МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

І. Ф. Червоний, І. В. Пітак, О. І. Пономаренко, А. М. Верховлюк,
О. В. Іващенко, В. П. Шапорев, В. І. Іващенко, О. Я. Пітак,
Н. Г. Пономарьова, А. О. Шкоп

МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ

РЕКОМЕНДОВАНО ВЧЕНОЮ РАДОЮ
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

ПІДРУЧНИК ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ
131 «ПРИКЛАДНА МЕХАНІКА»,
133 «ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ», ТА
136 «МЕТАЛУРГІЯ»

ХАРКІВ
НТУ «ХПІ»
2019

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ

підручник для студентів спеціальностей
131 «Прикладна механіка»,
133 «Галузеве машинобудування», та
136 «Металургія»

Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету «ХПІ»

Затверджено
Редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 24.05.2018 р.

Харків
2019

УДК 669
М54

Автори:
І. Ф. Червоний, І. В. Пітак, О. І. Пономаренко, А. М. Верховлюк,
О. В. Іващенко, В. П. Шапорев, В. І. Іващенко, О. Я. Пітак,
Н. Г. Пономарьова, А. О. Шкоп

Рецензенти:
В. Л. Найдек, д-р техн. наук, проф., директор Фізико-технологічного інституту металів і сплавів, академік Національної академії наук України;
В. О. Панасенко, д-р техн. наук, проф., начальник науково-технічного відділу ДУ «НІОХІМ»

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ» як підручник для студентів вищих навчальних закладів, протокол № 6 від 06.07.2018 р.

Металургія рідкісних металів: підручник / І. Ф. Червоний, І. В. Пітак, М54 О. І. Пономаренко, А. М. Верховлюк, О. В. Іващенко, В. П. Шапорев, В. І. Іващенко, О. Я. Пітак, Н. Г. Пономарьова, А. О. Шкоп. – Харків «Друкарня Мадрид», 2019. 162 с.

ISBN 978-617-7683-50-5

У підручнику в доступній формі відбиті історія розвитку металургії рідкісних металів у світі й України з давніх часів і до теперішніх днів, сировинна база рідкісних металів, а також виробництво та їх споживання в науці, техніці та суспільстві.

Значна увага приділена металу 21 століття – металургії титану, застосування якого в якості конструкційного матеріалу обумовлено сприятливим поєднанням його високої механічної міцності, корозійної стійкості, жароміцності, малої щільності.

Підручник призначений для студентів вищих навчальних закладів спеціальностей 131 «Прикладна механіка», 133 «Галузеве машинобудування» та 136 «Металургія».

УДК 669

ISBN 978-617-7683-50-5

© І. Ф. Червоний, І. В. Пітак,
О. І. Пономаренко та ін.
© «Друкарня Мадрид», 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА 5
ВСТУП 7
Глава 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОЛЬОРОВІ І РІДКІСНІ МЕТАЛИ.. 8
1.1 Історична довідка 13
1.2 Стан виробництва рідкісних металів в Україні 16
Контрольні запитання до глави 1 18
Глава 2 ТУГОПЛАВКІ РІДКІСНІ МЕТАЛИ 19
2.1 Загальні відомості 19
2.2 Сфери застосування тугоплавких рідкісних металів 23
Контрольні запитання до глави 2 33
Глава 3 МЕТАЛУРГІЯ ВОЛЬФРАМУ 34
3.1 Фізико-хімічні властивості вольфрамових сполук..... 34
3.2 Сировинні джерела вольфраму 36
3.3 Переробка вольфрамових концентратів 38
3.3.1 Спікання вольфрамітового концентрату з содою 39
3.4 Автоклавно-содовий спосіб розкладання шеєлітових концентратів 43
3.5 Розкладання вольфраматових концентратів розчинами гідроксиду натрію..... 46
3.6 Переробка розчинів вольфрамату натрію..... 46
3.7 Отримання вольфрамової кислоти з розчину вольфрамату натрію 48
3.8 Розкладання шеєлітових концентратів кислотами..... 53
Контрольні запитання до глави 3..... 55
Глава 4 МЕТАЛУРГІЯ МОЛІБДЕНУ 56
4.1 Фізико-хімічні властивості молібденових сполук..... 56
4.2 Сировинні джерела молібдену..... 57
4.3 Способи переробки стандартних молібденітових концентратів..... 60
4.3.1 Окиснювальне випалення молібденітових концентратів..... 60
4.3.2 Практика процесу випалення 64
4.3.3 Виробництво триоксиду молібдену 68
4.3.4 Азотнокислотний спосіб розкладання молібденітового концентрату 76
4.4 Виділення молібдену з некондиційних молібденітових концентратів 78
Контрольні запитання до глави 4..... 81
Глава 5 ОТРИМАННЯ ВОЛЬФРАМОВИХ І МОЛІБДЕНОВИХ ВИРОБІВ ІЗ ПОРОШКІВ..... 82
5.1 Загальні відомості..... 82
5.2 Отримання порошків відновленням оксидів воднем..... 82

5.3 Пресування порошків..... 87
5.4 Спікання порошкової формовки..... 92
Контрольні запитання до глави 5..... 102
Глава 6 МЕТАЛОКЕРАМІЧНІ ТВЕРДІ СПЛАВИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ 103
6.1 Загальні відомості 103
6.2 Отримання карбідів 104
6.3 Спікання карбіду вольфраму і кобальту 106
6.4 Вироби з твердосплавних матеріалів 111
Контрольні запитання до глави 6 116
Глава 7 МЕТАЛУРГІЯ ТИТАНУ..... 117
7.1 Фізико-хімічні властивості і сфери застосування титану..... 117
7.2 Сировинні джерела титану..... 120
7.3 Технологія отримання металевого титану з концентрату ільменіту.. 125
7.4 Відновна плавка концентратів ільменіту..... 126
7.5 Виробництво чотирихлористого (тетрахлориду) титану..... 130
7.6 Магнійтермічне отримання титану з тетрахлориду титану. Відновлення чотирихлористого титану магнієм..... 143
7.7 Вакуумна сепарація реакційної маси..... 147
7.8 Переробка титанової губки в товарну продукцію..... 151
7.9 Плавка титану і його сплавів..... 153
7.10 Отримання діоксиду титану..... 157
Контрольні запитання до глави 7..... 158
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА..... 159

ПЕРЕДМОВА

Металургією називають науку і галузь техніки, що займається отриманням металів із руд та інших видів металургійної сировини. Вона є ланкою в загальному циклі гірничометалургійного виробництва, що включає геологію, гірську справу, збагачення руд, металургію і металообробку [2, 8, 13].

Особливе місце в металургії займають рідкісні метали, що значною мірою зумовлюють розвиток цілого ряду галузей техніки (авіації і ракетобудування, електротехніки, електроніки, атомної енергетики), а також виробництво спеціальних сталей, твердих, жароміцних і антикорозійних сплавів.

У період інтенсивного розвитку металургії XX ст. було видано ряд підручників, навчальних посібників і монографій з металургії рідкісних металів, що відбивають суть і розвиток цієї галузі.

Передусім, необхідно відмітити книгу з рідкісних металів, написану І. Я. Башиловим [1] у 1932 р. У наступному видавалися фундаментальні підручники і навчальні посібники таких фахівців, як: А. Н. Зелікман [3 – 6], Б. Г. Коршунов [3], О. Е. Крейн [4, 5], Г. А. Меєрсон [6, 9], Г. В. Самсонов [4, 5], О. А.Сонгіна [12].

Потрібно зазначити вагомий внесок у розвиток рідкіснометалевої промисловості зробили видатні вчені й інженери, серед яких [11]: Д. І. Менделєєв, В. І. Вернадський, О. Е. Ферсман, А. П. Виноградов, Е. О. Патон, Б. Е. Патон, І. П. Бардін, Н. П. Сажин, Г. А. Меєрсон, Д. М. Чижиков, И. С. Морозов, С. П. Соляков, Б. Г. Коршунов та інші.

Головні й основоположні роботи цих вчених та інженерів [11]: Д. І. Менделєєв – відкрив періодичну систему елементів; один з основних законів природознавства, що дозволило відкрити ряд нових елементів, у тому числі і рідкісних; В. І. Вернадський – засновник геохімії, перший президент АН УРСР; А. Е. Ферсман – один з основоположників геохімії; А. П. Виноградов – відомий працями з геохімії, зонного плавлення, геохімії ізотопів; Патон Е.О. – відомий фундаментальними працями зі зварювання металів, що дали початок розвитку робіт з електронно-променевого плавлення металів; Б. Е. Патон – розвинув роботи з електронно-променевого плавлення металів, у тому числі і для рідкісних металів; І. П. Бардін – активно розвивав чорну металургію, а також металургію титану; Н. П. Сажин – займався розробкою технології виробництва рідкісних металів, чистих речовин і напівпровідникових матеріалів; Г. А. Меєрсон – відомий працями з металургії рідкісних металів, творець твердосплавного інструменту «побідит»; Д. М. Чижиков – фахівець у галузі

теорії і технології отримання кольорових і рідкісних металів; Морозов І.С. – автор праць по металургії кольорових і рідкісних металів, у тому числі з хлоридної металургії; С. П. Соляков – фахівець у металургії магнію і рідкісних металів, винахідник апаратів у технології хлорування титанової та рідкіснометалевої сировини, що послужили основою для будівництва ряду металургійних заводів; Б. Г. Коршунов – автор фундаментальних праць у галузі металургії рідкісних металів, у тому числі хлоридної металургії рідкісних металів. При підготовці підручника використовувалися праці Абрама Наумовича Зелікмана і Бориса Георгійовича Коршунова. Автори висловлюють глибоку вдячність інженеру хіміку-технологу Москаленко Світлані Яківні за величезну роботу з підготовки матеріалів підручника до видання.

ВСТУП

Рідкісні метали створюють особливу групу серед усіх металів періодичної системи елементів за своїми характеристиками і здатностями створювати різноманітні сплави для спеціального призначення. Рідкісні метали значною мірою обумовлюють розвиток цілого ряду галузей техніки: авіації і ракетобудування, електротехніки, електроніки, атомної енергетики, а також використовуються у виробництві спеціальних сталей, твердих, жароміцних і антикорозійних сплавів.

Поняття «рідкісні метали» обумовлено насамперед у зв'язку з тим, що вони порівняно рідко зустрічаються в земній корі (їх кларк дорівнює $(1{,}6\ldots1{,}7)\cdot10^{-2}$ % за масою. Рідкісні метали відносять до малотоннажного виробництва, проте вони робили великий вплив на розвиток нових технологій і матеріалів. Здебільшого споживачами цієї продукції були підприємства машинобудування, приладобудування, військово-оборонного комплексу.

