титана [332, 334].

На основании полученных данных предложен автокаталитический механизм восстановления $TiCl_4$ магнием. Согласно предложенной схеме, молекулы тетрахлорида титана активированно адсорбируются на «активных центрах», под которыми подразумеваются участки губки, не покрытые пленкой хлористого магния.

Активированная адсорбция приводит к ослаблению сил связи между титаном и хлором в молекуле $TiCl_4$ и ускоряет ее взаимодействие с восстановителем. Общая схема процесса представляется как



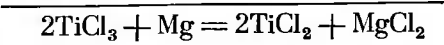
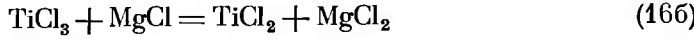
Авторы работы [332] допускают в принципе, что ослабление молекулярных связей может быть настолько велико, что приведет к диссоциации адсорбированных молекул на низшие хлориды, которые затем довосстанавливаются магнием.

Суммарная скорость процесса определяется числом «активных» центров и температурой, а число «активных» участков в свою очередь — скоростью подачи четыреххлористого титана в реактор.

Представления об автокаталитическом характере взаимодействия получили дальнейшее развитие в работах [330, 335], в которых выдвигается предположение о гетерогенном катализе в процессе восстановления. Имеется ряд работ, авторы которых придерживаются других взглядов на механизм процесса восстановления. Не отрицая в принципе возможность взаимодействия в конденсированных фазах, они отводят существенную роль процессам восстановления в газовой фазе. Так, в работе [336] указывается, что прохождение реакции (1) в газовой фазе невозможно вследствие необходимости тройного соударения молекул. Более вероятным представляется предположение о двойных соударениях. Поэтому предложены две схемы взаимодействия по реакции (3):



после чего



Образовавшийся дихлорид титана конденсируется на стенках стакана или поверхности губки и довосстанавливается магнием, поднимающимся по капиллярам губки.

Такое заключение сделано на основании анализа продуктов восстановления, накопившихся в специальном сборнике, подвешенном внутри реактора над уровнем расплавленного магния. Состав этих продуктов близок к стехиометрическому по реакции (3).

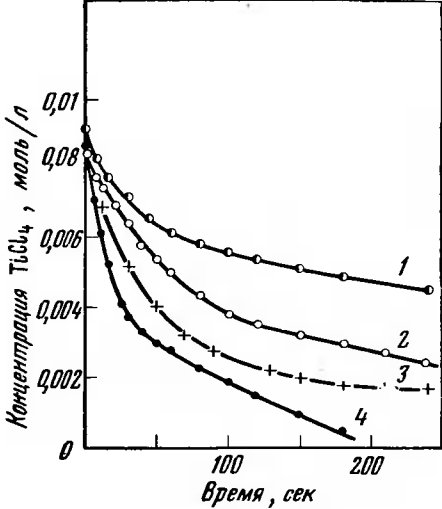


Рис. 65
Влияние на скорость взаимодействия тетрахлорида титана с магнием температуры, $^\circ C$
1 — 750;
2 — 800;
3 — 850;
4 — 950

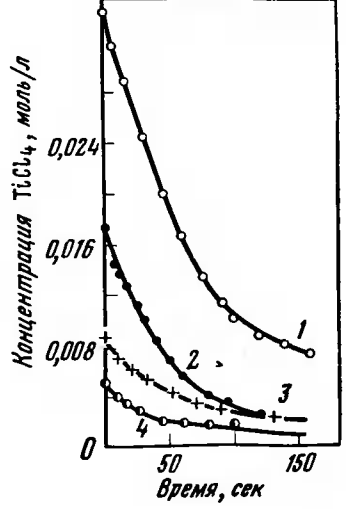


Рис. 66
Влияние на скорость взаимодействия исходной концентрации $TiCl_4$, моль/л
1 — 0,032;
2 — 0,018;
3 — 0,008;
4 — 0,005

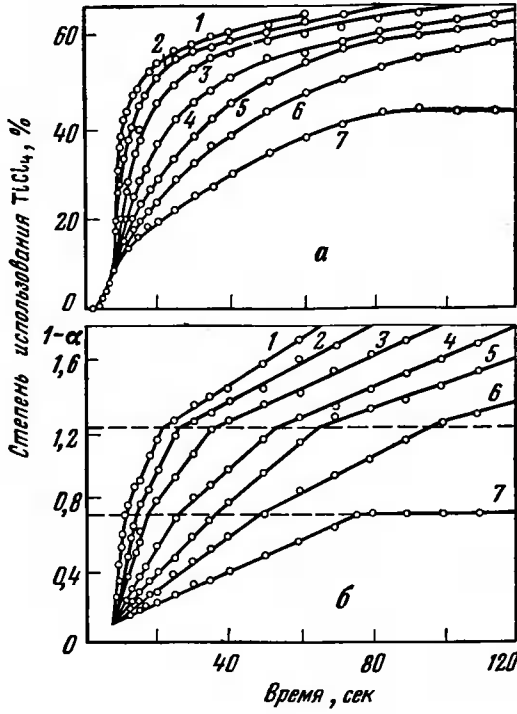


Рис. 67
Кинетика взаимодействия тетрахлорида титана с магнием:
а — в обычных координатах,
б — в аноморфированных координатах.
Температура, $^\circ C$
1 — 950;
2 — 900;
3 — 850;
4 — 800;
5 — 740;
6 — 720;
7 — 680

По мнению автора, реакция восстановления четыреххлористого титана магнием протекает ступенчато с образованием $TiCl_3$ и $TiCl_2$. Преимущественное развитие взаимодействия в газовой или конденсированной фазах определяется скоростью подачи в реактор $TiCl_4$ и парциальным давлением инертного газа.

Данные о влиянии концентрации тетрахлорида на скорость процесса восстановления [336] представлены на рис. 65. Установлено, что они описываются уравнением второго порядка по $TiCl_4$. С увеличением концентрации тетрахлорида общая скорость взаимодействия возрастает и при определенных значениях становится независимой от нее, т. е. описывается уравнением нулевого порядка (рис. 66).

Автор вводит понятие о «фронте реакций», который при больших концентрациях TiCl_4 может приближаться к поверхности губки и в пределах достигать ее. Постоянное значение скорости взаимодействия объясняется лимитирующим влиянием поступления восстановителя в зону реакции.

Авторы работы [337], изучая процесс восстановления, также пришли к выводу, что магний взаимодействует с тетрахлоридом титана, находясь в газообразном состоянии. Кривые изменения концентрации TiCl_4 во времени описываются уравнением второго порядка ($E_{\text{акт}} = 28\,600 \text{ кал/моль}$). Восстановление происходит ступенчато с образованием TiCl_2 в качестве промежуточного продукта. Кривые изменения концентрации TiCl_2 в течение опыта имеют максимум, характерный для промежуточных веществ в последовательно протекающих реакциях.

Исследованиями, обобщенными в работах [338, 339], показано, что лимитирующей стадией процесса восстановления на разных этапах его развития могут быть и химические, и чисто физические факторы. На кинетических кривых (рис. 67) наблюдается индукционный период, а скорость процесса проходит через максимум. Аноморфирование кривых позволяет установить, что константы скорости и энергии активации, а следовательно, и механизм процесса изменяются на разных этапах его протекания. Точки перелома на спрямленных участках кривых во всех случаях соответствуют определенному количеству прореагировавшего четыреххлористого титана. Это, по-видимому, свидетельствует о торможении процесса восстановления образующимися продуктами. По мнению авторов, на первой стадии восстановления, когда магний может беспрепятственно поступать в газовую фазу, лимитирующим фактором является химическое взаимодействие ($E_{\text{акт}} = 23\,000 \text{ кал/моль}$). Скорость второй стадии взаимодействия лимитируется поступлением восстановителя в зону реакции через слой продуктов, образовавшихся на поверхности магния ($E_{\text{акт}} = 16\,000 \text{ кал/моль}$). Наконец, при дальнейшем накоплении продуктов реакции лимитирующей стадией оказывается вязкое течение MgCl_2 , обволакивающего частички титана ($E_{\text{акт}} = 6\,600 \text{ кал/моль}$).

Введение титановой затравки, по данным трех исследователей, не ускоряет (автокатализ) процесс. Роль губки состоит лишь в увеличении поверхности испарения магния.

В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР для изучения процесса взаимодействия TiCl_4 с Mg был выбран монометрический метод. При этом учитывали неточности в методическом оформлении ранее проведенных исследований. Подачу производили с помощью шприца через специальный кран-дозатор. Изменение давления в реакторе контролировали U-образным манометром и преобразовывали в электрические сигналы. Применение в качестве регистрирующего прибора осциллографа обеспечивало возможность улавливания очень быстрых сигналов и позволило значительно повысить точность записи изменения давления в реакторе. Помимо градуировки реактора по давлению определяли скорости испарения подаваемых пропорций дегазированного TiCl_4 без магния для сопоставления с данными при взаимодействии с магнием. Кривые зависимости количества прореагировавшего TiCl_4 от продолжительности процесса представлены на рис. 68. Каждой кривой соответствует одно и то же количество поданного TiCl_4 . При степени использования восстановителя 50–60% (за измеренный промежуток времени) взаимодействует практически весь поданный TiCl_4 . Количество прореагировавшей жидкости начинает уменьшаться при подаче последней порции (степень использования магния 75–80%).

На всех кривых заметен небольшой индукционный период, затем количество прореагировавшего четыреххлористого титана быстро возрастает, и, наконец, процесс взаимодействия затухает. Крутизна кривых возрастает с каждой последующей подачей TiCl_4 , достигает максимума при степени использования восстановителя 55–65% и снова уменьшается при подаче последних порций четыреххлористого титана.

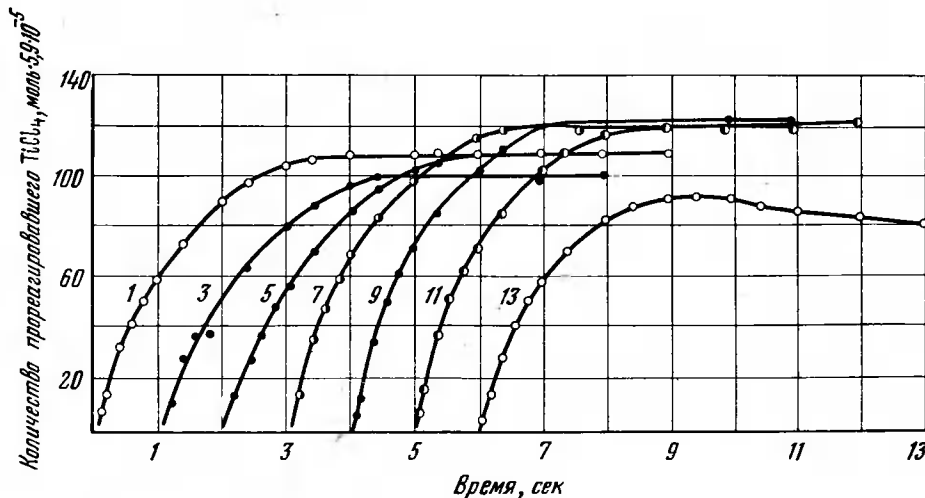


Рис. 68

Зависимость количества прореагировавшего TiCl_4 от времени
Цифры на кривых — номера очередных порций TiCl_4

Как известно из литературы, S-образный вид кинетических кривых характерен для топохимических реакций, широко распространенных в металлургическом производстве [340].

Особенностью этих процессов является то, что взаимодействие протекает на поверхности раздела фаз, имеет гетерогенный характер с изменяющейся в ходе реакции степенью гетерогенности, с меняющимися условиями подвода восстановителя и отвода продуктов реакции и т. д. Кинетика подобных процессов подчиняется закономерностям топохимических процессов. Вид кинетических кривых топохимических реакций аналогичен виду кривых гомогенных автокаталитических реакций, однако механизмы их существенно различаются.

Поэтому для математической обработки экспериментальных данных использовано топохимическое уравнение Ерофеева—Колмогорова

$$\alpha = 1 - \exp(-r\tau^n), \quad (17)$$

где α — доля прореагировавшего к моменту вещества; n и r — постоянные.

Величина n отражает характер развития реакционной зоны. Если $n > 1$, исследуемый процесс находится в кинетической области, при $n=1$ можно предположить, что взаимодействие протекает во всем объеме реагирующего вещества. Наконец, при $n < 1$ процесс идет в диффузионной области [104].

Постоянные n и r можно определить, аноморфируя полученные данные в координатах $x = \ln \tau$ и $y = \ln [-\ln (1 - \alpha)]$. Дважды логарифмируя уравнение (17), получаем

$$\ln [-\ln (1 - \alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln r, \quad (18)$$

являющееся уравнением прямой $y = ax + b$, где $a = n$, $b = \ln r$.

На рис. 69 представлена зависимость степени взаимодействия TiCl_4 с Mg от его продолжительности в координатах Ерофеева—Колмогорова. Криволинейность участка, по-видимому, связана с протеканием восстановления в начальный момент реакции в газовой фазе. На остальных двух участках кривой опытные точки хорошо ложатся на прямые, отличающиеся различным наклоном. Таким образом, уравнение Ерофеева—Колмогорова применимо для описания кинетики взаимодействия на этих этапах его протекания. Переломы на прямых, вызванные, очевидно, изменением характера взаимодействия, происходят после того, как израсходовано более 85–90% поданного четыреххлористого титана.

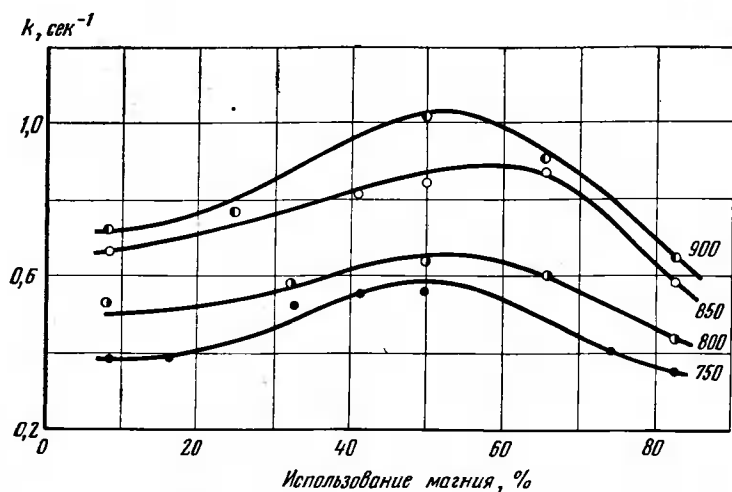
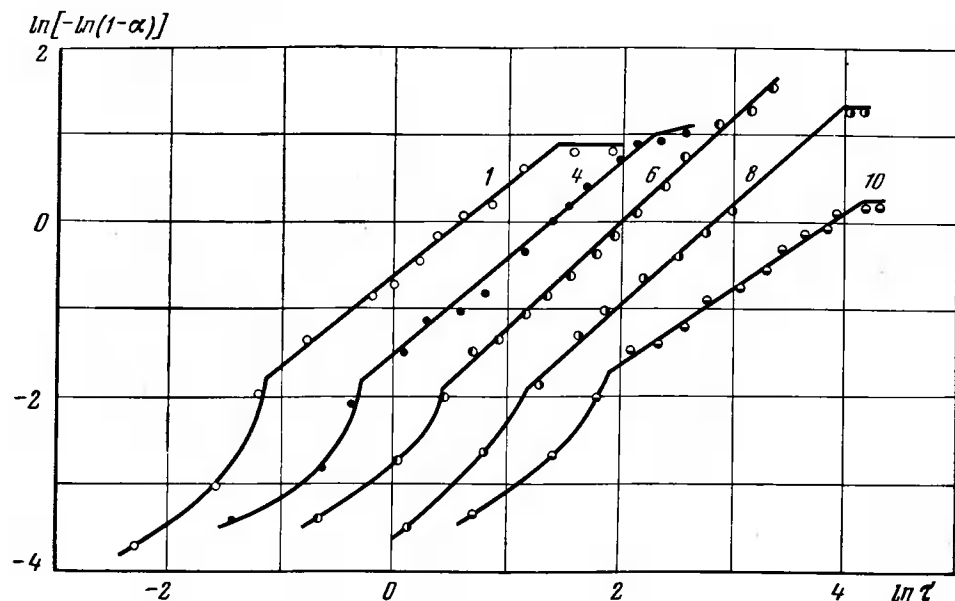


Рис. 69
Зависимость степени взаимодействия тетрахлорида титана с магнием от времени
Цифры на кривых — номера очередных порций TiCl_4

Рис. 70
Изменение константы скорости в зависимости от степени использования магния
Цифры на кривых — температура, °C

Экспериментальные данные для прямолинейных участков кривых обработаны по методу наименьших квадратов. Из полученных уравнений определены коэффициенты n и r и рассчитаны константы скорости процесса взаимодействия TiCl_4 с магнием. Кинетические константы рассчитаны по уравнению Саковича [104]:

$$k = n \cdot r^n, \quad (19)$$

где k — константа скорости.

Изменение величины константы скорости в зависимости от времени использования восстановителя (или от времени развития реакционной по-

Рис. 71
Зависимость константы скорости от температуры

Подача TiCl_4 , см³:
1 — 0,2,
2 — 0,4,
3 — 0,6,
4 — 1,0

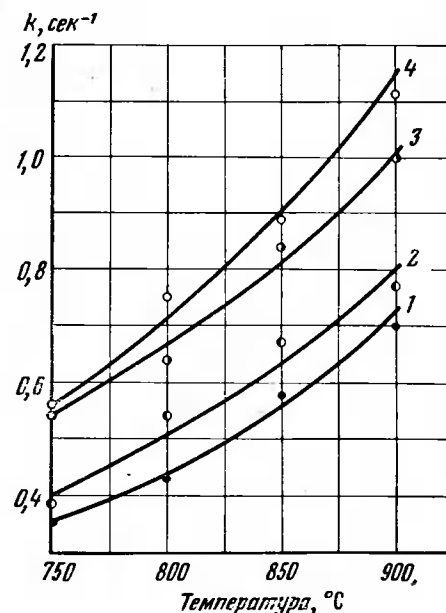
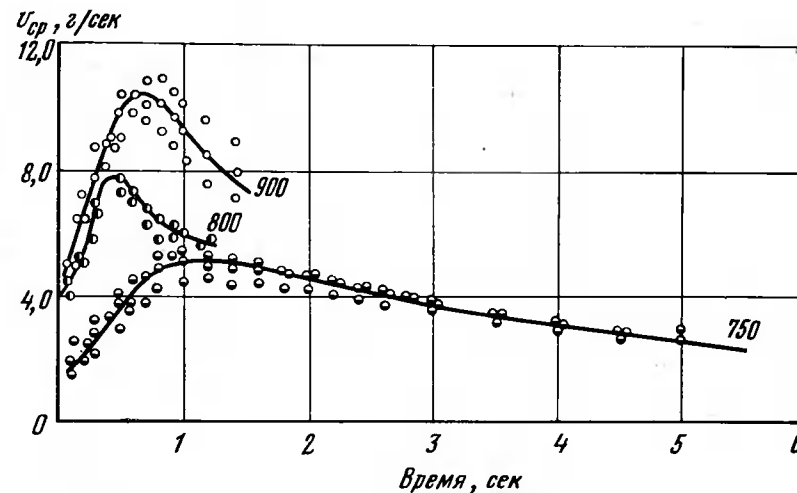


Рис. 72
Изменение средней скорости срабатывания четыреххлористого титана со временем
Цифры на кривых — температура, °C



верхности) представлено на рис. 70 (данные получены при подаче TiCl_4 порциями по 1 см³).

Максимальная скорость процесса восстановления достигается при коэффициенте использования магния, равном 50—60%.

Температурные зависимости констант скорости представлены на рис. 71 (для построения кривых использованы константы, полученные при одинаковой степени использования восстановителя). Скорость процесса восстановления четыреххлористого титана магнием увеличивается с ростом температуры.

Рассчитанные на основании экспериментальных данных величины кажущихся энергий активации для порций TiCl_4 по 1; 0,6 и 0,2 мл соответственно равны 4000, 5400, 24 850 кал/моль. Таким образом, величина $E_{\text{акт}}$ процесса восстановления уменьшается с ростом исходной концентрации TiCl_4 в реакторе. Это подтверждает предположение, что концентрация четыреххлористого титана оказывает решающее влияние на механизм процесса восстановления.

При малых концентрациях создаются предпосылки для преимущественного протекания взаимодействия в газовой фазе. Величина $E_{\text{акт}}$ этих процессов относительно велика (24 850 кал/моль). При увеличении концентрации TiCl_4 преимущественно развивается взаимодействие на поверхности губки, и значения энергии активации падают до 5400 кал/моль и ниже, что характерно для процессов, локализованных на какой-то реакционной поверхности. Кривые на рис. 72 характеризуют протекание процессов срабатывания отдельных порций TiCl_4 . На основании полученных в ИМЕТ АН СССР данных и анализа работ других исследователей можно сделать некоторые выводы о характере процесса взаимодействия TiCl_4 с магнием в условиях лабораторного реактора.

Как было показано выше, процесс восстановления, за исключением начального момента, подчиняется топкинетическим зависимостям. Это позволяет утверждать, что основная масса TiCl_4 восстанавливается не в газовой фазе, а на реакционной поверхности, образующейся в процессе восстановления. Небольшой криволинейный участок на кинетических кривых, по-видимому, связан с протеканием взаимодействия между парами магния, находящимися над реакционной поверхностью, и парами TiCl_4 . Однако количество восстановителя в газовой фазе относительно невелико по сравнению с количеством подаваемого TiCl_4 . Фронт взаимодействия паров тетрахлорида с парами магния, который в начале процесса несколько удален от поверхности магния, перемещается по направлению к ней и достигает ее. Очевидно, чем выше температура процесса и меньше концентрация TiCl_4 в атмосфере реактора, тем больше будет развиваться процесс, протекающий в газовой фазе. Полученные результаты согласуются с данными работы [336], где также высказано предположение о существовании подвижного фронта взаимодействия, который при определенных концентрациях четыреххлористого титана локализуется на реакционной поверхности. При низких концентрациях TiCl_4 количества магния, находящегося в парообразном состоянии, достаточно для восстановления четыреххлористого титана в газовой фазе.

Образовавшиеся частички титана осаждаются на зеркале расплавленного магния и стенках реакционного стакана. При восстановлении TiCl_4 образуется также второй продукт взаимодействия — хлористый магний, в присутствии которого магний начинает смачивать стенки стакана и поднимается по ним. В результате появляется возможность протекания процесса восстановления на боковых стенках стакана над первоначальным уровнем расплавленного магния. Образующиеся титановые частички служат реакционной поверхностью, на которой в дальнейшем и локализуется процесс восстановления. Кинетика взаимодействия, происходящего на поверхности частиц титана, описывается уравнением прямой линии в координатах Ерофеева—Колмогорова.

Как уже упоминалось выше, в работе [332] высказано предположение, что химическому взаимодействию должна предшествовать активированная адсорбция молекул четыреххлористого титана на свободных от магния и хлористого магния участках титановой губки. Ослабление связей между атомами титана и хлора в адсорбированной молекуле TiCl_4 облегчает протекание процесса восстановления. При этом не исключается возможность полной диссоциации молекулы четыреххлористого титана на реакционной поверхности.

В последние годы в литературе опубликован ряд работ, подтверждающих это предположение и позволяющих развить его. Так, по данным работы [341], посвященной изучению состояния поверхности титана в хлорсодержащей атмосфере, экспериментально определенные величины адсорбции TiCl_4 (при 227° К) практически совпадают с расчетными, полученными из системы мономолекулярного слоя для диссоциированной адсорбции. Значения поверхностных потенциалов и очень низкие ($< 10^{-6}$ мВ рт. ст.) равновесные давления TiCl_4 позволяют утверждать, что даже при таких низких темпера-

турах пары четыреххлористого титана хемосорбируются поверхностью металлического титана. Диссоциирующая адсорбция в принципе может идти по следующим схемам:



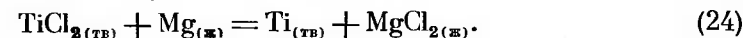
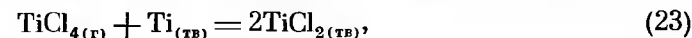
Термодинамические расчеты показывают, что образование TiCl_2 вероятнее, чем образование других хлоридов. Поэтому высказывается предположение, что поверхностный слой ($\sim 50 \text{ \AA}$) состоит из Ti^{2+} и Cl^- . Диссоциирующая адсорбция TiCl_4 на титане приводит к образованию металлической связи между атомами хлора и титана. Такие связи действительно имеются в молекуле двуххлористого титана. При повышении температуры термодинамическая вероятность образования TiCl_2 значительно возрастает.

Данные работы [341] позволяют с достаточной достоверностью предполагать, что при температурах магнетермического восстановления (800—900° С) происходит не активированная адсорбция TiCl_4 на титане (которая уменьшается с ростом температуры и при 800—900° С практически не может быть), а хемосорбция молекул четыреххлористого титана, приводящая к образованию двуххлористого титана. Имеются и другие работы, подтверждающие, что взаимодействие титана с TiCl_4 при температурах 300—1000° С приводит к образованию дихлорида титана [342, 343].

На основании изложенного выше можно сказать, что при магнетермическом восстановлении четыреххлористого титана взаимодействие происходит между его парами и поверхностью металлического титана. Оно начинается на «активных» участках губки и развивается вокруг них. Скорость взаимодействия в начальной стадии процесса невелика. Это связано с трудностью возникновения «активных» участков и их малыми размерами. По мере роста «активных» центров поверхность каждого из них увеличивается и повышается скорость взаимодействия. Этот процесс автокаталитический, так как образование продукта реакции (в данном случае TiCl_2), приводящее к увеличению поверхности раздела фаз, вызывает рост скорости взаимодействия [95, 340].

При дальнейшем развитии процесса отдельные реакционные зоны, возникшие у различных участков, постепенно сливаются в одну, фронт реакции уменьшается и скорость взаимодействия падает.

В результате взаимодействия на поверхности титановой губки образуется слой двуххлористого титана, восстанавливаемый затем поступающим на поверхность металлическим магнием. Предположительную схему процесса восстановления в этом случае можно представить следующими уравнениями:



Роль титановой поверхности при этом представляется совсем в другом аспекте. Металлический титан непосредственно участвует в реакции, являясь одним из ее исходных компонентов. Восстановление протекает на поверхности титановой губки, и скорость его пропорциональна величине реакционной поверхности, участвующей в реакции.

Такое предположение подтверждается данными об изменении величины константы скорости процесса восстановления в зависимости от степени использования магния (или, что равносильно, от развития поверхности губки). Скорость процесса увеличивается с ростом количества образовавшейся губки и достигает максимума при 50—60% использования магния, когда губка получает наибольшее объемное развитие [334].

Понижение скорости процесса при дальнейшем увеличении степени использования восстановителя, очевидно, связано с накоплением значитель-

ных объемов $MgCl_2$, перекрывающего поверхность губки, и трудностью поступления магния в зону реакции.

После срабатывания основной массы поданной порции $TiCl_4$ количество его, поступающего в единицу времени, и реакционной поверхности уменьшается. Скорость испарения магния на этой стадии развития процесса может превышать скорость химического взаимодействия, и фронт реакции снова переместится в газовую фазу.

2. Получение сплавов титана с тугоплавкими металлами совместным восстановлением смеси хлоридов магнием¹

Непрерывное развитие современной техники требует создания новых металлических материалов с особыми свойствами. Номенклатура металлов, применяемых в качестве легирующих компонентов при создании титановых сплавов, непрерывно расширяется. В их число уже входят такие тугоплавкие металлы, как Mo, W, Ta, Nb, Zr и т. д. [344]. Однако выплавка равномерных по химическому составу слитков подобных сплавов остается сложной, пока не решенной технологической проблемой. Получение равномерно легированных титановых сплавов станет возможным с освоением способа совместного магнитермического восстановления растворов или суспензии легирующих элементов в тетрахлориде титана, разработанного в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР [345, 346, 10]. Этим способом в лабораторном реакторе получены сплавы титана с танталом, ниобием, молибденом, вольфрамом. Несомненный интерес представляет изучение распределения в них легирующих элементов, микрораспределения в зернах губки, фазового состава сплавов.

Одна из особенностей методики исследования заключалась в том, что для выделения металлических продуктов, образовавшихся после восстановления хлоридов, реакционную массу выщелачивали при температуре 20° С в течение 4 час в 2,5%-ном растворе соляной кислоты. Такая обработка не сопровождается ни значительным повышением температуры, ни механическим воздействием на обрабатываемый материал, поэтому фазовый состав его не изменяется.

Таблица 73
Содержание элементов в образцах сплавов, выплавленных из легированной губки

Легирующий элемент	Заданное содержание легирующего элемента в сплавах, %	Содержание легирующих элементов в образцах, %		
		1	2	3
Mo	32	31,46	31,52	31,50
W	10	9,83	10,23	9,22
	20	21,25	19,30	20,17
Nb	4	4,01	3,56	3,91
	15	12,90	15,30	14,90
	32	32,40	29,30	31,20
Ta	12	12,92	13,28	13,11
	26	25,70	27,42	25,75
	45	43,93	46,82	44,72

¹ Авторы: В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов, С. Г. Моинов, Т. В. Гончаренко, С. Б. Макаров, В. Я. Воронов.

Распределение легирующих элементов в титановой губке. На рис. 73 показано распределение тантала, характерное также для ниобия, вольфрама и молибдена. Содержание легирующих элементов в пробах губки, взятых с верхних горизонтов реакционного стакана, ниже, чем предусмотрено заданным составом сплава, оно приближается к содержанию в пробах из средней части стакана; наконец, превышает его в пробах из нижних участков. Кроме того, содержание легирующих добавок несколько меньше в периферийных частях массы губки по сравнению с центральными. На рис. 74 показано распределение массы, легированной ниобием и танталом, по высоте стакана. Аналогичная картина наблюдается и в случае легирования губки молибденом и вольфрамом.

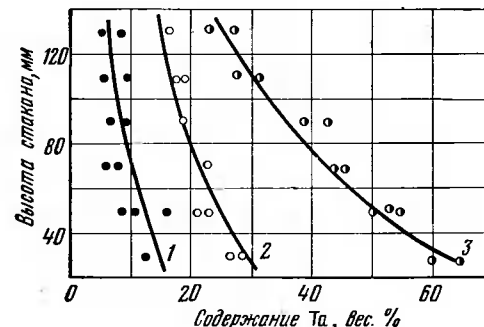


Рис. 73
Распределение тантала в реакционной массе по высоте стакана, %:
1 — 12; 2 — 26; 3 — 45

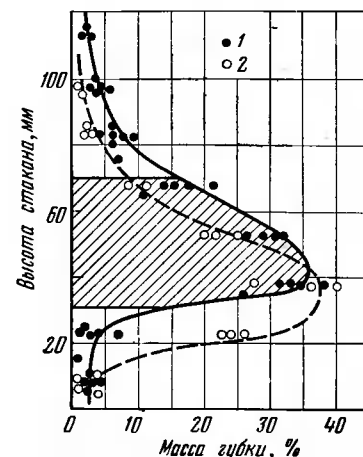


Рис. 74
Распределение легированной губки по высоте реакционного стакана:
1 — сплавы Ti-Nb; 2 — сплавы Ti-Ta

В верхней части стакана на стенках откладывается тонкий слой металлических продуктов. Основная масса губки (80—85%) расположена в средней части стакана, непосредственно над уровнем расплавленного магния. Сравнивая рис. 73 и 74, можно отметить, что основная масса металлических продуктов по содержанию легирующих компонентов близка к расчетному составу сплава.

Губку с самых верхних и нижних участков реакционного стакана выбраковывают как наиболее загрязненную газовыми и металлическими примесями. Результаты исследования равномерности распределения элементов в образцах, выплавленных из легированной губки, представлены в табл. 73.

Фазовый состав легированной титановой губки. Фазовый состав губки, легированной молибденом, после ее гидрометаллургической обработки представлен смесью α -титана и твердых растворов с ОЦК-решеткой (на основе легирующего элемента). Периоды их кристаллических решеток равны $a_I = 3,273 \text{ \AA}$ ($\pm 0,006 \text{ \AA}$) и $a_{II} = 3,146 \text{ \AA}$ ($\pm 0,002 \text{ \AA}$).

Фаза с периодом $a_I = 3,273 \text{ \AA}$ соответствует твердому раствору на основе β -титана с содержанием 6 ат. % Mo. Этот твердый раствор, согласно диаграмме состояния системы Ti-Mo [347] (рис. 75), метастабильный и при комнатной температуре, должен распадаться на α -титан и твердый раствор, содержащий 40 ат. % Mo. Однако подобный твердый раствор в исследуемых продуктах при расчете рентгенограмм не обнаруживается. Это свидетельствует о том, что процесса распада β -раствора нет. Естественно предположение, что α -титан, присутствующий в исследуемых материалах в значительных количествах, образуется непосредственно в процессе восстановления смеси хлоридов.

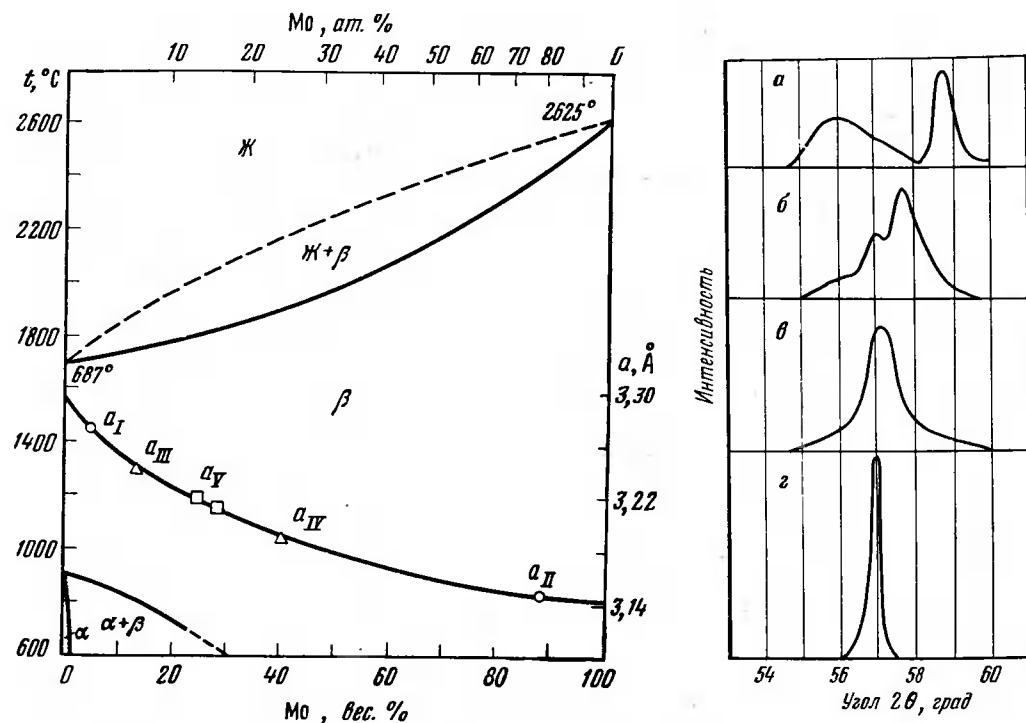


Рис. 75
Диаграмма состояния системы Ti—Mo

Рис. 76
Изменение распределения интенсивности линии (200) твердых растворов с ОЦК-решеткой на разных стадиях процесса получения сплава титана с 35% Mo
а — непосредственно после восстановления; б — после частичной (при 850° С) вакуумной сепарации; в — после полной (1000° С) вакуумной сепарации; г — после дугового переплава

Значение периода решетки второй фазы близко к периоду чистого молибдена ($a_{\text{Mo}}=3,1466 \text{ \AA}$). Количественное определение содержания титана в этой фазе на основании расчета рентгенограмм затруднительно, так как период решетки молибдена при растворении в нем до 15 ат. % Ti меняется очень незначительно [347]. Для количественного определения содержания титана в этой фазе применен метод локального рентгеноспектрального анализа [348].