В цей час в Україні функціонують три підприємства з випуску рідкіснометалевої продукції:

1) Запорізький титано-магнієвий комбінат (ЗТМК) – виробництво титанової губки і титанового шлаку;

2) Верхнєдніпровський гірничо-металургійний комбінат (ВГМК) – виробництво концентратів (ільменітового, цирконового, рутилового), діоксиду цирконію, гафнію електролітичного, діоксиду гафнію;

3) Світловодський комбінат твердих сплавів і тугоплавких матеріалів (СКТС і ТМ) – виробництво продукції на основі вольфраму: дріт нитяний, прутки, штабики, тверді сплави (ВК), продукція оборонного комплексу.

ГЛАВА 1
ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОЛЬОРОВІ І РІДКІСНІ МЕТАЛИ

Періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва містить 118 елементів, з них 92 відомі в природі, інші отримані штучним шляхом. Ці елементи підрозділяються на метали і неметали [2, 13].

До неметалів відносять: H, B, C, N, P, O, S; галогени – F, Cl, Br, I; інертні гази – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Метали включають 74 елементи, які умовно ділять на чорні і кольорові метали. Характерними металевими властивостями є: металевий блиск і непрозорість; висока електро- і теплопровідність; висока пластичність (ковкість); кристалічна структура, сірий колір з відтінками від світло-сірого до темно-сірого (виняток становлять тільки два метали: мідь – червоного кольору і золото – жовтого кольору).

Таблиця 1.1 – Періодична система елементів Д. І. Менделєєва

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1 H Водень 1,008							2 He Гелій 4,0026		
2	3 Li Літій 6,94	4 Be Берилій 9.012	5 B Бор 10,81	6 C Вуглець 12.011	7 N Азот 14,007	8 O Оксиген 15,999	9 F Фтор 18,998	10 Ne Неон 20.118		
3	11 Na Натрій 22,989	12 Mg Магній 24,305	13 Al Алюміній 26,981	14 Si Кремній 28,085	15 P Фосфор 30,973	16 S Сірка 32,06	17 Cl Хлор 35,45	18 Ar Аргон 39,948		
4	19 K Калій 39,098	20 Ca Кальцій 40,078	21 Sc Скандий 44,955	22 Ti Титан 47,867	23 V Ванадій 50,942	24 Cr Хром 51,996	25 Mn Манган 54,938	26 Fe Залізо 55,845	27 Co Кобальт 58,933	28 Ni Нікель 58,693
	29 Cu Мідь 63,546	30 Zn Цинк 65,38	31 Ga Галій 69,723	32 Ge Германій 72,63	33 As Арсен 74,921	34 Sc Селен 78,96	35 Br Бром 79,904	36 Kr Криптон 83,798		
5	37 Rb Рубідій 85,467	38 Sr Стронцій 87,62	39 Y Ітрій 88,905	40 Zr Цирконій 91,224	41 Nb Ніобій 92,906	42 Mo Молібден 95,96	43 Tc Технецій 98	44 Ru Рутеній 101,07	45 Rh Родій 102,90	46 Pd Паладій 106,42
	47 Ag Срібло 107,868	48 Cd Кадмій 112,411	49 In Індій 114,818	50 Sn Олово 118,710	51 Sb Стибій 121,760	52 Te Телур 127,60	53 I Йод 126,90	54 Xe Ксенон 131,293		
6	55 Cs Цезій 132.90	56 Ba Барій 137,327	57…71 Лантаноїди	72 Hf Гафній 178,49	73 Ta Тантал 180,94	74 W Вольфрам 183,84	75 Re Реній 186,207	76 Os Осмій 190,23	77 Ir Іридій 192,217	78 Pt Платина 195,084
	79 Au Золото 196,96	80 Hg Ртуть 200,59	81 Tl Талій 204,38	82 Pb Свинець 207,2	83 Bi Бісмут 208,98	84 Po Полоній (209)	85 At Астат (210)	86 Rn Радон (222)		
7	87 Fr Францій (223)	88 Ra Радій (226)	89…103 Актиноїди	104 Rf Резерфорд (267)	105 Db Дубній (268)	106 Sg Сіборгій (271)	107 Bh Борій (272)	108 Hs Гасій (270)	109 Mt Мейтнерій (276)	110 Ds Дармштадт (281)
	111 Rg Рентгеній (280)	112 Cn Коперницій (285)	113 Nh Nihonium 18 (284)	114 Fl Флеровій (289)	115 Mc Moscovium (288)	116 Lv Ліверморій (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)		
	Лантаноїди									
	57 La Лантан 138,90	58 Ce Церій 140,116	59 Pr Празеодим 140,90	60 Nd Неодим 144,242	61 Pm Прометій (145)	62 Sm Самарій 150,36	63 Eu Європій 151,964	64 Gd Гадоліній 157,25	65 Tb Тербій 158,92	66 Dy Диспрозій 162,500
	67 Ho Гольмій 164,93	68 Er Ербій 167,259	69 Tm Тулій 168,93	70 Yb Ітербій 173,054	71 Lu Лютецій 174,966					
	Актиноїди									
	89 Ac Актиній (227)	90 Th Торій 232,03	91 Pa Протактиній 231,03	92 U Уран 238,02	93 Np Нептуній (237)	94 Pu Плутоній (244)	95 Am Америцій (243)	96 Cm Кюрій (247)	97 Bk Берклій (247)	98 Cf Каліфорній (251)
	99 Es Ейнштейній (252)	100 Fm Фермій (257)	101 Md Менделєвій (258)	102 No Нобелій (259)	103 Lr Лоуренсій (262)					

Для типових металів загальним є характер залежності електропровідності від температури: з підвищенням температури електропровідність металів зменшується.

Чисельність металів, відмінності їх властивостей, методів отримання і сфер споживання визначають необхідність їх класифікації за окремими групами. На жаль, науково обґрунтовану класифікацію металів досі не розроблено.

На основі узагальнення численних аналізів різних гірських порід (верхньої оболонки землі завтовшки 16…20 км) вченими-геохіміками встановлено склад земної кори, який наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Кларки елементів в земній корі, %

№	Елемент	Кларк	№	Елемент	Кларк	№	Елемент	Кларк
1	O	49,5	13	C	0,087	25	Zn	0,012
2	Si	25,8	14	Mn	0,085	26	Cu	0,01
3	Al	7,57	15	S	0,048	27	W	0,0064
4	Fe	4,7	16	N	0,03	28	Li	0,006
5	Ca	3,38	17	Rb	0,029	29	Ce	0,0047
6	Na	2,63	18	F	0,028	30	Zn	0,0043
7	K	2,41	19	Ba	0,026	31	Sn	0,0035
8	Mg	1,95	20	Zr	0,021	32	Y	0,0026
9	H	0,88	21	Cr	0,019	33	Nd	0,0022
10	Ti	0,41	22	Ni	0,015	34	Nb	0,0019
11	Cl	0,19	23	Sr	0,014	35	Pb	0,0018
12	F	0,09	24	V	0,014			
Сума: 99,98%								

З найбільш цінних і важливих для сучасної техніки металів лише небагато містяться в земній корі у великих кількостях: алюміній (8,8 %), залізо (4,65 %), магній (2,1 %), титан (0,63 %). Природні ресурси ряду дуже важливих металів вимірюються сотими і навіть тисячними частками відсотка. Особливо бідна природа благородними і рідкісними металами.

З таблиць видно, що для більшості металів характерний низький вміст у земній корі. Проте багато з них поширено на відміну від відомих людині металів. Наприклад, титан є дев'ятим за поширеністю; цирконій, ванадій, літій, церій та ін. поширеніші, ніж такі метали, як свинець, миш'як, олово, ртуть, срібло і золото. Слід, проте, враховувати, що деякі метали розсіяні в земній корі, тобто не здатні або мають дуже обмежену здатність утворювати самостійні мінерали і рудні родовища. Наприклад, вміст галію в земній корі вищий за вміст миш'яку і ртуті. Проте галій не утворює самостійних мінералів і знаходиться у розсіяному стані в гратах інших мінералів, тоді як олово, ртуть і миш'як утворюють мінерали і родовища, тому вони є більш поширеними в земній корі.

До чорних металів належать залізо і його сплави, марганець і хром, виробництво яких тісно пов'язане з отриманням чавуну і сталі.

Назва «кольорові метали» досить умовна, оскільки фактично тільки золото і мідь мають яскраво виражене забарвлення. Усі інші метали, включаючи чорні, мають сірий колір з різними відтінками – від світло-сірого до темно-сірого.

Кольорові метали умовно поділяють на п'ять груп:

1. Основні важкі метали: мідь (щільність – 8,96 г/см^3), кобальт (щільність – 98,84 г/см^3), нікель (щільність – 8,9 г/см^3), свинець (щільність – 11,3 г/см^3), цинк (щільність – 7,1 г/см^3) і олово (щільність – 7,29 г/см^3).

Свою назву вони дістали через великі масштаби виробництва (порівняно з іншими кольоровими металами, за винятком алюмінію) і споживання, відносно велику питому вагу. Хоча цілий ряд металів (золото (19,82 г/см^3), вольфрам (19,3 г/см^3), молібден (19,2 г/см^3), тантал (16,65 г/см^3), реній (21,0 г/см^3) мають більшу щільність, ніж названі метали.

2. Малі важкі метали: вісмут, миш'як, сурма, кадмій, ртуть. Вони є природними супутниками основних важких металів. Зазвичай їх отримують попутно, але виробляють у значно менших кількостях.

3. Легкі метали: алюміній (щільність – 2,69 г/см^3), магній (щільність – 1,74 г/см^3), натрій (щільність – 0,97 г/см^3), калій (щільність – 0,86 г/см^3), барій (щільність – 3,76 г/см^3), кальцій (щільність – 1,54 г/см^3), стронцій (щільність – 2,63 г/см^3). Метали цієї групи мають найнижчу серед інших металів щільність (питому масу).

4. Благородні метали: золото, срібло і метали платинової групи (платина, паладій, родій, рутеній, осмій та іридій). Ці метали мають високу стійкість до дії довкілля і агресивних середовищ.

5. Рідкісні метали. За промисловою класифікацією рідкісні метали поділяються на такі підгрупи:

5.1. Тугоплавкі рідкісні метали: вольфрам, молібден, реній, титан, тантал, ніобій, цирконій, гафній і ванадій.

5.2. Легкі рідкісні метали: літій, берилій, рубідій і цезій.

5.3. Розсіяні рідкісні метали: галій, індій, талій, германій, селен і телур.

5.4. Рідкоземельні метали: скандій, ітрій, лантан і лантаноїди.

5.5. Радіоактивні метали: радій, уран, торій, актиній і трансуранові елементи.

Особливе місце в металургії займають рідкісні метали, що значною мірою зумовлюють розвиток цілого ряду галузей техніки: авіації і ракетобудування, електротехніки, електроніки, атомної енергетики, а також використовуються у виробництві спеціальних сталей, твердих, жароміцних і антикорозійних сплавів.

Поняття «рідкісні метали» обумовлено в металургії насамперед у зв'язку з тим, що більшість із них були відкриті значно пізніше за інші метали. Наприклад, вольфрам, молібден – наприкінці 18 ст.; тантал, ніобій, цирконій – на початку 19 ст.; галій, германій, індій – в другій половині 19 ст.; рідкоземельні елементи – наприкінці 18 – початку 19 ст.; радіоактивні елементи – наприкінці 19 – початку

20 ст.; реній, гафній – у першій чверті 20 ст.

Приведена промислова класифікація металів не може бути сьогодні однозначно визнаною. Наприклад, за іншою класифікацією титан відносять до легких металів. Проте за температурою плавлення і технологією отримання його слід розглядати як тугоплавкий метал. Також до тугоплавких металів слід віднести реній і гафній, не зважаючи на те, що вони в природі містяться в дуже малих кількостях і більшою мірою розсіяні в мінералах молібдену (реній) або цирконію (гафній).

Для розсіяних металів ця властивість залишається в силі, але в останні роки їх більшою мірою почали відносити до напівпровідникових.

Слід також відмітити, що такий елемент як кремній не увійшов взагалі до якої-небудь групи або класифікації. Проте за вмістом у земній корі, рівнем споживання він перевищує багато традиційних металів. Кремній є сплавоутворюючим елементом, а в другій половині 20 ст. набув застосування в напівпровідниковій техніці. До напівпровідникових також відносять чисті елементи – B, C, P, S, As, Sn, Sb, I.

Особливістю рідкісних металів є:

– знаходження в усіх групах періодичної системи Д. І. Менделєєва;

– різноманіття властивостей;

– низька концентрація в сировині;

– складність складу руд і концентратів;

– висока хімічна активність більшості металів.

Легкі рідкісні метали. До цієї групи входять рідкісні метали I і II груп періодичної системи (крім радію). Вони мають малу щільність (літій – 0,53 г/см^3, цезій 1,87 – г/см^3) і відзначаються високою хімічною активністю. Подібно до легких кольорових металів (алюміній, магній, кальцій), легкі рідкісні метали отримують електролізом розплавлених солей або металотермічними способами.

Тугоплавкі рідкісні метали. Усі метали цієї групи належать до перехідних елементів IV, V і VI груп періодичної системи, у яких відбувається добудова електронного d-рівня. Ця особливість визначає ряд фізичних і хімічних властивостей металів груп, що розглядаються: тугоплавкість (температура плавлення становить від 1660 °С для титану і до 3400 °С для вольфраму), високу міцність, корозійну стійкість, змінну валентність, що обумовлює різноманіття хімічних сполук. Усі тугоплавкі метали утворюють тугоплавкі і тверді карбіди, бориди, силіциди.

Для тугоплавких металів характерна спільність багатьох сфер застосування. Так, їх використовують як легуючі елементи в сталях і як

компоненти жароміцних і твердих сплавів. Багато з них застосовуються в електротехніці й електровакуумній техніці.

Розсіяні рідкісні метали. Об'єднуюча ознака групи – розсіяність елементів у земній корі. Переважно розсіяні елементи знаходяться у формі ізоморфної домішки в малих концентраціях у гратах інших мінералів і вилучаються попутно з відходів металургійних і хімічних виробництв. Так, галій міститься в мінералах алюмінію; індій, талій і германій зустрічаються в цинкових обманках та інших сульфідних мінералах; германій – у кам'яному вугіллі.

Рідкісноземельні метали (лантаноїди). Близькість фізико-хімічних властивостей лантаноїдів (від церію до лютецію) пояснюється однаковою будовою зовнішніх електронних оболонок їх атомів, оскільки при переході від одного елемента до іншого відбувається заповнення глибоколежачого 4f-рівня. До лантаноїдів примикають за властивостями елементи III групи – лантан, скандій та ітрій, які разом з лантаноїдами становить групу рідкісноземельних металів.

Радіоактивні рідкісні метали. У цій групі об'єднані природні радіоактивні елементи: полоній, радій, торій, уран і штучно отримані зауранові елементи та ін. – нептуній, плутоній та ін.

1.1 Історична довідка

Молібден. Ще в 14 ст. в Японії виготовляли шаблі зі сталі, що містить молібден; мінерал молібденіт, подібно до графіту, застосовували для написання листів. Молібден, так само як і вольфрам, був відкритий у 1770 – 1780-х роках. Але застосування молібдену залишалося украй незначним: у вигляді молібдату амонію для аналітичного визначення фосфору; у вигляді молібденової сині, як барвник. У 1900 р. світове виробництво молібдену становило усього лише 11 т. Наприкінці 19 ст. на французькому заводі Крезо і Путиловському заводі в Петербурзі були проведені перші промислові досліди застосування в металургії сталі.

Титан сьогодні набув застосування в різних галузях техніки, хімії і навіть медицині. Вперше сполуку титану було виявлено в 1791 р. англійським мінералогом-аматором Мак-Грегором у чорних пісках долини Менакан у вигляді оксиду, який дістав назву «менакан». Незалежно від нього німецький хімік Клапрот у 1795 р. виявив оксид невідомого елемента і назвав його титаном. Для встановлення властивостей титану було потрібно понад 100 років. Прийнято вважати, що уперше досить чистий титан був отриманий у 1910 р.

американським хіміком Хантером шляхом відновлення чотирихлористого титану металевим натрієм. Найбільш ефективним способом отримання титану став метод Кроля. Вільям Кроль у 1939 р. здійснив процес відновлення чотирихлористого титану магнієм в атмосфері аргону в реакторі, футерованому молібденом. У вересні 1948 р. в США було вироблено 3 т титанової губки, а в 1957 р. – вже 15500 т. У ці ж роки було налагоджено виробництво титану в Японії, Англії і СРСР. У лютому 1954 р. на Подільському хіміко-металургійному заводі (ПХМЗ) отримано перші тони губчастого титану. З урахуванням досвіду ПХМЗ у рекордно короткий термін (всього за два роки) були побудовані і запущені в дію: в жовтні 1956 р. – Запорізький титано-магнієвий комбінат; у 1958 р. – Березниківський титано-магниєвий комбінат; у 1964 р. – Усть-Каменогорський титано-магнисвий комбінат. Нині лідером з виробництва титану є Китай.

Ванадій вперше було виявлено в 1801 р. мексиканським мінералогом Андре Мануель дель Ріо, але тільки в 1830 р. шведський хімік Н. Сефстрем встановив присутність нового елементу в кричних шлаках залізорудного родовища Табергського. Проте німецький хімік Ф. Веллер з'ясував, що Дель Ріо і Севстрем відкрили один і той же самий елемент. Металевий ванадій отриманий англійським хіміком Г. Роско в 1869 р., а ковкий ванадій вдалося отримати лише в 1927 р.

Ніобій було відкрито англійським хіміком Ч. Гатчетом у 1801 р., а **тантал** – шведським хіміком Андерсом Г. Екебергом у 1802 р., але з урахуванням близькості властивостей ці два елементи понад сорок років вважалися тотожними. Тільки у 1844 р. німецький хімік Генріх Розі виділив чистий оксид ніобію. У формі компактних металів обидва елементи були уперше отримані В. Болтоном в Німеччині: тантал у 1903 р. і ніобій у 1907 р.. У промислових масштабах тантал почали випускати у 1922 р., а ніобій – у 1928 р. У 1960 – 1980 роки хімічні сполуки і метали отримували на Донецькому хіміко-металургійному заводі.

Двоокис цирконію було виділено уперше Клапротом у 1789 р. з коштовного каменю – джаргона (відомого ще у стародавньому Єгипту), нині це мінерал циркон. Металевий цирконій отримано Берцеліусом у 1824 р. у вигляді дуже забрудненого порошку. Тільки через сто років (у 1925 р.) голландськими вченими Ван-Аркелем і де Буром, застосувавши йодідне рафінування, отримали пластичний метал.

У 1923 р. Кюстер і Хевеши відкрили в цирконовій сировині новий елемент **- гафній.** До другої світової війни в Донецькій області було відкрито цирконове

родовище, на базі якого побудована збагачувальна фабрика і надалі Донецький хіміко-металургійний завод (ДХМЗ). Після війни завод був повністю відновлений і виробляв хімічні сполуки цирконію і гафнію, а також йодідні цирконій і гафній високої чистоти.

У 1961 р. почалася розробка комплексних титано-цирконієвих пісків Малишевського родовища (Дніпропетровська обл.), що дозволило отримувати ільменіт, циркон, рутил, силіманіт, ставроліт, кварцовий пісок. У 1962 р. введено в дію металургійний цех Вольногорського гірничо-металургійного заводу, на якому виробляють чотирихлористий цирконій і чотирихлористий кремній, а також різні хімічні сполуки цирконію. Щорічно на комбінаті виробляється до 200 тис. т ільменіту (вміст діоксиду титану 64 %), 6500 т рутилу (95 % діоксиду титану), 35 тис. т циркону, 25 тис. т кіаніту-силіманіту, 25 тис. т ставроліту, 300 тис. т кварцового піску [3].

Лантаноїдами називають елементи III групи періодичної системи. За цими елементами затвердилася назва «Рідкісні землі». Відкриття рідкісноземельних елементів (РЗЕ), яке продовжувалось більше 130 років, супроводжувалось багатьма помилками, внаслідок близькості їх хімічних властивостей, великих труднощів у розподілі, а також відсутності задовільних методів аналізу.

Відкриття мінералу, що містить РЗЕ, відносять до 1751 р., коли Кронстедт знайшов сіру руду, названу церитом. Хімічне вивчення рідкісноземельних елементів було розпочате в 1794 р. вченим Гадоліном, який відкрив в новому мінералі ітербіті невідому землю, названу ітербієвою, а згодом одному з елементів цієї групи було надано ім'я Гадоліна. У таблиці 1.3 представлена інформація про рідкоземельні елементи.