Линии твердых растворов с ОЦК-решеткой на рентгенограммах гидрометаллургически обработанных образцов получаются размытыми, что объясняется присутствием непрерывного ряда близких по содержанию молибдена твердых растворов на основе титана.

Длительная выдержка при температурах 850—900° С реакционных масс после окончания процесса восстановления не изменяет их фазового состава и не влияет на уширение линий на рентгенограммах. Это позволяет прийти к заключению, что металлические частицы в реакционной массе отделены одна от другой прослойками, затрудняющими диффузионное выравнивание состава частиц, а также их спекание.

В процессе вакуумной сепарации удаляются прослойки между отдельными металлическими частицами, улучшается контакт между ними, т. е. создаются условия для взаимного растворения образовавшихся при восстановлении фаз.

Расчет рентгенограмм, снятых с образцов губки, подвергшейся сепарации в течение 1 час при температуре 850° С, позволяет обнаружить при-

существование α -титана и двух твердых растворов с параметрами $a_{\text{III}}=3,24 \text{ \AA}$ и $a_{\text{IV}}=3,19 \text{ \AA}$. Это свидетельствует о том, что уже при неполной вакуумной сепарации первоначально образовавшиеся фазы частично взаимно растворяются.

Основной структурной составляющей полностью сепарированной легированной губки становится твердый раствор с ОЦК-решеткой с периодом $a_{\text{V}}=3,214 \text{ \AA} (\pm 0,006 \text{ \AA})$, что соответствует растворению в титане около 30 вес. % Mo, т. е. получению сплава заданного состава.

На рис. 76 представлено изменение формы линий (200) твердых растворов с ОЦК-решеткой непосредственно после процесса восстановления, частичной и полной вакуумной сепарации и плавки. На кривой распределения интенсивности, полученной с продуктов восстановления (см. рис. 76, а), имеется два максимума, отвечающих указанным твердым растворам. На кривой частично сепарированных материалов максимумы интенсивности смещены один к другому, что свидетельствует о начавшемся взаимном растворении титана и молибдена. Кривая интенсивности полностью сепарированной губки (см. рис. 76, в) имеет уже только один максимум. Наконец, плавленный

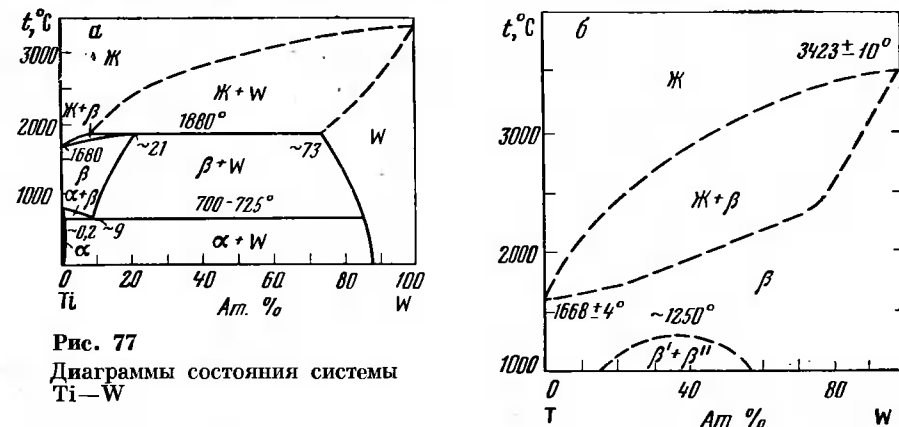


Рис. 77
Диаграммы состояния системы Ti—W

образец (см. рис. 76, г) дает узкий пик интенсивности, подтверждающий образование однородного сплава заданного состава.

При рентгенографическом исследовании продуктов совместного восстановления хлоридов титана и вольфрама картина аналогична получаемой при изучении сплавов титана с молибденом. Основные фазовые составляющие продуктов совместного восстановления хлоридов титана и вольфрама: α -титан и фаза с ОЦК-решеткой, близкая к чистому вольфраму ($a_{\text{IV}}=3,158 \text{ \AA}$). Известны [349] две диаграммы состояния титан—вольфрам (рис. 77, а и б).

Согласно литературным данным [349], эвтектическая реакция протекает очень медленно. Поэтому трудно предположить, чтобы образовавшийся β -раствор мог полностью распастись за короткий промежуток времени, необходимый для охлаждения реактора. Следовательно, и в этом случае α -титан и фаза с ОЦК-решеткой образуются непосредственно в процессе совместного восстановления хлоридов, и заметного растворения вольфрама в титане на этом этапе не происходит. Расчет рентгенограмм полностью сепарированной губки, легированной вольфрамом, показывает увеличение периода твердого раствора с ОЦК-решеткой на основе вольфрама до $3,170 \text{ \AA}$, что соответствует растворению в вольфраме 15 ат. % Ti. Все это свидетельствует о растворении компонентов сплава на стадии сепарации легированной губки.

В сплавах титана с Nb и Ta определение количественного содержания легирующих элементов на основе данных рентгенофазового анализа не представляется возможным, так как параметры решетки титана не зависят от концентрации ниобия и тантала в сплавах. Рентгенограммы показывают,

что фазовый состав этих образцов представлен твердым раствором на основе α -титана и твердым раствором с ОЦК-решеткой. Он не изменяется качественно и при вакуумной сепарации. Однако линии, отвечающие кристаллической решетке обеих фаз на рентгенограммах продуктов восстановления, сильно размыты.

На рентгенограммах, снятых с образцов сепарированной губки, линии становятся более четкими. Это может служить косвенным доказательством того, что в процессе вакуумной сепарации происходит перекристаллизация губки и укрупнение первичных зерен, образовавшихся на стадии восстановления.

Для количественного определения состава образующихся фаз образцы металлических продуктов после гидрометаллургической обработки и вакуумной сепарации исследовали на рентгеновском микроанализаторе MS-46. Кривые распределения содержаний ниобия и титана представлены на рис. 78, а. В образцах продуктов восстановления четко различаются две фазы. Одна из них содержит незначительные количества легирующего элемента и соответствует твердому раствору ниобия в α -Ti, вторая содержит от 65 до 80% Nb и представляет твердый раствор на основе ниобия. Форма пиков позволяет считать, что зерна обособлены одно от другого и на границах фаз не происходит какого-либо взаимодействия.

Кривые, снятые с сепарированной губки (см. рис. 78, б), резко отличаются от рассмотренных для продуктов восстановления. Распределение ниобия в сепарированных образцах значительно более равномерное, границы между фазовыми составляющими выражены слабо, размеры кристаллитов крупнее, чем в гидрометаллургически обработанных образцах. Это свидетельствует о том, что первично образовавшиеся твердые растворы на основе титана и ниобия в процессе сепарации действительно взаимодействуют между собой, взаимно растворяясь один в другом. Аналогичные явления наблюдаются и для сплавов титана с танталом.

Микрофотографирование образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ) в упруго отраженных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении позволило установить взаимное растворение наблюдаемых первичных фаз в процессе сепарации.

Для определения наиболее вероятного содержания легирующего элемента в образующихся продуктах на стадии восстановления и сепарации результаты рентгеноспектрального анализа для сплавов с 35% Nb подвергнуты статистической обработке на электронной вычислительной машине «Минск-22» по программе ГИПРОТИС. Полученные результаты представлены на рис. 79.

На многоугольнике распределения ниобия в продуктах восстановления четко выражены пики, соответствующие твердым растворам, содержащим около 10% Nb, и сплаву с содержанием легирующего компонента около 70%, т. е. твердому раствору на основе ниобия.

На многоугольнике распределения, полученном для сепарированной губки, относительное положение пиков изменяется. Количество твердых растворов на основе титана резко уменьшается. Пик, соответствующий фазе с 70% Nb, исчезает. Наиболее характерными фазовыми составляющими становятся твердый раствор с содержанием около 30% Nb, близко совпадающий с заданным содержанием легирующего компонента в сплаве, и твердый раствор на основе α -титана.

Закономерности процесса формирования сплавов при совместном восстановлении хлоридов титана и тугоплавких металлов носят общий характер. На стадии восстановления образуются твердые растворы на основе титана и легирующего элемента. На стадии вакуумной сепарации, при удалении из реакционной массы хлористого магния и избыточного восстановителя, улучшаются контакты между металлическими частицами, создаются благоприятные условия для протекания процессов взаимодействия первичных фаз, их взаимного растворения и перекристаллизации. При этом состав образую-

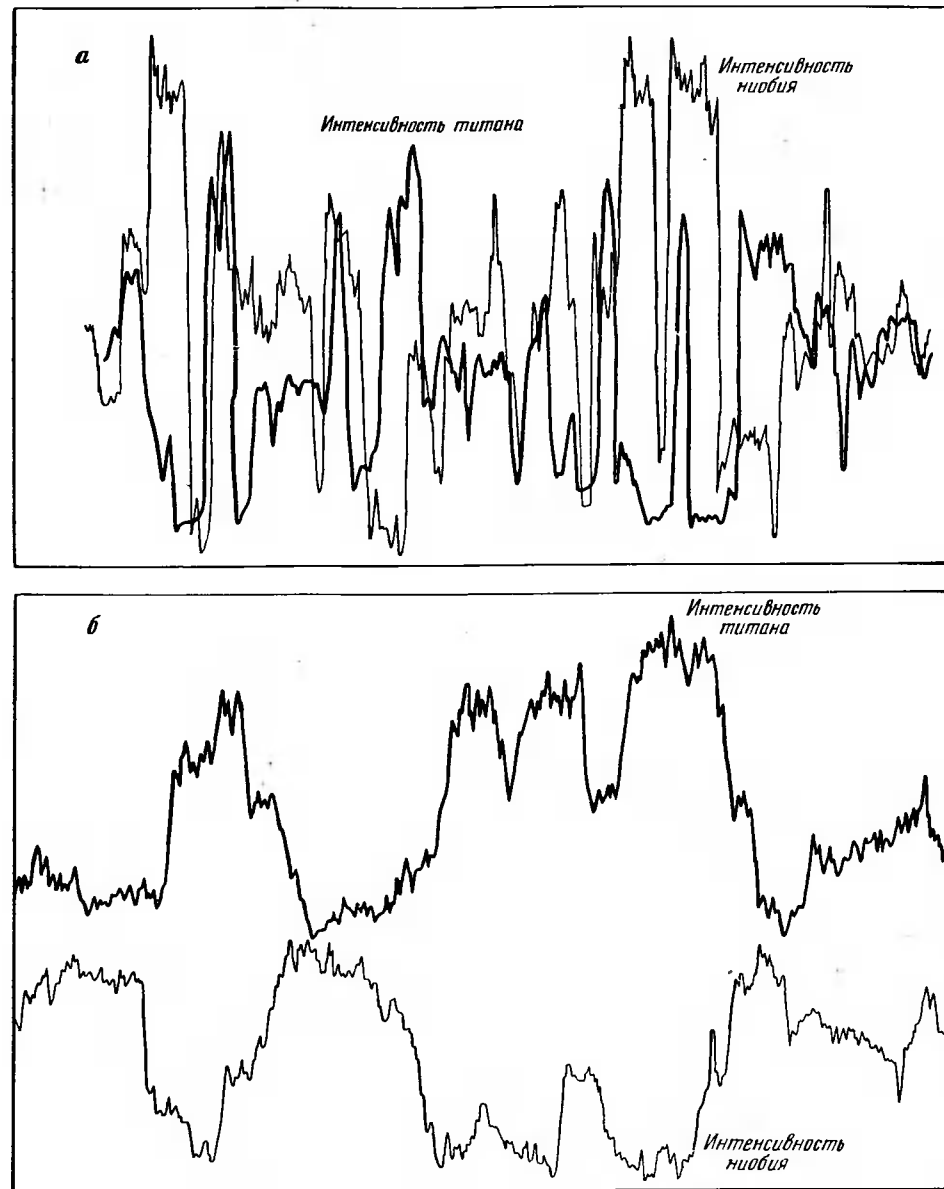


Рис. 78

Кривые распределения ниобия и титана в продуктах восстановления (а) и сепарированной губке (б)

щихся металлических фаз приближается к расчетному составу получаемого сплава. В результате этого на плавку поступает материал, состоящий не из смеси металлического титана и легирующего тугоплавкого элемента, а твердых растворов, близких по составу к выплавляемому сплаву. Выплавленные слитки однородны по составу, их микроструктуры соответствуют диаграммам состояния.

Структура магнетермической титановой губки. При рассмотрении образцов магнетермической реакционной массы (рис. 80), полученной в лабораторном и заводском реакторах, в РЭМ свободной поверхности металлического титана обнаружить не удалось. Вся просматриваемая поверхность лабораторных образцов покрыта слоем плотной бугристой пленки,

на которой растут многочисленные кристаллы, имеющие вид четко ограниченных шестигранных призм.

В виде подобных кристаллов могли бы выделиться при остывании реакционной массы металлический и хлористый магний, обладающие гексагональной структурой. Свечение кристаллов на экране микроскопа вследствие накопления на них статического электричества свидетельствует об их неметаллической природе и позволяет утверждать, что эти кристаллические образования являются кристаллами хлористого магния. Под этими кристаллами находится титановая губка, покрытая пленкой металлического магния. В этом убеждает общий вид пленки и ее значительно большая, чем у кристаллов, проводимость (свечение пленки практически незаметно). По литературным данным [333], металлический титан в реакционной массе покрыт слоем металлического магния.

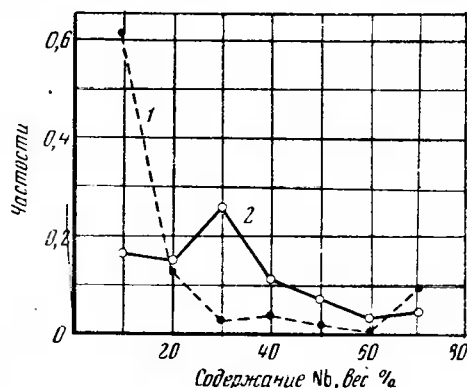


Рис. 79
Распределение ниобия в фазовых составляющих продуктов восстановления (1) и сепарированной губке (2)

Достаточно большие увеличения позволяют установить, что пленка в некоторых местах разорвана трещинами, в ней имеются отдельные поры, выступы и т. д. Микрофотографирование на РЭМ подвергнутого гидрометаллургической обработке образца (участка, где выщелачивание магния и хлористого магния прошло не полностью) показало присутствие слоя неполностью растворившегося хлористого магния, под которым расположена отмытая титановая губка. Форма бугорков пленки магния повторяет очертания частиц титановой губки, т. е. пленка магния обволакивает непосредственно металлические частицы, образовавшиеся в процессе восстановления. При рассмотрении частично растворившихся кристаллов хлористого магния в реакционной массе видно, что процесс выщелачивания начинается с граней и распространяется в глубь кристаллов, в то время как каркас из ребер растворяется в последнюю очередь. Структура реакционной массы, полученной в промышленных условиях, такая же, как массы, полученной в лабораторных условиях.

Структура выщелоченной титановой губки образована сросшимися между собой бесформенными комочками с округлыми выростами, пронизанными многочисленными порами. Создается впечатление, что многие из этих комковидных элементов структуры представляют собой полые образования и формируются вокруг пор, которые, очевидно, служат каналами для поступающего в зону реакции расплавленного магния. Все комковидные образования органически связаны между собой, вырастают одно из другого.

Титановая губка, образовавшаяся в процессе магнитоермического восстановления (и не подвергнутая вакуумной сепарации), не является конгломератом отдельных обособленных частиц. Именно такая структура характерна для металлических продуктов восстановления, если они образуются в результате процесса, протекающего в газовой фазе.

Это подтверждает представление о протекании взаимодействия между четыреххлористым титаном и магнием на поверхности металлического титана. Каждый из комковидных элементов структуры, очевидно, может рассматриваться как «активный центр», который в какой-то момент оказывается над слоем расплавленного магния, покрывающего губку. В это время процесс восстановления локализуется на поверхности рассматриваемого «активного» участка и протекает до тех пор, пока он не покрывается слоем продуктов взаимодействия. Наиболее вероятно предположить, что такими продуктами являются двуххлористый титан и хлористый магний. Следующим этапом про-

цесса, по-видимому, является довосстановление двуххлористого титана магнием, поднимающимся по губке. Хлористый магний стекает с растущего гребня губки, открывая новые участки поверхности титана, на которых снова начинается процесс восстановления тетрахлорида. Участки титановой поверхности могут открываться практически с любой стороны комковидных образований, поэтому губка и получает такое разветвленное развитие.

Процесс вакуумной сепарации не изменяет характера структуры образовавшейся губки. Сепарированная губка также представляет собой сплошную бугорчатую массу с большим количеством комковидных выступов и отростков. Однако абсолютные размеры отдельных элементов структуры сепарированной губки больше, чем у несепарированной. Кроме того, вся структура приобретает более компактный спеченный вид. Это, безусловно, является

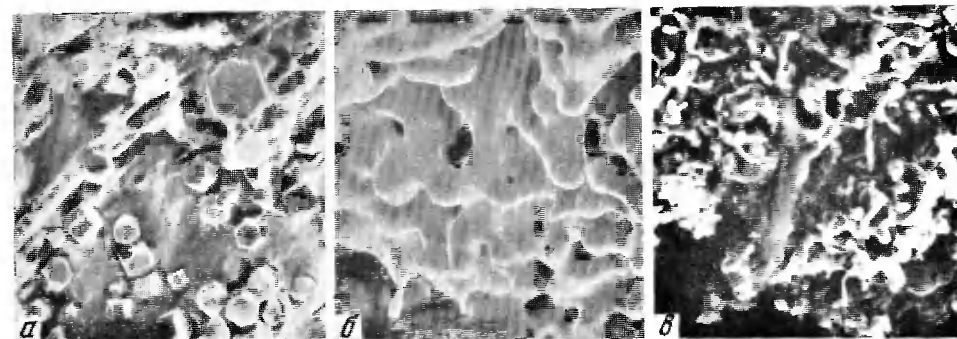


Рис. 80
Микроструктуры реакционной массы (а) $\times 300$ и титановой губки после сепарации (б) $\times 1000$ и гидрометаллургической обработки (в) $\times 1000$

следствием рекристаллизации титановой губки в процессе вакуумной сепарации. Следует отметить, что в сепарированной губке значительно меньше пор, чем в продуктах восстановления. Кроме того, размер пор становится крупнее. Таким образом, пористость титановой губки в процессе сепарации изменяется, мелкие поры закрываются. Структура образцов титана, отобранных из донных участков блока губки, полученной в заводских реакторах, очень напоминает структуру вязкого излома. Очевидно, в результате больших статических нагрузок, которые испытывали эти образцы губки, они были сильно спрессованы, при вакуумной сепарации произошло их полное спекание и превращение в сплошную вязкую металлическую массу.

Структура титановой губки обусловлена механизмом магнитоермического восстановления TiCl_4 . На многих участках поверхности сепарированных образцов губки (особенно при достаточно больших увеличениях) заметна очень четко выраженная полосчатость, причем она наблюдается в двух направлениях, образующих между собой угол, примерно равный 60° . Полосы каждого определенного направления строго параллельны между собой. Причина такой полосчатости может быть двоякой — либо это ступени роста губки, либо следы полиморфного превращения при сепарации. Отсутствие полос на гидрометаллургически обработанных образцах, а также пересечение их под углом 60° в сепарированной губке подтверждают предположение, что полосчатость элементов структуры возникает вследствие мартенситного превращения, происходящего при перестройке кубической решетки α -титана в гексагональную решетку β -титана. В этой связи интересно остановиться также на форме пор титановой губки. Все они имеют более или менее четко выраженную форму шестигульника. Причем поры гидрометаллургически обработанной губки более овальные.

Совсем другая структура у образцов титана, полученных при довосстановлении хлористых солей (содержащих низшие хлориды титана) избыточным

магнием реакционной массы (процесс с полным использованием восстановителя). Образовавшиеся в лабораторном реакторе металлические продукты имеют вид либо характерных нитевидных, очень разветвленных, переплетенных между собой кристаллитов, либо правильных хорошо ограненных кристаллов титана. Такой характер кристаллизации титана при восстановлении низших хлоридов из расплава также можно в первом приближении объяснить, исходя из предполагаемого процесса восстановления. Общая конфигурация элементов структуры и расположение пор в низколегированной ниобием губке (до 15% Nb) не отличаются от характерных для обычной титановой губки. Структура губки, содержащей 35% Nb, представлена образованиями более правильной формы. Отдельные участки образцов сложены из кубических кристаллов, которые, по-видимому, являются кристаллами твердого раствора с ОЦК-решеткой на основе β -титана. Относительное количество мелких пор в такой губке уменьшается по сравнению с обычной. Конфигурация пор приближается к шестиугольной форме.

Глава XI

СПОСОБЫ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА И ЕГО СПЛАВОВ¹

1. Получение молибдена вакуумно-термической диссоциацией молибденита

Существующая технологическая схема получения молибдена достаточно сложна и включает в себя окислительный обжиг молибденитового концентрата и гидрометаллургическую переработку получаемого в результате него огарка.

В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР разработан способ получения молибдена непосредственно из концентрата его вакуумно-термической диссоциацией.

В качестве исходных материалов опробованы два молибденитовых концентрата: высокой чистоты и рядовой каджаранский.

Исследование процесса вакуумно-термической обработки молибденитового концентрата высокой чистоты. Концентрат в форме цилиндрических брикетов около 10, 20 и 30 г (состав, %: 99,54 MoS₂; 0,06 SiO₂; 0,13 Ca+Mg; 0,25 (Fe, Al, Pb, Bi)₂O₃; до 0,02 Mo_{окисл}) загружали в корундизовых тиглях в вакуумную тигельную печь (разрежение до 10⁻³ мм рт. ст.). Первым исследовали процесс диссоциации молибденита, спрессованного под давлением 150 ат в брикеты диаметром 20 мм.

Процесс диссоциации молибденита при температуре 1100° С идет очень слабо (степень потери веса образца в пересчете на серу 1,5—4%), при 1200° С скорость его возрастает примерно в 2 раза, а при 1250° С — в 4 раза. При более высоких температурах она растет не столь резко.

В интервале 1100—1400° С, согласно кривым температурной зависимости степени испарения серы из молибденита, скорость процесса не снижается. Процесс несколько замедляется при 1450° С, что отчетливо проявляется начиная с 1500° С. При этой температуре перегиб на кривой соответствует продолжительности выдержки 3,5 час, а при 1550 и 1600° С соответственно 1,5 и 1 час. Более длительные выдержки не способствуют возрастанию эффективности процесса диссоциации молибденита.

В количественном отношении испарение серы из него характеризуется данными, приведенными в табл. 74.

¹ Авторы: Е. Б. Дмитриевский, В. А. Резниченко.

Таблица 74

Испарение серы в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Температура, °С	Испарение серы, %, при выдержке, час			Температура, °С	Испарение серы, %, при выдержке, час		
	0,5	1	5		0,5	1	5
1450	51,56	—	94,02	1550	78,19	—	99,57
1500	67,13	—	98,90	1600	—	98,96	99,28

Содержание дисперсного металлического молибдена в конечном продукте определяется температурой и длительностью процесса (табл. 75).

Таблица 75

Зависимость содержания Мо в продукте от температуры и продолжительности процесса

Температура, °С	Содержание Мо, %, при выдержке, час					
	0,5	1	2	3	4	5
1300	—	—	67,8	—	73,02	—
1400	—	73,5	—	79,2	—	—
1450	74,8	—	—	—	—	95,33
1500	79,3	—	—	—	—	98,50
1550	85,0	—	—	—	—	99,70
1600	95,9	—	—	—	99,50	—

Полученные экспериментальные данные позволяют определить величину кажущейся энергии активации процесса диссоциации молибденита, составляющую 45750 кал/моль. Следовательно, ход процесса лимитируется протеканием химической реакции.

При высоких температурах скорость диссоциации молибденита замедляется вследствие возрастания диффузионного сопротивления. В брикетах значительно уплотняется поверхностный слой, спекается образующаяся дисперсная металлическая фаза.

На основе опытных данных найдена зависимость величины $\lg K$ реакции диссоциации молибденита от величины обратной температуры. На кривой отчетливо обособляются два участка: в интервале 1573—1773 и 1773—1873° К, что дает основание предполагать в первом случае наличие возгонки серы непосредственно из молибденита, а во втором — из твердого раствора серы в металлической фазе.

Изменения величин свободной энергии при этом соответственно составляют

$$\Delta F_1 = 22800 - 7,596T; \quad \Delta F_2 = 278541 - 151,864T.$$

Влияние способа брикетирования молибденитового концентрата (высокой чистоты) на процесс его вакуумно-термической обработки. Для первой серии опытов, проводившихся при температурах 1350 и 1500° С и продолжительности 30—120 мин, брикеты диаметром 10 и 30 мм прессовали под давлением 150 ат. Для второй серии опытов (температура 1500° С, продолжительность та же) брикеты диаметром 20 мм прессовали под давлением 50—125 ат.

Уменьшение диаметра брикетов до 10 мм позволяет снизить температуру процесса диссоциации молибденита с 1600 до 1500° С (2 час) без ухудшения

Степень испарения серы в зависимости от температуры
(давление при прессовании концентрата 150 ат)

Температура, °C	Испарение S, %, при выдержке, час			
	2	1,5	1	0,5
Диаметр брикета 10 мм				
1350	89,48	82,16	66,58	58,00
1500	99,73	99,74	98,41	89,31
Диаметр брикета 20 мм				
1350	47,44	37,07	34,58	26,35
1500	80,00	77,08	70,41	58,89
Диаметр брикета 30 мм				
1350	87,70	80,14	75,74	62,91
1500	99,18	99,43	99,22	93,83

Т а б л и ц а 79

Степень испарения серы в зависимости от давления
(температура 1500° С, диаметр исходных брикетов 20 мм)

Давление при прессовании концентрата, ат	Испарение S, %, при выдержке, час				Давление при прессовании концентрата, ат	Испарение S, %, при выдержке, час			
	2	1,5	1	0,5		2	1,5	1	0,5
125	91,63	90,18	85,51	74,07	75	96,96	91,42	87,83	74,06
100	97,19	95,39	87,80	76,66	50	98,27	97,23	91,63	80,08

Результаты опытов показывают, что в одинаковых условиях протекания процессов сера более полно удаляется из брикетов диаметром 10 мм, чем из брикетов диаметром 30 мм.

Влияние степени давления при брикетировании, очень заметное при работе с концентратом высокой чистоты, в случае диссоциации каджаранского концентрата выражено нечетко. Это можно объяснить присутствием в нем значительного (около 17%) количества примесей, способствующих возникновению по ходу процесса диссоциации молибденита слоистой и пористой структуры спека.

Если в случае использования концентрата высокой чистоты изменение степени давления при его прессовании прямо влияет на плотность поверхностного слоя спека, чем регулируется испарение серы из молибденита, то при диссоциации молибденита каджаранского концентрата этого не происходит.

Из балансовых расчетов следует, что при вакуумно-термической обработке каджаранского концентрата помимо серы удаляются другие примеси (это подтверждается также анализом конденсата), причем иногда в значительном количестве (особенно окислы железа), вследствие чего конечный продукт дополнительно обогащается молибденом.

Содержания остаточной серы в спеках, полученных при предельных параметрах процесса (температура и длительность), находятся в тех же пределах, что и в спеках, получаемых после обработки концентрата высокой чистоты.

качества конечного продукта. Увеличение диаметра брикета до 30 мм дает практически те же результаты (табл. 76).

Т а б л и ц а 76

Содержание серы в спеках в зависимости от температуры
(давление при прессовании концентрата 150 ат)

Температура, °C	Содержание S, %, при выдержке, час				Температура, °C	Содержание S, %, при выдержке, час			
	2	1,5	1	0,5		2	1,5	1	0,5
Диаметр брикета 10 мм					Диаметр брикета 30 мм				
1350	6,70	10,80	15,20	21,90	1350	8,50	13,00	15,00	21,30
1500	0,19	0,17	1,29	7,08	1500	0,76	0,46	0,61	—

Снижение давления при брикетировании концентрата способствует возрастанию скорости процесса диссоциации и уменьшению содержания серы в спеках (табл. 77). Меньшая степень прессования концентрата (50 ат) позволяет получить конечный продукт, содержащий 0,7—1% S (температура 1500° С, 2 час). Для получения спеков такого же качества в случае использования брикетов, спрессованных при 150 ат, длительность процесса должна быть не менее 4 час.

Т а б л и ц а 77

Содержание серы в спеках в зависимости от давления
(диаметр исходных брикетов 20 мм, температура 1500° С)

Давление при прессовании концентрата, ат	Содержание S, %, при выдержке, час				Давление при прессовании концентрата, ат	Содержание S, %, при выдержке, час			
	2	1,5	1	0,5		2	1,5	1	0,5
125	5,49	6,30	9,00	14,00	75	2,09	5,60	7,90	1,20
100	1,90	—	7,70	11,70	50	0,80	1,90	5,40	12,08

Степень прессования молибденитового концентрата по условиям механической прочности брикетов целесообразно снижать не более чем до 50 ат. В табл. 78 и 79 показаны степени испарения серы из молибденитовых брикетов в зависимости от их размеров, температуры и длительности процессов диссоциации.

По ходу процесса диссоциации молибденита образующиеся дисперсные частицы металла (молибдена) спекаются в зерна крупностью до 2—3 мм.

Так, в спеке, полученном в результате разложения молибденита при 1500° С в течение 1,5 час (диаметр брикета 30 мм, давление при прессовании 150 ат), они обнаружены в количестве 45% от общего веса спека. В другом спеке (1500°; 20 мм, 50 ат) количество зерен возросло до 55%.

Формирование укрупненных частиц металла на твердой стадии процесса следует считать положительным явлением, поскольку оно должно способствовать более спокойному протеканию последующей вакуумно-дуговой плавки спеков.

Исследование процесса вакуумно-термической обработки рядового молибденитового концентрата. Исследование проведено на каджаранском концентрате следующего химического состава, %: 49,7 Mo; 33,1 S; 1,05 CuS; 0,04 As₂O₅; 4,06 Fe₂O₃; 1,53 Al₂O₃; 4,58 SiO₂; 1,6 CaO; 0,06 P₂O₅; 0,97 MgO; 0,03 ReSe₂; 0,02 WS₂; 3,26 п. п. п., следы Sn. Перед загрузкой в вакуумную печь его также прессовали в брикеты диаметром 10, 20 и 30 мм (давление 50, 75, 100, 125, 150 ат). Продолжительность выдержек при заданных температурах процессов диссоциации 30, 60, 90, 120 мин.

Следовательно, примеси, находящиеся в кадjarанском концентрате, не препятствуют достаточно полному удалению из него серы.

В табл. 80 приведены результаты процессов, проведенных при максимальной и минимальной выдержках.

Т а б л и ц а 80

Результаты процессов вакуумно-термической обработки кадjarанского молибденитового концентрата при 1500° С

Давление при прессовании концентрата, ат	Выдерж-ка, час	S, %	Mo, %	Степень испарения серы, %	SiO ₂ , %		Fe ₂ O ₃ , %	
					содержа-ние в спеке	степень испаре-ния	содержа-ние в спеке	степень испаре-ния
Брикеты диаметром 10 мм								
150	2,0	0,15	92,00	99,75	2,70	69,90	1,85	75,37
	0,5	1,00	—	98,28	—	—	—	—
125	2	0,10	90,10	99,85	2,40	73,08	3,86	48,40
	1	0,40	85,80	99,32	5,60	34,10	2,57	64,00
100	2	0,30	—	99,48	—	—	—	—
	0,5	1,15	89,20	98,00	5,40	36,02	3,00	57,42
75	2	0,35	—	99,45	—	—	—	—
	1	0,60	91,10	98,99	4,60	46,23	2,57	64,25
50	1,5	0,40	89,87	99,31	4,30	50,40	1,85	74,39 *
	0,5	0,90	89,20	98,44	5,40	36,47	2,57	63,72
Брикеты диаметром 20 мм								
150	2	0,75	90,40	98,70	5,06	40,66	2,14	70,00
	0,5	14,20	—	71,16	—	—	—	—
125	2	0,75	90,40	98,71	5,10	40,15	2,57	64,00
	0,5	3,08	—	94,50	—	—	—	—
100	2	0,12	88,40	99,80	4,80	45,44	2,70	62,54
	0,5	2,25	—	96,01	—	—	—	—
75	1,5	0,45	—	99,23	—	—	—	—
	0,5	1,35	90,10	97,64	4,70	44,00	3,00	57,33
50	2	0,70	89,60	98,84	4,80	43,74	2,57	64,03
	0,5	1,05	88,00	98,18	5,40	36,08	2,87	59,36
Брикеты диаметром 30 мм								
150	2	0,50	—	99,14	—	—	—	—
	0,5	4,60	80,10	91,76	5,40	33,87	3,00	56,06
125	2	0,65	89,87	98,89	4,90	42,78	2,90	59,53
	0,5	7,75	82,03	85,26	4,30	44,15	2,78	56,90
100	2	0,80	—	98,62	—	—	—	—
	0,5	9,25	—	82,10	—	—	—	—
75	2	0,80	88,30	98,62	5,03	40,82	2,71	61,91
	0,5	6,75	79,50	87,32	5,50	29,45	2,57	60,50*
50	2	0,65	90,10	98,82	4,70	45,14	2,14	70,15
	0,5	5,50	83,40	89,93	5,40	31,13	2,87	56,76

* В этом образце степень испарения примесей составила, %: 44,80 Al₂O₃; 44,44 CaO; 57,14 MgO.

** В этом образце степень испарения примесей составила, %: 43,08 Al₂O₃; 37,81 CaO; 34,41 MgO.

Вакуумно-дуговые плавки спеченного молибденового порошка. При плавках в вакуумно-дуговой дуговой печи (в каждой лунке проплавляли около 40 г материала) сначала создают разрежение, а затем ее сферу заполняют нейтральным газом. Электрическая дуга возникает между спеком и вольфрамовым электродом.

Плавки спеков от вакуумно-термической обработки молибденитового концентрата высокой чистоты. Процессы плавки спеков, содержащих 0,2—0,3% S, протекают спокойно с получением плотных слитков молибдена.

Содержание в них серы и показатели плотности (по Виккерсу) характеризуются следующими данными:

S, %	0,021	0,023	0,026	0,029	0,034	0,042	0,065	0,077
HV, кгс/мм ²	261	240	272	308	300	291	262	247

Несколько повышенная твердость некоторых образцов вызвана случайным загрязнением жидкого металла углеродом (в исходных спеках содержание его не превышает 0,2%).

Содержание примесей в одном из образцов молибдена, по данным количественного спектрального анализа, следующее, %: 0,001 Si; 0,003 Ni; 0,01 Ca; 0,00035 Mg; 0,75 Fe; 0,0015 Cu; 0,015 Al; 0,023 O₂.

Плавки спеков от обработки кадjarанского молибденитового концентрата. Плавки спеков, содержащих 0,2—0,5% S, до 0,2% C, протекают спокойно. Примеси, находящиеся в спеках, образуют стекловатый шлак черного цвета. Выход металла составляет около 84% веса исходного проплавляемого спека. Из приводимых содержаний серы и углерода в образцах литого металла

S, %	0,007	0,008	0,010	0,012
C, %	0,019	0,024	0,028	0,026

следует, что по сере он значительно чище получаемого из чистого концентрата.

Анализ двух образцов молибдена (0,01 и 0,016% S, 0,028 и 0,010% C) выявил содержание в них кислорода, равное 0,28 и 0,31%. Можно предполагать, что увеличение количества кислорода в металле вызвано образованием шлака, служащего окислителем.