Таблиця 1.3 – Основні відомості про рідкоземельні елементи [9]

Символ	Назва	Рік відкриття	Кім відкрито
La	Лантан	1839	Мозандер
Ce	Церій	1803	Берцеліус, Клапрот, Гезінгер
Pr	Празеодим	1882	Браунер, Менделєєв
Nd	Неодим	1882	Браунер, Менделєєв
Pm	Прометій	1947	Маринський, Гленденін, Коріелл
Sm	Самарій	1879	Лекок де Буабодран
Eu	Європій	1896	Демарсей
Gd	Гадоліній	1886	Мариньяк
Tb	Тербій	1895	Лекок де Буабодран
Dy	Диспрозій	1886	Лекок де Буабодран

Ho	Гольмій	1879	Клеве
Er	Ербій	1860	Бердін
Tm	Тулій	1879	Клеве
Yb	Ітербій	1907 – 1908	Урбан, Вельсбах
Lu	Лютецій	1907	Урбан, Вельсбах
Y	Ітрій	1794	Гадолін
Sc	Скандій	1879	Нильсон

Галій відкрито в 1875 р. Лекоком де Буабодраном і це стало першим підтвердженням наукових положень Д. І. Менделєєва. У 1916 р. було розпочато промислове виробництво галію. Як сировину використовували відходи цинкового виробництва. Проте промислове виробництво галію почалося після розробки технології його видобування з відходів виробництва глинозему. В Україні промислове виробництво галію було організоване на Миколаївському глиноземному заводі наприкінці 20-ого століття.

Індій було відкрито Ф. Рейхом і Т. Рихтером у 1863 р. у зразках цинкової обманки З. Фрейберга. Проте ще довгі роки він був лабораторною рідкістю. Так, у 1924 р. в США запас індію становив всього один грам. У другій половині 1950-х років стали виробляти десятки тонн. До середини 1990-х років деяку кількість індію виробляли в Україні на заводі «Укрцинк». Загальне світове виробництво індію становить за різними даними від 800 до 1000 т/рік, в залежності від кон'юнктури ринку.

У 1871 р. Д. І. Менделєєв описав новий метал «екасиліцій», який через 15 років було названо **германієм**. Проте перший промисловий випуск германію відбувся тільки в 1948 р. у США. У другій половині 20 ст. на Україні було здійснено промислове виробництво германієвого напівпродукту на Північно-Донецькому хіміко-металургійному заводі з Сахалінських аргілітів і відходів коксохімічних заводів. Напівпровідниковий германій вироблявся на Запорізькому титано-магнієвому комбінаті.

У 1798 р. Клапрот підтвердив, що мінерал, що приймався хіміками і мінералогами як сплав сурми з вісмутом, є елементом з особливими специфічними властивостями. Він назвав його **телуром**. У 1817 р. Берцеліус отримав метал **селен**. Промислове виробництво цих металів було розпочате тільки в 20 ст.

1.2 Стан виробництва рідкісних металів в Україні

У Радянському Союзі УРСР займала друге місце з виробництва і

споживанню рідкісних металів, після РСФСР. Споживання рідкіснометалевої продукції включало 26 рідкісних і рідкіснозем ельних металів у вигляді чистих металів, оксидів, солей, лігатур. Споживачами рідкіснометалевої продукції були більше 135 підприємств України в кількості від десятків кілограм до декількох сотень і тисяч тон. Рідкісні метали відносять до малотоннажного виробництва, проте вони дуже впливали на розвиток нових технологій і матеріалів. Здебільшого споживачами цієї продукції були підприємства машинобудування, приладобудування, військово-оборонного комплексу.

Основна виробнича база з випуску рідкіснометалевої продукції в Україні була зосереджена на 12 промислових підприємствах: Запорізький титано-магнієвий комбінат (ЗТМК); Верхнедніпровський гірничо-металургійний комбінат (ВГМК); Світловодський комбінат твердих сплавів і тугоплавких матеріалів (СКТСиТМ); Миколаївський глиноземний завод (МГЗ) – виробництво галію металевого (технічного); Завод чистих металів (СЗЧМ) – виробництво напівпровідникових матеріалів на основі галію, індію, телуру; Придніпровський хімічний завод – виробництво цирконію металевого і сплавів на його основі, рідкоземельних металів, люмінофорів, гафнію металевого; Східний гірничо-збагачувальний комбінат – виробництво лігатур на основі скандію, уранових концентратів і його хімічних сполук; Іршанський гірничо-збагачувальний комбінат – виробництво концентрату ільменіту.

Нині функціонують три підприємства:

1. Запорізький титано-магнієвий комбінат (ЗТМК) – виробництво титанової губки і титанового шлаку, кремнію, германію. Германій теперішнім часом не виробляють, кремній виведено в самостійне виробництво.

2. Верхнедніпровський гірничо-металургійний комбінат (ВГМК) – виробництво концентратів (ільменітового, цирконового, рутилового), діоксиду цирконію, гафнію електролітичного, діоксиду гафнію, чотирихлористого кремнію, фіанітів.

3. Світловодський комбінат твердих сплавів і тугоплавких матеріалів (СКТС і ТМ) – виробництво продукції на основі вольфраму: дріт нитяний, прутки, штабики, тверді сплави (ВК), продукція оборонного комплексу.

Контрольні запитання до глави 1

1. Які елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва належать до металів?
2. Які елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва належать до неметалів?
3. Які елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва належать до галогенів?
4. Які елементи періодичної системи Д. І. Менделєєва належать до інертних газів?
5. На які групи умовно діляться кольорові метали?
6. Що є особливістю рідкісних металів?
7. Які рідкісні метали належать до групи легких рідкісних металів?
8. Що визначає група тугоплавких рідкісних металів?
9. Яка об'єднуюча ознака групи розсіяних рідкісних металів?
10. Які особливості групи рідкоземельних металів (лантаноїдів)?
11. Поясніть особливості групи радіоактивних рідкісних металів.
12. Основна виробнича база по випуску рідкіснометалевої продукції в Україні.

ГЛАВА 2
ТУГОПЛАВКІ РІДКІСНІ МЕТАЛИ

2.1 Загальні відомості

До тугоплавких рідкісних металів відносять перехідні елементи IVB- VIIB -груп періодичної системи елементів, в атомах яких відбувається послідовне заповнення електронами 3d-, 4d- і 5d- рівнів. Вони мають схожу електронну будову: ідентичну за симетрією основну зовнішню p^0-оболонку, оболонки валентних d-електронів (від 2 до 5 електронів) і зовнішніх s-електронів. Подібність електронної будови обумовлює близькість кристалічних структур тугоплавких металів, для яких характерні грати типу об'ємноцентрованого куба або гексагонально-щільної упаковки. Метали IVA-групи зазнають поліморфних перетворень (о.ц.к) при температурах 822 °С (Ti), 864 °С (Zr) і 1780 °С (Hg). Метали V – VIIB-груп не мають стійких кристалічних модифікацій.

У таблиці 2.1 наведені деякі фізичні властивості тугоплавких металів. Простежується закономірне зростання температур плавлення і кипіння, теплоти плавлення та сублімацій в кожному періоді у ряді металів IVB – VIB-груп. Ці характеристики є мірою міцності металевого зв'язку в кристалічній решітці металу. Найбільш тугоплавкі метали – ніобій, тантал, молібден, вольфрам і реній – мають і найвищу теплоту сублімації, що характеризує високу міцність міжатомних зв'язків. Високим температурам плавлення і кипіння найбільш тугоплавких металів відповідають низькі значення тиску пари при високих температурах і малі швидкості випару у вакуумі. Усе це у поєднанні з хорошими емісійними властивостями (мала робота виходу електронів) сприятливо позначається при виготовленні деталей електровакуумних приладів (для вольфраму, танталу, ренію).

Таблиця 2.1 – Фізичні властивості тугоплавких рідкісних металів

Властивість	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	W	Re
Щільність, г/см^3	4,50	6,45	13,30	5,10	8,57	16,60	10,20	19,30	21,00
Температура плавлення, °С	1666	1854	2220	1920	2470	3000	2620	3380	3180
Температура кипіння, °С	3260	3580	4450	3350	4900	5300	4800	5900	5650
Теплопровідність, Вт/(м·К)	21,9	22,7	23,0	31,5	53,7	57,5	138,0	178,0	47,9
Питомий електричний опір, Ом·см	42,0	44,0	35,5	19,0	14,6	15,0	5,2	5,5	19,3
Робота виходу електронів, еВ	4,17	3,90	3,50	4,13	3,96	4,10	4,37	4,80	4,80
Переріз захоплення нейтронів, $n \cdot 10^{-24}$, см^2	5,80	0,18	105,0	4,70	1,15	21,00	2,70	18,00	85,00
Твердість, НВ	600	650	1470	600	735	800	1400	2250	2000

Тугоплавкі метали істотно розрізняються за щільністю. Найлегший з них – титан, на основі якого створені сплави високої питомої міцності, використовувані в швидкісній авіації і ракетній техніці. Важливі їх взаємозв'язані характеристики – електрична провідність і теплопровідність тугоплавких металів. Більшість металів має високий електричний опір. Поєднання високої температури плавлення, малої швидкості випару у вакуумі і відносно низького електричного опору дозволяє використовувати вольфрам, молібден в електричних лампах розжарювання.

Деякі тугоплавкі метали визначаються низькими значеннями перерізу захоплення теплових нейтронів (цирконій, ніобій, молібден), що дозволяє використовувати їх як конструкційні матеріали в ядерних реакторах. Поєднання властивостей цирконію (відносно висока температура плавлення і фазового переходу, малий переріз захоплення теплових нейтронів, висока корозійна стійкість і хороші механічні властивості) дозволяє використовувати цей метал і сплави на його основі для деталей конструкцій ядерних реакторів.

Високий переріз захоплення теплових нейтронів у гафнію у поєднанні з іншими властивостями дозволяє використовувати його в регулюючих і захисних пристроях атомних реакторів.

Тугоплавкі метали високої частоти, за винятком вольфраму, пластичні при звичайній температурі. Для металів VB- і особливо VIB-груп технічної чистоти характерна низькотемпературна крихкість – перехід при певних температурах з пластичного стану в крихкий. Температури переходу технічного молібдену і вольфраму знаходяться відповідно в інтервалі 200…300 °С і 300…400 °С, відповідно.

Перехід в крихкий стан металів VB-групи технічною чистоти спостерігається при низькій температурі (< – 100 °С) або (при достатній міри чистоти) холодноламкість у них відсутня аж до температури, близької до абсолютного нуля.

Такі властивості металів пояснюються здатністю або нездатністю їх утворювати тверді розчини втискування з елементами воднем, киснем, вуглецем, азотом. Розчинність домішок втискування визначається здатністю грат металу-розчинника колективізувати зовнішні електрони елементів втискування, що зменшуються у ряді металів IVB-, VB-, VIB-груп. Розчинність елементів втискування в молібдені і вольфрамі настільки мала (10^{-4}…10^{-5} %), що вміст цих домішок у технічних металах (≤10^{-2}…10^{-3} %) на 2…3 порядки перевищує граничну розчинність. Внаслідок цього, молібден і вольфрам зазвичай містять включення надлишкових фаз (оксидів, карбідів, нітридів), що обумовлюють їх

крихке руйнування. Тому механічну обробку вольфраму і молібдену можна проводити тільки при їх нагріванні (800…1200 °С) в захисній атмосфері. При такому ж вмісті домішок втискування ніобій і тантал однофазні, оскільки тверді розчини ненасичені і пластичні при звичайній температурі.

Метали IVB-групи відрізняються найбільш високою розчинністю в них елементів втискування – вуглецю (0,3…0,5 %), азоту (3,0…7,5 %), кисню (2,0…14,5 %). Домішки цих елементів, особливо азоту і кисню, істотно впливають на механічні властивості титану, цирконію і гафнію: твердість, тимчасовий опір і межа плинності зростають, а пластичність знижується. Метали IVB-групи можна піддавати механічній обробці при відносно низькій і навіть кімнатній температурі.

Усі тугоплавкі рідкісні метали стійкі на повітрі при звичайній температурі. Приблизно при 300…500 °С спостерігається помітне окислення (кольори мінливості на поверхні, характерні для вольфраму, молібдену, ніобію, танталу, оксидно-нітридні плівки на титані і цирконії). Вище 600 °С відбувається прогресуюче окиснення з утворенням вищих оксидів. Оксидні шари не захищають метали від окиснення. Крім того, внаслідок дифузії кисню углиб металу в поверхневому шарі утворюються тверді розчини втискування, що впливає на механічні властивості металів групи титану, для яких характерна висока розчинність кисню.

Окиснення при високих температурах – істотний недолік тугоплавких рідкісних металів і сплавів на їх основі. Внаслідок цього технологічні операції при підвищених температурах (відновлення із сполук до металу, гарячу деформацію, термічну обробку та ін.) необхідно проводити в захисній атмосфері інертних газів (аргон, гелій), водню (для вольфраму, молібдену і ренію) або у вакуумі.

Низька жароміцність викликає необхідність захисту від окислення виробів із тугоплавких металів і сплавів на їх основі, у разі їх експлуатації при підвищених температурах у контакті з повітрям. З цією метою використовують плакування жаростійкими нікель-хромовими сплавами або благородними металами, термодифузійне насичення поверхні кремнієм, алюмінієм, хромом та іншими металами, що утворюють при окисненні на повітрі щільний захисний шар оксидів; плазмове нанесення на поверхню деталі жаростійких сполук ($MoSi_2$, WSi_2), тугоплавких оксидів (ZrO_2, Al_2O_3) і нанесення жаростійких емалей.

Тугоплавкі метали реагують при підвищених температурах з азотом і вуглецем з утворенням нітридів і карбідів. Їх відносять до «фаз втискування», в

яких атоми азоту та вуглецю малого розміру втиснуті в міжвузля тетраедричних і октаедричних щільноупакованих металевих грат. При цьому, остання переважно зазнає змін. Нітриди й особливо карбіди тугоплавких металів відзначаються високою твердістю і тугоплавкістю, наприклад: TiN – температура плавлення – 2950 °С, мікротвердість – 20000 МПа; відповідно для ZrN – 2928 °С, мікротвердість – 15000 МПа; HfN – 3387 °С, мікротвердість – 16000 МПа; VN – 2177 °С, мікротвердість – 15000 МПа; NbN – 2204 °С, мікротвердість – 14000 МПа; TaN – 3093 °С, мікротвердість – 10000 МПа; TiC – 3067 °С, мікротвердість – 29000 МПа; ZiC – 3420 °С, мікротвердість – 26000 МПа; Mo_2C – 2522 °С, мікротвердість – 15000 МПа; WC – 2776 °С, мікротвердість – 21000 МПа. Температура їх плавлення в більшості випадків вища за точку плавлення відповідного металу. Вони володіють металевими властивостями (металевий блиск, електрична провідність, обумовлена наявністю між атомами, разом із ковалентними, металевих зв'язків).

Метали IVB - і VB-груп реагують з азотом при температурі вище 600 °С, проте, швидка взаємодія з утворенням нітриду, максимально насиченого азотом, спостерігається при 1100…1200 °С. Метали VIB-групи утворюють нітриди в атмосфері азоту при вищій температурі (молібден при 1500 °С, вольфрам при 2000 °С), причому їх нітриди розкладаються у відсутності азоту при нагріванні до 400…500 °С.

Вуглець і вуглеводи (CH_4 та ін.) реагують із тугоплавкими металами з утворенням карбідів при температурі вище 800…1200 °С.

Карбіди і нітриди стійкі до дії мінеральних кислот при температурі до 100 °С (за винятком суміші плавикової і азотної кислот). При температурі вище 700…800 °С вони окислюються на повітрі до оксидів металів.

Практично усі карбідні і нітридні сполуки тугоплавких металів застосовують для виготовлення робочих частин різального і бурового інструменту, фільєр для протягання дроту, штампів, прокатних валків, шпильок для покришок автомобільних шин, що працюють в суворих зимових умовах. Особливо широко застосовують карбіди вольфраму, титану, ніобію і танталу.

Метали IVB — і VB-груп активно поглинають водень при 400…500 °С з утворенням твердого крихкого продукту – гідриду. Метали VIB – і VIIB-груп (Mo, W і Re) не утворюють гідридів, розчинність водню в них низька. Тому вольфрам, молібден, реній можна отримувати з їх чистих сполук відновленням воднем.

Гідриди VB – і IVB-груп нагріванням у вакуумі при температурі вище 600 °С можна повністю розкласти з отриманням індивідуальних елементів.

Фтор і хлор активно реагують з усіма тугоплавкими металами при нагріванні з утворенням легкоплавких низькокиплячих (чи сублімують при низькій температурі) галогенідів (за винятком тетрафторидів цирконію і гафнію), що використовуються у ряді процесів переробки сировини та отримання сполук високої чистоти. Хлориди і фториди служать початковими сполуками у виробництві деяких тугоплавких металів.

Пари брому і йоду взаємодіють із металами групи титану при 100…350 °С з утворенням тетрайодидів і тетрабромидів, киплячих або сублімуючих при відносно низькій температурі. $TiBr_4$ і TiJ_4 мають точки кипіння 238 і 377 °С, $ZrBr_4$ і ZrJ_4 сублімують при 357 і 431 °С, відповідно.

Ніобій і тантал також реагують з бромом і йодом при 400…500 °С з утворенням вищих бромідів і йодидів. Важче вступають у взаємодію молібден і вольфрам.

Для йодидів IVB- і VB-груп характерна здатність сублімувати при нижчих температурах, ніж температура їх кипіння, що використовується для отримання високочистих металів.

Тугоплавкі метали відрізняються високою корозійною стійкістю. Компактні метали практично не кородують у киплячій воді. Надвелику стійкість до соляної, сірчаної та азотної кислот виявляють тантал, цирконій і ніобій. Проте вони розчиняються в плавиковій кислоті. Висока корозійна стійкість властива вольфраму. Йому поступається молібден, що окиснюється азотною кислотою. Ця властивість використовується в технології отримання вольфрамових спіралей. Вольфрамову спіраль навивають на молібденовий стрижень, підпалюють і потім для видалення молібдену обробляють сумішшю азотної і сірчаної кислот. При цьому молібден розчиняється, а вольфрам залишається у вигляді спіралі, придатної для подальшого використання.

Титан практично стійкий до дії азотної кислоти на холоді і при нагріванні, що пояснюється утворенням міцної захисної оксидної плівки. Важливе значення має висока стійкість титану в морській воді і в розчинах хлоридів ряду металів, що дозволяє використовувати його для морського суднобудування (виготовлення деталей суднових машин, обшивки корпусу).

2.2 Сфери застосування тугоплавких рідкісних металів

Вольфрам. Основна перевага вольфраму перед іншими легуючими металами полягає в тому, що він значно підвищує температуру загартування металів, що у свою чергу приводить до збереження твердості при вищих температурах аж до 700…800 °С. Тому інструмент із швидкорізальної сталі дозволяє

інтенсифікувати процес механічної обробки металів і підвищує швидкість різання. Сучасні швидкорізальні сталі містять до 18 % вольфраму і молібден, 2…7 % хрому і невелику кількість кобальту і ванадію. Ще більшу твердість при підвищеній температурі мають стеліти – сплави вольфраму з кобальтом і хромом без заліза. Разом із твердістю вони володіють високою зносостійкістю, корозійностю і жаростійкістю. Сплави цього типу застосовують насамперед для покриттів, наприклад, клапанів авіадвигунів, ножиці для гарячого різання металу, штампів та ін. Крім швидкорізальних, широко застосовують інші вольфрамові і хромовольфрамові стали для виготовлення пил, фрез, деталей пневматичного інструменту.

Багато сплавів застосовують у реактивній і ядерній техніці. Вольфрам служить компонентом магнітних сталей. Вони відзначаються високою інтенсивністю намагнічення і коерцитивною силою.

Цікаві деякі псевдосплави з вольфраму і молібдену з міддю або сріблом (наприклад, ельконіт), які отримують методами порошкової металургії. У них поєднується відмінна електрична провідність міді і срібла з винятковою зносостійкістю вольфраму.

У радіотерапії дуже цінний сплав вольфраму з міддю і нікелем, який добре захищає від радіоактивного випромінювання. З нього виготовляють екрани і контейнери для зберігання радію та інших препаратів.

Металокерамічні сплави вольфраму з міддю і сріблом є прекрасним матеріалом для контактів, їх застосовують для виготовлення робочих частин рубильників, вимикачів, електродів для точкового зварювання.

Сплави вольфраму з кобальтом, нікелем, хромом, алюмінієм і іншими металами використовують для виготовлення матеріалів, що працюють в агресивних середовищах.