Для снижения содержания кислорода в молибдене, получаемом при вакуумно-дуговой плавке спеков от разложения молибденитового концентрата, необходимо раскисление жидкого металла. Его можно вести лантаном, алюминием, цирконием, титаном, кремнием, бором и углеродом.

По спектральному количественному анализу в молибдене, полученном из кадjarанского концентрата, содержатся следующие примеси, %: 0,045—0,052 Si; 0,00025—0,00080 Ca; 0,0070—0,0007 Mg; 0,05 Fe; 0,010—0,006 Cu; 0,0035—0,0075 Al.

2. Получение железомолибденовых сплавов диссоциацией молибденита в присутствии железа

Молибден с железом образует сплавы в любых соотношениях, а при 36% Mo — эвтектику с температурой плавления 1440° С [350].

Выплавляемый в СССР ферромольбден содержит, %: 1—2 Si; 0,1—0,2 S; 0,1—0,2 P; 0,1—0,2 C; 0,8—2,5 Cu; 0,05—0,1 Sb; 0,05—0,1 Sn.

В то же время в кадjarанском молибденитовом концентрате при содержании 2,1% Si (4,58% SiO₂) количество других компонентов ниже. Поэтому нагревом в вакууме смеси молибденитового концентрата с железным порошком можно получить лигатуру (сплав) с меньшим количеством примесей, чем в промышленном ферромольбдене. Содержание углерода и кислорода в лигатуре также ниже, поскольку они могут удаляться при вакуумной плавке.

В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР в лабораторных условиях был опробован этот способ получения железомолибденовых сплавов.

Плавку сбикетированных (под давлением 150 ат) смесей кадjarанского концентрата и железного порошка проводили в вакуумной печи (ТВВ-4).

Получены сплавы, содержащие 36, 40, 50 и 55% Mo (55% Mo соответствует условиям стандарта [351] на производство молибдена).

Остаточные содержания серы в сплавах приведены в табл. 81, а степень испарения серы из них в зависимости от условий проведения процессов — в табл. 82.

Таблица 81

Остаточные содержания серы в сплавах в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Температура, °C	Выдержка, час	Остаточное количество S, %, при содержании Mo в сплаве, %				Температура, °C	Выдержка, час	Остаточное количество S, %, при содержании Mo в сплаве, %			
		36	40	50	55			36	40	50	55
1650	2	0,55	—	—	—	1550	2	0,92	—	—	—
	1	1,11	0,16	0,08	—		1	4,87	1,50	0,52	0,37
	0,5	—	—	0,20	—		0,5	—	—	0,79	0,61
1600	2	0,55	—	—	—	1500	2	6,84	—	—	—
	1	2,03	0,98	0,23	0,16		1	8,50	4,81	0,97	0,67
	0,5	—	—	0,42	0,35		0,5	—	—	1,41	—

Таблица 82

Степень испарения серы из сплавов в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Температура, °C	Выдержка, час	Степень испарения серы из сплавов при содержании Mo в сплаве, %				Температура, °C	Выдержка, час	Степень испарения серы из сплавов при содержании Mo в сплаве, %			
		36	40	50	55			36	40	50	55
1650	2	94,74	—	—	—	1550	2	96,06	—	—	—
	1	95,21	99,55	99,80	—		1	81,55	94,47	98,85	98,79
	0,5	—	—	99,45	—		0,5	—	—	97,78	98,50
1600	2	95,21	—	—	—	1500	2	67,95	—	—	—
	1	91,40	96,52	99,63	99,49		1	59,12	81,51	98,01	97,25
	0,5	—	—	98,83	99,18		0,5	—	—	96,00	—

Для определения предельно возможного содержания молибдена в сплавах с железом, температура плавления которых не превышает 1650° С, проведены опыты, показавшие нормальное расплавление исходной шихтовой смеси, содержащей 65% Mo, и отсутствие его при увеличении количества молибдена до 70%. С ростом в исходной шихте количества молибденита при одной и той же температуре уменьшается количество серы в получаемых сплавах. Это свидетельствует об удалении части серы из шихты на твердой стадии процесса по ходу разложения молибденита.

Рафинирование железомолибденовых сплавов. Сплавы, содержащие менее 0,2% S_{ост.}, получают только при температурах процесса 1600° С и выше (см. табл. 79). Одним из путей ее снижения без ухудшения при этом качества сплавов является рафинирование их синтетическими шлаками. Так, предложен шлак, содержащий 50% CaO и 50% Al₂O₃, представляющий, согласно диаграмме состояния CaO—Al₂O₃ [352], эвтектику 3CaO·Al₂O₃+5CaO·3Al₂O₃ с температурой плавления 1395° С.

Расплавленные сплавы целесообразно рафинировать при температуре порядка 1500° С (1 час), фильтруя их через слой шлака (весовое соотношение шлака и сплава 5 : 1). Эффективность такого способа подтверждается его результатами: если в исходных сплавах содержание серы составляет 2,6; 0,5 и 0,25%, то в рафинированных оно снижается соответственно до 0,26; 0,088 и 0,071% (т. е. меньше в 10; 5, 7 и 3,5 раза).

Согласно диаграмме изменения величин свободной энергии образования сульфидов различных металлов из элементов [353], из двух соединений MoS₂ и FeS второе более прочное. Следовательно, при нагреве (расплавлении) смеси молибденита и железа сохранившаяся после разложения молибденита сера должна переходить к железу.

Если предположить при этом образование FeS, то удаление из расплава серы будет затруднено, так как FeS должно служить ее аккумулятором. Поэтому вероятнее образование в качестве конечного соединения FeS₂, а в качестве промежуточного FeS. Соединение FeS₂ обладает значительно меньшим изменением величины свободной энергии по сравнению с FeS и MoS₂, следовательно, оно менее прочное, чем они. При разложении FeS₂ выделяется сера, которая затем испаряется с поверхности расплава. Полученные экспериментальные данные позволяют определить некоторые характеристики процесса прямого получения железомолибденовых сплавов.

Процесс испарения серы. На основе данных по содержанию серы в сплавах найдена температурная зависимость скорости испарения из них серы, позволяющая определить значения кажущейся энергии активации E процесса:

Содержание в сплаве Mo, %	36	40	50	55
E , кал/моль	7262	6412	1762	1464

Порядок этих величин показывает, что ход процесса удаления серы из расплава лимитируется сорбционными явлениями.

Данные, характеризующие зависимость изменения скорости испарения серы при различных температурах от содержания в сплавах железа, приведены в табл. 83.

Таблица 83

Зависимость скорости испарения серы от температуры

Температура, °C	Скорость испарения S, г/мин, из сплавов, содержащих Fe, %				Температура, °C	Скорость испарения S, г/мин, из сплавов, содержащих Fe, %			
	64	60	50	45		64	60	50	45
1500	0,0546	0,0563	0,0648	0,0664	1600	0,0640	0,0666	0,0673	0,0667
1550	0,0399	0,0636	0,0656	0,0665	1650	0,0618	0,0672	0,0672	0,0680

Отчетливо проявляется тенденция к росту скорости процесса испарения серы по мере снижения в сплавах содержания железа. В этой связи можно предполагать, что при больших количествах железа в исходной шихте серы, остающейся после ее частичного удаления из молибденита (на твердой стадии процесса), недостаточно для перевода всего FeS в FeS₂. Возникает определенное соотношение между FeS₂ — интенсификатором процесса и FeS — замедлителем процесса. Поэтому уменьшение количества железа в сплаве приводит к росту скорости испарения серы.

Экспериментальные данные позволяют рассчитать температурную зависимость логарифма константы равновесия процесса испарения серы из железомолибденовых сплавов и вывести уравнения изменения свободной энергии

$$\begin{aligned}
 36\% \text{ Mo} + 64\% \text{ Fe} - \Delta F_s &= 91420 - 47,407T, \\
 40\% \text{ Mo} + 60\% \text{ Fe} - \Delta F_s &= 130736 - 65,300T, \\
 50\% \text{ Mo} + 50\% \text{ Fe} - \Delta F_s &= 95331 - 44,538T, \\
 55\% \text{ Mo} + 45\% \text{ Fe} - \Delta F_s &= 95331 - 48,600T.
 \end{aligned}$$

Давление паров серы над железомолибденитовыми сплавами.

На основе приведенных выше уравнений изменения свободной энергии процесса испарения серы из сплавов с различным содержанием железа выведены уравнения температурной зависимости $\lg p_s$ для сплава с 36% Mo

$$\lg p_s = -\frac{19978,15}{T} + 10,36,$$

для сплава с 40% Mo

$$\lg p_s = -\frac{28570}{T} + 14,27,$$

для сплава с 50% Mo

$$\lg p_s = -\frac{20832,82}{T} + 9,73,$$

для сплава с 55% Mo

$$\lg p_s = -\frac{20832,82}{T} + 10,62.$$

Активность и коэффициент активности серы. В табл. 84 приведены вычисленные значения активности a и коэффициента активности γ серы в железо-молибденовых сплавах.

Т а б л и ц а 84

Величины активности a и коэффициентов активности γ серы в зависимости от температуры процесса и содержания Mo в сплавах

Содержание в сплаве Mo, %	a при температуре, °C		γ при температуре, °C		Содержание в сплаве Mo, %	a при температуре, °C		γ при температуре, °C	
	1600	1550	1600	1550		1600	1550	1600	1550
36	0,3360	0,4670	0,6400	0,1815	50	0,0272	0,0133	0,1700	0,0255
40	0,0696	0,0266	0,0703	0,0176	55	0,2110	0,1034	0,917	0,280

Величина коэффициента активности серы зависит от фазового состава сплавов: в случае образования твердых растворов величин γ имеет большее значение, минимальная соответствует соединениям, по составу близким к эвтектическим. При повышении температуры процесса величина коэффициента активности возрастает.

Глава XII

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА

1. Некоторые свойства монокристаллов титана, полученных методом зонной плавки¹

Монокристаллы металлов, являясь объектом самых широких научных исследований, к настоящему времени приобретают практическое значение в технике как новые материалы с рядом уникальных физических, химических и конструкционных свойств [354]. В различных приборах и конструкциях применяют и собственно монокристаллы в виде прутков или профилированных изделий (пластины, трубки) и полуфабрикаты из них (фольга, ленты, проволока, плющенко). Уже существуют реальные области использования монокристаллических вольфрама и молибдена. Монокристаллы же титана, циркония и гафния пока не нашли применения, так как не разработана технология их получения.

Выращивание монокристаллов принципиально возможно методами электролиза, отжига—рекристаллизации (метод «деформация—отжиг» и метод

фазового перехода), осаждения из газовой фазы через транспортные реакции, в том числе и восстановления соединений из парогазового состояния, кристаллизации из расплава. Наиболее распространен последний. Методом зонной плавки получены крупные монокристаллы вольфрама, молибдена, ниобия и тантала [354].

Производство монокристаллов титана, циркония и гафния затрудняется, так как у них в твердом состоянии происходит фазовое превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Невыполнение соотношения Бюргерса $(0001)_\alpha \parallel \{110\}_\beta$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 111 \rangle_\beta$ приводит к тому, что количество различных вариантов α -зерен, образующихся при охлаждении каждого β -зерна, возрастает с 12 до 24 [355]. Это затруднение преодолимо, если превращение полученного монокристалла β -фазы протекает в контролируемых условиях, которые лучше всего обеспечиваются при электронно-лучевой зонной плавке с большим диапазоном скоростей.

Однако впервые монокристаллы титана были получены методами рекристаллизации в твердом состоянии. Недостатками одного из них — метода фазового перехода — являются нестабильность результатов (выход монокристаллов не превышает нескольких процентов), сильное коробление образца в процессе ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-превращения, невозможность предохранения от загрязнения примесями за длительное время выдержки при высокой температуре. Так, в опытах Е. Андерсена [356] содержание O_2 в титане при нагреве в вакуумированных ампулах увеличилось в 3—10 раз, заполнение их аргоном при избыточном давлении 0,2 атм приводило к полному подавлению роста монокристаллов.

Выращивание монокристаллов в напряженном состоянии возможно при условии контроля деформации двойникования, в противном случае границы двойников могут служить зародышами для роста новых кристаллов [356, 357].

Как следует из табл. 85, лучшими свойствами обладают монокристаллы титана, полученные зонной плавкой. Технология производства монокристаллов титана до настоящего времени отсутствует. В первую очередь это, очевидно, связано с трудностью стабилизации режима в области фазового превращения. Исследователи, наиболее полно рассмотревшие процесс получения монокристалльного титана [358], указывают на необходимость контроля фазового ($\beta \rightleftharpoons \alpha$)-превращения, для чего предлагают точно регулировать мощность печи особенно в этот период.

В работах [358, 359] скорость движения зоны составляла 1—3 мм/мин, как и при получении монокристаллов мономорфных металлов. В работе [360] отмечена, однако, необходимость соблюдения более медленных скоростей в случае металлов, испытывающих фазовые превращения в твердом состоянии.

Анализ литературных данных позволяет констатировать отсутствие надежных методов получения монокристаллов титана, что диктует необходимость продолжения исследований в этом направлении. В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР изучали проблему получения монокристаллов титана.

Прутки йодидного титана переплавляли в капельной установке JBM—3Д при вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ торр в слитки диаметром 25 и длиной 300 мм, которые затем проковывали «в холодную» на диаметр 12 мм. Из полученных прутков вытачивали стержни диаметром 10 и длиной 260 мм. После шлифовки и полировки они поступали на зонную плавку в установке JEBZ—3В.

Плавку вели в режиме: вакуум $1 \cdot 10^{-6}$ торр, скорость первого (отжигового) прохода 4, последующих 0,4 мм/мин.

Значительное искривление образцов при проведении плавки со скоростью проходов 2 и 0,8 мм/мин свидетельствует о напряжениях, которые успевают релаксироваться при скорости 0,4 мм/мин.

Монокристаллические образцы (размером от 65 до 95 мм) удалось получить из йодидного титана, переплавленного в электронно-лучевой печи, и из титана, содержащего до 0,7% примесей замещения, — железа, марганец, алюминий, ванадий, цирконий, хром, никель (табл. 86, монокристалл 2).

¹ Авторы: Н. В. Березникова, В. А. Резниченко. В работе принимал участие Б. А. Бочков.

Свойства монокристаллов титана, получаемых различными способами

Литература	Способ получения	Исходный материал	Условия ведения плавки	Размер полученных монокристаллов	Свойства монокристаллов
1	2	3	4	5	6
[355] [357]	Деформация—отжиг	Йодидный титан HV 90 (0,01 вес. %)	—	$20 \times 2,5 \times 1$ мм	Критическое напряжение сдвига в плоскостях {1100} при содержании примесей (O и N) 0,01% составляет 1,406 кгс/мм ² , а при содержании 0,1% 9,152 кгс/мм ²
[356]	Метод фазового перехода		—	$1,3 \text{ см}^2 \times 5 \text{ см}$	
[359]	Электронно-лучевая зонная плавка	Йодидный титан	Скорость движения зоны, $v = 1$ мм/мин. Длина зоны $l = 1$ см	$8 \times 5 \times 35$ мм	Монокристаллы не имели преимущественной ориентировки. Электросопротивления параллельно осям c и a практически равны. Его значение 46,2—2,3 мком·см. Температурная зависимость электросопротивления между -100 и $+250^\circ$ равна 0,21 мком·см·°C. Теплопроводность параллельно оси «а» составляет 0,38 при 0°C и 0,28 вт/см·°C при -200°
	Электронно-лучевая зонная плавка	Йодидный очищенный электронно-лучевой зонной плавкой 99,9999		Диаметр 0,6 см, $L = 2,54$ см	
[358]	Электронно-лучевая зонная плавка	Йодидный титан	Скорость движения зоны $v = 2,54$ мм/мин. Длина зоны $l = 3,81$ см. Давление в печи $p = 4 \div 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.	Диаметр 1,27 см, $L = 17,7$ см	Плоскость базиса, содержащая направление роста, параллельна оси образца

Определение ориентировки монокристаллов по методу Лауэ показало, что они растут в направлении $\langle 1120 \rangle$, лежащем в плоскости базиса около оси прутка (см. табл. 86). Этот тип роста кристаллов — плоскость базиса, содержащая направление роста, — является общим для всех чистых ГПУ-металлов и, вероятно, вызывается анизотропией термической проводимости [361]. Кристаллические ориентации, имеющие большую теплопроводность от межфазовой поверхности, будут более благоприятны для роста. Данных теплопроводности параллельно и перпендикулярно оси c при температуре фазового превращения для титана нет. Однако, если предположить, что закон Видеманна—Франца выполняется, данные Василевского [361] по электросопротивлению йодидного титана показывают, что вблизи темпе-

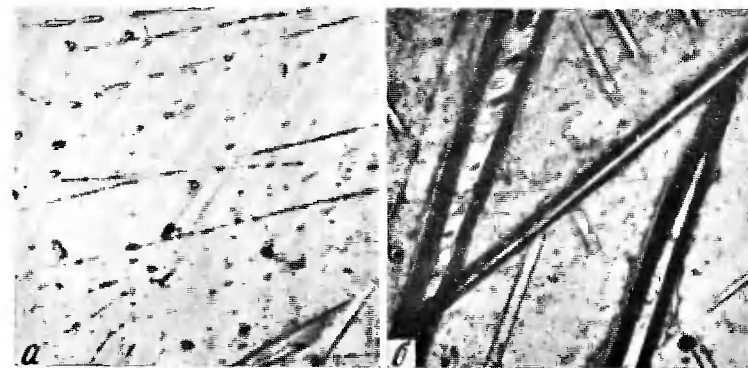


Рис. 81

Микроструктуры, $\times 340$

а — монокристалл 4; б — мартенситное превращение в монокристалле 2

ратуры фазового превращения теплопроводность перпендикулярно оси c больше, чем вдоль нее.

Таким образом, преимуществом при получении обладают кристаллы с осью роста около $\langle hk0 \rangle$.

Микроструктуру монокристаллов (рис. 81) исследовали на приборе МИМ-7. Согласно работе [369], двойники и границы зерен в титане можно выявить с помощью реактива состава, мл: 1—5 плавиковой кислоты, 1—5 азотной кислоты и 90—95 воды. Наличие мартенситных игл на шлифе монокристалла 2 связано, очевидно, с повышенным содержанием (до $\sim 0,7\%$) металлических примесей, являющихся β -стабилизаторами.

Образцы монокристаллов титана с рабочим диаметром 4 и рабочей длиной 40 мм испытывали на растяжение на машине марки «Instron». Скорость деформации составляла $0,5 \text{ сек}^{-1}$. Результаты испытаний представлены в табл. 84.

На рис. 82 приведены кривые напряжение—деформация монокристаллов титана в сравнении с поликристаллическим зонноплавленным титаном. Образцы из монокристаллов титана показали высокую пластичность и деформировались с образованием шейки со 100%-ным сужением после общего

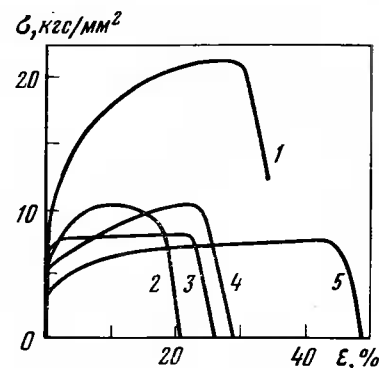


Рис. 82

Зависимость напряжение — деформация для поликристаллического титана (1) и монокристаллов титана

2 — 3; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 4

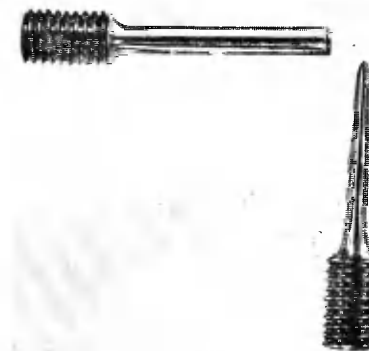


Рис. 83

Монокристалл титана после испытания на растяжение

Механические свойства монокристаллов титана

Материал	Число проходов	Размер монокристаллов, мм	Угол между направлением (1120) и осью образца	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	σ_B , кгс/мм ²	δ , %	ψ , %
Йодидный Ti [363]	—	—	—	14,0—16,9	26,7—33,7	40—55	60—7
Поликристалл	3 *	—	—	8,8	21,0	35,1	—
Монокристалл 1	3 *	65	10°20'	6,5	8,0	26,1	100
Монокристалл 2	1	95	8°36'	5,3	10,2	28,8	100
Монокристалл 3	3 *	70	15°41'	5,6	10,3	20,7	100
Монокристалл 4	1	70	8°36'	3,6	7,5	48,9	100

* После первых двух проходов образцы из установки не вынимали и не просматривали.

удлинения на 20—49%. Место разрыва имело ножеобразный вид, как и у монокристаллов других тугоплавких металлов (рис. 83).

Получение монокристалла на образце со внесенными примесями, более «грязном» по сравнению с йодидным, свидетельствует о том, что чистота исходного материала не оказывает решающего влияния при выращивании монокристаллов титана методом зонной плавки, что еще раз подчеркивает универсальность этого метода при получении монокристаллов самых различных материалов.

2. Оценка эффективности рафинирования молибдена бестигельной электронно-лучевой зонной плавкой¹

Основной вид несовершенств в монокристаллах металлов — дислокации. Плотность их, так же как степень чистоты и степень улета металла-основы, зависит от режима плавки (скорости, числа проходов, метода перемещения).

В связи с этим представляло интерес провести работу, позволяющую определять степень чистоты и совершенства структуры (плотности дислокаций) монокристаллов молибдена, выращенных при разных режимах, возможных при этом потерь молибдена вследствие испарения и выбрать оптимальный режим выращивания монокристаллов.

Методика получения монокристаллов молибдена. Исходным материалом служит молибден, раскисленный цирконием марки ЦМ2а. Прутки диаметром 20 мм проковывают методом ротационнойковки до диаметра 10 мм, а затем протачивают до диаметра 8 мм. Из прутка вырезают образцы длиной 260 мм, которые устанавливают в плавильный агрегат (электронно-лучевая установка для зонной плавки).

Режим плавки на протяжении всего процесса должен оставаться постоянным: ток 200 ма, напряжение 8 кВ, разряжение $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Температура расплавленной зоны, определяемая оптическим микропирометром типа ОМП-054, составляет при этом 3000° К. Длина расплавленной зоны 5 мм.

Относительную потерю веса образца определяют по формуле

$$\Delta = \frac{P_{исх} - P_{пл}}{P_{исх} - \frac{L_{пл}}{L_{общ}}} \cdot 100,$$

где Δ — потеря веса, %; $P_{исх}$ и $P_{пл}$ — вес образца до и после плавки соответственно; $L_{общ}$ и $L_{пл}$ — длина образца общая и плавленной части соответственно. Величины потерь веса приведены на рис. 84 и 85.

¹ Авторы: Е. Г. Харитонов, В. А. Резниченко. В работе принимал участие Б. А. Бочков.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что нецелесообразно проводить больше одного прохода при скоростях 0,4 мм/мин и ниже двух проходов при скоростях 0,8—0,5 мм/мин и больше трех-четырех проходов при скоростях 1,6—0,9 мм/мин, так как потери молибдена при этом превышают 30%.

Изучение совершенства структуры монокристаллов молибдена. Исследование проведено на монокристаллах молибдена, полученных электронно-лучевой зонной плавкой со скоростью движения зоны 0,4; 0,8; 1,6 мм/мин за 1, 2 и 3 прохода зоны.

Монокристаллы электрополировали в электролите, содержащем 20% метилового спирта и 80% концентрированной серной кислоты, а затем травили в растворе состава: 12 г KOH и 36 г $K_3[Fe(CN)_6]$ в 100 мл воды. После травления на поверхности образца появлялись продольные параллельные

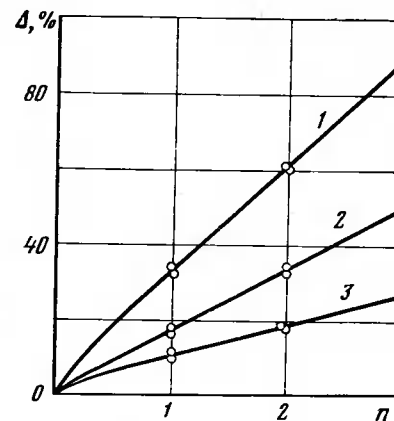


Рис. 84

Зависимость потерь веса молибдена от числа проходов

Скорость передвижения зоны, мм/мин:
1 — 0,4; 2 — 0,8; 3 — 1,6

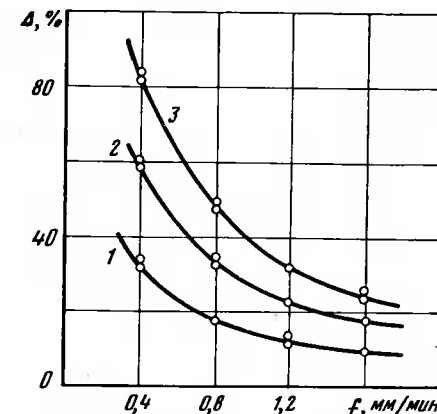


Рис. 85

Зависимость потерь веса молибдена от скорости передвижения зоны

Проходы: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3

блики, представляющие собой скопление ямок, а остальная поверхность оставалась отполированной. Ориентировку полученных монокристаллов определяли рентгенографическим методом при съемке на отражение. Ориентация выплавленных монокристаллов во всех случаях одинакова {100}.

Распределение примесей в образце при зонной плавке меняется в зависимости от скорости движения зоны и числа проходов. Результаты подсчета плотности дислокаций в монокристаллах молибдена, полученных при различных режимах зонной плавки, приведены на рис. 86. Из них следует, что плотность наибольшая в начале и в конце образца, в средней части она существенно меньше и практически не меняется аналогично равномерному распределению примесей по длине образца в результате установления квазистационарного режима.

Большое число дислокаций в начале образца связано с прорастанием в монокристалл дислокаций затравки и с накоплением в начальных зонах монокристалла примесей с коэффициентом распределения $K > 1$. Увеличение плотности дислокаций в конце образца связано со скоплением в этой области примесей с $K < 1$ и тепловым ударом при окончании прохода. Как и содержание примесей с $K < 1$, с увеличением числа проходов и уменьшением скорости движения зоны плотность дислокаций снижается. Аналогично уменьшению количества примесей снижение плотности дислокаций в первых проходах более эффективно, чем в последующих (рис. 87). Так, за первый проход плотность дислокаций снижается в 137 раз, за второй проход — еще в 2,1 раза, за третий — в 1,6 раза, за четвертый (по данным работы [364]) —

в 1,4 раза. Таким образом, проведение более двух-трех проходов при получении монокристаллов молибдена вряд ли целесообразно.

С увеличением скорости движения зоны плотность дислокаций возрастает (рис. 88). И если при изменении скорости в пределах 0,4—1,0 мм/мин плотность дислокаций увеличивается незначительно, на 10—15%, то при 1,6 мм/мин она возрастает уже на 40%. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [364]. Большая крутизна кривой (см. рис. 88), построенной по данным работы [371], объясняется тем, что в ней исследовали монокристаллы меньшего диаметра (3 мм).

Т а б л и ц а 87

Результаты анализа средней части монокристаллов молибдена и конденсата электронно-лучевой зонной плавки

Скорость прохода зоны, мм/мин	Число проходов	Примесь,						% · 10 ⁴							
		Fe		Ti		Mn		Al		Ni		W		C	
		О *	К **	О	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О	К
0,4	1	< 1,0	120	3,3	70	< 9	50	< 0,1	220	Следы	80	800	10	80	< 10
	2	< 1,0	430	< 1,0	100	< 9	40	< 0,1	150	Не обн.	62	900	10	70	< 10
	3	< 1,0	330	< 1,0	100	< 9	40	< 0,1	160	То же	48	900	12	60	< 10
0,8	1	< 1,0	250	6,9	85	< 9	70	< 0,1	250	< 10	92	700	7	100	< 10
	2	< 1,0	280	1,8	120	< 9	65	< 0,1	180	< 10	90	900	10	80	< 10
	3	< 1,0	320	< 1,0	110	< 9	80	< 0,1	190	< 10	100	800	7	80	< 10
1,6	1	2,4	270	13,0	80	< 9	80	1,0	180	< 10	100	800	7	100	< 10
	2	< 1,0	350	5,8	92	< 9	64	< 0,1	220	< 10	95	900	7	90	< 10
	3	< 1,0	400	2,7	120	< 9	72	< 0,1	200	< 10	95	900	8	90	< 10
Исходное содержа- ние		100	—	42	—	12	—	82	—	18	—	800	—	120	—

* О — образец.
** К — конденсат.

Т а б л и ц а 88

Результаты анализов средней части монокристаллов молибдена и конденсата, а также расчетные и экспериментальные значения $C_{ng} : C_0$ для Mg, Si и Zr

Скорость прохода зоны, мм/мин	Число проходов	Mg				Si				Zr			
		Содержание, % × 10 ⁴		Отношение $C_{ng} : C_0$		Содержание, % × 10 ⁴		Отношение $C_{ng} : C_0$		Содержание, % × 10 ⁴		Отношение $C_{ng} : C_0$	
		О *	К **	эксп.	расч.	О	К	эксп.	расч.	О	К	эксп.	расч.
0,4	1	< 0,5	250	—	$9,7 \cdot 10^{-6}$	< 1	470	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	980	950	0,580	0,52
	2	< 0,5	280	—	$9,5 \cdot 10^{-11}$	< 1	400	—	$1,8 \cdot 10^{-8}$	700	1100	0,412	0,30
	3	< 0,5	200	—	$9,2 \cdot 10^{-15}$	< 1	320	—	$2,4 \cdot 10^{-2}$	610	1200	0,360	0,14
0,8	1	13	280	0,070	$2,0 \cdot 10^{-5}$	46	380	0,200	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1360	1100	0,800	0,79
	2	~0,9	280	0,005	$4,0 \cdot 10^{-10}$	7	420	0,031	$1,8 \cdot 10^{-7}$	1100	980	0,650	0,63
	3	< 0,5	300	—	$8,0 \cdot 10^{-15}$	< 1	420	0,0057	$7,5 \cdot 10^{-11}$	900	1200	0,540	0,50
1,6	1	23	320	0,13	$4,0 \cdot 10^{-5}$	92	480	0,40	$8,9 \cdot 10^{-4}$	1550	1200	0,910	0,91
	2	4	320	0,02	$1,6 \cdot 10^{-9}$	37	460	0,16	$8,0 \cdot 10^{-7}$	1430	1000	0,840	0,83
	3	< 0,5	280	—	$6,4 \cdot 10^{-14}$	14	460	0,06	$7,2 \cdot 10^{-10}$	1340	960	0,790	0,76
Исходное содержание		180	—	—	—	230	—	—	—	1700	—	—	—

* О — образец.
** К — конденсат.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальным для выращивания монокристаллов молибдена электронно-лучевой зонной плавкой является следующий режим: два-три прохода, из которых первые один-два в целях уменьшения потерь металла основы следует делать при скорости 1,5—2,0 мм/мин, а последний — при скорости 0,8—1,0 мм/мин.

Математическое моделирование процесса. Механизм рафинирования металлов при электронно-лучевой зонной плавке [365—371] нашел выражение в ряде математических моделей, с разной степенью достоверности описывающих процесс перераспределения примесей, согласно их коэффициентам рас-

пределения и летучести. Наиболее глубоко проработана и удобна для машинного счета модель, предложенная Ш. И. Пейзулаевым [367, стр. 64—70; 371], которая имеет вид

$$\frac{C_{ng}(x)}{C_0} = \left(\frac{k}{k+g}\right)^n \cdot [1 - (1 - k - g)e^{-(k+g)x} \cdot Z_n],$$

где

$$Z_n = n - \sum_{s=1}^{n-1} (n-s)(k+g)^{(s-1)} \cdot e^{-S(k+g)} \cdot \frac{(S+x)^{(S-2)}}{S!} \times \\ \times \{(S-1)x + (S+x) \cdot [1 - (k+g) \cdot x]\}; \\ g_i = \frac{2\alpha_i \cdot \gamma_i \cdot V \cdot l}{\tau_i \cdot f},$$

где C_0 — начальная концентрация примеси; $C_{ng}(x)$ — текущая концентрация примеси после n проходов на расстоянии x от начала образца, k — коэффициент распределения (определялся из диаграмм состояния), S — целое положительное число больше нуля; g_i — коэффициент испарения i -й примеси; α_i — коэффициент Ленгмюра; γ_i — коэффициент активности; τ_i — молярное время испарения i -й примеси; V — атомный объем металла-основы; f — скорость перемещения зоны; l и r_0 — длина и радиус расплавленной зоны.

Несмотря на кажущуюся громоздкость модели, она легко программируется для расчетов на ЭВМ «Минск-22». Для программирования нами был применен алгоритмический язык автокод «Инженер» и транслятор АКИ—400.

Таблица 89

Расчетные значения $C_{ng} : C_0$ для MgO , SiO_2 и ZrO_2

Скорость прохода зоны, мм/мин	Число проходов	Значения $C_{ng} : C_0$		
		MgO	SiO ₂	ZrO ₂
0,4	1	0,02900	0,08900	0,88
	2	0,00089	0,00800	0,78
	3	0,00008	0,00071	0,69
0,8	1	0,0560	0,160	0,94
	2	0,0035	0,027	0,88
	3	0,0002	0,005	0,83
1,6	1	0,1400	0,350	0,97
	2	0,0160	0,130	0,94
	3	0,0023	0,046	0,91

Результаты рафинирования молибдена приведены в табл. 87—89. Из данных табл. 87 видно, что содержание таких примесей, как железо, титан, марганец, алюминий, никель, за один проход снижается не меньше чем на порядок, а очистка от них в процессе электронно-лучевой зонной плавки не представляет труда. Это подтверждается также повышенным содержанием этих примесей в конденсате. Очистка от углерода происходит на 30—40%, видимо, вследствие образования окиси углерода, а от вольфрама вообще не идет.

В табл. 88 приведены результаты анализов, а также соотношения $C_{ng} : C_0$ по данным анализа (экспериментальные) и расчетные (моделированные) для Mo, Si и Zr. Расчетные значения $C_{ng} : C_0$ несколько отличаются в случае циркония (для скоростей 0,8 и 1,6 мм/мин) и на несколько порядков для магния и кремния. Это свидетельствует о том, что они присутствуют в молиб-

дене не только в свободном состоянии но и в виде соединений, менее летучих, чем металлы. По данным табл. 89, где приведены расчетные значения $C_{ng} : C_0$ для окислов магния, кремния и циркония и сравнения этих данных с экспериментальными значениями $C_{ng} : C_0$ для магния и кремния (табл. 86), следует, что кремний и магний присутствуют в молибдене только в виде окислов, а цирконий частично в свободном состоянии, частично в виде окисла. Расчетно-графическим методом, также предложенным Ш. И. Пейзулаевым [364], определено, что 51—52% Zr в молибдене находятся в составе двуокиси циркония, а остальные 48—49% в несвязанном состоянии.

Все приведенное выше показывает, что методом бестигельной электронно-лучевой зонной плавки можно за один проход со скоростью 0,8—1,6 мм/мин очистить молибден от Al, Si, Fe, Mn, Ni, Mg, Ti. Очистка от окислов кремния и магния менее эффективна и требует более медленных скоростей и большего количества проходов, что влечет за собой увеличение потери молибдена из-за испарения. Очистка от C, W, Zr, а значит, и от Nb, Ta, Re, ZrO₂ или неэффективна, или невозможна.

От этих примесей необходимо избавляться на стадиях рафинирования, предшествующих зонной плавке.