В авіаційній і ракетній техніці застосовують сплави вольфраму з іншими тугоплавкими металами (ніобієм, танталом, молібденом і ренієм). Основними сферами використання вольфраму є виробництво твердих сплавів і ниток розжарення.

Тверді сплави на основі карбіду вольфраму мають високу твердість, зносостійкість і тугоплавкість при нагріванні до 1000..1100 °С. З твердих сплавів виготовляють робочі частини різальних і бурових інструментів, фільєри для протягання дроту, штампи, прокатні валки.

Відомо, що нині в звичайних електричних лампах нитка розжарення з металевого вольфраму незамінний, він дозволяє довести напруження до 2600 °С, тому має високу світлосилу. Не меншу цінність становить вольфрам як емітер

електронів у емісійних трубках. Вольфрамовий дріт і прутки служать електронагрівачами у високотемпературних печах.

Застосування набуває і ряд хімічних сполук вольфраму, наприклад, вольфрамат натрію для лаків і пігментів, вольфрамова кислота – як протрава і барвник у текстильній промисловості і так далі. Дісульфід вольфраму використовують як каталізатор при отриманні синтетичного бензину.

Молібден. Молібден використовують для виробництва різних деталей «гарячої арматури» електровакуумних приладів, ряду деталей рентгенівських трубок, нагрівачів в електричних печах із температурою до 1700 °С, для виготовлення авіаційних газових турбін і ракетних двигунів. Молібден належить до матеріалів із відносно низьким перерізом захоплення теплових нейтронів і може бути використаний в енергетичних ядерних реакторах як конструкційний матеріал для виготовлення деталей активної зони реактора (труби, оболонки, контейнерів).

Молібден досить стійкий проти дії рідких металевих теплоносіїв типу свинець-вісмутових. Зростає частка молібдену, що використовується у вигляді хімічних сполук у виробництві барвників, каталізаторів, добрив, мастил.

З хімічних сполук молібдену застосовують природний молібденіт як тверде мастило, що перевершує за властивостями графіт. Оксиди молібдену служать каталізаторами в хімічній і нафтовій промисловості.

Найбільшширокого застосування молібден набув у виробництві різноманітних сталей. Зазвичай молібден уводять у сталь разом з іншими легуючими домішками (хромом, нікелем, ванадієм).

Конструкційні сталі містять до 0,5 % молібдену. Молібден суттєво підвищує властивості сталі, покращуючи її структуру (однорідність і дрібнозернистість), підвищує механічні властивості, границю пружності, опір зносу й удару.

Молібден входить до складу багатьох марок інструментальних сталей. У сталях для штампів його вміст коливається від 1,0 до 1,5 %, в швидкорізальних – від 5,0 до 8,0 %.

Присадки від 2,0 до 4,0 % молібдену в нержавіючих хромонікелевих сталях покращують їх антикорозійні властивості, що дозволяє використовувати такі сталі для виготовлення кислотостійкої апаратури.

Одне з найбільш ранніх застосувань чистого молібдену – виробництво електроламп, в яких з молібденового дроту виготовляють гачки, що підтримують вольфрамовий волосок накалу. Молібденові прутки, що впаюються в спеціальне скло з коефіцієнтом розширення, близьким до молібдену, служать для введення

струму в різних електровакуумних приладах і колбах потужних джерел світла.

Реній. Реній і його сполуки застосовують при виготовленні кислотоміцних і жароміцних сплавів як захисні покриття металів, у контактах, нагрівальних елементах, термоелементах як каталізатори, реагенти в аналітичній хімії, ювелірній справі.

З ренію та сплавів вольфраму з ренієм виготовляють нитки розжарення, керни катодів і підігрівачів, сітки радіоламп. Термопари з ренію та його сплавів з вольфрамом і молібденом мають високу термоелектрорушійну силу і працюють до 2000 °С.

Добавки ренію надають зносостійкості платині, не знижуючи її антикорозійних властивостей, покращують механічні властивості іридій-родієвих сплавів, дозволяючи прокатати дуже тонку фольгу із дріт з них.

Реній за своїми унікальними властивостями виявився чудовим матеріалом для виготовлення деталей електричного й електронного обладнання, здатного безвідмовно працювати в умовах надзвукових і космічних польотів.

Найбільш масштабна сфера застосування ренію – каталізатори ряду хімічних процесів, наприклад, при окисненні аміаку і метану, гідруванні етилену в етан і так далі.

Ніобій і тантал. Основна кількість танталу, що виробляється, використовується у виробництві електролітичних конденсаторів та електровакуумній техніці.

У танталі поєднуються дуже цінні властивості – висока температура плавлення, висока емісійна здатність і здатність поглинати гази, що дозволяють виготовляти з нього деталі електровакуумної апаратури: аноди, сітки, катоди непрямого жару та ін.

Для виготовлення електролітичних конденсаторів використовують здатність танталу до утворення стійкої оксидної плівки при анодному окисненні. Оксидна плівка стійка в кислих електролітах і пропускає струм тільки в напрямку від електроліту до металу. Танталові конденсатори з твердим електролітом відзначаються високою ємністю при малих розмірах, високим опором ізоляції, стійкістю плівки. Їх можна застосовувати в широкому інтервалі температур: від – 80 до +200 °С. Мініатюрні танталові конденсатори широко використовують у передавальних радіостанціях, радарних установках, електронно-розрахункових машинах та ін.

Корозійна стійкість ніобію й особливо танталу в кислотах та інших середовищах у поєднанні з високою теплопровідністю та пластичністю роблять їх цінними конструкційними матеріалами для виготовлення апаратури, вживаної

в хімічному і металургійному виробництві. З танталу і ніобію виготовляють конденсатори, нагрівачі, облицювання апаратів, мішалки, кармани для термопар і так далі.

Ніобій має поєднання властивостей, що задовольняють вимогам атомної енергетики до конструкційних матеріалів: високу температуру плавлення, хорошу оброблюваність, корозійну стійкість і порівняно малий переріз захоплення теплових нейтронів. При температурі до 900 °С ніобій слабо взаємодіє з ураном і придатний до виготовлення захисних оболонок для уранових тепловидільних елементів реакторів. Для підвищення живучості уранових елементів їх легують ніобієм.

Ніобій і тантал входять до складу різних жароміцних сплавів для газових турбін реактивних двигунів, а також труб нафто- і газопроводів.

Деякі сполуки і сплави ніобію відрізняються відносно високою температурою переходу в стан надпровідності (NbN, Nb_3Sn), що використовують при створенні потужних малогабаритних електромагнітів.

Тантал у вигляді дроту і листів використовують у медицині – в кістковій і пластичній хірургії. Метал не спричиняє роздратування тканини і не шкодить життєдіяльності організму.

Титан. Завдяки високій спорідненості до кисню та азоту титан застосовують для розкиснювання сталі й очищення від розчиненого в ній азоту, що сприяє утворенню тонкої щільної структури та обумовлює підвищені механічні властивості.

Титан уводять до складу марганцевистих, хромистих, хромомолібденових і хромонікелевих сталей; захищає сталь від міжкристалітної корозії, що викликається виділенням (при зварюванні або відпустці сталі) за межами зерен карбідів хрому.

Титан має високу питому міцність (відношення міцності до щільності), що дозволяє використовувати його в авіації, ракетній і космічній техніці (приблизно 75...80 % титану використовується в цих галузях). Титан застосовують в морському суднобудуванні (виготовлення деталей суднових машин, обшивка корпусу), в автомобіле- і вагонобудуванні.

Титан і сплави на його основі разом із високою міцністю мають підвищену корозійну стійкість у кислих середовищах. Через це розширюються сфери його застосування в хімічному машинобудуванні для виготовлення теплообмінників, роторів центрифуг, лопатей і корпусів насосів для перекачування рідин, автоклавів, що використовуються у нафтохімії, гідрометалургії, опріснювальних установках і так далі.

Діоксид титану застосовують для виготовлення білого пігменту – титанових білил. Природний діоксид титану (рутил) або технічний діоксид уводять до складу обмазки електродів для електрозварювання.

Ванадій. Широке застосування ванадію в сталеплавильній промисловості як одного з найбільш поширених легуючих елементів засноване на надзвичайно сильному впливі невеликих добавок ванадію на властивості залізних сплавів. При уведенні в сталь 0,15…0,25 % ванадію різко підвищується міцність, в'язкість, опір утоми і зносостійкості металу. Невеликі добавки ванадію сприяють підвищенню межі плинності сталі і збільшенню відношення межі плинності до межі міцності.

Одним з основних типів сталі є конструкційна сталь, що працює зі знакозмінними навантаженнями і характеризується вищими міцністю і пластичними властивостями, ніж аналогічна за складом хромомолібденова швидкорізальна сталь, що містить 1,0…2,0 % ванадію.

Ванадій застосовують для отримання киплячої сталі, що призначена для виготовлення листового металу, який надалі обробляють методами глибокого штампування. Сплави потрійної системи Co-Fe-V мають високі магнітні властивості і тому їх широко використовують для виготовлення постійних магнітів.

Ванадій з успіхом застосовують у будівельних сталях, сталях для залізничного транспорту і інших сталях масового призначення. Ванадій часто використовують для легування чавуну, в якому він затримує графітизацію і цим стабілізує цемент сплаву і змізернює структуру.

Найчастіше ванадій використовують з іншими легуючими елементами – хромом, нікелем і міддю. Ванадій входить до складу постійних магнітів і сплавів на титановій основі.

П'ятиокис ванадію є одним із важливих каталізаторів процесу отримання сірчаної кислоти та інших реагентів.

Цирконій і гафній. Основні сфери споживання цирконію: у вигляді мінералу циркону – формувальні суміші для литва, вогнетриви; у вигляді стабілізованого діоксиду цирконію – кераміка, абразиви, вогнетриви.

Металевий цирконій здебільшого використовують в атомному реакторобудуванні (у тому числі, реактори підводних човнів), для виготовлення жароміцних і корозійностійких сплавів, сплавів цирконію з міддю та ніобієм, суперсплавів для реактивних двигунів, сплавів для хімічної апаратури (у виробництві хлору, соляної кислоти, лугів та ін.), у виробництві надпровідних магнітів і ламп спалаху. Значну кількість цирконію застосовують для

виробництва устаткування для заводів з регенерації ядерного палива.

Майбутня частка ринку металевого цирконію цілком залежить від розвитку ядерної енергетики.

Гафній отримують як побічний продукт при виробництві реакторного цирконію і застосовують у військовій техніці (ядерні реактори підводних човнів), у виробництві жароміцних сплавів і сплавів на основі нікелю, а також спеціальних сплавів гафній-тантал, гафній-ніобій.

Розсіяні рідкісні метали

Галій. Основна сфера застосування галію – напівпровідникова техніка. Великого значення набувають інтерметалеві сполуки галію – арсенід, антимонід і фосфід галію. Їх використовують для виготовлення різноманітних напівпровідникових пристроїв: арсенід галію в оптичних та інфрачервоних пристроях, в перетворювачах діодів лічільно-розв'язувальних пристроїв і радарних пристроях; антимонід галію – для виготовлення термоелементів і фототріодів, чутливих до інфрачервоної частини спектру; фосфід галію – в термоелементах для сонячних батарей.

Широкий температурний інтервал існування рідкої фази металевого галію, низький тиск його пари і малий переріз захоплення нейтронів відкриває можливість використання його як теплоносія в енергетичних атомних реакторах. Широкому впровадженню галію в цій галузі перешкоджає висока хімічна активність цього елемента.

У приладобудуванні використовують галій і його легкоплавкі сплави як рідину для заповнення термометрів і манометрів. Галій також застосовують для «холодного паяння» керамічних і металевих виробів. Галій може замінити ртуть у випрямлячах електричного струму. Галієві лампи дають світло, багате синіми і червоними променями порівняно з ртутними лампами. У галію хороша відбивна здатність, тому що він застосовується у виробництві оптичних дзеркал спеціального призначення. В оптиці використовують галій і його оксид у виробництві спеціальних стекол, проникних для інфрачервоних променів.

Індій. Основна сфера застосування індію – виробництво напівпровідників. Фосфід, арсенід і антимонід індію – головні напівпровідникові матеріали. Зокрема, антимонід індію володіє надзвичайно великою рухливістю електронів. Цю сполуку використовують для виготовлення датчиків ефекту Холу в приладах для вимірювання магнітних полів та інфрачервоних детекторів, оскільки він володіє фотопровідністю в інфрачервоній області. Фосфід індію застосовують для виготовлення високотемпературних транзисторів, термісторів та оптичних приладів.

Індій використовують в радіотехніці й електроніці для виготовлення спеціальних контактів, а також прозорих електропровідних плівок з оксиду індію на склі, кераміці, слюді, карбідів вольфраму та інших матеріалах. В атомній техніці індій застосовують як індикатор нейтронів.

Одна з найважливіших сфер застосування індію – виробництво підшипників. Покриття індієм, точніше сплавом індію зі свинцем і міддю або сріблом, підвищує стійкість проти корозії під дією мастильних матеріалів. Індій припаюється до більшості металів, а також «прилипає» до скла, кварцу, слюди, керамічних матеріалів.

Талій. Одна з найбільш важливих сфер застосування талію – інфрачервона техніка. Кристали твердих розчинів броміду і хлориду талію використовують для виготовлення вікон, лінз і призм для різних оптичних приладів. Кристали галогенідів лужних металів, активовані домішками броміду або йодиду талію, є кристалофосфатами і застосовуються, зокрема, в сцинтиляційних лічильниках для виявлення та вимірювання радіоактивного випромінювання.

Талій також застосовують у напівпровідниковій техніці. Він входить до складу різних напівпровідників, зокрема склоподібних, що містять разом із талієм миш'як, сурму, селен і телур. Сульфід талію використовують для виготовлення фотоопорів, чутливих в інфрачервоній області спектра.

Солі талію застосовують для виготовлення стекол із великим коефіцієнтом заломлення і високою дисперсійною здатністю, а також кольорових стекол.

Амальгама талію (8,35 %) має найнижчу з усіх подвійних металевих сплавів температуру твердіння (– 59 °С), яку можна ще знизити, додаючи індій. Таку амальгаму застосовують в низькотемпературних термометрах та інших приладах, де потрібний рідкий метал при низькій температурі.

Германій. Прогрес, досягнутий у галузі автоматики, радіоелектроніки і перетворювачів струму, більшою мірою обумовлений застосуванням германію в напівпровідниковій техніці. Германієві випрямлячі, порівняно з селеновими, мають більший коефіцієнт корисної дії при менших розмірах. Застосовують германієві фотоелементи, датчики ефекту Холу і багато інших напівпровідникових пристроїв.

З елементарного германію виготовляють лінзи для приладів інфрачервоної оптики (германій прозорий для інфрачервоних променів), дозиметри ядерних часток, аналізатори в рентгенівській спектроскопії.

Діоксид германію використовують для приготування спеціальних стекол із високим показником заломлення. Деякі стекла прозорі в інфрачервоній області.

Разом із кисневим склом великий інтерес становлять халькогенидні

германієві стекла, що містять сірку, селен, телур і миш'як. Вони прозорі для інфрачервоних променів, міцні, у них високий коефіцієнт заломлення.

Велика чутливість селену до незначних коливань інтенсивності світла використовується у фотоелементах для сигналізації установок, фототранзисторах для телебачення, в ксерографії – сухому методі репродукції. Багато селену витрачається при виробництві випрямлячів. У термоелектричних пристроях застосовують телуриди і частково селеніди вісмуту, сурми, свинцю, олова. У сонячних батареях і детекторах радіації використовують телурид кадмію. Телуриди свинцю, олова, ртуті і кадмію служать для виготовлення інфрачервоних випромінювачів і детекторів. Селеніди лужноземельних металів, а також деякі телуриди, застосовуються як основа при виготовленні люмінофорів.

Дуже важлива сфера застосування селену і особливо телуру – металургія. Присадка телуру і селену покращує здатність маловуглецевих і деяких нержавіючих сталей до механічної обробки.

Особливий інтерес становлять використання селену і телуру для виготовлення скла. Обидва елементи входять до складу деяких пігментів для кераміки, глазурі та емалей.

У гумовій промисловості селен і телур застосовують як вулканізатори та прискорювачі для поліпшення еластичності і підвищення стійкості гуми. Також розширюється їх застосування в хімічній і фармацевтичній промисловості як каталізатори окиснення органічних сполук, гідрування і дегідрування та ін.

Рідкісноземельні метали. До недавнього часу рідкоземельні елементи (РЗЕ) застосовували в чорній і кольоровій металургії, для виготовлення абразивів і полірування оптичного скла.

Використання РЗЕ в кольоровому телебаченні викликало бурхливе зростання їх виробництва. Спочатку був розроблений люмінофор на основі ортованадату ітрію, активованого європієм, який дає червоний колір у кінескопах; згодом знайдений люмінофор на основі оксиду ітрію, був активований європієм. Люмінофор на основі тербію дає зелений колір. Розроблено люмінофори блакитного кольору. Люмінофори на основі РЗЕ застосовують для підвищення яскравості ртутно-парових ламп, компонентів червоного випромінювання спектра, для поглинання ультрафіолетових променів і небажаного синювато-зеленого підсвічування.

Ітрій застосовують у виробництві залізо-ітрієвих гранатів і керамічних пристроїв для мікрохвильових передач, зокрема у виробництві мікрохвильових реле, дискримінаторів, резонансних приймачів та ін.

Застосовують РЗЕ у виготовленні матеріалів для захисту від радіації. Один із матеріалів містить 35 % диспрозію і 40 % свинцю; інші матеріали – гадоліній і свинець у поєднанні з диспрозієм або вольфрамом. Гадоліній може бути використаний в авіаційній промисловості для виготовлення легких і тонких захисних екранів, а також у захисних покриттях.

РЗЕ широко використовують у різних класах лазерів.

На основі оксиду ітрію створено спеціальну кераміку, яка прозора, як скло, але витримує температуру удвічі вищу, ніж найстійкіші види скла (2200 °С).

Деякі інтерметаліди РЗЕ, наприклад Y_2O_3 і Sm_2O_3, є магнітними матеріалами з високим значенням добутку індукції на максимальну напруженість магнітного поля.

Щороку зростає кількість РЗЕ, які використовуються при виробництві високоміцних чавуну і сталей.

Скляна промисловість – одна з великих споживачів РЗЕ. Так, скло з добавкою 2…4 % РЗЕ служить для виготовлення захисних окулярів, що використовуються при склодувних і зварювальних роботах.

В електровакуумній техніці РЗЕ використовують у складі поглиначів газів, що не розпилюються як діелектрик в електронних приладах.

В електроосвітлювальній техніці давно застосовують фториди РЗЕ для виготовлення вугільних електродів прожекторів і кінопроекційних освітлювачів.

Сполуки РЗЕ використовують для виготовлення лаків, фарб і складів, які світяться; як каталізатори при синтезі аміаку і в крекінгу нафти і так далі.

У сільському господарстві сполуки РЗЕ застосовують як інсектофунгіциди, а також мікродобрив, що прискорюють зростання рослин.

Торій і уран. Основна кількість торію використовується в ядерній техніці для отримання ізотопу ^{233}U, який є ядерним пальним. Іншою сферою застосування торію є легування сталей і сплавів. Особливого значення набули сплави магнію з добавками 1,5…2,5 % торію в літакобудуванні і ракетній техніці; як електродні матеріали в газорозрядних лампах; як присадки у вольфрам для регулювання рекристалізації вольфрамового дроту. Оксид торію використовують як вогнетрив, як каталізатор в органічному синтезі.

Уран служить основним пальним в ядерних реакторах. Застосовують пальне у формі твердих сполук (наприклад, UO_2), а також водних розчинів сполуки урану або рідкого сплаву урану з іншими металами.

Контрольні запитання до глави 2

1. Які є сфери застосування тугоплавких рідкісних металів?
2. Чим відрізняються тугоплавкі метали від інших груп рідкісних металів?
3. Чим пояснюється стійкість титану до дії азотної кислоти?
4. Які фізичні характеристики поєднують вольфрам і молібден?
5. Які властивості ренію характеризують його для виготовлення деталей електричного й електронного обладнання?
6. Що дозволило використовувати тантал у медицині?
7. Де застосовують двооксид титану?
8. Які сплави з ванадієм мають високі магнітні властивості?
9. В якій галузі застосовують цирконій?
10. Які основні напрями використання двооксиду германію?

ГЛАВА 3
МЕТАЛУРГІЯ ВОЛЬФРАМУ

3.1 Фізико-хімічні властивості вольфрамових сполук

Вольфрам належить до VI групи періодичної системи. Найбільш стійка валентність – шість, крім того, він може мати валентність II, III, IV і V. З усіх сполук вольфраму найбільш відомі сполук з киснем. Безперечними є чотири фази: WO_3, WO_2 і проміжні W_4O_{11}, $W_{10}O_{29}$.