Рис. 86

Распределение плотности дислокаций вдоль выращенных монокристаллов

Проходы: I — 1; II — 2; III — 3; f , мм/мин: 1 — 1,6; 2 — 0,8; 3 — 0,4

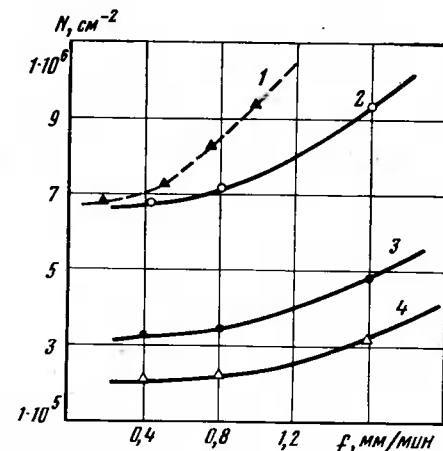
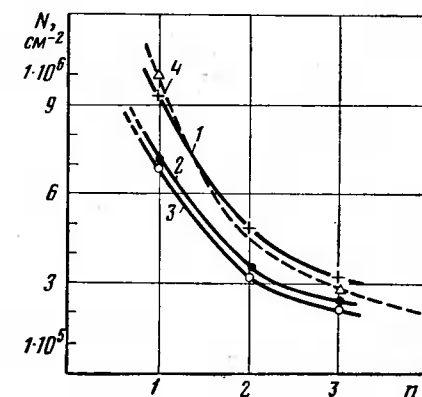
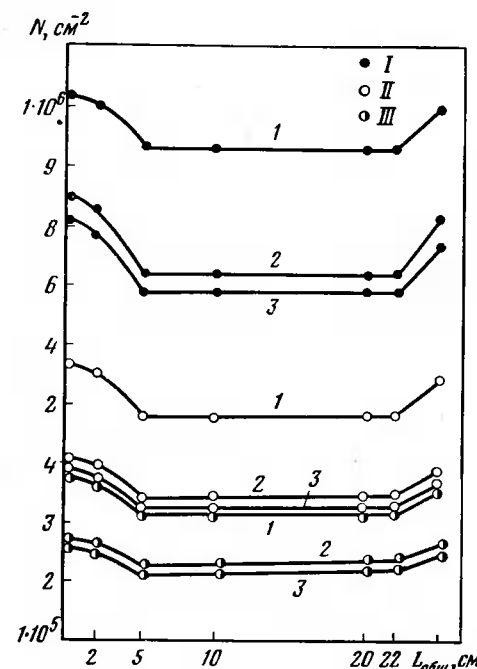
Рис. 87

Зависимость плотности дислокаций от числа проходов зоны при скорости, мм/мин: 1 — 1,6; 2 — 0,8; 3 — 0,4; 4 — 1 (по данным [370])

Рис. 88

Зависимость плотности дислокаций от скорости движения зоны

Проходы: 1 — 1 (по данным работы [370]); 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3



Раздел четвертый

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЧИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Глава XIII

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИХ

1. Электролитическое рафинирование вольфрама в расплавленных средах¹

Механические свойства вольфрама и его технологичность зависят от чистоты металла. Наиболее резко вредное влияние загрязнения, особенно примесей внедрения, проявляется при использовании плавленного металла, когда из-за крупнокристаллической структуры слитка по границам зерен выделяется значительное количество фазы, обогащенной примесями, и неметаллических включений.

Эффективным способом очистки ряда тугоплавких металлов (титана, ниобия, ванадия, тантала) служит их электролитическое рафинирование в расплавленных солях, позволяющее очищать металл от примесей, имеющих неблагоприятный коэффициент распределения при зонной перекристаллизации и малолетучих при электронно-лучевом переплаве. Сочетание электролитического рафинирования с одним из видов очистной переплавки позволяет достичь наиболее высокой степени очистки тугоплавких металлов и значительно сократить число и продолжительность переплавов. Все это, а также возможность использования металлических отходов делает чрезвычайно перспективным и экономичным использование электролитического рафинирования в производстве чистых тугоплавких металлов вообще и вольфрама в частности.

Для большинства тугоплавких металлов технология и конструктивное оформление электролизных рафинировочных процессов имеют много общего, но составы используемых электролитов различаются существенно (хлоридные для титана и ванадия, фторидные и хлоридно-фторидные для ниобия и тантала, хлоридные, боратные и другие для молибдена и вольфрама). Литературные сведения о составах электролитов для осаждения вольфрама противоречивы.

Наиболее широко для электролитического рафинирования [100, 372] и получения [100, 372—377] вольфрама, а также осаждения его в виде компактного слоя (покрытия) [375—377] распространен расплав на основе хлористого кальция с добавкой искусственного шеелита (система $\text{CaCl}_2\text{—CaO—WO}_3$). Недостатком этой системы является необходимость работы при высоких (1000°C и выше) температурах для обеспечения высоких показателей процесса и удовлетворительной кристаллизации вольфрама на катоде.

Ряд исследований процесса электроосаждения вольфрама выполнен на чисто галогенидных электролитах с использованием гексахлорида вольфрама [100, 376]. Они неудобны в работе из-за его высокой летучести и необходимости тщательно обезвоживать расплавы продувкой их хлором или хлористым водородом.

Фосфатные и боратные расплавы с растворенным в них вольфрамовым ангидридом [100] или шеелитом [379, 380] применяют для электроосаждения вольфрама из концентратов и отделения от него молибдена. Однако солевые расплавы $\text{NaCl—Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ не дают возможности получать вольфрам высокой чистоты, а катодные осадки с большим трудом отделяются от электролита.

Использование для электролиза в ряде работ расплавленных вольфрамов щелочных металлов приводит к осаждению вольфрамовых бронз и загрязнению катодного металла кислородом [100, 381]. Подробный обзор

¹ Авторы: В. С. Балихин, В. А. Резниченко, В. А. Павловский.

Значения электропроводности расплавов, рекомендуемых для рафинирования ($\text{NaF} : \text{NaCl} = 1 : 4$), содержащих 10 и 25% WO_3 , определены в интервале температур 800–1000°С при использовании четырехплечевго моста переменного тока (9000 zu), индикатора равновесия (осциллографа С1–19А) и ячейки из платины. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила получить уравнения температурной зависимости удельной электропроводности (для расплавов 20 $\text{NaF} + 80 \text{NaCl}$): без WO_3

$$\kappa = -2,93 + 5,34 \cdot 10^{-3}t \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

с 10 вес.% WO_3

$$\kappa = -2,436 + 4,7 \cdot 10^{-3}t \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

с 25 вес.% WO_3

$$\kappa = -1,91 + 4,05 \cdot 10^{-3}t \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}.$$

Равновесные потенциалы вольфрама в расплавах $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ измерены в интервале температур 860–1000°С при содержании оксифторвольфрамата 4,40 и 100%. Электродом сравнения служила платиновая проволока диаметром 2,5 мм, погруженная в расплав на глубину 10 мм, а исследуемым электродом — вольфрамовый пруток диаметром 3 мм, погруженный в расплав на 6 мм.

Зависимость равновесных потенциалов вольфрама от его содержания в хлоридно-оксифторвольфрааматных расплавах (с учетом термо-э. д. с. между вольфрамо-платиновыми токоподводами) описывается следующими уравнениями:

при 4 вес.% $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$

$$E = -1,493 + 3,332 \cdot 10^{-4}T \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ в},$$

при 40 вес.% $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$

$$E = -1,677 + 5,108 \cdot 10^{-4}T \pm 4 \cdot 10^{-3} \text{ в},$$

при 100 вес.% $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$

$$E = -1,75 + 5,998 \cdot 10^{-4}T \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ в}.$$

Изотерма э. д. с. при температуре 850°С в интервале концентраций 1–8% $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ имеет вид

$$E = -1,059 + 0,038 \lg(W^{+6}) \pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ в}.$$

Рассчитанное из предлогарифмического коэффициента этого уравнения значение валентности вольфрама близко к шести. Это свидетельствует о том, что в равновесии с металлическим вольфрамом находятся его шестивалентные ионы, а доля ионов низших валентностей в оксифторвольфрааматном расплаве незначительна.

Зависимость изменения свободной энергии образования $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ от мольно-долевой концентрации вольфрама в разбавленных растворах может быть выражена уравнением

$$\Delta G = -6F \left(E_0 + \frac{2,3RT}{6F} \lg W^{+6} \right) = -242140 + 83T + 4,57 \lg(W^{+6}) \text{ кал/моль}.$$

Электродные процессы, протекающие при рафинировании вольфрама в хлоридно-оксифторвольфрааматных расплавах, изучены методом снятия

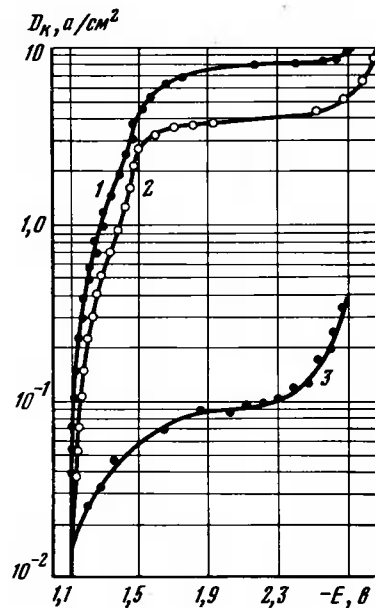


Рис. 91

Катодные поляризационные кривые, снятые при 880°С (1, 3) и 830°С (2)

Содержание $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, вес. %:

1, 2 — 40; 3 — 10

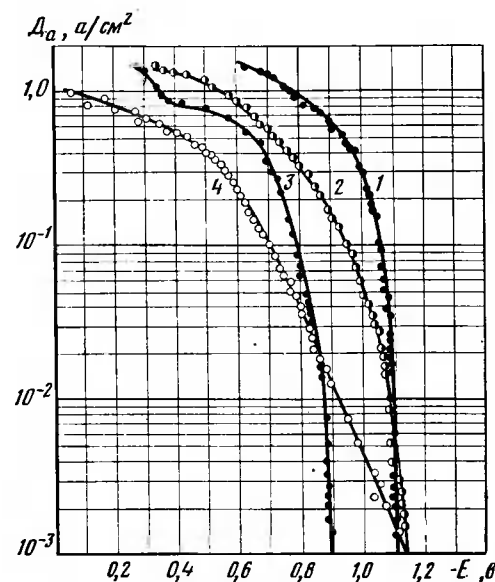


Рис. 92

Анодные поляризационные кривые, снятые при 880°С на вольфрамовом аноде (1, 4) и 830°С на вольфрамовом (2) и графитовом аноде (3)

Содержание $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, вес. %:

1, 2, 3 — 40; 4 — 10

поляризационных кривых на осциллографе Н–700 в момент отключения поляризующего тока.

Ячейка состоит из элементов для измерения равновесных потенциалов в расплаве и дополнительного вольфрамового или графитового анода.

Анализ катодных поляризационных кривых, снятых в расплаве NaCl , содержащем 10 и 40% (вес.) $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$, в интервале плотностей тока $D_k = 10^{-2} - 10 \text{ а/см}^2$ при 830 и 880°С (рис. 91), показывает, что потенциал катода при низких плотностях тока соответствует равновесному потенциалу металлического вольфрама. С повышением плотности тока поляризация катода увеличивается, причем чем меньше концентрация ионов вольфрама в расплаве и температура, тем с большей поляризацией катода протекает процесс выделения металлического вольфрама.

Более полному пониманию процессов, протекающих при анодном растворении, способствует снятие поляризационных кривых на вольфрамовом и графитовом анодах в интервале плотностей тока от $1 \cdot 10^{-3}$ до 11 а/см^2 при 830 и 880°С. Анодные поляризационные кривые (рис. 92) показывают, что с понижением температуры, концентрации вольфрама в расплаве и с увеличением плотности тока потенциал анода сдвигается в сторону более положительных значений. Для расплава, содержащего 40% $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ (кривая 2), при 830°С и $D_a = 0,15 \text{ а/см}^2$ потенциал вольфрамового анода достигает потенциала выделения кислорода (кривая 3) на графитовом электроде (0,9 в).

Таким образом, при значениях плотности тока на аноде выше указанных возможно снижение анодного выхода по току вследствие побочной электрохимической реакции разряда ионов кислорода на графитовой аппаратуре электролизера.

На основании изучения физико-химических свойств электролита можно предположить, что существующий в расплаве анион $\text{WO}_3\text{F}_3^{-3}$ конвекцией и

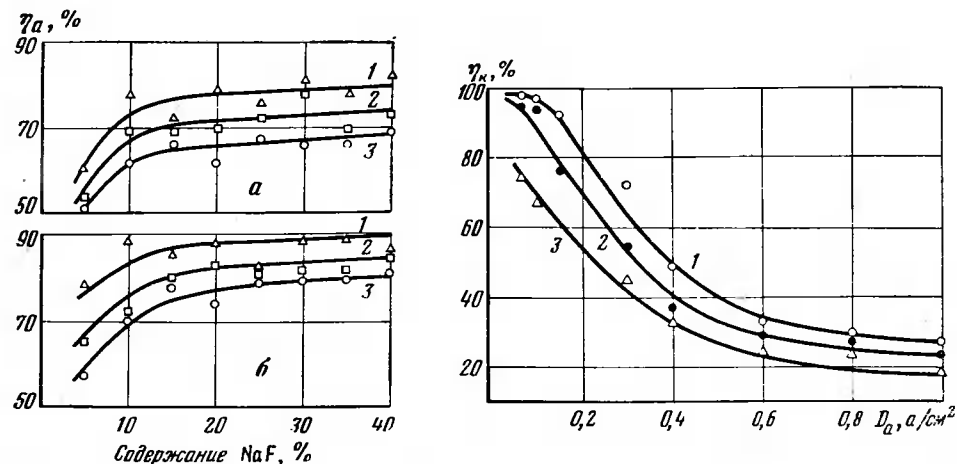


Рис. 93

Зависимость анодного выхода по току при содержании в расплаве 15 (а) и 20% W (б) от концентрации в расплаве фтористого натрия при температуре, °С

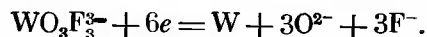
1 — 830; 2 — 880; 3 — 930

Рис. 94

Зависимость анодного выхода по току от анодной плотности тока при температуре, °С

1 — 830; 2 — 880; 3 — 930

диффузией переносится в прикатодную область, деформируется под действием электрического поля. Разряд на катоде происходит по схеме



Освободившиеся при этом анионы мигрируют к аноду.

При изменении условий электролиза на катоде возможно также осаждение натрия.

На растворимом вольфрамовом аноде протекают реакции



Таким образом, в результате электрохимической реакции (1) и двух химических (2) и (3) вольфрам переходит в расплав. С повышением плотности тока потенциал вольфрамового анода сдвигается в положительную сторону вследствие концентрационной поляризации либо из-за пассивации анода окислами вольфрама [реакция (2)] при недостаточной скорости их растворения в расплаве [реакция (3)]. Тогда реакция (1) становится возможной на графите.

Влияние условий электролиза на показатели процесса. Изучение влияния концентрации NaF и WO₃ в расплаве на ход электролиза при содержании 5—20% W и 5—40% NaF, $D_a = 0,35 \text{ а/см}^2$, $D_k = 0,10 \text{ а/см}^2$, температурах 830, 880 и 930° С показало следующее. В расплавах, содержащих 5 и 10% W и 5—40% NaF, процесс идет неустойчиво, а катодный осадок слабо сцеплен с катодом из-за соосаждения с вольфрамом металлического натрия. При содержании в расплаве 15 и 20% W величина анодного выхода по току быстро растет с повышением концентрации фтористого натрия до значения, соответствующего процентному содержанию его в оксифторвольфраме 3NaF·WO₃ (рис. 93). Выход вольфрама на катоде в этих условиях близок к 100%.

В тех электролитах, где молекулярное отношение NaF : WO₃ меньше трех, выделяется вольфрамовая бронза. Таким образом, с точки зрения создания устойчивого процесса с высоким выходом по току целесообразно использовать электролит, содержащий 15% NaF, 60% NaCl, 25% WO₃.

Влияние катодной плотности тока на процесс изучено на электролите указанного состава при температурах 830, 880 и 930° С в интервале 0,2—2 а/см² через каждые 0,2 а/см² при $D_a = 0,10 \text{ а/см}^2$.

При 830° С значение катодного выхода с увеличением плотности тока выше 0,4 а/см² резко уменьшается, что объясняется механическими потерями вследствие ухудшения сцепления металла с катодом. Катодный металл в основном состоит из мелкокристаллической и комкообразной губки, образовавшейся на поверхности катода в результате натриетермического восстановления оксифторвольфрамата.

Опыты, проведенные при 880—930°, показывают, что в пределах $D_k = 0,2 \div 1 \text{ а/см}^2$ катодный выход по току мало зависит от температуры и близок к 100%. Катодный осадок состоит из кристаллов игольчатой формы и их сростков. Содержание электролита в нем составляет 9—18%. При катодной плотности тока выше 1 а/см² осадок имеет губчатую структуру и содержит 20—25% электролита. Следовательно, для процесса рафинирования вольфрама можно рекомендовать плотность тока на катоде, равную 0,4—1,0 а/см².

Изучение влияния анодной плотности тока на процесс при температурах 830, 880 и 930° С в интервале $D_a = 0,05 \div 1,0 \text{ а/см}^2$ (рис. 94) позволило установить, что при работе в графитовой аппаратуре повышение анодной плотности тока вызывает уменьшение анодного выхода по току. Особенно резко это происходит при $D_a > 0,1 \text{ а/см}^2$ вследствие разряда ионов кислорода на графитовой ванне. Поэтому проведение электролиза с растворимым анодом при катодной плотности тока выше 0,1 а/см² нецелесообразно.

При создании устойчивого процесса рафинирования важную роль должны играть конструкция анодного узла и степень заполнения его черновым вольфрамом. Повышение температуры процесса отрицательно сказывается на анодном выходе по току, очевидно, вследствие развития побочной электрохимической реакции. При низкой (830° С) температуре так же, как и при повышенной плотности тока, ухудшается электрокристаллизация катодного осадка, что приводит к появлению губчатого и чешуйчатого металла. Рекомендуемая температура процесса $880 \pm 20^\circ \text{ С}$.

Поведение примесей при электролитическом рафинировании вольфрама. Электрохимическое поведение трех элементов — углерода, кремния и молибдена — представляет особый интерес для предотвращения образования карбидных фаз и неметаллических включений при последующей переплавке вольфрама. Первый элемент, выделяясь по границам зерен слитка в виде карбидной фазы, резко снижает пластические свойства вольфрама, второй имеет склонность образовывать в слитке стекловидные неметаллические включения, третий, являясь аналогом вольфрама, сопутствует ему во всех технологических операциях.

Процесс рафинирования изучали на специально приготовленных сплавах вольфрам — углерод (0,5; 1 и 5% С), измельченных до крупности 5—3 мм. Электролиз вели в тиглях из пиролизного графита в электролите оптимального состава при $D_k = 0,6 \text{ а/см}^2$, $D_a = 0,1 \text{ а/см}^2$ и температурах 830—930° С. В этих условиях весь углерод остается в анодном шламе в виде карбида вольфрама, и содержание его в катодном металле не превышает сотых долей процента. Только для сплава с 5% С после выработки анодного материала на 45% содержание углерода увеличивается до десятых долей процента.

Катодный выход по току мало зависит от степени выработки анодного материала и содержания в нем углерода. Значения его близки к 100%. На остальные показатели процесса повышение содержания углерода в сплаве влияет отрицательно: снижаются анодный выход по току и степень выработки

анодного материала, в катодном осадке появляется больше губки и дисперсного порошка. Рентгенофазовый и химический анализы показывают, что анодный шлак состоит из WC (60—70%) и отдельных частиц анодного сплава.

Рафинирование сплавов вольфрама с 0,5; 1 и 5% Si позволяет получать катодные осадки, в которых содержание кремния составляет тысячные и десятитысячные доли процента независимо от состава анодного сплава и условий рафинирования до степени выработки анода, равной 75%.

Изучение влияния анодной плотности тока (0,01—0,12 а/см²) и температуры (790—910°С) в процессе электрорафинирования W—Мо-сплавов, проведенного с комбинированным анодом из вольфрамовых и молибденовых прутков, показало, что при повышении анодной плотности тока и уменьшении температуры возрастает доля растворенного вольфрама и соответственно снижается доля молибдена. Полностью предотвратить растворение молибдена на аноде в данных условиях не представляется возможным.

Ниже приведено влияние анодной плотности тока на процесс совместного анодного растворения вольфрама и молибдена ($t=830^{\circ}\text{C}$):

$D_a, \text{ а/см}^2$	0,02	0,04	0,08	0,12
Доля Мо в анодном процессе, %	22,1	18,2	16,3	14,4

Температура влияет на совместное растворение вольфрама и молибдена (при $D_a=0,1 \text{ а/см}^2$) следующим образом:

Температура, °С	790	815	870	910
Доля Мо в анодном процессе, %	5,7	11,4	21,8	34,4

Рафинирование W—Мо-сплавов, проведенное при температуре 800—840°С, $D_k=0,6 \text{ а/см}^2$, $D_a=0,1 \text{ а/см}^2$, показывает, что при содержании в сплаве 0,5% Мо он почти полностью переходит в катодный осадок. В случае сплава с 5% Мо количество его в катодном металле составляет 1—1,5% при средней величине анодного выхода 82%. В шлаке, собранном со дна электролизера, содержание молибдена доходит до 34%.

Использование найденных оптимальных параметров процесса рафинирования вольфрамовых штабиков ($D_k=0,6 \text{ а/см}^2$, $D_a=0,1 \text{ а/см}^2$, 880°С) и проведение его в ванне из стеклоуглерода позволило получить партию катодного металла повышенной чистоты. Содержание в нем различных примесей после двойной переплавки и зонного рафинирования в электронно-лучевой печи, по данным масс-спектрометрического анализа, представлено в табл. 92.

Содержание других примесей после зонной переплавки электролитического вольфрама составляет, %: $1 \cdot 10^{-5}$ Mg, $1 \cdot 10^{-4}$ Zn, $1 \cdot 10^{-6}$ Co, $7 \cdot 10^{-5}$ Ca, $2 \cdot 10^{-4}$ K, $1,8 \cdot 10^{-3}$ Ag, $6 \cdot 10^{-3}$ Au, $2 \cdot 10^{-5}$ Cl, $1 \cdot 10^{-3}$ N, $1 \cdot 10^{-3}$ H.

Как видно из данных анализа, в процессе электролитического рафинирования вольфрама в нем значительно снижается содержание углерода,

Таблица 92
Результаты рафинирования металлостерического вольфрама

Примесь	Содержание примесей в вольфраме, вес. %			Примесь	Содержание примесей в вольфраме, вес. %		
	металлостерический	электролитический	переплавленный		металлостерический	электролитический	переплавленный
C	$1,7 \div 2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Fe	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
O	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Cu	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \div 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
N	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Al	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Si	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Ni	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Mo	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$				

кремния, железа, алюминия и никеля. После электронно-лучевой переплавки и зонной перекристаллизации чистота вольфрама возрастает еще больше.

Результаты механических испытаний образцов, изготовленных методом электрополировки из выращенных в зонной электронно-лучевой печи монокристаллов вольфрама, представлены в табл. 93. Они свидетельствуют о более высоких пластических свойствах электролитического вольфрама.

Таблица 93
Механические свойства монокристаллов вольфрама *

Температура, °С	$\sigma_{0,2}, \text{ кгс/мм}^2$	$\sigma_B, \text{ кгс/мм}^2$	$\epsilon, \%$	Температура, °С	$\sigma_{0,2}, \text{ кгс/мм}^2$	$\sigma_B, \text{ кгс/мм}^2$	$\epsilon, \%$
Электролитический вольфрам				Металлокерамический вольфрам			
20	29,5	92,0	16,0	20	19,0	98,0	6,7
300	11,8	14,5	25,0	300	16,0	22,3	43,0

* Испытания на разрывной машине «Instron TTSM» проведены в Институте физики твердого тела АН СССР под руководством Ч. В. Копецкого.

Чтобы изыскать возможность замены графита в конструкции электролитной ванны другим материалом и повысить общую чистоту электрорафинированного металла, была изучена термическая, электрохимическая и химическая стойкость в расплаве NaCl—NaF—WO₃ при температуре 900°С (в атмосфере аргона и воздуха) образцов огнеупоров с полным и частичным погружением их в расплав в условиях электролиза. Наиболее устойчивыми оказались карбонитрид кремния, стеклоуглерод и пиролизный графит.

Полупромышленные испытания электролитического рафинирования вольфрамовых отходов. Полупромышленная установка для рафинирования вольфрама по технологии, разработанной Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, включает в себя электролизер, рассчитанный на ток до 400 а, электропечь мощностью 12 кВт, цепи постоянного и переменного токов и вентиляционную систему.

Электролизер — реторта из нержавеющей стали диаметром 300 и высотой 650 мм с крышкой, имеющей водоохлаждаемую кассету и сальниковое устройство для установки катода. Катод — молибденовый стержень диаметром 16 мм. В реторту устанавливают стальной и графитовый стаканы. Анодный материал (обломки вольфрамовых штабиков в количестве 30 кг) укладывают по стенке графитового стакана или в пространство, образованное стаканом и графитовой диафрагмой. Электролит (смесь 60% NaCl, 15% NaF, 25% WO₃) в количестве 32 кг засыпают в графитовый стакан после загрузки анодного материала. Плавление электролита и электролиз ведут в атмосфере азота.

Первый электролиз — для проработки электролита и осаждения на поверхности молибденового катода плотного слоя вольфрама — идет при низкой плотности тока ($D_k=0,2 \div 0,3 \text{ а/см}^2$). В дальнейшем такой катод допускает быстрый подъем токовой нагрузки от 0,5 до 2,0 а/см².

Полученные катодные осадки сначала обрабатывают в слабом растворе щелочи, затем промывают (в 1%-ном растворе соляной кислоты и дистиллированной воде) и сушат при 60—80°С. Средний катодный выход, равный анодному, составляет 96%. Истинный катодный выход по току выше, так как часть металла осыпается при извлечении осадка из электролита и теряется в процессе отмывки.

Основная масса катодного металла представлена фракциями: —1+0,4 мм (35%) и —0,4 мм (56%). Чистота вольфрама, полученного в заводских условиях, несколько ниже, чем при лабораторных опытах, %: 3—7·10⁻³ С, 1—3·10⁻³ Ni, 4—18·10⁻³ Fe, 1—4·10⁻³ Si, 2—8·10⁻⁴ Cr, 2—3·10⁻⁴ V, 2—4·10⁻⁴ Mg, 7—8·10⁻⁴ Ti, 1—5·10⁻⁴ Al.

В процессе электролиза концентрация вольфрама в электролите не снижается до степени выработки анода 50—55%, что свидетельствует о равенстве катодных и анодных выходов по току. В дальнейшем расплав начинает обедняться по вольфраму, и при 70—75% выработки анода процесс необходимо прекращать либо догружать анодный материал.

Таким образом, полупромышленные испытания показывают возможность и целесообразность переработки наиболее чистых по химическому составу отходов вольфрама способом электролитического рафинирования в расплавленных солях.

2. Электролитическое рафинирование ниобия в расплавленных средах ¹

Непрерывно возрастающий интерес науки и техники к металлам высокой чистоты заставляет металлургов постоянно искать новые методы глубокой очистки металлов. Значительное повышение чистоты ниобия в последнее десятилетие стало возможным прежде всего в результате внедрения вакуумной плавки с электронно-лучевым нагревом [383]. Благодаря этому методу, в котором перевод металла в компактное состояние сопровождается его эффективным рафинированием, начали получать ниобий и сплавы на его основе с достаточно высокими конструкционными свойствами.

Однако перспективное потребление ниобия не ограничивается использованием его лишь в качестве конструкционного материала. Высокочистый ниобий необходим для электротехнической промышленности и электронной техники, а также при исследованиях фундаментальных свойств металлов. При этом уровень чистоты ниобия, достигнутый электронно-лучевой плавкой, уже не всегда удовлетворяет потребителей: электронно-лучевая плавка не позволяет очищать ниобий от тантала, вольфрама, молибдена, т. е. металлов с меньшим, чем у ниобия, давлением паров. С очень малой скоростью в ходе плавки удаляются углерод и азот. Эти недостатки вытекают из самого принципа процесса, и следовательно, их нельзя существенно преодолеть его усовершенствованием.

Поэтому следующий значительный этап в повышении чистоты ниобия возможен лишь при внедрении новых методов его рафинирования, основанных на совершенно иных физико-химических принципах. К числу наиболее перспективных из таких методов относится электролитическое рафинирование в расплавленных средах.

Попытки использовать в качестве электролитов для рафинирования ниобия его хлориды и окислы, растворенные в фосфатах, боратах, бромиды и йодидах, по разным причинам не дали положительных результатов. В подавляющем большинстве известных из литературы исследований использовались солевые бескислородные системы, которые можно разделить на три основные группы: чисто хлоридные [384—390], чисто фторидные [392, 393] и хлоридно-фторидные [100, 391, 394—396].

Ниобийсодержащим сырьем для приготовления электролитов первой группы служит обычно пентахлорид ниобия NbCl₅, а для остальных групп — фторониобат калия K₂NbF₇, поскольку эти соли являются конечными продуктами освоенных технологических схем переработки ниобиевых руд [397].

Небольшое число работ по каждой группе и отсутствие единообразного методологического подхода к постановке задач у разных авторов не позволяют сделать окончательный вывод о том, в какой группе будет достигнута наиболее эффективная очистка. По состоянию на настоящее время наиболее высокая чистота металла достигнута при электролизе в хлоридно-фторидных расплавах. Эта группа расплавов отличается и другими преимуществами. Прежде всего фторниобат калия — вещество, гораздо более удобное в работе, чем пентахлорид ниобия. Его использование не ставит таких трудных тех-

нологических проблем при хранении и введении в ванну, как использование чрезвычайно склонного к окислению (образованию оксихлоридов) и легколетучего пентахлорида. По сравнению с чисто фторидными средами, обычно содержащими NaF, хлоридно-фторидные обладают тем преимуществом, что все входящие в их состав компоненты хорошо растворимы в воде. В хлоридно-фторидных ваннах легче, чем в других, реализуется и лучше сохраняется валентное состояние ионов ниобия, близкое к равновесному. И, наконец, характер процесса шламообразования наиболее благоприятен для достижения высоких степеней использования анодного материала.

Среди недостатков электролитов, содержащих фтористые соединения, по сравнению с чисто хлоридными иногда называют трудности выбора стойкого в них материала ванны. Однако из описания процессов, проведенных в чисто хлоридных ваннах [384, 389], можно убедиться, что при их осуществлении исследователи столкнулись с теми же проблемами аппаратурного оформления и использовали те же материалы, что и при работе с электролитами других групп.

Ниже освещено современное состояние исследований в области разработки технологии электрорафинирования ниобия в хлоридно-фторидных электролитах и ее теоретических основ, а также приводятся результаты исследований, выполненных в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР в последнее время.

Ниобийсодержащий компонент рассматриваемой группы электролитов — фторниобат (гексафторниобат) калия K₂NbF₇ представляет собой комплексное соединение, в комплексном анионе которого ниобий является центральным атомом, а семь атомов фтора образуют внутреннюю сферу [145].

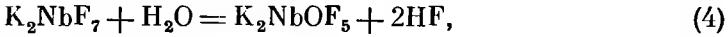
М. Мариньяк [398] относит K₂NbF₇ к псевдоорторомбической сингонии. Параметры кристаллической решетки, по уточненным методом нейтронной дифракции данным, составляют [399]: $a = 5,846 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $b = 12,693 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $c = 8,515 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $\beta = 90,0^\circ \pm 0,1$; пространственная группа $P2_1/C$. Согласно работе [400], анион NbF₇²⁻ — несколько деформированная тригональная призма, образованная шестью атомами фтора с атомом ниобия в центре. Седьмой атом фтора расположен над одной из боковых граней призмы.

Под микроскопом фторниобат калия наблюдается в виде бесцветных прозрачных слабоанизотропных кристаллов игольчато-призматического габитуса с часто встречающимися полисинтетическими двойниками (рис. 95). Показатель преломления $n_p = 1,439 \pm 0,002$, угол угасания 35°, двупреломление очень низкое.

Межплоскостные расстояния свеже синтезированного K₂NbF₇, полученные расчетом снятых рентгеновских дифрактограмм, приведены ниже:

$1/d, \text{ \AA}^{-1}$	6	60	100	44	58	15	13	91	68	64	6
$d, \text{ \AA}$	9,19	5,32	5,07	4,51	4,26	3,85	3,79	3,43	3,32	3,19	3,00
$1/d, \text{ \AA}^{-1}$	27	9	10	8	18	24	45	48	11	29	18
$d, \text{ \AA}$	2,927	2,541	2,499	2,415	2,323	2,257	2,103	2,057	1,991	1,940	1,924
$1/d, \text{ \AA}^{-1}$	11	19	9	28	22	7	12	6	6	6	9
$d, \text{ \AA}$	1,803	1,771	1,733	1,699	1,683	1,626	1,586	1,513	1,381	1,373	1,356

Эти данные несколько отличаются от данных А. Мухтара и Р. Винана [401], снимавших дифрактограмму соли заводского производства. Указанное различие, возможно, объясняется разной степенью окисленности образцов соли. В этой связи следует отметить тенденцию комплексных ионов ниобия к замещению фтор-ионов во внутренней сфере ионами кислорода, более ярко выраженную, чем у аналогичных по структуре ионов тантала [402]. В контакте с влажным воздухом фторниобат медленно превращается в оксифторниобат по реакции



¹ Авторы: В. В. Гриневич, В. А. Резниченко, Ю. И. Быковская, Г. А. Меньяйлова.

хотя в достаточно плотной упаковке может храниться при комнатной температуре практически неограниченное время без разрушения.

ИК-спектр ¹ поглощения K₂NbF₇ имеет полосу в области 400—700 см⁻¹, обусловленную колебаниями Nb—F, которая состоит из трех компонентов с максимумами 485, 555 и 675 см⁻¹.

Очень важным с практической точки зрения химическим свойством K₂NbF₇ является его хорошая растворимость в разбавленных минеральных кислотах и воде [398], благодаря чему существенно упрощается проблема отмывки катодных осадков от застывшего электролита.

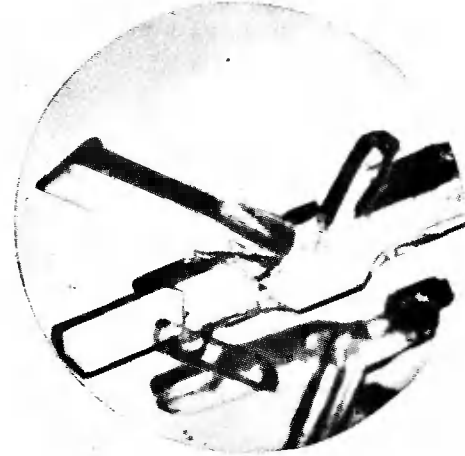


Рис. 95
Характерные двойники фторниобата калия
Проходящий свет, $\times 17,5$, без анализатора

KCl и 44% NaCl, 658°С [408]), поскольку при добавлении к ней K₂NbF₇ в рациональных для проведения электролиза количествах (10—30% вес.) получают наиболее легкоплавкие электролиты.

Двойная система K₂NbF₇—NaCl изучена визуально-политермическим методом [403] и ДТА [404]. В обоих исследованиях установлено образование конгруэнтно плавящегося при 665 [403] или 690°С [404] химического соединения 2K₂NbF₇·NaCl. По данным работы [403], оно образует две эвтектики: с NaCl (540°) при 27% K₂NbF₇ и с K₂NbF₇ (630°) при 82,5% K₂NbF₇. Японские исследователи [404] обнаруживают в системе три эвтектики с содержанием 25, 50 и 80% K₂NbF₇, которые плавятся при температурах 567, 650 и 670°С соответственно, и, кроме того, дополнительный максимум (660°С) при 45% K₂NbF₇.

По данным кристаллооптического анализа, соединение 2K₂NbF₇·NaCl кристаллизуется в виде изотропных частиц с показателем преломления $N=1,450\pm 0,003$.

Двойная система K₂NbF₇—KCl изучена теми же авторами, а также в работе [405] (визуально-политермическим и ДТА методами с привлечением кристаллооптического анализа). Качественных различий диаграммы, построенные в трех обсуждаемых работах, не имеют. Они обнаруживают существование в этой системе конгруэнтно плавящегося соединения K₂NbF₇·KCl(K₃NbF₇Cl) и двух эвтектик, однако температуры фигуративных точек и составы эвтектик не совпадают, как следует из табл. 94.

¹ ИК-спектры K₂NbF₇ и продукта его восстановления ниобием сняты Р. Л. Давидовичем в Дальневосточном научном центре АН СССР.

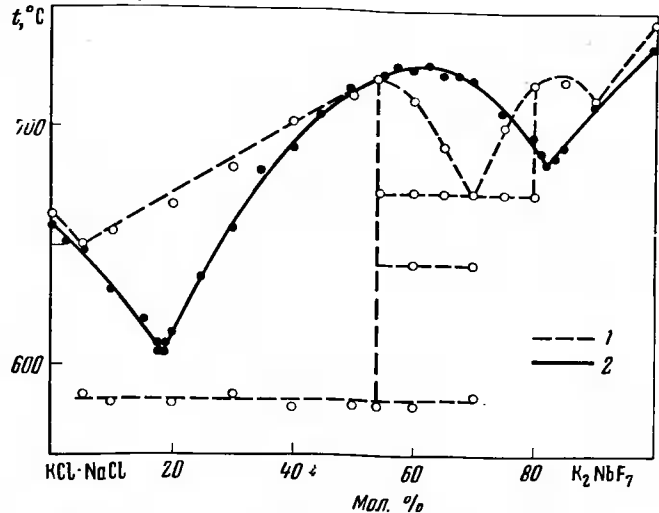


Рис. 96
Разрез KCl·NaCl—K₂NbF₇ тройной системы KCl—NaCl—K₂NbF₇
1 — по данным [404]; 2 — по данным авторов

Соединение K₃NbF₇Cl изотропное, показатель преломления $N=1,450\pm \pm 0,003$ [405]; по измерениям, выполненным в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, $N=1,440\pm 0,003$.

Т а б л и ц а 94
Температура кристаллизации системы KCl—K₂NbF₇

Соединение, эвтектика	%, K ₂ NbF ₇	Температура кристаллизации, °С	Литературный источник
Соединение K ₂ NbF ₇ ·KCl	50,0	745	[403]
	50,0	750	[404]
	50,0	757	[405]
Эвтектика K ₂ NbF ₇ ·KCl—KCl	26,0	684	[403]
	25,0	692	[404]
	18,5	690	[405]
Эвтектика K ₂ NbF ₇ ·KCl—K ₂ NbF ₇	82,55	681	[403]
	85,00	692	[404]
	85,00	688	[405]

Диаграммы состояния тройной системы K₂NbF₇—KCl—NaCl, построенные в работах [403] и [404], имеют мало общего. Проекция поверхности ликвидуса системы на треугольник состава K₂NbF₇—KCl—NaCl в [403] характеризуется тремя полями кристаллизации: K₂NbF₇, непрерывных твердых растворов соединений 2K₂NbF₇·NaCl и K₂NbF₇·KCl, твердых растворов NaCl и KCl. В отличие от этого диаграмма [404] имеет шесть полей первичной кристаллизации. Из них три отвечают областям кристаллизации чистых компонентов и три — тройных химических соединений с различными соотношениями молекул K₂NbF₇, NaCl и KCl. Два из этих соединений (распадающихся при низких температурах) проявляются на построенном авторами разрезе KCl·NaCl—K₂NbF₇.

Такой разрез построен и нами, однако при этом получена форма кривой ликвидуса, совершенно не похожая на представленную японскими исследователями (рис. 96); в то же время она не противоречит той, которую можно

ожидать, рассматривая поверхность ликвидуса системы $K_2NbF_7-KCl-NaCl$ в работе [403]. Сопоставление обеих тройных диаграмм в целом говорит не в пользу диаграммы японских авторов уже потому, что они отрицают наличие каких-либо твердых растворов в системе, в том числе и между чистыми хлоридами, хотя кристаллизация любых соотношений KCl и $NaCl$ в виде взаимного твердого раствора давно установлена многими исследователями [408—412].

В Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР проведен кристаллооптический анализ закаленных и медленно охлажденных плавов солей системы $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{экр}}$, содержащих от 10 до 70 вес. % (2,5—33,3 мол. %) K_2NbF_7 . Солевые смеси выплавляли в платиновых тиглях, помещенных в реторту из нержавеющей стали в атмосфере очищенного аргона. Реторту нагревали в шахтной силитовой электропечи. Образцы отбирали и закаливали после часовой гомогенизирующей выдержки и перемешивания расплава с помощью графитового пробоотборника, прикрепленного к молибденовому стержню. Пробоотборник с извлеченной из расплава пробой быстро (за 0,1—0,2 сек) поднимали в узкий цилиндрический ствол водоохлаждаемой кассеты, вмонтированной в крышку реторты, где ее встречала сильная струя аргона. Очень небольшая толщина слоя соли в пробоотборнике, порядка 0,5—1 мм, в сочетании с относительно большой поверхностью зеркала расплава, обдуваемого аргоном ($d : h = 25$), создавала условия для «замораживания равновесия» в исследуемом составе. Остаток соли в тигле медленно охлаждался вместе с ретортой в печи.

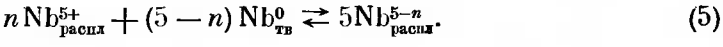
Кристаллооптическое изучение образцов в проходящем свете с использованием иммерсионных жидкостей показало, что все они включают в себя две прозрачные изотропные фазы, одна из которых по оптическим свойствам чисто хлоридная, а другая, очевидно, концентрирует в себе ниобий и фтор. При этом показатель преломления второй фазы в пределах точности измерения во всех образцах оказался одинаковым, равным $1,440 \pm 0,003$. Это позволило предположить, что ниобийсодержащая фаза представляет собой химическое соединение $K_2NbF_7 \cdot KCl$. Однако ввиду того что показатель преломления $K_2NbF_7 \cdot KCl$ незначительно отличается от показателя преломления $2K_2NbF_7 \cdot NaCl$ и другие оптические свойства этих соединений также близки, этот вывод нуждался в дополнительном подтверждении. Его можно получить в результате анализа состава хлоридной фазы, так как естественно, что изменение в ней соотношения компонентов ($NaCl$ и KCl) по сравнению с заданным шихтовкой (1 : 1) должно свидетельствовать о преимущественном потреблении одного из них на образование ниобиевой фазы. А. Слоусон [413] показал, что относительное содержание $NaCl$ и KCl в их совместно закристаллизованной смеси можно определить, измеряя показатель ее преломления, который монотонно повышается по мере возрастания доли хлористого натрия. Используя таблицу, приведенную в работе [413], а в необходимых случаях дополнив ее измерениями показателей преломления собственных эталонов $mNaCl \cdot nKCl$, мы получили следующие данные:

Содержание K_2NbF_7 , мол. %	Показатель преломления хлоридной фазы	Мольное отношение $NaCl/KCl$ в хлоридной фазе	Содержание K_2NbF_7 , мол. %	Показатель преломления хлоридной фазы	Мольное отношение $NaCl/KCl$ в хлоридной фазе
0	1,514	1 : 1	18,00	1,524	7 : 4
6,50	1,515	7 : 6	24,80	1,528	3 : 1
13,50	1,519	7 : 5	33,33	1,544	1 : 0

Легко показать, что такому ходу изменения состава хлоридной фазы (растворителя) с ростом содержания K_2NbF_7 в смеси может удовлетворять лишь один случай, когда взаимодействие в расплаве идет с образованием соединения $K_2NbF_7 \cdot KCl$ (или чрезвычайно обогащенного им твердого раствора), а $NaCl$ остается в растворителе вплоть до полного израсходования в нем KCl . Таким образом, можно сделать вывод, что в солевых смесях $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{экр}}$ ниобий (в концентрациях, применяемых в прак-

тике электролиза) входит в состав химического соединения $K_2NbF_7 \cdot Cl$, чему, вероятно, соответствует его существование в расплавленных электролитах в форме комплексных анионов $(NbF_7Cl)^{3-}$.

Однако этот вывод справедлив лишь для исходных электролитов, т. е. еще не вступивших в расплавленное состояние в контакт с металлическим ниобием (анодным материалом). Ранее было отмечено [100], что такой контакт приводит к характерному для большинства переходных металлов взаимодействию, в результате которого в электролите появляются ионы ниобия низшей валентности. Их относительное количество определяется равновесием реакции



Естественно, что изменение валентного состояния влечет за собой соответствующие структурные превращения, а те в свою очередь перемену всех физических, химических и электрохимических свойств электролита. Отсюда вытекает большая теоретическая и практическая важность изучения взаимодействия ниобия с расплавом, содержащим его ионы, как процесса, определяющего формирование структуры и свойств рабочего электролита.

Прежде всего необходимо знать, какие именно низшие валентные формы ниобия образуются в результате такого взаимодействия. При изучении чисто хлоридных ниобиевых систем [414—416] этот вопрос нашел решение в результате электрохимического изучения равновесия (метод э. д. с.). В хлоридно-фторидных, как и в чисто фторидных системах, такого изучения не проводили. К тому же методом э. д. с. фактически определяется средняя валентность ионов, участвующих в равновесии; интерпретация же средней валентности как суммы определенных истинных валентностей не всегда может быть дана однозначно, особенно при высоких, а также целочисленных значениях средней валентности. В случае хлоридно-фторидных расплавов ниобия существующие представления об их истинном валентном составе вытекают главным образом из изучения электрохимической кинетики.

Катодная поляризация ниобия в расплаве K_2NbF_7-NaCl впервые изучена Л. Е. Ивановским и М. Т. Красильниковым [437], а затем К. Деклори и Р. Винаном [418] методом поляризационных кривых со свинцовым (с пересчетом на хлорный) и серебряным электродами сравнения соответственно. Установлено [417], что по мере повышения плотности тока на катоде протекают различные процессы, дающие на поляризационных кривых характерные участки. На первом участке, отвечающем перезарядке ионов, потенциал меняется линейно и почти без наклона до $0,3-0,4 \text{ а/см}^2$ — значений, свидетельствующих о большой величине остаточных токов у ниобия в рассматриваемых расплавах. При плотности тока $0,6-0,8 \text{ а/см}^2$ наблюдается скачок потенциала, обусловленный началом выделения на катоде ниобия; на участке, соответствующем этому процессу, поляризационная кривая имеет большой наклон и описывается линейным уравнением $\varphi = \text{const} - a \lg i$. Поляризационные кривые, снятые в расплавах, содержащих не более 10 вес. % K_2NbF_7 , имеют третий участок, отвечающий разряду щелочного металла. При более высоких концентрациях разряда щелочного металла не наблюдается даже при плотностях тока порядка $6-7 \text{ а/см}^2$. На поляризационных кривых в работе [418] различные стадии процесса, кроме выделения щелочного металла при концентрациях NbF_5 1,25—2,5 мол. %, выражены нечетко. Каких-либо предположений о числе электронов, участвующих в катодной реакции, в обсужденных работах не сделано.

Установлено [417], что при анодном растворении ниобия в расплаве $KCl-NaCl$ с добавкой 10 вес. % NaF в электролит переходят при низких (до $0,1 \text{ а/см}^2$) плотностях тока в основном четырехвалентные ионы, а при более высоких — пятивалентные. Отмеченное повышение валентности по сравнению с хлоридными расплавами связано, как предполагают авторы, с образованием более прочных фторидных комплексных ионов ниобия. Анодная поляризация в хлоридно-фторидных расплавах ($700-900^\circ$) также

носит несколько иной характер по сравнению с поляризацией в хлоридных расплавах. Главное отличие состоит в том, что в расплавах, содержащих фтор-ион, процесс вначале (до плотностей тока ниже $3 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$) идет практически без поляризации. Это подтверждает вывод о большой величине диффузионного тока в таких расплавах.

Электрохимическое поведение ниобия в расплавах $\text{K}_2\text{NbF}_7\text{—KCl—NaCl}$ изучено М. Сакавой и Т. Куродой [419, 420] с помощью комплекса методов, в который входили полярография со стационарным молибденовым микро-электродом, хронопотенциометрия, кулонометрия при постоянном потенциале и кулонометрия при постоянной величине тока. Эксперименты проводили в атмосфере азота в кварцевых ячейках, что можно считать методическим недостатком, принимая во внимание сильное коррозионное воздействие фторниобата калия на силикатные материалы [100]. Этими исследованиями также обнаружены две последовательные стадии восстановления K_2NbF_7 . Первая стадия контролируется диффузией и заключается в восстановлении пятивалентных ионов ниобия до трехвалентных. Вторая стадия (восстановление трехвалентных ионов до металла) не контролируется диффузией. На полярограммах, снятых при 750°C в расплаве с 0,1 мол. % K_2NbF_7 , этим стадиям отвечают площадки предельных диффузионных токов $(-0,75) \div (-0,80) \text{ в}$ и $-1,3 \pm 0,05 \text{ в}$ (относительно платинового электрода сравнения) соответственно. На хронопотенциограммах им соответствуют потенциалы $1/4$ волн: $(-0,321) \div (-0,387) \text{ в}$ и $(-0,935) \div (-1,31) \text{ в}$ относительно серебряного электрода сравнения.

М. Шемла и В. Гриневич [421] с помощью потенциостата с программным устройством изучили кинетику электродных процессов в расплавах $\text{K}_2\text{NbF}_7\text{—(KCl+NaCl)}_{\text{нв}}$ (1—10 вес. % K_2NbF_7) при температуре 800°C . В расплаве с 2% K_2NbF_7 при скорости развертки 0,2 в/мин катодно-анодная поляризационная кривая имеет следующий ход. Рабочий электрод входит в область отрицательных токов (начинает выполнять функцию катода) при потенциале $-0,5 \text{ в}$ относительно хлорного электрода сравнения. При потенциале $-0,7 \text{ в}$ отмечается начало первой редокс-волны, которая достигала своей площадки предельного диффузионного тока при $-1,1 \text{ в}$. При потенциале $-1,5 \text{ в}$ появляется вторая, более крутая волна с площадкой предельного диффузионного тока, начинающейся при $-1,8 \text{ в}$. Дальнейшее увеличение отрицательного значения потенциала приводит к началу выделения щелочного металла. После изменения с этого момента направления развертки в сторону положительных значений потенциала получают обратную (анодную) ветвь кривой, которая характеризуется двумя пиками окисления, отвечающими двум соответствующим волнам катодной ветви.

Детальное изучение отдельных участков поляризационной кривой показывает, что в диапазоне потенциалов от $-0,7$ до $-1,5 \text{ в}$ происходит обратимый процесс восстановления в гомогенной фазе, полностью контролируемый диффузией ионов деполяризатора из расплава к катоду и продуктов электролиза от катода к расплаву. Для описания редокс-волны такого процесса правомерно применение классического уравнения для смешанной диффузионной кинетики

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}, \quad (6)$$

где E — потенциал электрода при данном токе i ; $E_{1/2}$ — потенциал полу-волны; i_d — величина предельного диффузионного тока; n — число электронов, участвующих в реакции электрохимического восстановления; F — число Фарадея.

Графическое решение данного уравнения дает численные значения $n=1$ и $E_{1/2}=0,9 \text{ в}$ относительно хлорного электрода сравнения.

Более сложной оказывается интерпретация кривой на участке второй волны. Функциональная связь между значениями потенциала и тока на этом участке не подчиняется уравнению концентрационной поляризации для

процесса, контролируемого диффузией ионов ниобия из глубины расплава к катоду:

$$\eta = \frac{RT}{5F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \quad (7)$$

Это может свидетельствовать о замедленности процесса осаждения металла на стадии элементарного акта разряда или же о протекании на катоде каких-то побочных реакций, сливающихся вместе с основной реакцией в единую волну.

Поляризационные кривые, снятые в расплавах, заранее восстановленных металлическим ниобием до ионов низшей валентности, имеют другой характер. Окислительно-восстановительная волна на этих кривых находится в анодной области, т. е. отвечающая ей реакция



в «восстановленных» электролитах соответствует только анодному процессу, а катодный процесс (осаждение металла) проходит в одну стадию, минуя промежуточный этап.

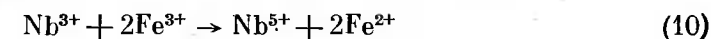
Таким образом, данные работы [421] в отличие от данных Сакавы и Куроды приводят к выводу, что металлический ниобий взаимодействует со своими пятивалентными ионами в хлоридно-фторидных (хлоридно-фторниобатных) расплавах так же, как и в чисто фторидных с образованием четырехвалентных ионов по реакции



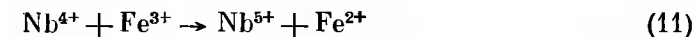
Позднее этот вывод был подтвержден при анализе проб застывших «восстановленных» электролитов специально разработанным химико-аналитическим методом.

Суть метода в следующем. От образца затвердевшего электролита отбирают три навески. Первую растворяют в 11—13 н. H_2SO_4 под током CO_2 . Раствор обрабатывают кадмиевой амальгамой. В этих условиях Nb (V) восстанавливается до Nb (IV); ниобий низших степеней окисления остается без изменений [422]. Следовательно, при титровании восстановленного таким способом раствора окислителем ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) объем титранта может соответствовать следующим принципиально возможным переходам: Nb (III) $\rightarrow$ Nb (V); Nb (IV) $\rightarrow$ Nb (V) и Nb (IV) [из Nb (V)] $\rightarrow$ Nb (V).

Вторую навеску растворяют в разбавленной H_2SO_4 в присутствии избытка окислителя (трехвалентного железа железоаммонийных квасцов) согласно методике определения «восстановленного» ниобия [428]. При этом в растворе по реакции



или



образуется Fe^{2+} в количестве, эквивалентном содержанию в образце ниобия низшей валентности. Последующее титрование этого раствора раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает возможность фиксировать следующие переходы: Nb (III) $\rightarrow$ Nb (V) и Nb (IV) $\rightarrow$ Nb (V).

Разность объемов титранта, затраченных на первое и второе титрование (при одинаковых навесках и титрах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), соответствует переходу Nb (IV) [из Nb (V)] $\rightarrow$ Nb (V), т. е. эквивалентно содержанию Nb (V) в образце. Объем титранта, пошедший на второе титрование, пересчитывают на содержание низковалентного ниобия в двух вариантах: по реакции (10) на Nb (III) и по реакции (11) на Nb (IV).

Наконец, из третьей навески одним из известных методов [224] определяют общее содержание ниобия в образце.

Таким образом, в результате трех описанных выше операций определяют однозначные значения содержания в образце $\text{Nb}_{\text{общ}}$ и Nb^{5+} , а также в двух вариантах — значение содержания низковалентного («восстановлен-

ного») ниобия. Естественно, что правильным следует признать вариант (а значит и гипотезу) о наличии в образцах либо Nb (III), либо Nb (IV), удовлетворяющий сходимости баланса $Nb(V) + Nb_{\text{восст}} = Nb_{\text{общ}}$.

Анализ большого количества образцов «восстановленных» электролитов, отвечающих различным участкам солевой системы $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{эв}}$ и с различной степенью восстановления показал, что во всех случаях при расчете содержания $Nb_{\text{восст}}$ на Nb (IV) указанный баланс сходится с точностью до 1–2%, в то время как при расчете на Nb (III) невязка составляет десятки процентов.

Установление валентного состояния «восстановленных» расплавов системы $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{эв}}$ явилось предпосылкой количественного изучения равновесия между ниобием и его ионами в этих расплавах. Ввиду чрезвычайной агрессивности фторниобата калия, затрудняющей создание электрода сравнения, способного стабильно и надежно работать в расплавах на его основе, мы отказались от распространенного в настоящее время метода равновесных потенциалов. Был применен метод растворимости, заключающийся в изотермической выдержке изучаемых расплавов в контакте с металлическим ниобием в течение времени, достаточного для достижения предельного (при данной температуре) насыщения расплава ниобием, с последующим определением количества растворившегося металла и химическим анализом солевой фазы.

Изучение равновесия в расплавленных солях осложняется изменением их состава вследствие испарения. Чтобы уменьшить его влияние, эксперименты вели в условиях, способствующих, с одной стороны, повышению скорости взаимодействия ниобия с расплавом и, с другой стороны, — снижению скорости его испарения. Навеску исследуемой солевой смеси весом 15–20 г помещали в платиновый тигель вместе с сильно разветвленными и поэтому обладающими очень большой суммарной поверхностью кристаллами электролитического ниобия. Количество металла брали в 5–6-кратном избытке сверх того, которое могло раствориться в солевой смеси данного состава. Тигель устанавливали в герметичную реторту из нержавеющей стали, футерованную графитом. Реторту нагревали в силитовой шахтной печи с точностью до $\pm 3^\circ$. Перед началом нагрева реторту вакуумировали, несколько раз промывали, а затем заполняли гелием высокой чистоты. После расплавления соли в тигель через сальниковые устройства в крышке реторты опускали платина-платинородиевую термопару и мешалку. Мешалке — молибденовому стержню с диском на нижнем конце — периодически придавали возвратно-поступательное движение для перемешивания расплава. В зависимости от температуры и концентрации K_2NbF_7 предельное насыщение расплава ниобием достигалось через 30–90 мин. За это время при избыточном давлении гелия внутри реторты порядка 2,8–3,1 ат изменение веса расплава за счет его испарения не превышало 0,1–0,3%. По окончании выдержки термопару и мешалку без дегерметизации реторты извлекали из расплава и заменяли пробоотборником. Его конструкция и порядок отбора проб аналогичны тем, которые были описаны в опытах по изучению фазового состава солей. После отбора пробы реторту переносили из печи в холодильник с водяной рубашкой; пробу и тигель охлаждали до комнатной температуры в атмосфере гелия.

Непрореагировавший остаток кристаллов ниобия отмывали от солевой фазы в 3%-ной соляной кислоте, затем промывали дистиллированной водой, спиртом, эфиром, сушили на воздухе при температуре 30–40° С и взвешивали с точностью до 0,001 г. По убыли веса ниобия в результате его растворения рассчитывали равновесное содержание Nb(IV) и $Nb_{\text{общ}}$ в исследуемом расплаве:

$$Nb(IV) = \frac{\Delta P \cdot 5}{Q + \Delta P - \Delta Q} \cdot 100, \% \quad (12)$$

где ΔP — разность весов ниобия до и после опыта, г; 5 — коэффициент пересчета от веса растворившегося в расплаве ниобия к весу образова-

ного Nb(IV) по реакции (9); Q — исходный вес солевой смеси, г; ΔQ — убыль веса расплава при испарении, г

$$Nb_{\text{общ}} = \frac{Q \cdot C \cdot 0,3055 + \Delta P}{Q + \Delta P - \Delta Q} \cdot 100, \% \quad (13)$$

где C — концентрация K_2NbF_7 в расплаве, вес.%; 0,3055 — стехиометрический коэффициент пересчета от K_2NbF_7 к Nb.

Для аналитического определения содержания Nb(IV) в закаленных пробах использовали методику, описанную в работе [428]. Расчетные данные и данные химического анализа хорошо совпадали между собой.

Растворимость ниобия в расплавах системы $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{эв}}$ изучена нами во всем диапазоне концентраций K_2NbF_7 от 0 до 100%.

Результаты опытов (табл. 95) свидетельствуют о том, что в расплавах этой системы до содержания K_2NbF_7 около 33 мол. % равновесие реакции (9) при всех исследованных температурах практически полностью сдвинуто вправо. Единственной валентной формой ниобия, участвующей в равновесии с металлическим ниобием при этих условиях, является Nb(IV).

Таблица 95

Растворимость металлического ниобия в расплавах системы $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{эв}}$

Концентрация K_2NbF_7		Температура, °С	Растворилось Nb, г (на 100 г исходного расплава)	Содержание Nb (IV), вес. %		$Nb_{\text{общ}}$ в конечном расплаве *	$\frac{Nb^{++}}{Nb_{\text{общ}}}$	Средняя валентность Nb в конечном расплаве
вес. %	мол. %			по расчету	по хим. анализу			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	2,37	703	0,764	3,792	3,78	3,792	1,000	4,000
		925	0,763	3,786	3,80	3,789	0,999	4,001
15	3,71	698	1,144	5,655	5,67	5,661	0,998	4,002
		810	1,148	5,675	5,65	5,665	1,002	3,998
20	5,18	903	1,146	5,666	5,64	5,664	1,000	4,000
		755	1,526	7,519	7,49	7,525	0,999	4,001
30	8,57	880	1,527	7,519	7,54	7,525	0,999	4,001
		692	2,293	11,216	11,18	11,210	1,001	3,999
		750	2,295	11,228	11,20	11,211	1,002	3,998
		804	2,293	11,216	11,25	11,210	1,001	3,999
60	24,7	885	2,291	11,215	11,16	11,215	1,000	4,000
		705	4,578	21,926	21,94	21,945	0,999	4,001
		753	4,562	21,867	21,75	21,948	0,997	4,003
		888	4,568	21,900	21,78	21,956	0,998	4,002
70	33,8	725	5,245	24,960	24,82	25,345	0,985	4,015
		884	5,253	25,016	25,10	25,372	0,986	4,014
85	55,3	720	6,223	29,348	29,30	30,362	0,966	4,034
		894	6,265	29,547	29,44	30,400	0,972	4,028
90	66,4	732	6,284	29,602	29,57	31,823	0,930	4,070
		845	6,346	29,884	29,57	31,875	0,938	4,062
		890	6,385	30,087	29,83	31,937	0,942	4,058
95	80,6	755	6,245	29,437	29,38	32,804	0,897	4,103
		892	6,424	30,267	30,08	32,958	0,918	4,082
100	100	720 **	5,841	27,620	27,52	34,416	0,803	4,197
		752	5,938	28,057	28,16	34,491	0,813	4,187
		798	6,102	28,803	28,78	34,600	0,832	4,168
		840	6,223	29,359	29,26	34,698	0,846	4,154
		895	6,410	30,209	30,08	34,832	0,867	4,133

* В трех последних колонках — расчетные данные.

** Температура ниже $t_{\text{пл}}$ исходного K_2NbF_7 ; процесс растворения начинали при 745° С, а спустя 15 мин температуру расплава снизили до 720° С.

Примечание. В расплаве, не содержащем K_2NbF_7 , растворение ниобия при 750–900° С не наблюдалось.

Выше указанной концентрации K_2NbF_7 наблюдается обычный для галлоидных расплавов переходных металлов характер межвалентного взаимодействия, когда в равновесии сосуществуют две валентные формы, причем доля низковалентной формы увеличивается с повышением температуры и уменьшением общей аналитической концентрации ионов переходного металла в расплаве.

Для расплава 100% K_2NbF_7 рассчитано значение константы равновесия реакции (9): $K_c = [Nb^{4+}]^5/[Nb^{5+}]^4$ при температурах 720—895° С (табл. 96).

Таблица 96
Изучение равновесия реакции (9)

Показатель	Температура, °C				
	720	752	798	840	895
$[Nb^{4+}]$	0,803	0,813	0,832	0,846	0,867
$[Nb^{5+}]$	0,197	0,187	0,168	0,154	0,133
K_c	221,6	290,6	500,3	770,9	1564
$lg K_c$	2,3455	2,4633	2,6993	2,8870	3,1944

Уравнение температурной зависимости константы равновесия, рассчитанное на ЭВМ «Минск-22» с помощью программы регрессионного анализа ПРА—3 [27], имеет вид

$$lg K_c = 7,969 - \frac{5620}{T} \quad (14)$$

или в случае преобразования к уравнению изменения свободной энергии

$$\Delta F_T = 25720 - 36,5T. \quad (15)$$

Уравнение (15) относится фактически не к собственно реакции (9), а к процессу восстановления в целом, включающему помимо образования четырехвалентного фторниобата также взаимодействие его в расплаве с остатком пентавалентного фторниобата. Такое взаимодействие приводит к формированию сложных фторниобатов с общей формулой $xNbF_4 \cdot yNbF_5 \cdot zKF$, где в зависимости от температуры процесса (720—895° С) коэффициенты x , y и z изменяются в пределах 3,0—3,3; 0,74—0,71 и 6,26—6,20 соответственно.

Как показывают результаты рентгеновского фазового и кристаллооптического анализа, эти продукты предельного восстановления K_2NbF_7 ниобием имеют структуру твердых растворов. По внешнему виду они резко отличаются от исходной соли (прозрачной и бесцветной), имея темно-фиолетовый, почти черный цвет с антрацитовым блеском; под микроскопом резко анизотропны, с сильным плеохроизмом отражения от бесцветного до черного (рис. 97), прозрачны для лучей инфракрасной части спектра. Измеренные в инфракрасном свете показатели преломления меняются в зависимости от содержания четырехвалентного ниобия: при 27,6% Nb^{4+} $n_g = 1,439 \pm 0,002$; $n_p = 1,419 \pm 0,002$; при 28,8% Nb^{4+} $n_g = 1,443 \pm 0,002$; $n_p = 1,419 \pm 0,002$. Соответственно сила двупреломления меняется от 0,020 до 0,024. ИК-спектр поглощения характеризуется более широкой полосой в области 400—700 $см^{-1}$ по сравнению с исходным K_2NbF_7 , и ее максимум смещается с 555 до 525—530 $см^{-1}$. Кроме того, в спектре продукта восстановления присутствует полоса 1240 $см^{-1}$, которая отсутствует в спектре K_2NbF_7 .

Рентгенограммы предельно восстановленного фторниобата также значительно отличаются от рентгенограммы исходной соли. Ниже приведены зна-

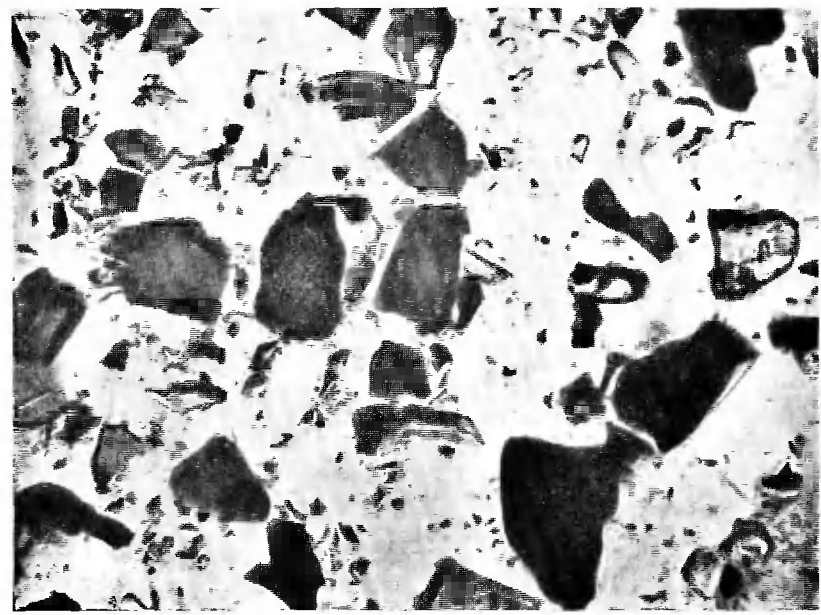


Рис. 97
Продукт предельного восстановления фторниобата калия ниобием
Проходящий свет, $\times 320$, в иммерсии без анализатора

чения межплоскостных расстояний для продукта восстановления с 28,8% Nb^{4+} :

I/I_0	14	100	65	26	40	26	86	58	11	33	7
d , Å	5,32	5,00	4,78	3,75	3,65	3,55	3,37	3,29	3,06	2,626	2,578
I/I_0	13	11	14	8	14	14	20	22	9	8	
d , Å	2,388	2,338	2,139	2,092	2,067	1,990	1,869	1,829	1,7835	1,403	

Наблюдаемое различие в характере взаимодействия ниобия с расплавами системы $K_2NbF_7 - (KCl + NaCl)_{эв}$, содержащими K_2NbF_7 в количествах менее 33% и больше этого значения, очевидно, можно связать со строением фазовой диаграммы этой системы. Действительно, в расплавах, в которых концентрация K_2NbF_7 превышает 33%, количество хлорида оказывается недостаточным для образования комплексного хлоридно-фторидного соединения $K_2NbF_7 \cdot KCl$, и в этих расплавах помимо хлоридно-фторидных ионов присутствуют и ионы NbF_7^{2-} . Таким образом, расплавы в диапазоне составов от 33 до 100 мол.% K_2NbF_7 при взаимодействии с ниобием проявляют свойства, промежуточные между свойствами K_2NbF_7 и фторидно-хлоридного соединения. Большая способность к восстановлению этого соединения объясняется, вероятно, тем, что присутствие в его внутренней сфере ионов хлора, имеющих большие размеры по сравнению с ионами фтора, повышает степень диссоциации комплексных ионов вследствие уменьшения прочности связи лигандов с комплексообразователем.

Как показано выше, ниобийсодержащая фаза в тех солевых смесях, которые могут использоваться как хлоридно-фторидные электролиты для рафинирования ниобия (10—40 вес.% K_2NbF_7), представлена соединением $K_2NbF_7 \cdot KCl$. Кристаллооптическим исследованием «восстановленных» электролитов не отмечено каких-либо изменений в количестве и составе хлоридных фаз этих электролитов по сравнению с исходными. Поэтому можно полагать, что процесс их восстановления ниобием сводится по существу к взаимодействию с металлом указанного соединения на фоне псевдонейтрального хлоридного разбавителя, и, исходя из этого, за отсутствием структурных

данных приписать продукту взаимодействия общую формулу $5\text{NbF}_4 \cdot 8\text{KF} \cdot 4\text{KCl}$.

Для правильного понимания процессов, протекающих в ванне при рафинировании ниобия, необходимо иметь в виду, что в реальных электролитах содержание четырехвалентного ниобия обычно оказывается несколько ниже тех равновесных значений, которые приведены в табл. 63. Напомним, что в экспериментах, по данным которых составлена эта таблица, равновесие достигалось в условиях очень большой поверхности контакта растворяющегося ниобия с расплавом и повышенного давления нейтрального газа над реакционным сосудом.

Остановимся на результатах экспериментов, методика которых по сравнению с описанной изменена следующим образом. Вместо кристаллического ниобия в расплаве с 30 вес. % K_2NbF_7 растворяли плавленные образцы с поверхностью всего 20 см^2 , избыточное давление гелия в реакторе было снижено до $0,05 \text{ ат}$. Проведенные опыты отличаются между собой продолжительностью выдержки ниобия в контакте с расплавом. Ниже приведены результаты взаимодействия расплава 30 вес. % $\text{K}_2\text{NbF}_7-(\text{NaCl}+\text{KCl})_{\text{нв}}$ с компактным ниобием при 800°C и избыточном давлении $0,05 \text{ ат}$:

Продолжительность выдержки, час	1	2	3	4	6
Растворилось ниобия, г (на 100 г исходного расплава)	1,537	2,066	2,260	2,428	2,579
Содержание Nb (IV), вес. % (химический анализ)	7,57	9,94	10,42	10,36	10,20

В этих опытах, судя по данным химического анализа, равновесная концентрация Nb(IV) не достигнута, несмотря на то, что определяемое по потере веса образцов количество растворившегося ниобия превышало при длительной выдержке теоретически необходимое для предельного насыщения расплава по реакции (9).

В других опытах, в которых в контакте с плавленным образцом ниобия выдерживали расплав, предварительно уже восстановленный до равновесия по ранее описанной методике, концентрация Nb (IV) через 6 час снизилась с 11,19 до 10,72%. Наконец, в опытах, где электролит равновесного состава выдерживали также 6 час, но без металлического ниобия, концентрация Nb (IV) уменьшалась с 11,17 до 9,35%. После опытов на стенках платиновых тиглей ниже и выше уровня, занимаемого электролитом в расплавленном состоянии, обнаруживался налет металлического ниобия. Содержание Nb (IV) в возгонах, оседавших на холодной крышке реактора, составляло всего 1,3—1,5%.

Для получения полной характеристики процессов, развитие которых препятствует достижению и сохранению равновесия, требуется специальное серьезное изучение с привлечением термодинамического и кинетического методов. На основе имеющихся предварительных данных можно утверждать, что такими процессами являются испарение расплава (с некоторым преобладанием уноса в возгоны ниобиевой составляющей), а также реакция диспропорционирования



и, возможно,



Ниобиевый налет на внутренних стенках тигля выше уровня расплава и на его наружных стенках, а также низкое содержание Nb (IV) в возгонах свидетельствуют о том, что процесс диспропорционирования протекает не только в массе расплава, но и в парах.

Очевидно, что при длительной эксплуатации электролитной ванны степень приближения валентного состава электролита к равновесному (а значит и выход по току, характер электрокристаллизации и т. д.) будет зависеть от того, в какой мере удаление четырехвалентного ниобия в результате уноса

в возгоны и реакций диспропорционирования компенсируется его образованием вследствие химического растворения ниобия из анодного материала. Компенсация будет тем полнее, чем больше удельная (на единицу объема электролита) поверхность ниобия, находящегося в ванне, и чем лучше условия для диффузии ионов ниобия от активной поверхности анодов в массу расплава (меньше толщина и больше пористость шламового слоя).

Технология электролитического рафинирования ниобия во фторидно-хлоридных расплавах больше, чем рафинирование в других солевых системах, исследовалась в лабораторных условиях.

Первым таким исследованием явилась работа Колка, Сиберта и Стейнберга [394], в которой рафинировали ниобий технической чистоты, полученный карботермическим восстановлением пентаоксида. Электролит содержал 15—20% K_2NbF_7 , растворенного в NaCl. Электролитические процессы проводили в герметичном электролизере в атмосфере аргона при температуре $825-925^\circ \text{C}$ и силе тока 25—36 а (катодной плотности тока $0,39-4,11 \text{ а/см}^2$). Влияние условий электролиза на показатели процесса не исследовано. По существу единственным объектом систематического изучения в этой работе была стойкость материалов электролитной ванны в условиях электролиза. Испытаны тигли и анодные диафрагмы из стали, графита, никеля. Лучшие результаты получены при использовании никелевого тигля с молибденовой диафрагмой. Содержание примесей в черновом и рафинированном ниобии приведено в табл. 97.

Японскими исследователями [395] разработан трехстадийный процесс получения ниобия из его карбида, включающий последовательно два электролиза в электролите $\text{K}_2\text{NbF}_7-\text{KCl}-\text{NaCl}$ и зонную плавку. Для первичного электролиза испытаны электролизеры пяти типов, отличающиеся формой катода (стержень, спираль, кольцо) и способом размещения анодного материала (в тигельке, установленном на дне электролизера; в цилиндрической трубке с отверстиями, которая погружается в расплав; непосредственно на дне ванны под перфорированным диском). Условия электролиза: концентрация K_2NbF_7 от 5 до 25 вес. %; температура от 750 до 900°C ; катодная плотность тока от $0,01$ до $0,16 \text{ а/см}^2$; время наращивания катодного осадка от 1,5 до 20 час. В большинстве процессов либо вообще не получено катодного продукта, либо получен мелкодисперсный порошок. Лучшие результаты электролиза — осаждение ниобия в виде игольчатых кристаллов с выходом по току порядка 90% были получены при следующих параметрах процесса: 5% K_2NbF_7 , температура 800°C , катодная плотность тока $0,05 \text{ а/см}^2$. Состав продукта первичного электролиза, %: 0,4—0,5 С; до 0,052 Fe; 0,03—0,07 Al до 1,3 Si; такое высокое содержание кремния естественно, так как электролиз вели в кварцевой аппаратуре.

Вторую стадию электролиза проводили также в кварцевой аппаратуре с применением стержневого молибденового катода и подвесного анода при концентрации 15—20% K_2NbF_7 , температуре $750-800^\circ \text{C}$; катодной плотности тока $0,055-0,19 \text{ а/см}^2$. В результате снизилось содержание почти всех примесей, кроме кремния. Окончательное содержание примесей (после зонной плавки) составило, %: 0,07 Al; 0,03 Si; 0,01 С; 0,0004 Fe; 0,004 Ni.

Электролитическое рафинирование алюминотермического ниобия (с 2% Al) изучали в работе [396]. Анодный материал в виде кусков размером 12 мм загружали на дно графитового тигля внутренним диаметром 102 и высотой 305 мм, помещенного в стальную реторту. Электролиз проводили в расплаве $\text{K}_2\text{NbF}_7-\text{KCl}-\text{NaCl}$ с содержанием 2—32,7% K_2NbF_7 при температурах $750-900^\circ \text{C}$ и катодных плотностях тока $0,28-1 \text{ а/см}^2$. Установлено, что при содержании в электролите менее 10% K_2NbF_7 осадка на катоде не образуется. Максимальный выход по току (92%) достигнут при 26,2% K_2NbF_7 , температуре 800°C и катодной плотности тока $0,4-0,5 \text{ а/см}^2$. Содержание примесей до и после электрорафинирования приведено в табл. 97.

В работе [100] впервые показано, что электролитическое рафинирование ниобия в расплаве является чрезвычайно эффективным процессом очистки

Результаты процессов рафинирования ниобия в хлоридно-фторидных электролитах

Ниобий	Содержание примесей, вес. %												Литературный источник
	Ta	Ti	Fe	Si	Al	Zr	Mn	Ni	Cr	C	O	N	
Черновой	—	0,1	0,003	0,003	0,001	0,5	—	0,001	0,002	0,08—0,457	0,16—0,60	0,012—0,187	[394]
Рафинированный	—	0,001	0,007—0,015	0,004—0,005	0,001—0,002	< 0,01	< 0,001	0,01—0,05	0,001	0,01—0,049	0,167—0,465	0,001—0,014	
Алюминотермический	—	0,005	0,110	0,130	2,0	—	0,008	0,025	0,03	0,068	1,50	0,032	[396]
Рафинированный	—	< 0,005	0,006	0,018	0,002	—	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,020	0,18	0,010	
Отходы сплава Nb—W—Mo—Zr (3,5—5,5% Mo, 8—11% W)	0,2	0,003—0,07	0,2—0,6	0,003—0,05	—	0,7—1,5	—	0,001	—	0,1—0,13	0,02—0,2	0,01	[391]
Рафинированный (< 0,0005% Mo, < 0,0005% W)	0,0004—0,008	< 0,001	0,03—0,4	< 0,001	—	< 0,001	—	< 0,001	—	0,001—	0,017—0,2	< 0,005	
Отходы сплава Nb—Mo (5,9% Mo)	0,2	< 0,01	0,035	< 0,01	—	0,54	—	< 0,01	—	0,02			[391]
Рафинированный ¹ (< 0,001% Mo, 0,001% W)	0,002	0,008	0,02	< 0,007	< 0,007	< 0,01	—	< 0,001	—	0,02	0,03—0,04	< 0,005	

¹ Укрупненно-лабораторные исследования.

его от вольфрама и молибдена. Отмечено, что независимо от принятых условий электролиза при рафинировании сплавов ниобия с 5% Mo или W содержание их в катодных продуктах не превышает 0,001% вплоть до выработки ниобия из анодного материала на 85 и 98% соответственно.

Эти результаты подтверждены в условиях длительного непрерывного процесса в укрупненно-лабораторном масштабе [391]. Электролизер представлял собой никелевую реторту, заключенную в герметичный стальной кожух, и был снабжен шлюзовой системой, препятствующей разгерметизации ванны при смене катода между циклами наращивания катодного осадка. Анодный материал (сплав ниобия с 6% Mo и около 0,5% Zr) загружали в кольцевое пространство между стенками реторты и молибденовой перфорированной диафрагмой в количестве 30 кг. Вес электролита — эквимольярной смеси хлоридов натрия и калия с 30% K_2NbF_7 составлял 32,5 кг. При 720—730° С, силе тока 60—120 а, катодной и анодной плотностях тока 0,5—1,0 и 0,02—0,04 а/см² соответственно проведено 42 цикла электролиза продолжительностью 5—6 час каждый, в результате которых получено 21,6 кг катодного продукта с 80—88% металла в нем. Средний выход по току составил 92%. Чистоту исходного и рафинированного ниобия характеризуют данные табл. 97.

Анализируя содержащиеся в литературе сведения о результатах электролитического рафинирования в хлоридно-фторидных расплавах, можно сделать следующий вывод. Хотя содержание многих примесей удается снизить в несколько раз, а некоторых (Mo, Ta, Al и др.) в десятки и даже сотни раз, достигнутый в большинстве работ общий уровень чистоты не вполне отвечает современным требованиям к высокочистому металлу. Причины этого, очевидно, заключаются не в принципиальных ограничениях возможностей метода, а в недостаточной отработке его технологии. По мере повышения требований к качеству рафинированного металла все больше возрастает роль чистоты проведения процесса. Только соблюдение этого условия может обеспечить использование всех теоретических возможностей метода очистки. С учетом сказанного мы поставили задачу оценить эффективность электролитического метода очистки различных ниобиевых материалов в условиях, сводящих к минимуму пути загрязнения катодного продукта. Объектами рафинирования служили металлы промышленного выпуска: металлокерамический ниобий, ниобий электронно-лучевой плавки, натриетермический порошок, а также сплав ниобия с 10% W, 5% Mo и 0,5% Zr и продукт алюминотермического восстановления пятиоксида ниобия с 10% Al [391]. При выборе объектов рафинирования исходили из задачи сопоставить полноту удаления большинства примесей с их исходным содержанием в очень широких пределах.

Электролитические процессы проводили в электролизере, во внутреннем пространстве которого отсутствовали детали из графита и железа. Исключалось также использование в качестве конструкционного материала никеля, так как хотя в литературе и есть сведения об его успешном применении [391], тем не менее опасность его электрохимической коррозии в условиях повышенной анодной поляризации не исключена [389]. В работе [100] показано, что наилучшим материалом электролитной ванны для рафинирования в хлоридно-фторниобатных расплавах является молибден. Из него и был изготовлен представляющий собой цельноточенный молибденовый стакан электролизер высотой 250 и внутренним диаметром 100 мм с латунным водоохлаждаемым фланцем. Снаружи стакан защищен от высокотемпературного окисления стальным кожухом. Латунная крышка электролизера имела цилиндрическую водоохлаждаемую кассету для охлаждения катодного продукта. Между крышкой и фланцем электролизера, скрепленными болтами, помещали фторопластовую прокладку.

Катод (молибденовый стержень диаметром 5 мм) помещали в центре электролизера; сальниковое устройство в крышке обеспечивало его свободное вертикальное перемещение без дегерметизации ванны.

Анодный материал в большинстве экспериментов загружали в пространство между стенками электролизера и молибденовой цилиндрической диафрагмой диаметром 78 мм, изготовленной из молибденового листа толщиной 0,2 мм, перфорированного отверстиями диаметром 5,5 мм (степень перфорации около 50%). В ряде опытов применяли донную загрузку анодного материала. Подлежащие рафинированию ниобиевые материалы использовали в следующем виде: ниобий электронно-лучевой плавки — стержни диаметром 11—12 мм, металлокерамический — отрезки штабиков различного размера, алюминотермический — куски размером 3—10 мм, сплав — токарная стружка. Натриетермический порошок предварительно прессовали в таблетки диаметром 10 и толщиной 3—5 мм под давлением 150 кгс/см²; таблетки спекали в течение 8—10 час в условиях вакуума при температуре 900° С. Высота загрузки в анодной корзине составляла 100 мм, при донном расположении толщина слоя анодного материала 20—30 мм. В зависимости от вида анодного материала вес загрузки колебался от 700 (стружка) до 1800 г (стержни).

Особое внимание уделяли операции приготовления электролита. Использовали хлориды калия и натрия спектральной чистоты. Для удаления влаги их предварительно переплавляли отдельно в фарфоровых стаканах, помещенных в кварцевые сосуды с крышками, а затем сплавляли в эквимольном соотношении в вакууме в герметичном молибденовом стакане.

Рис. 98
Призматические кристаллы K_2NbF_7 (светлые) и K_2NbOF_6 (темные)
Прходящий свет, $\times 17,5$, без анализатора

Фторниобат калия промышленного выпуска в случае его заметного загрязнения оксифторсоединениями (что легко устанавливается при изучении средней пробы под микроскопом, рис. 98) перекристаллизовывался из 20%-ного раствора плавиковой кислоты. Затем для удаления влаги и органических остатков его сушили и прокачивали в вакуумной установке с азотной ловушкой при очень медленном подъеме температуры до 400° С, чтобы избежать сильных падений вакуума. Эту операцию проводили в тигле из стеклоуглерода, помещенном в герметичный молибденовый стакан. Вес загрузки электролита составлял 850—900 г, при этом его уровень в расплавленном состоянии на 5—10 мм превышал высоту анодной корзины. Солевые компоненты электролита до загрузки хранили в герметичном контейнере, заполненном аргоном.

Непосредственно перед загрузкой электролизера его внутренние стенки, диафрагму, а также катод и крышку очищали травлением в горячем растворе соляной кислоты (1 : 1), затем тщательно промывали деминерализованной водой, протирали спиртом и сушили при температуре 60—70° С.

Катодный продукт, извлеченный из расплава по окончании электролиза, некоторое время контактирует в горячем состоянии с атмосферой электролизера. Учитывая высокую склонность ниобия к высокотемпературному окислению и большую суммарную поверхность кристаллов катодного осадка, нельзя рассчитывать на получение чистого по содержанию газовых примесей ниобия, если атмосфера электролизера недостаточно нейтральна. Методика описываемых экспериментов отличалась особой тщательностью мер защиты катодного продукта от окисления. Электролизер, проверенный на герметичность под избыточным давлением гелия порядка 3 ат с помощью чувстви-

ного манометра, откачивали вначале длительное время при комнатной температуре. Обычно при этом достигалось разрежение не менее $8 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ торр. Затем температуру повышали по ступенчатому графику с выдержками через каждые 50 град до восстановления вакуума. При 350—400° С откачку прекращали и электролизер 5—6 раз промывали гелием высокой чистоты, создавая в нем избыточные давления около 3 ат и стравливая очередную порцию газа через ртутный затвор до 0,02 ат. При последнем стравливании давление гелия в электролизере оставляли на уровне 1,2—1,3 ат; в процессе дальнейшего нагрева до рабочей температуры оно самопроизвольно поднималось до 3 ат. Проведение электролиза при таком относительно высоком давлении нейтрального газа уменьшает скорость испарения электролита. Тем самым замедляются процессы, приводящие к нарушению в расплаве валентного равновесия, что способствует увеличению выхода по току ниобия (с одновременным снижением относительного выхода по току ряда примесей) и улучшению условий его электрокристаллизации [423].

В этой связи следует отметить, что и другие условия процесса выбирали так, чтобы они способствовали электроосаждению ниобия в крупнокристаллической форме. Крупные полнотелые кристаллы в меньшей степени склонны к механическому захвату инородных частиц из электролита (например, углерода) и к окклюдированию газовых примесей, чем мелкие кристаллы, губка, порошок.

Электролиз проводили в расплавах, содержащих 15—20% K_2NbF_7 при температурах 760—800° С. Каждый цикл наращивания катодного осадка продолжался, как правило, 8—12 час, в течение которых через ванну пропусклось 160—250 а-час постоянного тока. С увеличением продолжительности цикла росла крупность кристаллов в катодном осадке, но этим нельзя было злоупотреблять, так как при сильном разрастании катодного осадка на чистоту ниобия по углероду могло неблагоприятно влиять сокращение межэлектродного расстояния.

Рабочий ток электролиза, при котором на катоде высаживалось более 75% общего количества металла за цикл, составлял 24—30 а. Ведению процесса на этом токе предшествовал период «разгона» — медленного ступенчатого подъема тока с исходной величины 3 а, соответствующей начальной плотности тока около 0,25 а/см². График токового режима электролиза в этот период строили так, чтобы поддерживать истинную плотность тока на уровне, близком к указанной начальной: увеличение электрохимически активной поверхности катода в процессе роста осадка компенсировалось соответствующим повышением силы тока (об истинной плотности тока на катоде косвенно судили по величине обратной э. д. с., ей в первом приближении пропорциональной). В результате переход к рабочему току не сопровождался резким повышением истинной плотности тока, которое создало бы условия для массового образования новых центров кристаллизации. Как показало морфологическое изучение осадков, полученных в данных экспериментах, электрокристаллизация в основной период электролиза сводилась преимущественно к развитию и росту кристаллов, уже образованных в период «разгона», вследствие чего в катодных продуктах этих экспериментов преобладали крупные, хорошо сформированные дендриты длиной до 3 см (рис. 99).

В каждой серии электролитических процессов без смены электролита и анодного материала проводили в зависимости от веса анодной загрузки от 6 до 10 описанных циклов электролиза (до 70—90% выработки ниобия из анодов), не считая очистного, который продолжался в течение 8—10 час при токе 0,1—0,3 а. Цель очистного электролиза, с одной стороны, — интенсификация процесса восстановления пентавалентных ионов ниобия, с другой, — удаление из ванны примеси оксифторионов, а также молибдена. Незначительное количество молибдена могло попасть в ванну в результате легкой коррозии молибденовой аппаратуры в период, предшествующий установлению валентного равновесия.

По окончании цикла электролиза катод с осадком охлаждали в кассете крышки электролизера при избыточном давлении гелия до температуры ниже 30—40° С. После демонтажа электролизера тотчас же отмывали рафинированный металл от электролита, вес которого обычно не превышал 20% от общего веса катодного продукта. Осадки дважды выщелачивали в слабой (2—3%-ной) соляной кислоте, промывали 5—6 раз водой, нагретой до 30—40° С, затем спиртом и сушили при температуре 40—50° С. Выщелачивание вели в полиэтиленовых сосудах, при этом роль мешалки играл сам катод с осадком, который с помощью втулки крепился к шпинделю электромотора, вращавшемуся со скоростью 100—120 об/мин. Как правило, подавляющая часть осадка из-за хорошего сцепления с катодным стержнем удерживалась на нем



Рис. 99
Типичные дендриты электролитического ниобия, полученные рафинированием металлокерамического ниобия при 800° С в электролите $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{эвк}}$ с 15% K_2NbF_7 , $\times 3$

до окончания обработки. После сушки осадок снимали с некоторым усилием никелированными щипцами. В гидрометаллургических операциях применяли «х. ч.» кислоту, дистиллированную воду, ректифицированный спирт. Очень тщательно поддерживали чистоту рабочего места.

Вес металла в осадках колебался в очень широких пределах, достигая максимально 160—170 г, причем далеко не всегда в ряду циклов электролиза одной и той же серии максимальному времени осаждения соответствовал максимальный вес осадка. При большой продолжительности электролиза выход по току мог падать в результате образования местных коротких замыканий, когда наиболее длинные кристаллы катодноосажденного ниобия начинали касаться анода. В отдельных опытах электроды с некоторого момента электролиза замыкала между собой металлическая пленка, образовавшаяся на поверхности ванны. Наиболее часто практический выход по току при рафинировании различных видов чернового ниобия лежал в пределах 0,7—0,8 г/а-час (80—92% по четырехвалентному ниобию), а при рафинировании сплава был ниже: 75—83%.

Усредненные по нескольким циклам каждой серии результаты рафинирования приведены в табл. 98. Они свидетельствуют о том, что при соблюдении необходимых условий подготовки и ведения процесса электрорафинированием в хлоридно-фторидном расплаве можно достигнуть высокой степени очистки почти от всех примесей независимо от их исходного содержания. Как можно было ожидать по данным работы [100], исключения составляют железо и кислород. Для получения ниобия, высокочистого по этим примесям, необходимо, чтобы они содержались в малых количествах в анодном материале. Однако, что касается кислорода, наши исследования показывают, что здесь следует говорить лишь о невысоком коэффициенте очистки, а не о принци-

пиальной невозможности уменьшить содержание кислорода ниже десятых долей процента, как это утверждают А. Колк и др. [394].

Усредненную партию ниобия после электрорафинирования металлокерамического металла переплавляли в лабораторной электронно-лучевой печи луночного типа. При точно такой же продолжительности процесса переплавляли также исходный металлокерамический ниобий и ниобий электронно-лучевой плавки заводского производства (таким образом, он подвергался по крайней мере четвертому переплаву). Ниже приведены результаты измерения твердости (по Виккерсу) переплавленных образцов:

	HV, кгс/мм ²
Металлокерамический ниобий	128—130
Ниобий электронно-лучевой плавки	67—72
Электролитический ниобий	44—48

Значительное повышение пластичности ниобия после электролитического рафинирования происходит, вероятно, в основном вследствие удаления из чернового металла азота и углерода.

Эффективное удаление углерода обуславливает принципиальную возможность применения технологии электролитического рафинирования для глубокой очистки первичного продукта карботермического восстановления пятиоксида ниобия [424], загрязненного этой примесью до 0,5—0,6%. Однако такое большое содержание углерода должно в процессе растворения ниобия из анодов приводить к значительному развитию шламообразования. Поэтому практическая возможность применения указанной технологии (имея в виду выполнение такого необходимого условия, как достаточная степень использования чернового материала) должна, очевидно, определяться поведением анодного шлама: будет ли он, и в какой степени, препятствовать нормальному протеканию электролитического процесса. Известны примеры [389, 392], когда развитие шламообразования в конце концов приводило к невозможности дальнейшего осуществления электролиза.

Нами был изучен процесс электрохимического удаления углерода из карботермического ниобия и влияние на этот процесс шламообразования в зависимости от степени выработки анодного материала и способа его размещения в ванне.

Электролитические процессы вели в графитовых тиглях цилиндрической формы. Тигли помещали в реторту из нержавеющей стали с водоохлаждаемыми крышками. Внутри реторты поддерживали атмосферу аргона. Электролитом служил расплав хлоридов калия и натрия в эквимолярном соотношении с 30% K_2NbF_7 . Электролит предварительно (в отдельной аппаратуре) восстанавливали металлическим ниобием до четырехвалентного состояния, чтобы избежать химического растворения анодного материала. Температура электролиза составляла 780° С. Катодом служил молибденовый стержень диаметром 5 мм с обвитой вокруг него спиралью из молибденовой проволоки для лучшего удержания катодного осадка. В качестве анодного материала использовали карботермический ниобий в виде штабиков (пластин) 20×50×300 мм, довольно пористых, но обладающих некоторой механической прочностью.

Всего проведено шесть серий электролитических процессов, в каждой из которых без смены электролита и анодного материала последовательно снимали по несколько катодных осадков. Серии отличались методами подготовки и размещения в электролизной ячейке анодного материала.

Для первой и второй серии опытов из ниобиевых пластин выпиливали прямоугольные бруски размерами 20×20×50 мм. В первой серии брусок с помощью винтового соединения подвешивали в ванне на молибденовом стержне, во второй его помещали плашмя на дно графитового тигля. В третьей серии куски дробленого материала крупностью 4—8 мм засыпали на дно тигля диаметром 58 мм равномерным слоем толщиной 10 мм.

Результаты процесса рафинирования ниобиевых материалов в электролите $K_2NbF_7-(KCl + NaCl)_{эвк}$ (по данным ИМЕТ АН СССР)

Ниобий	Содержание примесей, вес. %											
	Ta	Ti	Fe	Si	Al	Zr	Mn	Ni	Cr	C	O	• N
Электронно-лучевой плавки (0,005% Mo, 0,006% W) Рафинированный (< 0,0005 % Mo, < 0,001% W)	0,18 < 0,01	0,003 < 0,0005	0,003 0,002	0,002 < 0,0005	$\leq$ 0,001 0,0001	< 0,001 < 0,001	$\leq$ 0,001 < 0,0002	< 0,0005 < 0,0005	$\leq$ 0,001 < 0,0002	0,008 0,002	0,004 0,003	0,007 < 0,001
Металлокерамический (штабик- овый) (0,008% Mo, 0,005% W) Рафинированный (< 0,0005% Mo, < 0,001% W)	0,32 < 0,01	0,02 < 0,001	0,035 0,02	0,02 < 0,0005	0,003 0,0001	0,01 < 0,001	0,007 < 0,001	< 0,001 < 0,001	0,005 < 0,0002	0,08 0,004	0,04 0,012	0,03 0,001
Натриетермический (порошок) (< 0,001% Mo) Рафинированный (< 0,001% Mo)	0,45 < 0,01	0,03 < 0,001	0,09 0,035	0,06 < 0,001	0,008 0,0005	0,02 < 0,001	0,008 < 0,001	0,01 < 0,001	0,004 < 0,0002	0,16 0,004	0,55 0,09	0,1 0,001
Алюминотермический (0,006% Mo) Рафинированный (0,0005% Mo, 0,001 % W)	— < 0,01	 < 0,001	0,09 0,03	0,12 0,0005	9,8 0,001	— < 0,001	0,09 < 0,001	0,005 0,0005	0,001 0,001	0,028 0,005	0,25 0,11	0,03 0,002
Отходы сплава Nb—W—Mo—Zr (5,1% Mo, 5,3% W) Рафинированный (0,0005% Mo, < 0,001% W)	0,30 < 0,01	0,01 < 0,001	0,025 0,008	0,005 < 0,001	< 0,001 < 0,001	0,48 0,001	< 0,001 0,002	0,007 0,002	0,003 0,001	0,025 0,006	0,035 0,009	0,025 0,001

В четвертой серии такие же куски засыпали между стенками тигля и молибденовой перфорированной диафрагмой. В этом случае толщина слоя ниобия составляла 5, а его высота 55 мм. В пятой серии анодную загрузку (брусok $20 \times 20 \times 30$ мм) располагали на ложном дне — молибденовом диске с отверстиями 3,5 мм, занимавшими в сумме около $\frac{1}{4}$ его поверхности. Шестая серия отличалась от предыдущей тем, что между первым и вторым циклами электролиза через расплав с помощью опущенной в него графитовой трубки барботировали в течение 10 мин аргон, чтобы поднять шламовый слой с поверхности анодного материала.

Другие условия проведения электролитических процессов в сериях представлены в табл. 99.

Т а б л и ц а 99

Условия проведения электролитических процессов

Условия опытов	Номер серии					
	I	II	III	IV	V	VI
Вес анодной загрузки, г	58	72	120	138	45	45
Вес электролита, г	600	410	380	350	700	700
Межэлектродное расстояние, мм	35	30	30	20	40	40
Сила тока, а	15	15	13	13	10	10
Катодная плотность тока, а/см ²	1	1	0,8	0,8	0,7	0,7
Время наращивания осадка за цикл, час	1	1	5	5	2	2
Количество электричества за цикл, а-час	15	15	65	65	20	20
Количество циклов в серии	5	5	4	4	3	2

Результаты экспериментов (содержание углерода как среднее по анализу 5—6 проб из одного осадка) приведены в табл. 100.

Они свидетельствуют о том, что при электрорафинировании карботермического ниобия в электролите $K_2NbF_7-(KCl+NaCl)_{\text{эвб}}$ достигается эффективная очистка от углерода, причем высокая степень рафинирования сохраняется вплоть до выработки анодного материала на 80—90% и практически не зависит от способа его подготовки и размещения в ванне. Между тем указанные факторы существенно влияют на выход по току.

Наиболее высокий выход по току наблюдается в опытах первой серии, т. е. при вертикальном расположении квазикompактного анода. По своему значению он приближается к выходу по току, достигаемому при рафинировании металлотермического и литого ниобия и мало зависит от степени выработки анодного материала. Учитывая последнее обстоятельство, этот вариант размещения анодного материала следует рассматривать как наиболее благоприятный.

Высокий, хотя и ощутимо падающий по мере выработки анодного материала выход по току получен также в четвертой серии опытов (загрузка в анодную корзину) и пятой (на ложное дно).

Самый низкий выход по току наблюдается во второй серии опытов — он в 3—5 раз ниже, чем при рафинировании металлотермического ниобия.

Установленные закономерности находятся в несомненной связи с развитием процесса шламообразования. Шламовый слой из-за малой электропроводности затрудняет передачу тока от электролита к аноду и тормозит диффузионные процессы в прианодной области [425]. Таким образом, наиболее высокий выход по току получен в тех сериях опытов, где создавались лучшие условия для шламоотделения: в первой серии (шлам не удерживался на вертикальной гладкой поверхности анода) и в пятой (шлам проваливался сквозь отверстия в ложном дне). В шестой серии опытов процесс шламоотде-

Таблица 100

Рафинирование продукта карботермического восстановления пентоксида ниобия

Номер электролизного цикла	Суммарно пропущено тока, а-час	Вес катодного осадка, г	Использование анодного материала, %	Выход по току, %	Содержание соли в катодном продукте, %	Содержание углерода, %
1	2	3	4	5	6	7
I серия						
1	15	10,02	17,6	77,0	55,0	0,005
2	30	9,78	34,2	75,2	54,0	0,004
3	45	9,85	51,2	76,0	52,4	0,005
4	60	9,80	68,0	75,3	56,2	0,006
5	75	9,32	84,4	71,6	52,0	0,006
II серия						
1	15	4,24	5,9	32,6	61,2	0,008
2	30	3,62	10,9	27,8	55,3	0,007
3	45	3,21	15,4	24,7	52,2	0,009
4	60	3,08	19,7	23,6	48,6	0,006
5	75	3,27	23,9	25,1	51,6	0,009
III серия						
1	65	37,85	31,5	67,2	25,0	0,005
2	130	28,22	55,2	50,2	32,0	0,005
3	195	18,32	70,3	32,5	34,2	0,007
4	260	11,36	79,8	20,2	31,6	0,016
IV серия						
1	65	40,02	29,0	70,9	25,5	0,004
2	190	41,00	58,7	72,8	23,8	0,005
3	195	33,87	83,4	60,3	26,2	0,005
4	260	19,10	97,3	33,9	49,8	0,045
V серия						
1	20	14,35	31,9	82,8	47,3	0,004
2	40	12,67	60,1	72,0	46,2	0,003
3	60	11,35	85,3	65,6	41,8	0,005
VI серия						
1	20	14,15	31,4	81,9	47,1	0,005
2	40	13,80	62,2	79,8	47,2	0,004

ления искусственно активизировали интенсивным перемешиванием расплава аргоном. Вследствие этого выход по току во втором съеме этой серии опытов превышал соответствующий выход по току в пятой серии. Применяя барботирование, нельзя было принципиально исключить опасность того, что взмученные аргоном мелкие шламовые частицы «зависнут» в расплаве и поэтому загрязнят катодный продукт следующего цикла. Равно низкие содержания углерода в осадках вторых катодных съемов пятой и шестой серии опытов показывают, что заметного диспергирования шламовых частиц в электролите не происходит.

Небольшое время наращивания катодных осадков и довольно высокие начальные плотности тока не способствуют получению крупных кристаллов. Катодные осадки представляют собой сростки мелких кристаллов неопределенной кристаллографической ориентации, захватывающих при извлечении из ванны значительные количества соли. Длина наиболее крупных дендритов достигает 3—4 мм.

Рафинированный металл характеризуется следующим содержанием металлических примесей, %: < 0,01 Ta; 0,002 Ni; 0,0005 Co; < 0,001 Ti; 0,0005 Si; < 0,001 Zn; < 0,001 Mo; 0,0002 Mn; 0,05—0,06 Fe.

Высокое содержание железа (повышенное по сравнению с исходным) можно объяснить коррозией реторты из нержавеющей стали в парах хлоридно-фторидного электролита с последующим попаданием галоидов железа в расплавленный электролит. Поскольку опыты вели в негерметичном электролизере, газовые примеси в рафинированном металле не определяли.

Лабораторные исследования показывают технологическую возможность организации процесса электрорафинирования карботермического ниобия при соблюдении условий, способствующих хорошему шламоотделению.

Как отмечалось в начале главы, изучение электрорафинирования ниобия в расплавленных средах вызвано необходимостью поиска новых методов очистки этого металла, более эффективных, чем вакуумная плавка с электронно-лучевым нагревом. Представленные материалы дают возможность сопоставить результаты обоих методов.

Из такого сопоставления следует, что по большинству примесей, как металлических, так и внедрения, степень рафинирования и уровень чистоты, обеспечиваемые электролитическим методом, выше. За один акт электролиза достигается более глубокая очистка от углерода и особенно азота, чем при многократной электронно-лучевой переплавке, в том числе и зонной. Но особенно заметно преимущества электролитического метода проявляются при очистке ниобия от вольфрама, молибдена и тантала — примесей, вредное влияние даже очень малых количеств которых препятствует использованию ниобия в ряде новых отраслей техники. Более высокое качество ниобия по этим и некоторым другим металлическим примесям достигается в настоящее время, очевидно, только при водородном восстановлении пентахлорида ниобия сверхвысокой чистоты [391, 426]. Однако этот метод слишком мало производителен и дорог, а к тому же не обеспечивает достаточной чистоты по содержанию газовых примесей (по данным работы [427] в полученных водородным восстановлением монокристаллах ниобия содержание кислорода и азота составляет 0,06% каждого).

Чрезвычайно высокая эффективность процесса рафинирования ниобия от вольфрама и молибдена открывает важные для народного хозяйства перспективы использования электролитического метода при переработке отходов различных сплавов ниобия с этими металлами. В результате такой переработки отходы будут возвращены в сферу промышленного использования в виде ниобия высокой чистоты.

К числу примесей, при очистке от которых электролитический метод, очевидно, не сможет конкурировать с рафинированием электронным лучом, относятся кислород и железо. Вообще, накопленный в металлургии чистых металлов опыт свидетельствует о том, что ни один из методов очистки не может претендовать на то, чтобы заменить все прочие. В равной степени это относится и к методу электрорафинирования. Проблема получения высокочистых металлов может успешно решаться лишь применением комплекса различных методов. В этой связи сочетание электролитического метода рафинирования с последующей вакуумной плавкой представляется весьма перспективным направлением металлургии ниобия. При этом задача последнего передела сведется по существу только к доочистке металла от железа и кислорода, которые легко удаляются в вакууме. Это позволит, очевидно, сократить число переплавов до одного, повысить производительность печи, снизить угар ниобия.

3. Электролитическое осаждение танталовых и вольфрамовых покрытий¹

Нанесение гальванических покрытий из тугоплавких металлов на конструкционные материалы в последние годы широко применяют для получения изделий со специальными свойствами. Вольфрам и тантал, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах и незначительным взаимодействием с металлами при повышенных температурах, являются превосходными материалами для создания защитных покрытий на конструкционных материалах и барьерных слоев на композиционных и многослойных материалах. Компактное электроосаждение таких малотехнологичных металлов, как вольфрам, открывает перспективу изготовления изделий сложного профиля методом гальванопластики.

Известны следующие электролиты для осаждения компактных слоев вольфрама: фторидный [429], хлоридный [378, 430], хлоридно-вольфраматный [378, 406]. Электролит первого типа, использовавшийся в американских и французских работах [429, 430], состоял из тройной эвтектики $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$. Вольфрам вводили в электролит, пропуская через расплав гексафторид вольфрама, который, взаимодействуя с металлическим вольфрамом, восстанавливался до четырехвалентного состояния. Электролиз проводили в графитовом стакане при температурах $760-780^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,05 \text{ а/см}^2$. При этом получались плотные слои вольфрама толщиной до 1 мм. Однако качественные покрытия удавалось осадить только после тщательного обезживания расплава и удаления продуктов гидролиза продувкой его хлористым водородом. В чисто хлоридных расплавах [378] гексахлорид вольфрама возгоняется, и лишь при использовании хлорида цезия удается связать его в достаточно прочное комплексное соединение. Хорошо сцепленный с подложкой слой вольфрама получается при концентрации вольфрама в электролите 4–10%, катодной плотности тока $0,03-0,05 \text{ а/см}^2$ и температуре $750-800^\circ\text{C}$.

Успешное осаждение вольфрамовых покрытий, проведенное из электролита $\text{CaCl}_2-\text{CaWO}_4-\text{CaO}$ [378], показало, что повышение в расплаве концентрации шеелита с 5 до 20% укрупняет структуру осадка, а окись кальция (3–5%) подавляет дендритообразование и измельчает зерно, позволяя получать слои металла толщиной до 150 мкм. С повышением катодной плот-

ности тока более $0,05 \text{ а/см}^2$ усиливается рост дендритов и в осадке появляются включения так называемой «голубой соли» Ca_3WO_6 . Вода, растворенная в электролите, вызывает появление в катодном осадке кратеров и ракушек, форма которых позволяет предположить, что причина их образования — образование вольфрамом пузыря водорода. Создание над расплавом влажной атмосферы способствует возникновению чешуйчатого осадка, а обработка расплава сухим хлором или хлористым водородом приводит к получению качественных покрытий.

Покрытия, осажденные из вольфраматных расплавов состава 79% NaCl , 20% Na_2WO_4 , 1% Na_2CO_3 описаны в работе [406]. При температуре 850°C и плотности тока до $0,6 \text{ а/см}^2$ удавалось осадить компактный слой вольфрама толщиной до 5–6 мкм за единичный цикл электролиза.

Электролитическое осаждение танталовых покрытий проводили из хлоридных [431], хлоридно-фторидных [407] и чисто фторидных [433–436] расплавов.

В хлоридах лития и натрия пентахлорид тантала, так же как и гексахлорид вольфрама, растворяется незначительно из-за малой устойчивости танталатных комплексов. Поэтому удовлетворительные осадки получаются только в хлоридах калия и цезия. Рекомендуемый при этом режим процесса: концентрация тантала в электролите 5–10%, температура $700-800^\circ\text{C}$, катодная плотность тока около $0,05 \text{ а/см}^2$. Чисто хлоридные расплавы склонны к диспропорционированию и возгонке TaCl_5 , гигроскопичны и требуют тщательного обезживания. Чрезвычайно важно выдерживать равновесную валентность тантала в электролите, так как в противном случае в результате его взаимодействия с катодным металлом осадок имеет губчатую структуру [431].

С этой точки зрения хлоридно-фторидные расплавы более удобны в работе, так как они негигроскопичны, нелетучи, устойчивы к диспропорционированию и имеют равновесную валентность, близкую к максимальной. Расплавы на основе двойных или тройных эвтектик фторидов щелочных металлов использовали для осаждения компактных слоев тантала в работах [407, 433]. Покрытия толщиной 50–300 мкм, осажденные при 800°C в среде аргона на сталь, медь, никель и графит, обладали хорошим сцеплением с подложкой и имели твердость $120-200 \text{ кгс/мм}^2$ [434]. Западногерманская фирма «Degussa» производит эти покрытия для защиты трубок термоэлементов и термометров сопротивления в агрессивных средах [435]. Прочность сцепления с подложкой и высокая теплопроводность покрытия обеспечиваются

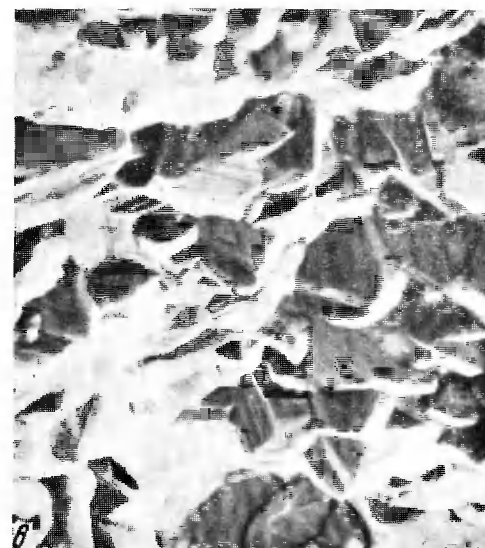
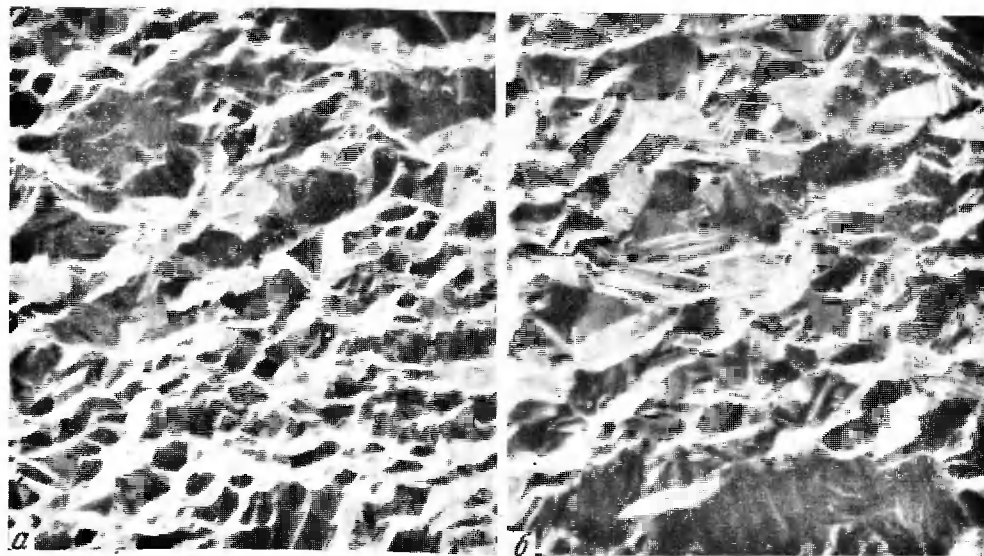


Рис. 100

Структура поверхности танталового покрытия, снятая на растровом электронном микроскопе, $\times 1000$. Хлоридно-фторидный электролит с 10% K_2TaF_7 , 750°C , $D_{\text{к}}$, ма/см^2

а — 15;
б — 30;
в — 60

¹ Авторы: В. С. Балихин, В. А. Резниченко, В. А. Павловский.

вследствие образования диффузионного слоя между покрытием и основной толщиной в несколько микрон [436]. Недостаток электролитов, применявшихся в работах [433—435], — использование фторида калия — сильно гигроскопичного соединения. Недостаточное обезвоживание его приводит к осаждению пористых слоев тантала. Поэтому в наших работах применяли фториды и хлориды натрия и лития с добавкой фтортанталата калия.

Изучалось влияние электролита, катодной плотности тока, температуры и продолжительности процесса электролиза на качество (равномерность, плотность и структуру) осажденных танталовых и вольфрамовых покрытий.

Установка для нанесения покрытий состояла из электролизера (реторты диаметром 100 мм с крышкой), силитовой печи, системы откачки и заполнения инертным газом, электрической схемы питания постоянным и переменным током. Электролит находился в графитовом (вольфрамовом расплаве) или никелевом (танталовом расплаве) стаканах. Анодный материал размещали по периферии стаканов. Покрываемый образец подвешивали на молибденовом токоподводе, укрепленном в сальниковом уплотнении крышки. Перед началом работы реторту откачивали и заполняли аргоном, избыточное давление которого поддерживали в процессе всего опыта. Источником постоянного тока служил стабилизированный выпрямитель Б—1—21. Температура процесса регулировалась потенциометром типа ПСР—1—02.

Покрытия осаждали на медных, стальных, никелевых и молибденовых образцах цилиндрической формы. Качество осажденного слоя оценивали на основе выхода по току в расчете на компактный металл (после удаления дендритов), изучения поперечных шлифов, измерения микротвердости, проверки коррозионной стойкости образцов. Общий выход по току (в расчете на шестивалентный вольфрам и пятивалентный тантал) составлял $97 \pm 3\%$, что свидетельствовало о незначительном токе перезаряда ионов.

Для осаждения танталовых покрытий применяли солевые расплавы эвтектического состава, %: 27,5 NaF+72,5 NaCl и 49 NaF+51 LiF с добавками

Таблица 101

Влияние условий электролиза на выход по току при осаждении танталовых покрытий

Содержание в электролите K_2TaF_7 , %	Катодная плотность тока, ma/cm^2	Температура электролита, $^{\circ}C$	Выход по току, %, в расплавах	
			хлоридно-фторидном	фторидном
10	15	750	85	84
	30		78	74
	60		63	66
	100		50	58
18	15	750	88	79
	30	700	77	63
		750	86	75
		800	73	82
		850	63	74
	60	750	68	69
30	100	750	57	55
	30	750	68	69
	60	700	54	80
		750	62	82
		800	58	87
	100	850	52	79
		750	54	78

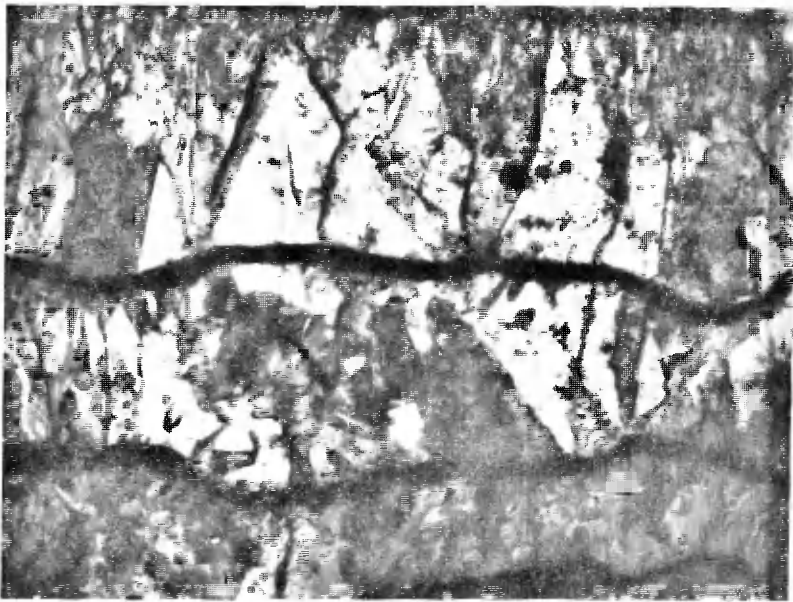


Рис. 101

Трехслойное танталовое покрытие, $\times 270$. Травитель HF. Условия осаждения: фторидный электролит с 30% K_2TaF_7 , $D_k=0,06 a/cm^2$, $800^{\circ}C$

Рис. 102

Танталовое покрытие на медном образце до и после его травления в HNO_3

7, 10, 18 и 30% фтортанталата калия. Электролиз проводили при катодных плотностях тока 15, 30, 60, 100 ma/cm^2 и температурах 700, 750, 800 и $850^{\circ}C$. При концентрации K_2TaF_7 в расплаве, равной 7%, осадки в большинстве случаев получались несплошными и плохо сцепленными с подложкой. С увеличением содержания тантала в электролите кристаллическая структура покрытия и его адгезия улучшались. Зависимость выхода по току в расчете на компактный металл от условий осаждения представлена в табл. 101.

Из данных табл. 101 видно, что:

- 1) увеличение концентрации тантала в электролите допускает работу на более высоких плотностях тока;
- 2) рост катодной плотности тока приводит к падению выхода по току из-за усиления дендритообразования;
- 3) оптимальная температура для работы в хлоридно-фторидном расплаве $750^{\circ}C$, в чисто фторидном $800^{\circ}C$.

Эти выводы подтверждаются и внешним видом покрытий: осадок более ровный и плотный там, где выше выход по току. Наиболее компактный слой без наростов осаждается на образец во фторидном электролите при температуре 800° С.

При низких температурах образуются плохо сцепленные с основой чешуйчатые и порошкообразные наросты, повышение температуры вызывает укрупнение кристаллической структуры осадка и усиление дендритообразования. Повышение катодной плотности тока приводит к увеличению шероховатости поверхности (рис. 100).

При толщине слоя шероховатостей 20—25 мкм скорость роста компактного слоя замедляется, а большая часть металла осаждается на образовавшихся выступах, которые, разрастаясь, превращаются в дендриты.

С увеличением продолжительности процесса осаждения при одинаковых (оптимальных) температуре и плотности тока поверхность осадка становится более крупнокристаллической, появляются и разрастаются отдельные дендриты, рост компактного слоя замедляется. Для осаждения танталовых покрытий большой толщины целесообразно вести процесс при катодной плотности тока 0,03 а/см² в течение 5 час (0,15 а-час/см²). Толщина компактного слоя осажденного тантала достигает при этом 120 мкм. В случае необходимости процесс можно проводить многократно, каждый раз очищая поверхность образца от образовавшихся дендритов.

Микрофотография поперечного шлифа (рис. 101) показывает, что первый слой тантала начинает кристаллизоваться на медной подложке в форме мелких зерен, которые в процессе роста исчезают или укрупняются по принципу геометрического отбора, образуя типично столбчатую структуру. Второй слой, осажденный на танталовую подложку, имеет более крупное

зерно из-за того, что количество центров кристаллизации в этом случае значительно меньше, а многие зерна первого слоя продолжают расти во втором. Вследствие этого структура поверхности многослойных осадков становится все более и более грубой. При общей толщине слоя более 1 мм появляются незарастающие борозды и поры. Полировка поверхности перед осаждением каждого слоя несколько снижает этот нежелательный эффект. Подобным образом получают танталовые покрытия толщиной более 1 мм на меди, после растворения которой в азотной кислоте остается танталовая трубка (рис. 102). Сплошность покрытия сохраняется при горячей пресовке образцов и последующей протяжке проволоки.

Микротвердость покрытий, осажденных из чисто фторидных электролитов, составляет 120—135 кгс/мм², из хлоридно-фторидных 135—145 кгс/мм² и практически не зависит от режима осаждения.

Изучение поперечных шлифов на рентгеноспектральном микроанализаторе типа MS—46 фирмы «Камека» при локальности луча около 3 мм указывает на скачкообразность перехода от меди к танталу, что свидетельствует о незначительной взаимной диффузии и отсутствии сплавообразования между покрытием и подложкой.

Покрываемые танталом стальные и медные образцы обладают такой же коррозионной стойкостью в нагретых до 60—70° С HCl и HNO₃, как и металлический тантал.

Вольфрамовые покрытия осаждали на молибденовых и никелевых образцах, электролитом служил солевой расплав (60% NaCl, 15% NaF, 25% WO₃), применявшийся при электролитическом рафинировании вольфрама. Зависимость степени однородности и равномерности осажденного вольфрамового

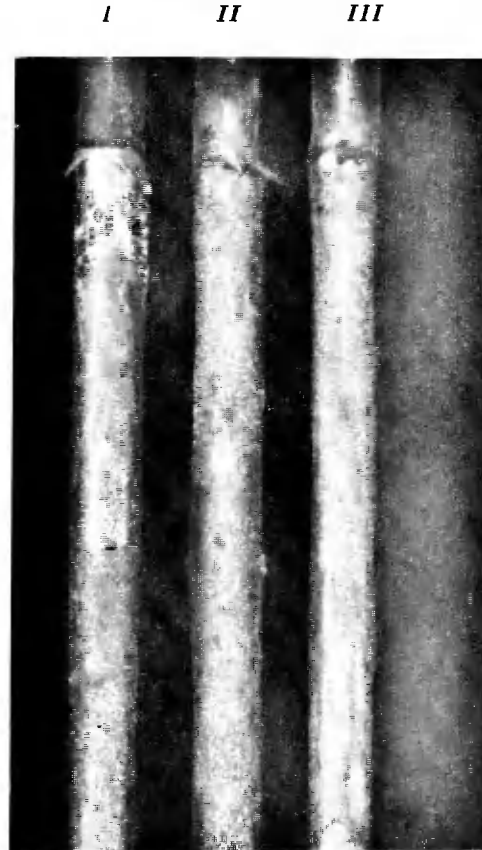
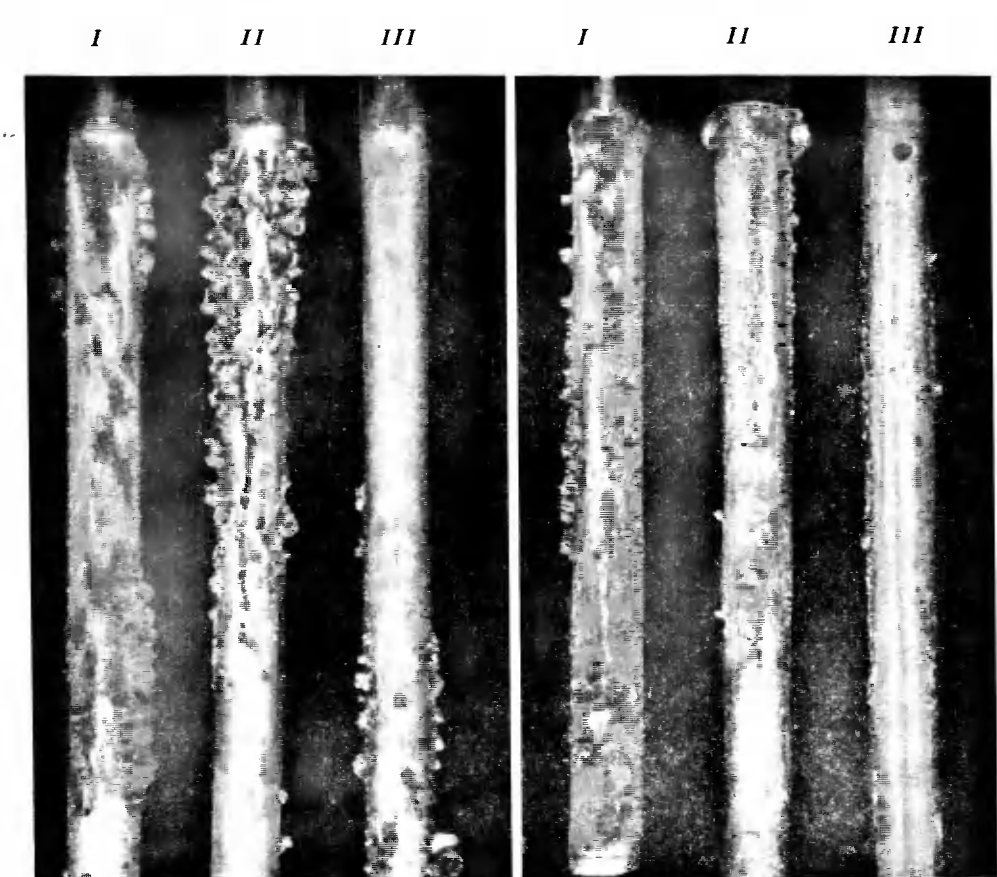


Рис. 103
Влияние температуры электролита на внешний вид вольфрамового покрытия при $q=0,1$ а-час/см²
 D_k , а/см²: а — 0,10; б — 0,02; в — 0,01.
Температура, °С: I — 840; II — 880; III — 920

I II III IV I II III IV

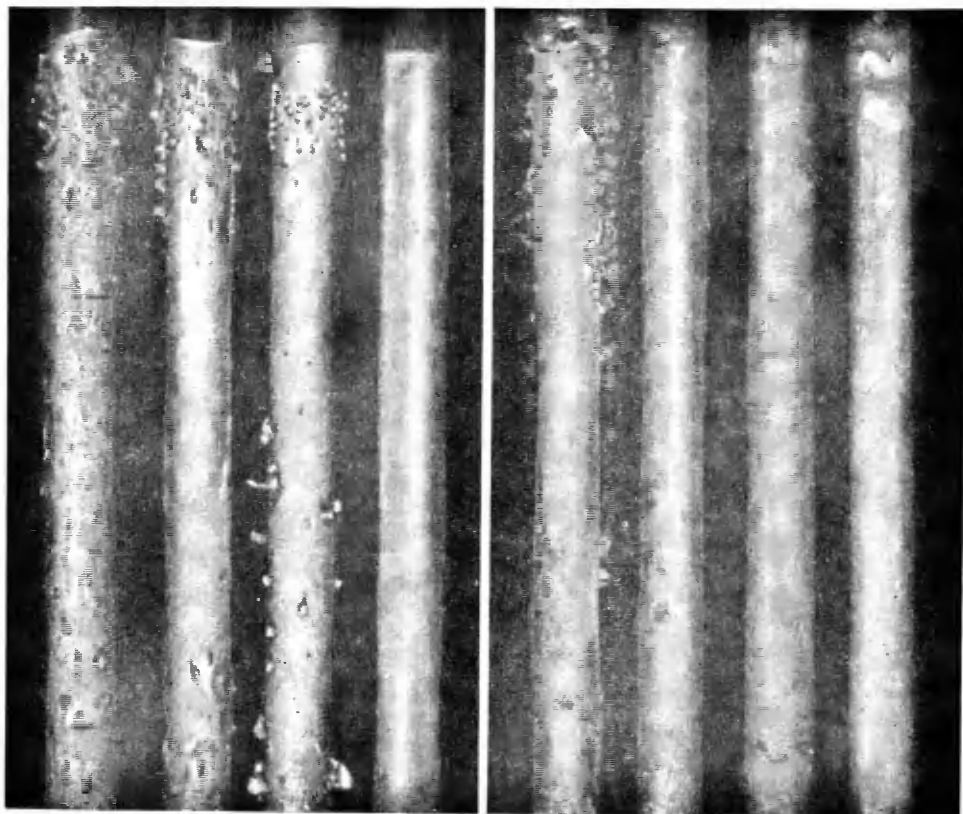


Рис. 104

Влияние катодной плотности тока на внешний вид вольфрамового покрытия при $q=0,05$ а-час/см²

Температура, °C: а — 880; б — 920; D_k , а/см²: I — 0,1; II — 0,05; III — 0,02; IV — 0,01

слоя (расчетная толщина 60 мкм) от режима электролиза (температура электролита, продолжительность процесса, катодная плотность тока) хорошо иллюстрируется фотоснимками образцов (рис. 103), показывающими, что с понижением температуры электролита в осадке возрастает доля порошка и мелких дендритов, слабо связанных с основой (с увеличением плотности тока эта тенденция увеличивается).

Влияние плотности тока на структуру осадка представлено на рис. 104. Внешний вид образцов свидетельствует о том, что с повышением температуры процесс можно вести с более высокой скоростью, не опасаясь появления дендритов. Однако структура покрытия становится при этом более крупнокристаллической (рис. 105, а, б).

При увеличении продолжительности процесса осаждения и соответственно толщины покрытия (15—30—60 мкм) растет шероховатость покрытия, после осаждения слоя более 120 мкм скорость образования компактного слоя замедляется.

Осаждение толстых слоев вольфрама достигается многократным повторением процесса с промежуточной очисткой поверхности образца от дендритов (см. рис. 105, в) либо с анодным травлением его в этом же расплаве после пропускания каждой 0,1 а-час/см² (см. рис. 105, г). В этом случае не обнару-

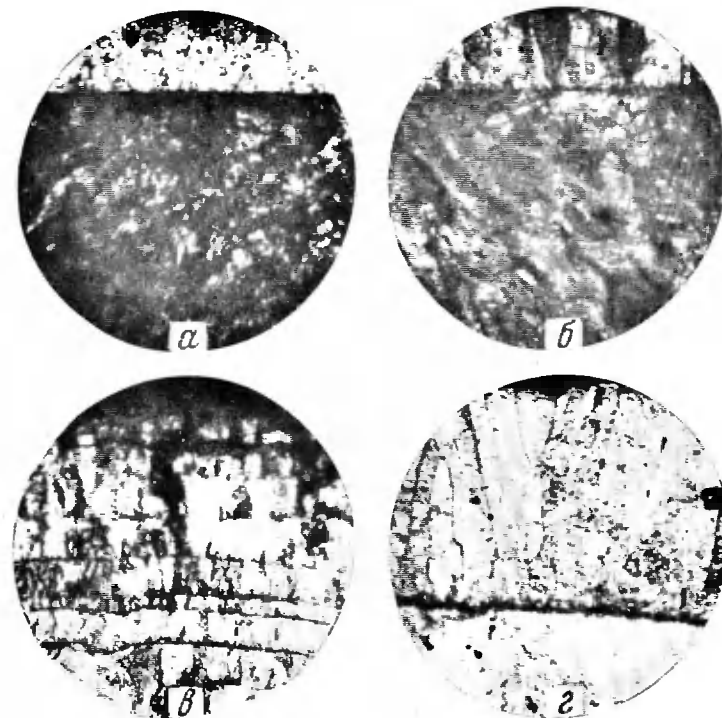


Рис. 105

Поперечные шлифы вольфрамовых покрытий, $\times 120$. Травитель 30% $K_3[Fe(CN)_6]$ + 10% NaOH + 60% H_2O

а — 840° C, $D_k=0,01$ а/см², $q=0,1$ а-час/см²; б — 920°, $D_k=0,05$ а/см², $q=0,1$ а-час/см²; в — многослойный осадок вольфрама после промежуточного удаления дендритов; г — многослойный осадок вольфрама после промежуточного анодного травления



Рис. 106

Изделия из вольфрама, полученные электролитическим осаждением с последующим растворением молибденовой подложки в смеси H_2SO_4 и HNO_3

живаются границы раздела между слоями покрытий. В отличие от многослойных танталовых покрытий при осаждении вольфрама зерна осадка резко не укрупняются (см. рис. 105, *е*) вследствие того, что число зародышей на подложке и на слоях вольфрама сохраняется приблизительно одинаковым, а зерна не продолжают расти в каждом последующем слое. Это позволяет получать слои вольфрама толщиной до нескольких миллиметров и изготавливать методом гальванопластики вольфрамовые трубки, змеевики и другие изделия (рис. 106).

Микротвердость электролитического вольфрама составляет 450—500 кгс/мм² и не зависит от режима его осаждения.

Оптимальными условиями осаждения вольфрамовых покрытий из электролита состава 60% NaCl, 15% NaF, 25% WO₃ являются: температура 920° С, катодная плотность тока 0,01—0,05 а/см². Максимальная толщина одноразового покрытия 120 мкм.

1. К. Х. Тагиров, В. А. Резниченко, А. В. Руднева и др. Исследование электроплавки титаномagnetитов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
2. Д. С. Белякин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. Петрография технического камня. М., Изд-во АН СССР, 1952.
3. А. В. Руднева. Минералообразование в процессах металлургической переработки железных, марганцевых и титановых руд. Автореф. докт. дисс. М., 1963.
4. E. R. Rose. Geology of Titanium and Titaniferous Deposits of Canada. Dept Energy. Ottawa, 1969.
5. В. А. Резниченко. Электротермия титановых руд. М., «Наука», 1969.
6. Rustem Roy, William B. White. J. Crystal Growth, 1972, v. 13/14, p. 78—83.
7. J. Anderson and A. S. Khan. J. Less-Common Metals, 1970, v. 22, N 2, p. 219—229.
8. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, ч. I и II. М., «Мир», 1969.
9. Краткий справочник физико-химических величин. М., «Химия», 1967, стр. 11, 135.
10. Процессы производства титана и его диоксида. Под ред. Н. В. Агеева. М., «Наука», 1973.
11. А. С. Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
12. И. Б. Берсукер и А. В. Аблоу. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, Изд-во «Штиинца» АН Молд. ССР, 1962.
13. D. H. Lindsley. Geol. Soc. America. Spec. Papers, 1966, N 87, p. 97.
14. Химия твердого тела. Под ред. проф. Ж. П. Сюше. М., «Металлургия», 1972.
15. А. В. Руднева, М. С. Модель, Т. Я. Малышева. ДАН СССР, 1957, т. 115, № 1, стр. 141—144.
16. А. В. Руднева, Т. Я. Малышева. ДАН СССР, 1957, т. 115, № 4, стр. 787—790.
17. А. В. Руднева, М. С. Модель. Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и горное дело, 1963, № 1, стр. 59.
18. Н. А. Васютинский, А. В. Сидоренко. В сб. «Металлургия и химия титана». М., «Металлургия», 1970, т. 5.
19. Т. Я. Малышева. Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 2, стр. 138—140.
20. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. Диаграммы состояния силикатных систем (тройные системы). М., «Наука», 1972.
21. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. Диаграммы состояния силикатных систем. М., «Наука», 1965.
22. И. П. Бардин, И. А. Карязин, В. А. Резниченко. Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1959, № 5, стр. 35—41.
23. И. А. Карязин, А. А. Морозов, В. А. Резниченко. Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 5, стр. 28—34.
24. С. И. Денисов. Электротермия титановых шлаков. М., «Металлургия», 1962.
25. В. А. Резниченко, Г. В. Сирянов, В. И. Соловьев. В сб. «Титан и его сплавы». М., Изд-во АН СССР, 1963, вып. 9, стр. 96—104.
26. Проблемы металлургии титана. Под ред. В. А. Резниченко. М., «Наука», 1967.
27. О. М. Дукарский, А. Г. Закурдаев. Статистический анализ и обработка наблюдений на ЭВМ «Минск-22». М., изд-во «Статистика», 1971.
28. Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша. Основы техники псевдоожигания. М., «Химия», 1967.
29. Н. А. Васютинский, Э. Е. Мовсесов. В сб. «Металлургия и химия титана». М., «Металлургия», 1969, т. 3, стр. 18.
30. M. H. Tikkanen, Tu. Tuunela, E. Vuoristo. Reducing Pressure Leaching of all Ilmenite Concentrate. N. Y., Gordon and Breach Sci. Publishers, Inc. 1964, p. 269—282.
31. Патент (США), № 2770129, 1956.
32. Патент (США), № 3060002, 1962.
33. J. C. Sehra, J. B. Gnanamoorthy, H. S. Gadiyar et al. Trans. Indian Inst. Metals, 1966, v. 19, June, p. 114—115.
34. Патент (Англия), № 795164, 1958.
35. Патент (США), № 2193376, 1965.
36. Патент (США), № 2804371, 1957.
37. Патент (США), № 2852362, 1948.
38. L. K. Doraiswamy, H. C. Bijawat, M. V. Kunte. Chem. Engng Progr., 1959, v. 55, N 10, p. 80—88.
39. I. B. Ketteridge, R. E. Wilmshurst. Austral. J. Appl. Sci., 1964, v. 15, p. 90—105.
40. Патент (Австралия), № 242474, 1963.
41. C. Sankaran, R. N. Misra, P. P. Bhatnagar. Selective Chlorination of Iron

- from Ilmenite with Hydrochloric Acid Gas. Advances in Extractive Metallurgy. Inst. Mining and Metallurgy. London, 1968, p. 480—580.
42. Патент (Англия), № 827470, 1960.
43. Е. П. Белякова. В сб. «Титан и его сплавы». М., Изд-во АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 289—295.
44. R. E. Robinson, G. S. James, C. N. van Zyl, H. J. Bovey. S. Afric. Industr. Chemist., 1960, v. 14, May, p. 84—91.
45. Патент (США), № 3252787, 1960.
46. Патент (США), № 2903341, 1959.
47. Патент (США), № 3069235, 1962.
48. Патент (США), № 2954278, 1960.
49. Патент (США), № 3042492, 1962.
50. Патент (Англия), № 846468, 1960.
51. Патент (США), № 3057685, 1962.
52. А. К. Шарова, А. А. Фотиев. Изв. СО АН СССР, 1959, № 4, стр. 52—62.
53. Патент (Англия), № 791366, 1958.
54. Fucuda Atsumi. Chem. Abstrs. 1958, v. 52, p. 3651b.
55. Патент (Австралия), № 247110, 1963.
56. R. G. Becher, R. G. Canning, B. A. Godneart, S. Uusna. Proc. Australasian Inst. Mining and Metallurgy, 1965, v. 214, June, p. 21—44.
57. D. J. O'Brien, T. Marshall. N. Z. J. Sci., 1968, v. 11, N 1, March, p. 159—169.
58. Патент (Англия), № 805438, 1948.
59. Патент (Канада), № 582549, 1959.
60. N. H. Cuke, G. E. Wagner. Proc. Electr. Furnace Conf., 1962, v. 20, p. 76, 84.
61. Патент (США), № 2919882, 1960.
62. Патент (США), № 2885280, 1959.
63. T. Marshall, J. Finch. N. Z. J. Sci., 1967, v. 10, N 1. March, p. 193—205.
64. W. T. Holmes, L. H. Banning. Bur. Mines Rept. Invest., 1964, N 6497, 23 p.
65. Noda Toshio. Titanium from Slag in Japan. High Temperature Refractory Metals. N. Y., Gordon and Breach Sci. Publishers, Inc., 1968, p. 115—196.
66. Патент (США), № 2851350, 1958.
67. И. И. Малышев. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. Госгеоиздат, 1957.
68. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
69. G. Bayer, J. Felsche, H. Schulz. Earth and Planet Sci. Lett., 1972, v. 16, N 2, p. 273—274.
70. Cohen Alvin J. Moon. Internat. Astron. Union. Sympos. Newcastle-upon-Tyne, 1971, N 47. Dordrecht, 1972, p. 264—278.
71. К. Х. Тагиров, А. В. Руднева, М. С. Модель, Е. Б. Дмитриевский. В сб. «Металлургия, металлведение, физико-химические методы исследования». Труды ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1957, т. I, стр. 21—32.
72. А. В. Руднева. ДАН СССР, 1959, т. 125, № 1, стр. 149—152.
73. А. Ю. Поляков, А. В. Руднева. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 4, стр. 45—53.
74. J. J. Henn, J. A. Barclay. A Review of Proposed Processes for Making Rutill Substitutes. Dep. Interior Bur. Mines, 1970, p. 8450.
75. Я. Г. Горощенко. Химия титана. Киев, «Наукова думка», 1970.
76. Г. П. Лучинский. Химия титана. М., «Химия», 1971.
77. В. Козман. Квантовая химия. М., ИЛ, 1960.
78. В. А. Резниченко. Изв. АН СССР, Металлы, 1972, № 6, стр. 5—18.
79. С. А. Гумилевский, В. М. Киришон, Г. П. Луговский. Кристаллография и минералогия. М., «Высшая школа», 1972.
80. V. R. Porter, R. Roy. Bull. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 43, p. 263.
81. R. Blumenthal, S. Whitmore. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 92.
82. Asbrink, A. Magnelli. Acta crystallogr., 1959, v. 12, p. 575.
83. S. Anderson, B. Collen, U. Kuylnstierne, A. Magnelli. Acta chem. scand., 1957, v. 11, N 10, p. 1641.
84. L. K. Keys, L. N. Mulay. Phys. Rev., 1967, v. 154, p. 453.
85. R. F. Bartholomev, D. R. Franke. Phys. Rev., 1969, v. 187, p. 828.
86. L. E. Cross, C. F. Groner. J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 126.
87. П. Рамдор. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
88. В. Б. Фетисов, Л. И. Леонтьева, С. В. Иванова и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 1, стр. 125—128.
89. А. С. Поваренных. ДАН СССР, 1956, т. 109, № 5, стр. 993—995.
90. Ф. Гордон Смит. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.
91. И. С. Морозов. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М., «Наука», 1966.
92. В. С. Бондаренко. Титанат бария. Изд-во Ростовского университета. Ростов-на-Дону, 1971.
93. Ю. А. Нагибин. Физико-химические свойства жидких окислов алюминия и титана. Автореф. канд. дисс. М., 1970.
94. В. П. Елютин, В. И. Костиков, Б. Г. Митин и др. ЖФХ, 1969, т. 13, № 3, стр. 579—583.
95. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I и II. М., Металлургиздат, 1954.
96. К. Х. Тагиров, А. В. Руднева, В. А. Резниченко. Труды Института металлургии АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1957, т. I, стр. 3—7.
97. В. А. Резниченко, Г. А. Меняйлова, И. А. Карязин и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1973, № 5, стр. 48—54.
98. В. А. Резниченко, Г. А. Меняйлова, И. А. Карязин и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1971, № 5, стр. 49—54.
99. В. А. Резниченко, Т. М. Бурмистрова, Г. А. Меняйлова. Изв. АН СССР, Металлы, 1970, № 4, стр. 62—67.
100. Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. Под ред. В. А. Резниченко. М., Изд-во «Наука», 1967.
101. В. А. Иванов, М. Р. Шапировский, О. В. Жуковецкий. Цветные металлы, 1973, № 7, стр. 42.
102. Б. В. Ерофеев. Известия АН БССР, 1950, № 4, стр. 137.
103. Б. В. Ерофеев. ДАН СССР, 1946, т. 52, стр. 575.
104. Г. В. Сакович. Ученые записки Томского гос. университета, 1955, т. 26, стр. 103.
105. С. Ф. Белов, С. И. Склярченко. ЖНХ, 1961, т. 6, вып. 3, стр. 756.
106. Б. А. Бочков, В. А. Резниченко, В. И. Соловьев. ВИНТИ, № 1784-70. Деп.
107. Б. А. Бочков, В. А. Резниченко, В. И. Соловьев. ВИНТИ, № 986-69. Деп.
108. А. И. Бродский. Физическая химия, ч. II. Госхимиздат, 1948.
109. Т. Терни. Механизм реакций окисления—восстановления. М., «Мир», 1968.
110. С. Бенсон. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964.
111. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962.
112. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. Термодинамика силикатов. М., Госстройиздат, 1962.
113. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. Металлургия редких металлов. М., Металлургиздат, 1964.
114. Д. М. Чижиков. Металлургия тяжелых цветных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1948.
115. Б. А. Бочков, Г. А. Меняйлова, Г. В. Пузов и др. ВИНТИ, № 4327-72. Деп.
116. И. П. Бардин, В. А. Резниченко. В сб. «40 лет Советской металлургии». М., Металлургиздат, 1959, стр. 583.
117. A. W. Knoerr. Engng and Mining. J., 1953, v. 3, p. 153.
118. J. Barksdall. Titanium. Its Occurrence, Chemistry and Technology. 2nd ed. N. Y., Ronald Press Co., 1966.
119. Е. Ф. Белянский, И. В. Рускин. Химия и технология пигментов. М., Госхимиздат, 1959.
120. В. А. Резниченко, М. Б. Рампопорт, В. А. Ткаченко. Металлургия титана. Исследование электроплавки титановых шлаков. М., Изд-во АН СССР, 1968.
121. Н. А. Васютинский, Э. Е. Мовсесов. Изв. АН СССР, Металлы, 1965, № 1, стр. 82.
122. Н. А. Васютинский, А. П. Сидоренко, Ю. К. Рысеева. Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 6, стр. 63.
123. Н. А. Васютинский. Изв. АН СССР, Металлы, 1968, № 4, стр. 42.
124. И. А. Карязин, В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1973, № 2, стр. 37.
125. А. В. Руднева, М. С. Модель, Т. Я. Малышева. В сб. «Титан и его сплавы». М., Изд-во АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 50—63.
126. В. А. Резниченко, Н. В. Хромова. В сб. «Титан и его сплавы». Изд-во АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 89—95.
127. S. C. Williams. Report on Titanium. The Ninth Major Industrial Metal. N. Y., 1965.
128. В. Г. Бамбуров, Н. В. Деменев. Труды Института химии УФАН СССР, 1963, вып. 7, стр. 19.
129. Патент (США), № 2672399, 1954.
130. Патент (США), № 2650873, 1953.
131. А. В. Новоселова, Л. Р. Бацанова. Изв. СО АН СССР, 1960, вып. 8, стр. 142.
132. Н. В. Деменев, В. Г. Бамбуров, В. М. Полякова и др. Труды Института химии УФАН СССР, 1963, вып. 7, стр. 3.
133. В. Г. Бамбуров, А. А. Фотиев. Труды Института химии УФАН СССР, 1963, вып. 7, стр. 195.
134. Р. В. Чернов, И. Г. Ковзун. Укр. хим. журнал, 1972, т. 38, № 4, стр. 318—323.
135. Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, И. Г. Ковзун. Укр. хим. журнал, 1969, т. 35, № 2, стр. 136—143.
136. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат, 1963.
137. У. Д. Верятин, В. П. Моширов, Н. Г. Рябцев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., Атомиздат, 1965.
138. D. L. Deamore, J. S. Machin, A. W. Allen. J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 43, N 3, p. 120.
139. В. Г. Бамбуров, А. А. Фотиев. Изв. СО АН СССР, серия химическая, 1963, № 11, вып. 3, стр. 42.
140. В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.
141. Исследования в области хлорной металлургии титана. Под ред. Н. П. Сажина. М., «Металлургия», 1969.
142. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. ЖНХ, 1960, т. 5, вып. 1, стр. 88—90.
143. В. П. Соломаха, В. А. Резниченко, А. А. Порошков. ВИНТИ № 4420-72. Деп.
144. G. Ginsberg. Z. anorgan. Chem., 1932, Bd. 204, S. 225.
145. И. Г. Рыс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956.
146. Г. Е. Дмитриевский, А. А. Белицкая, М. И. Савченко и др. ЖНХ, 1966, т. 11, вып. 12, стр. 2833.
147. K. Ono, T. Matsrechima, K. Hata, T. Kurisama. Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. A., 1957, N 9, p. 1.
148. O. Schmitz-Dumont, P. Oppenkoff. Z. anorgan. Chem., 1957, Bd. 168, S. 57.
149. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. Цветметинформация, 1971.
150. Гидрометаллургия цветных и редких металлов. Ташкент, «ФАН», 1971.
151. А. Н. Зеликман. Молибден. М., «Металлургия», 1970.
152. Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, «Эльбрус», 1971, вып. 1.
153. G. Carpeni. Bull. Soc. Chim. France, 1947, v. 14, p. 484.
154. К. Б. Яцимирский, И. И. Алексеева, ЖНХ, 1959, т. 4, стр. 818.

155. Ю. В. Морачевский, Л. И. Лебедева. ЖНХ, 1960, т. 5, стр. 2238.
156. К. Б. Яцимирский, И. И. Алексеева. ЖНХ, 1963, т. 8, стр. 2513.
157. J. Bye. Ann. chimie, 1945, v. 20, p. 463.
158. J. Bye. Ann. chimie, 1946, v. 40, p. 3356.
159. А. К. Бабко, В. И. Набиванец. ЖНХ, 1957, т. 2, стр. 2085.
160. Л. Г. Силлен. Вестник ЛГУ, серия физики и химии, 1964, № 4, стр. 20.
161. H. Brintzinger, W. Brintzinger. Z. anorgan. Chem., 1934, Bd. 196, S. 33.
162. H. Brintzinger, C. Ratamarat. Z. anorgan. Chem., 1935, Bd. 222, S. 97.
163. L. G. Sillen. Acta chem. scand., 1954, v. 8, p. 299.
164. Y. Sasaki, J. Lindquist, L. G. Sillen. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, v. 9, p. 93.
165. Tytko Karl-Heinz. Angew. Chemie, 1971, Bd. 83, N 22, S. 935—936.
166. J. Bye. Bull. chim. France, 1942, v. 9, p. 626.
167. L. S. Csany. Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, v. 15, p. 257.
168. J. B. Martinez, F. P. Cabanes. An. Real. soc. esp., fis. quin., 1961, v. 57, p. 53.
169. M. Jones. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4233.
170. L. Nelidov, R. M. Diamond. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 740.
171. L. Sacconi, R. Cini. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4239.
172. А. Н. Зеликман, В. М. Нерезов. ЖНХ, 1969, т. 14, № 5, стр. 1307.
173. В. М. Нерезов. Экстракция молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из кислых растворов молибденового производства. Автореф. канд. дисс. М., 1967.
174. N. Ingri, L. G. Sillen. Acta chem. scand., 1962, v. 16, p. 173.
175. J. Chojnacka. Roczn. chem., 1965, v. 39, N 2, p. 161—166.
176. J. Chojnacka. Roczn. chem., 1963, v. 37, p. 259.
177. Tytko Karl-Heinz. Angew. Chemie, 1971, Bd. 83, N 22, S. 953—956.
178. Л. И. Лебедева. В сб. «Вопросы аналитической химии минеральных веществ». Л., Изд-во ЛГУ, 1966, стр. 1651—1671.
179. В. И. Спицын. ЖНХ, 1957, т. 2, стр. 502.
180. А. А. Резников, Л. А. Нечаева. В сб. «Информационный сборник Всесоюзного научно-исслед. геологического института», 1962, № 56, стр. 127—135.
181. О. Н. Краснобаева, И. Н. Лепешков. ЖНХ, 1970, т. 15, стр. 539.
182. С. П. Воробьев, И. П. Давыдов, И. В. Шилин. ЖНХ, 1967, т. 12, № 8, стр. 2142.
183. Д. Шишков. «Годишн. Вышн. хим.-технол. ин-т». София, 1971, т. 14, № 2, стр. 103—112.
184. Ю. В. Карякин, З. Н. Крячко. Труды Воронежского технол. ин-та. Воронеж, 1968, вып. 17, № 1, стр. 110—114.
185. F. Chauven. Acad. sci., Paris, 1956, v. 242, p. 2154.
186. M. L. Freedman. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, v. 25, p. 575.
187. А. А. Палант, В. А. Резниченко. ВИНТИ, № 1079—69. Деп.
188. P. Cannon. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, v. 11, p. 124.
189. К. Я. Шапиро, И. В. Волк-Карачевская. ЖПХ, 1969, т. 14, № 4, стр. 1091.
190. С. П. Воробьев, И. П. Давыдов. ЖНХ, 1966, т. 11, № 9, стр. 2031.
191. Ф. Я. Ирко, А. А. Палант, В. А. Резниченко. ЖНХ, 1970, т. 15, № 5, стр. 1354.
192. И. Н. Лепешков, О. Н. Краснобаева. ЖНХ, 1967, т. 12, № 5, стр. 1333.
193. И. В. Волк-Карачевская, К. Я. Шапиро, Б. М. Тараканов. ЖНХ, 1970, т. 15, № 9, стр. 2493.
194. А. А. Палант. Исследование физико-химических основ получения чистой трехокиси молибдена кислотно-экстракционным методом. Автореф. канд. дисс. М. 1970.
195. А. А. Палант, В. А. Резниченко, Г. А. Меняйлова. ДАН СССР, 1973, т. 212, № 4, стр. 886—888.
196. В. В. Фомин. ЖФХ, 1953, т. 27, стр. 1280.
197. М. Л. Гавриш, И. С. Галингер. ЖНХ, 1970, т. 15, № 7, стр. 1979.
198. В. А. Резниченко, А. А. Палант. ВИНТИ, № 2643—71. Деп.
199. W. H. Drescher, M. E. Wadsworth, W. M. Fassell. J. Metals, 1956, v. 8, N 6, p. 794—800.
200. С. И. Соболев, И. М. Нелень. Бюллетень ЦИИН ЦМ. М., 1959, № 12, стр. 27—30.
201. С. И. Соболев, И. М. Нелень. В сб. «Применение автокаталитических процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов». Цветметинформация. М., 1969, стр. 143.
202. Патент (Япония), № 3715207, 1960.
203. Г. Н. Доброготов, В. В. Майорова. ЖПХ, 1962, т. 35, стр. 1702.
204. Г. С. Френц. Окисление сульфидов. М., «Наука», 1964.
205. Е. А. Никитина. Гетерополиосоединения. Госхимиздат, 1962, стр. 242.
206. F. F. Dyer, G. K. Schweitzer. Analyt. chim. acta, 1960, v. 23, p. 1.
207. G. K. Schweitzer, E. T. Bramlitt. Analyt. chim. acta, 1963, v. 28, p. 236.
208. O. B. Mathre, E. B. Sandell. Talanta, 1974, v. 11, p. 295.
209. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Избр. доклады иностранных ученых. Атомиздат, 1959, т. 7.
210. Ю. Б. Герлит, Д. И. Рябчиков. В сб. «Современные методы анализа». М., «Наука», 1965, стр. 245.
211. Тугоплавкие металлы. Труды МИСМС, № 45. М., «Металлургия», 1968.
212. А. М. Роз. Атомная энергия, 1957, т. 2, стр. 455.
213. T. H. Siddall. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4176.
214. Химия экстракции. Атомиздат, 1971, стр. 379—383.
215. А. А. Палант, В. А. Резниченко. ЖПХ, 1973, № 5, стр. 1062—1065.
216. Химия процессов экстракции. М., «Наука», 1972.
217. T. Sato. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 1081.
218. G. Anderegg. Helv. chim. acta, 1958, v. 51, p. 1856.
219. C. Kraus. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 129.
220. K. Buijs, G. Choppin. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2035.
221. Н. М. Собинякова, Г. А. Иванцова, Т. М. Анучина. В сб. «Новые исследования в области гидрометаллургии молибденовых руд». Минеральное сырье. М., «Недра», 1961, вып. 2.
222. J. R. Roman, R. B. Bhappi, D. H. Reynolds. Trans. Metallurg. Soc. ATME, v. 233, p. 2051—2055.
223. Р. И. Аладзе. ЖПХ, 1943, т. 16, вып. 9, стр. 337.
224. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
225. Б. Додж. Химическая термодинамика. М., ИЛ, 1950.
226. В. Н. Ласкорин, В. С. Ульянов, Р. А. Свиридова. ЖПХ, 1962, т. 35, № 5, стр. 2409.
227. А. Н. Зеликман, В. М. Нерезов. Цветные металлы, 1968, № 1, стр. 69.
228. Ш. И. Матусевич. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1961, № 4.
229. Авт. свид. СССР № 111097, 1953. Бюлл. изобр., 1958, № 2.
230. Авт. свид. СССР № 116237, 1950. Бюлл. изобр., 1958, № 12.
231. Авт. свид. СССР № 116335, 1950. Бюлл. изобр., 1958, № 12.
232. Г. А. Меерсон, Н. Н. Хавский. Цветные металлы, 1957, № 3, стр. 41—47.
233. А. Н. Зеликман, И. Г. Калинина. «Цветная металлургия», Цветметинформация, 1966, № 16, стр. 52.
234. К. Я. Шапиро, В. В. Кулакова, И. В. Волк-Карачевская и др. Твердые сплавы, 1967, № 7, стр. 233—242.
235. К. Я. Шапиро, В. В. Кулакова. Цветные металлы, 1968, № 12, стр. 62—64.
236. М. А. Петров, Н. Н. Масленицкий, В. М. Попрукало и др. Цветные металлы, 1970, № 9, стр. 40—42.
237. Авторское свидетельство СССР № 209431, 1968. Бюлл. изобр., 1968, № 5.
238. К. Б. Яцимирский, В. Ф. Романов. ЖНХ, 1965, т. 10, № 7, стр. 1613.
239. Патент (США), № 3079226, 1963.
240. А. Г. Холмогоров, А. А. Кармалюк, М. П. Силкова. Цветные металлы, 1972, № 9, стр. 52.
241. А. Г. Холмогоров, А. П. Надольский, С. Н. Ильичев и др. Цветные металлы, 1971, № 12, стр. 41.
242. Патент (Япония), № 8178, 1956.
243. Материалы Всесоюзного совещания по хлорной металлургии редких элементов и титана. М., «Металлургия», 1964.
244. Патент (США), № 1913380, 1933.
245. Патент (Англия), № 358492, 1930.
246. Патент (Германия), № 551448, 1930.
247. Патент (США), № 1885934, 1932.
248. Патент (Франция), № 671106, 1929.
249. В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др. Металлургия титана. Изд-во «Металлургия», 1968.
250. Авт. свид. СССР № 230326, 1968. Бюлл. изобр., 1968, № 34.
251. Патент (США), № 3449076, 1969.
252. Патент (ФРГ), № 1276609, 1968.
253. Патент (США), № 3328126, 1967.
254. Патент (США), № 3464792, 1969.
255. Авт. свид. СССР № 324858, 1972. Бюлл. изобр., 1972, № 24.
256. Патент (США) № 3589991, 1971.
257. Патент (США), № 3311452, 1967.
258. Патент (США), № 3203763, 1965.
259. Патент (США), № 3488188, 1970.
260. Авт. свид. СССР № 392004, 1969. Бюлл. изобр., 1973, № 32.
261. Патент (США), № 3488149, 1970.
262. Патент (США), № 3433594, 1970.
263. Патент (США), № 3434799, 1970.
264. Патент (США), № 3485583, 1970.
265. И. В. Антипов. Разработка технологических основ получения пигментной двуокиси титана при взаимодействии четыреххлористого титана с кислородом. Автореф. канд. дисс. М., 1966.
266. С. Г. Моисов, Б. Н. Мелентьев, В. А. Резниченко. В сб. «Титан и его сплавы». Изд-во АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 205—210.
267. С. Г. Моисов, В. А. Резниченко. В сб. «Титан и его сплавы». М., Изд-во АН СССР, 1963, вып. 9, стр. 166—171.
268. T. Hurley. Acta chem. scand., 1959, N 3, p. 646.
269. F. Grant. Rev. Mod. Phys., 1964, v. 49, p. 1707—1717.
270. R. W. Ricker, F. A. Hummel. J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 271.
271. R. C. De Vries, R. Roy, F. Osborn. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, v. 53, p. 525.
272. Патент (США), № 2980509, 1961.
273. Труды Комиссии по аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1960, № 12, стр. 82, 108, 227, 236, 255.
274. Г. А. Певцов, Л. К. Рачинская, Т. Г. Манова и др. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., «Химия», 1969, вып. 16, стр. 80.
275. В. Е. Чеботарев, В. А. Прилепская. В сб. «Определение микропримесей». Изд. МДНТП (ротапринт), 1968, № 1, стр. 39.
276. Труды комиссии по аналитической химии. М., «Наука», 1968, № 16, стр. 62, 91.
277. R. C. Gabler, M. J. Peterson. Bur. Mines Rept. Invest., 1965, N 6632.
278. W. F. Morris, E. F. Worden. Appl. Spectroscopy, 1971, v. 25, N 3, p. 305.
279. О. Ф. Дяттерева, М. Ф. Островская. ЖАХ, 1963, т. 18, стр. 245.
280. О. Ф. Дяттерева, М. Ф. Островская. Зав. лаборатория, 1964, т. 30, № 2, стр. 174.

281. Н. П. Аникиеева. В сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 179.
282. R. D. Laib, J. D. Lykins. Appl. Spectroscopy, 1968, v. 22, N 5, P. I, p. 539—541.
283. Н. Ф. Захария, А. И. Стайков, И. С. Анбиндер. Спектроскопия атомов и молекул. Киев, «Наукова думка», 1969, стр. 88—91.
284. Н. Ф. Захария, Т. Ф. Назарова. В сб. «Спектроскопия. Методы и приложения». М., «Наука», 1969, стр. 408.
285. Н. Ф. Захария, А. И. Стайков, Т. Ф. Назарова. ЖАХ, 1972, т. 27, № 12, стр. 2400—2404.
286. J. Spitz. Rev. Groupen advancement. Methods Spectrogr., 1958, v. 4, N 4, p. 375—378.
287. Г. А. Певцов, В. З. Красильщик, Ю. М. Миллер. В сб. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых химических веществ». М., «Химия», 1969, вып. 31, стр. 98—108.
288. Г. А. Певцов, В. З. Красильщик, И. И. Егорова. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., «Химия», 1969, вып. 16, стр. 93.
289. Н. П. Иванов, Э. Н. Андриканис. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». ИРЕА. М., «Химия», 1963, вып. 7, стр. 73—76.
290. Н. П. Иванов, В. В. Неделер, Э. Н. Андриканис. Зав. лаборатория, 1961, т. 27, № 7, стр. 836—838.
291. И. А. Грикит, Л. А. Гула. В кн. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института титана». М., «Металлургия», 1969, вып. 3, стр. 290—293.
292. З. Г. Фраткин. Зав. лаборатория. 1964, т. 30, № 2, стр. 170—173.
293. Л. С. Золотарева, И. Г. Юделевич, И. М. Иванов и др. Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1973, вып. 1, № 2.
294. Reinststoff-Symposium, 1970. Berlin, 1970, S. 204, 205.
295. J. Dvorak. Chem. listy, 1963, v. 57, p. 1243.
296. А. Д. Хлыстова. ЖАХ, 1968, т. 23, вып. 2, стр. 211.
297. И. М. Иванов, Л. С. Золотарева, Ю. Г. Юделевич и др. Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1972, вып. 3, № 7, стр. 90—95.
298. Н. Н. Кузнецова, Л. С. Крауз. ЖАХ, 1963, т. 18, вып. 9, стр. 1090.
299. Н. Н. Кузнецова. ЖАХ, 1968, т. 23, стр. 1485.
300. М. А. Ноткина, Е. И. Петрова, Т. В. Черкашина и др. В кн. «Труды Комиссии по аналитической химии». М., «Наука», 1965, вып. 15, стр. 80.
301. Ю. А. Черников, Г. П. Горюнская, В. И. Луговская и др. Научные труды Гиредмета. М., «Металлургия», 1968, т. 22, стр. 94.
302. Б. М. Добкина, Т. В. Черкашина, Е. И. Петрова и др. В сб. «Определение микропримесей». Изд. МДНТП (ротапринт), 1968, № 2, стр. 94.
303. И. М. Грекова, В. А. Назаренко. Зав. лаборатория, 1969, т. 35, стр. 537.
304. Г. А. Певцов, М. Д. Широкова, И. П. Мухеева. В сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». М., «Химия», 1969, вып. 16, стр. 89.
305. O. G. Koch. Mikrochim. acta, 1958, № 1, p. 151.
306. Л. Я. Поляк. В сб. «Физико-химические методы анализа металлов и сплавов». ОНТИ ВИАМ. М., 1969, стр. 18.
307. Б. М. Добкина, Г. Б. Надеждина, Г. И. Кучмистая. Научные труды Гиредмета, М., Металлургия, 1973, т. 27, стр. 9.
308. G. M. Neumann. Z. analyt. Chem., 1972, Bd. 258, N 3, S. 180.
309. G. M. Neumann. Z. analyt. Chem., 1972, Bd. 261, N 2, S. 108.
310. G. M. Neumann. Talanta, 1971, v. 18, N 9, p. 955.
311. Thomas E. Green. Bur. Mines Rep. Invest., 1968, N 7072.
312. Г. И. Николаев. ЖАХ, 1965, т. 20, стр. 445.
313. M. Fedoroff. Ann. chimie, 1971, v. 6, N 2, p. 159—171.
314. О. В. Степанец, Ю. В. Яковлев, И. П. Алимарин. ЖАХ, 1970, т. 25 № 10, стр. 1906—1911.
315. H. G. Doge, H. Grosse-Ruyken. Isotopen raxis, 1968, Bd. 4, N 7, S. 262—268.
316. Г. В. Леушина, Е. М. Лобанов, А. Г. Дутов и др. Зав. лаборатория, 1969, т. 35, № 6, стр. 715—717.
317. Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 9—15, 61—65.
318. M. Eychenne. Chim. analyt., 1967, v. 49, p. 355.
319. J. F. Cosgroue, G. H. Morrison. Analyt. Chem., 1957, v. 29, p. 1017.
320. J. A. James, D. H. Richards. Analyt. chim. acta, 1956, v. 15, p. 118.
321. J. Elek, A. Szabo. Acta chim. Acad. scient. hung., 1968, v. 57, N 4, p. 385—389.
322. В. И. Спицын, М. П. Глазунов, П. Н. Кодочилов и др. ЖАХ, 1963, т. 18, стр. 1272.
323. Г. И. Шманенкова, В. И. Фирсов, В. П. Щелкова и др. ЖАХ, 1973, т. 28, № 2, стр. 323—327.
324. Э. Н. Гильберт, В. А. Пронин, В. Г. Торгов. Радиохимия, 1968, т. 10, № 4, стр. 500—501.
325. R. Neirincz. Analyt. chim. acta, 1969, v. 46, N 2, p. 165—178.
326. Д. И. Блинков, Е. М. Лобанов. В сб. «Ядернофизические методы анализа вещества». М., Атомиздат, 1971, стр. 90.
327. Патент (США), № 2205854, 1940.
328. F. S. Wartman, H. Baker, J. R. Wettle, V. E. Homte. J. Electr. Soc., 1954, v. 101, N 10, p. 507.
329. Р. А. Сандлер. Труды ВАМИ, 1961, № 47, стр. 106.
330. Ю. А. Ольхов, С. В. Огурцов. В сб. «Исследования в области хлорной металлургии титана». М., «Металлургия», 1969, стр. 105.
331. L. Gillmot. Acta techn. Acad. scient. hung., 1955, v. 10, N 1-2, p. 370.
332. В. А. Резниченко, С. В. Огурцов. В сб. «Титан и его сплавы». М., Изд-во АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 82—91.
333. И. С. Качановская. ЖПХ, 1963, т. 36, № 11, стр. 2372—2378.
334. С. В. Огурцов. Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 4, стр. 39—41.
335. В. Д. Савин. ЖФХ, 1970, т. 44, № 3, стр. 636.
336. Р. А. Сандлер. ЖПХ, 1960, т. 33, стр. 1465.
337. В. М. Мальшин. Исследование оптимальных условий получения губчатого титана магнитермическим способом. Автореф. канд. дисс. М., 1968.
338. В. В. Родякин, В. М. Скрипнюк. Изв. вузов. Цветные металлы, № 1969, № 5, стр. 60—66.
339. В. М. Скрипнюк, В. М. Мальшин. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971, стр. 97—101.
340. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. Физическая химия. М., «Металлургия», 1968.
341. G. R. Anderson, M. C. Gani. J. Phys. Chem. Solids., 1962, v. 23, p. 1087—1098.
342. В. А. Рябов, Г. Н. Звададзе, О. В. Альшиллер и др. Труды ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР, 1957, № 1, стр. 85—92.
343. Л. В. Бирюкова, Ю. Г. Саксонов. ЖНХ, 1960, т. 5, № 5, стр. 993—998.
344. Титановые сплавы для новой техники. М., «Наука», 1968.
345. В. А. Резниченко, С. Г. Мойнов, С. И. Егоров и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 3, стр. 56—60.
346. С. Г. Мойнов, В. А. Резниченко, М. С. Модель и др. ВИНТИ, № 987-69. Деп.
347. W. B. Pearson. «Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals». 1956, v. 1, p. 759.
348. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуева, Ю. А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., «Металлургия», 1970.
349. Г. И. Носова. Фазовые превращения в сплавах титана. М., «Металлургия», 1968.
350. В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, Б. Е. Левин. Ферросплавы. Металлургиздат 1951.
351. СССР. Государственные стандарты. Ферросплавы (ГОСТ 4759-49. Ферромолибден). М., Стандартгиз. 1962.
352. М. В. Пикунев. В сб. «Научные труды Гиредмета». Ротапринтное издание Гиредмет, 1971, т. 32.
353. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1949.
354. J. Christian. The Theory of Transformation in Metals and Alloys. N. Y., Pergamon Press, 1965, p. 890.
355. А. Т. Churchman. Nature, v. 171, N 4348-435b, p. 706.
356. E. A. Anderson, D. C. Jillson, S. R. Dunbar. Trans. AIME, 1953, v. 197, p. 1191.
357. A. T. Churchman. Proc. Roy. Soc., 1954, v. 226, p. 216.
358. Д. Вильсон, М. Пикльзиммер. В сб. «Электронно- и ионнолучевая технология». М., «Металлургия», 1968.
359. Amer. Metal Market, 1964, v. 71, N 189, p. 14.
360. K. G. Davis, E. Teghtsoonian. Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 1263.
361. R. J. Wasilewski. Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 5.
362. В. С. Коваленко. Металлографические реактивы. Справочник. М., «Металлургия», 1970.
363. М. А. Филанд, Е. М. Семенова. Свойства редких элементов. Справочник. М., «Металлургия», 1964.
364. Ш. И. Пейзулаев. В сб. «Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов». М., «Наука», 1970, стр. 53—62.
365. Г. Е. Чуприков. В сб. «Монокристаллы тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1971, стр. 32—37.
366. Зонная плавка. М., «Металлургия», 1966, стр. 36—54, 64—70.
367. Ш. И. Пейзулаев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы. 1967, т. 3, № 9, стр. 1523—1532.
368. А. В. Елютин, Л. И. Вороненко. Цветные металлы, 1971, № 6, стр. 47—53.
369. М. В. Пикунев. Изв. АН СССР, Металлы, 1967, № 5, стр. 160—165.
370. Б. С. Предтеченский, Л. С. Старостина. В сб. «Рост и дефекты металлических кристаллов». Киев, «Наукова думка», 1972, стр. 213.
371. Е. Ю. Кокориш, Н. Н. Шефтал. Рост кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 3.
372. Патент (США), № 3297553, 1967.
373. Патент (США), № 2960451, 1960.
374. Патент (Англия), № 918167, 1963.
375. Труды Института электрохимии УФАН СССР. М., «Наука», 1968, вып. 11, стр. 45—56.
376. А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин. Электрохимия, 1966, № 8, стр. 1966.
377. Б. И. Хлебников, А. П. Надольский. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1969, № 4, стр. 66—69.
378. А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, М. И. Таланова и др. В сб. Труды Института электрохимии УФАН СССР. М., «Наука», 1970, вып. 15, стр. 60—69.
379. Don H. Baker. J. Metals, 1964, N 11, p. 16.
380. Патент (США), № 3075900, 1963.
381. А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, В. А. Назаров и др. В сб. «Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов». Труды Института электрохимии. М., «Наука», 1973, вып. 19, стр. 44—48.
382. O. Smits-Dumont, J. Bruns, J. Heckmann. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, Bd. 271, S. 374.

383. Г. Ф. Заборонок, Т. И. Зеленцов, А. С. Ронжин и др. Электролитная плавка металлов. М., «Металлургия», 1972.
384. А. Б. Сучков, Т. А. Лобова, Г. А. Меерсон и др. Изв. АН СССР, Металлы, 1968, № 4, стр. 52.
385. Патент (Франция), № 1105530, 1955.
386. Патент (Англия), № 753031, 1956.
387. Патент (США), № 2913379, 1959.
388. Патент (Япония), № 8334, 1964.
389. А. Б. Сучков, Т. А. Лобова, Г. А. Меерсон и др. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1969, № 6, стр. 56.
390. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. В сб. «Труды Института электрохимии УФАИ СССР». М., «Наука», 1965, вып. 7, стр. 69.
391. Научные труды Гиредмета. Ротапринтное издание Гиредмета, 1972, т. 42, стр. 5, 32—33.
392. R. E. Cumings, F. R. Cattoir. U. S. Bur. Mines Rept Invest., 1964, N 6506.
393. G. W. Mellors, S. Senderoff. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, N 3, p. 266.
394. A. J. Kolk, M. E. Sibert, M. A. Steinberg. Technology of Columbium (Niobium). N. Y., 1958, p. 44.
395. M. Sakawa, T. Kuroda. Denki Kagaku, 1968, t. 36, № 11, стр. 792.
396. G. R. Kamat, C. K. Gupta. Metallurg. Trans., 1974, v. 2, N 10, p. 2817.
397. Я. Г. Горощенко. Химия ниобия и тантала. Киев, «Наукова думка», 1965.
398. M. C. Marignac. Ann. Chim. Phys., 1966, v. 8, p. 5.
399. G. M. Brown, L. A. Walker. Acta crystallogr., 1966, v. 20, p. 220.
400. J. L. Hoard. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, N 5, p. 1252.
401. A. Mukhtar, R. Winand. Compt. rend. Acad. sci., 1965, v. 260, p. 3674.
402. Ф. Файрбротер. Химия ниобия и тантала. М., «Химия», 1972.
403. Ф. В. Ковалев, В. М. Иоффе, В. Е. Карцев. ЖНХ, 1970, т. 15, № 7, стр. 1966.
404. M. Sakawa, T. Kuroda. Denki Kagaku, 1969, t. 37, № 1, стр. 69.
405. Л. А. Каменская, В. И. Константинов. ЖНХ, 1974, т. 16, № 7, стр. 2003.
406. Д. М. Чижиков, В. Г. Трусова, М. И. Пятакова. В сб. «Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов». М., «Наука», 1969, стр. 129—131.
407. В. С. Балашин, И. Н. Суховерков. Цветные металлы, 1974, № 3, стр. 70—71.
408. Е. К. Акопов, А. Г. Бергман. ЖОХ, 1954, т. 24, стр. 1524.
409. H. Gemsky. J. Chem. Soc., 1913, v. 106, p. 51.
410. Г. А. Абрамов. Металлург, 1935, т. 6, стр. 82.
411. А. Г. Бергман, И. Н. Никонова. ЖОХ, 1942, т. 12, стр. 460.
412. E. Jim, M. Feinleib. J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, N 10, p. 622.
413. A. Slawson. Amer. Mineralogist, 1929, v. 14, p. 293.
414. В. Ф. Пименов. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1967, № 3, стр. 72—74.
415. В. Ф. Пименов. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1968, № 5, стр. 64—69.
416. В. Ф. Пименов. Электролитическое осаждение ниобия из расплавленных хлоридов. Автореф. канд. дисс. Ленинград, 1969.
417. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. В сб. «Труды Института электрохимии УФАИ СССР». Изд-во АН СССР, 1961, вып. 2, стр. 79.
418. C. Declory, R. Winand. J. Less-Common Metals. 1964, v. 6, N 2, p. 132.
419. M. Sakawa, T. Kuroda. Denki Kagaku, 1968, t. 36, № 9, стр. 653.
420. M. Sakawa, T. Kuroda. Denki Kagaku, 1969, t. 37, N 2, стр. 99.
421. M. Chemla, V. Grinevitch. Bull. Soc. chim. France, 1973, N 3, p. 853.
422. Я. Рахматуллин. В сб. «Труды Института химических наук АН КазССР». Алма-Ата, «Наука», 1971, т. 32, стр. 73.
423. А. Н. Барабошкин, К. П. Лебедева. В сб. «Труды Института электрохимии УФАИ СССР». М., «Наука», 1965, вып. 7, стр. 69.
424. Л. В. Гельд, Г. П. Швейкин. Применение вакуума в металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1960.
425. А. Б. Сучков. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. М., «Металлургия», 1970.
426. A. Steen, A. Vander, R. Durand. Rev. metallurg., 1968, N 3, p. 219.
427. И. В. Петрусевич, В. В. Абрамов, В. И. Фирсов и др. В сб. «Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов». М., «Наука», 1973, стр. 29.
428. Ю. И. Быковская. В сб. «Проблемы большой металлургии и физической химии новых сплавов». М., «Металлургия», 1965, стр. 285.
429. Патент (США) № 3444058, 1969.
430. «Note CEA», 1968. N 1044, p. 82—89.
431. Л. Е. Ивановский, В. Н. Диев. Защита металлов, 1971, т. 7, № 4, стр. 499—501.
432. В. С. Балашин. Изв. АН СССР, Металлы, 1969, № 6, стр. 79—84.
433. G. W. Mellors, S. Senderoff. Plating, 1964, N 8, p. 972—975.
434. Europa-Chemie, 1973, Bd. 8, N 15, S. 304.
435. «Bander, Bleche, Rohre». Dusseldorf, 1973, N 1, S. 40.
436. Oberflache, 1973, Bd. 7, S. 444.
437. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. В сб. «Труды Института электрохимии УФАИ СССР». Изд-во АН СССР, 1960, вып. 1, стр. 49.

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

**Утверждено к печати
Институтом металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР**

**Редактор М. С. Архангельская
Художественный редактор А. Н. Жданов
Художник В. В. Фирсова
Технический редактор Ю. В. Рылина
Корректоры Р. С. Алимова, К. В. Кастрова,
Р. П. Шаблеева**

**Сдано в набор 31/I 1975 г. Подписано к печати 22/V 1975 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 2. Усл. печ. л. 23,1.
Уч.-изд. л. 23,7. Т-06463. Тираж 1600. Тип. зак. 76.
Цена 1 р. 59 к.**

**Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12**