Склад оксидів вольфраму може змінюється в деяких межах при збереженні ним властивої кристалічної структури. Триоксид вольфраму WO_3 – кристалічний порошок лимонно-жовтого або оранжево-жовтого кольору. Зеленуватий відтінок вказує на присутність солей натрію або є результатом відновлення органічними речовинами при прожаренні.

Триоксид вольфраму є проміжним продуктом технологічної схеми отримання вольфраму. Отримують його прожаренням вольфрамової кислоти (H_2WO_4) або паравольфрамату амонію $[5(NH_4)_2O{\cdot}12WO_3{\cdot}nH_2O]$. Помітне розкладання вольфрамової кислоти спостерігається при температурі вище 150 °С, повна втрата води відбувається при 500 °С. Практично прожарення вольфрамової кислоти здійснюють при 800…850 °С, залежно від того, який гранулометричний склад вольфрамового ангідриду потрібний, що у свою чергу залежить від цілей його використання (отримання твердих сплавів, дроту, легування сталі).

Термічне розкладання паравольфрамату амонію (ПВА) спостерігається при температурі вище 300 °С, повне розкладання досягається при 450…500 °С. Температура прожарення ПВА також залежить від призначення триоксиду вольфраму.

Так, для отримання вольфраму марок ВА і ВМ (вольфрамовий дріт, що не провисає) у вольфрамовий ангідрид уводять кремнелугову добавку і солі алюмінію. В цьому випадку прожарення проводять при 500…550 °С, отримуючи активний триоксид вольфраму, який здатний утворювати з присадками гетерополікомплекси. Для вольфраму марок ВЧ і ВТ (вольфрам чистий і вольфрам з торієм) прожарення ПВА проводять при 800…850 °С.

Густина триоксиду вольфраму 7,2 г/см^3, температура кипіння – 1700…2000 °С.

Триоксид вольфраму відновлюється до нижчих оксидів і до металу за реакціями:

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O;$$

$$WO_3 + 0{,}1H_2 \leftrightarrow WO_{2,9} + 0{,}1H_2O;$$

$$WO_{2,9} + 0{,}18H_2 \leftrightarrow WO_{2,72} + 0{,}18H_2O;$$

$$WO_{2,72} + 0{,}72H_2 \leftrightarrow WO_2 + 0{,}72H_2O;$$

$$WO_2 + 2H_2 \leftrightarrow W + 2H_2O.$$

Це основний спосіб отримання порошкового вольфраму.

Триоксид вольфраму практично не розчинний у воді (0,02 г/л), в соляній, сірчаній та азотній кислотах, але добре розчиняється в плавиковій кислоті, розчинах гідроксиду натрію і соди з утворенням розчинної солі вольфрамату натрію.

У розчинах аміаку триоксид вольфраму розчиняється повільно, особливо прожарений при температурі вище 600 °С.

Вольфрамова кислота – одне з найважливіших проміжних сполук вольфраму в технології його отримання. Вона утворюється при додаванні кислот (соляної, азотної) в розчини (осади) вольфраматів, наприклад:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + 2NaCl.$$

Розрізняють дві форми вольфрамової кислоти – жовту (лимонно-жовті осади), таку, що відповідає складу H_2WO_4 (моногідрат триоксиду вольфраму $WO_3{\cdot}H_2O$), і білу вольфрамову кислоту $H_2WO_4{\cdot}H_2O$ ($WO_3{\cdot}2H_2O$). Жовта вольфрамова кислота утворюється з нагрітих до 80…90 °С розчинів вольфраматів; біла – до температури 60 °С. Істотна їх відмінність (важливе при вилуговуванні вольфраму з розчинів) полягає в тому, що жовта кислота більш великокристалічна, легко промивається від домішок, особливо натрію і кальцію; біла вольфрамова кислота – тонкодисперсна, наближається за своїми властивостями до колоїдних осадів. При тривалому кип'ятінні біла кислота переходить в жовту. При температурі вище 180 °С жовта кислота відщепляє воду з утворенням триоксиду вольфраму. У соляній кислоті концентрації до 270 г/л при 70 °С розчинність жовтої кислоти становить 0,01…0,02 г/л. В розчинах лугів, соди, аміаку кислота розчиняється з утворенням вольфраматів – солей типу Me_2WO_4.

Метавольфрамова кислота $H_6[H_2W_{12}O_{40}]{\cdot}26H_2O$ утворюється при pH < 4…2. На відміну від вольфрамової, метавольфрамова кислота добре розчинна у воді, так само як і більшість її солей, у тому числі солей кальцію, заліза, міді і так далі. Утворення метавольфрамової кислоти та її солей у виробництві призводить до втрат вольфраму і на це потрібно звертати увагу при осадженні вольфрамової кислоти або її солей. При додаванні лугу і кип'ятінні

розчину метавольфрамати руйнуються з утворенням нормальних солей.

Найважливішими хімічними сполуками вольфраму є нормальні вольфрамати (натрію, кальцію, заліза, марганцю), пара- і метавольфрамати (амонію).

3.2 Сировинні джерела вольфраму

Середній вміст вольфраму в земній корі становить 10^{-4} % (за масою). Відомо близько 15 мінералів вольфраму. Практичне значення мають тільки мінерали групи вольфраміту і шеєліту.

Первинною сировиною для отримання вольфраму є вольфрамітові і шеєлітові концентрати та промпродукти, що підрозділяються на кондиційні із вмістом вольфрамового ангідриду (WO_3) 65…79 % і промпродукти – 5…40 %.

Вольфраміт (Fe, Mn)WO_4 – ізоморфна суміш (твердий розчин) вольфраматів заліза і марганцю. Якщо в мінералі вольфрамату заліза більше 80 %, мінерал називають ферберитом, коли переважає вміст вольфрамату марганцю над гюбнеритом (рис. 3.1).

Рисунок 3.1 – Зовнішній вид вольфраміту [7]

Вольфраміт забарвлений у чорний або коричневий колір, має високу щільність (7,1…7,9 г/см^3) і твердість (5,0…5,5 за шкалою Мооса). Вміст WO_3 становить 76,3…76,8 %, слабо магнітний.

Шеєліт ($CaWO_4$) – міцність 4,5…5,0, щільність 5,9…6,1 г/см^3, безбарвний, різнозабарвлений, колір у порошку білий, блиск від скляного до алмазного. Названий на честь шведського хіміка К. В. Шеєле, друге найменування мінералу – тунгстен, що також пов'язано зі Швецією (складено із слів tung – важкий і stein – камінь). Шеєліт – важливий промисловий рудний мінерал для видобування вольфраму і є основною рудою вольфраму, після вольфраміту (рис. 3.2).

Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд шеєліту [7]

Повеліт ($CaMoO_4$) – входить до групи шеєліту. Повеліт напівпрозорий або прозорий і забарвлений в блідо-зелений, блакитний, солом'яно-жовтий та інші тони, твердість 3,5…4,0, питома вага 4,22…4,60 г/см^3. Повеліт є супутником шеєліту (рис. 3.3).

Рисунок 3.3 – Зовнішній вигляд повеліту [7]

Вміст вольфраму в рудах зазвичай низький (0,14…0,15 % – для великих родовищ і 0,4…0,5 % для дрібних), тому вони піддаються різним операціям фізичного збагачення (гравітація, магнітна сепарація, флотація, електростатична сепарація) залежно від конкретного родовища. При цьому видобування з вольфрамітових руд досягає від 65…70 до 85…90 %. У результаті цих процесів отримують кондиційні (багаті) і некондиційні концентрати, склад яких наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Склад вольфрамітових і шеєлітових концентратів, %

Марка	WO_3	Mo	As	SiO_2	CaO	P	S	Cu	MnO	Sn
КВГ-К	68,80	0,01	0,05	4,50	0,75	0,015	0,12	0,05	24,40	0,56
КВГ	66,40	0,01	0,05	2,65	–	0,04	0,74	0,17	8,83	0,13
КВГ-Т	68,50	0,01	0,11	2,70	0,76	0,02	0,03	0,06	24,30	0,98
КВГ-1	67,30	–	0,30	3,40	–	0,03	0,67	0,09	7,57	0,14
КВГ-1	64,50	–	0,02	3,58	–	0,06	0,65	0,03	17,20	–
КШТ-1	56,00	0,03	0,01	1,12	31,30	0,21	0,12	0,03	–	0,06
КШТ-1	56,50	0,03	0,01	28,00	0,20	0,28	0,28	0,03	–	0,02

Домішки представлені такими сполуками: MoS_2, As_2S_3, SiO_2, $Ca_3(PO)_4$, Cu_2S та ін. При збагаченні складних по складом або важкозбагачуваних руд іноді отримують промпродукти із вмістом 10…20 % WO_3. Їх також направляють на хімічну переробку, що дозволяє підвищити видобування вольфраму. У стандартних концентратах лімітуючими є домішки P, S, As, Sn, Cu, Pb, Sb, Bi у межах від сотих до 1,0 %, залежно від того, для якої мети призначається вольфрам (електричного дроту, твердосплавний інструмент і інших спеціальних цілей).

3.3 Переробка вольфрамових концентратів

Проміжним продуктом при переробці вольфрамових концентратів є вольфрамовий ангідрид (триоксид вольфраму), до якого висуваються вимоги за чистотою, наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Вимоги до чистоти вольфрамового ангідриду, %

Хімічна сполука	Твердий сплав	Вольфрам металевий
WO_3	≥ 99,800	≥99,950
MoO_3	≤0,015	≤0,020
P	≤0,025	≤0,010
CaO	–	≤0,010
R_2O_3	≤ 0,040	≤0,010

У світовій практиці застосовують такі принципові схеми переробки вольфрамових і шеелітових концентратів:

1. Для вольфрамітових і шеелітових концентратів – содове спікання з наступним водним вилуговуванням, очищення розчину вольфрамату натрію від домішок, виділення з розчину вольфрамової кислоти, очищення вольфрамової кислоти і отримання вольфрамового ангідриду.

2. Для шеелітових концентратів – автоклавно-содове вилуговування з отриманням розчину вольфрамату натрію і наступна його переробка до отримання вольфрамового ангідриду.

3. Розкладання вольфраміту лужними розчинами з отриманням розчину вольфрамату натрію і так далі.

4. Розкладання шееліту (вольфрамату кальцію) соляною або азотною кислотами з отриманням вольфрамової кислоти та її наступне очищення.

3.3.1 Спікання вольфрамітового концентрату з содою

Технологічні схеми переробки вольфрамітового і шеелітового концентратів подано на рис. 3.4 і 3.5.

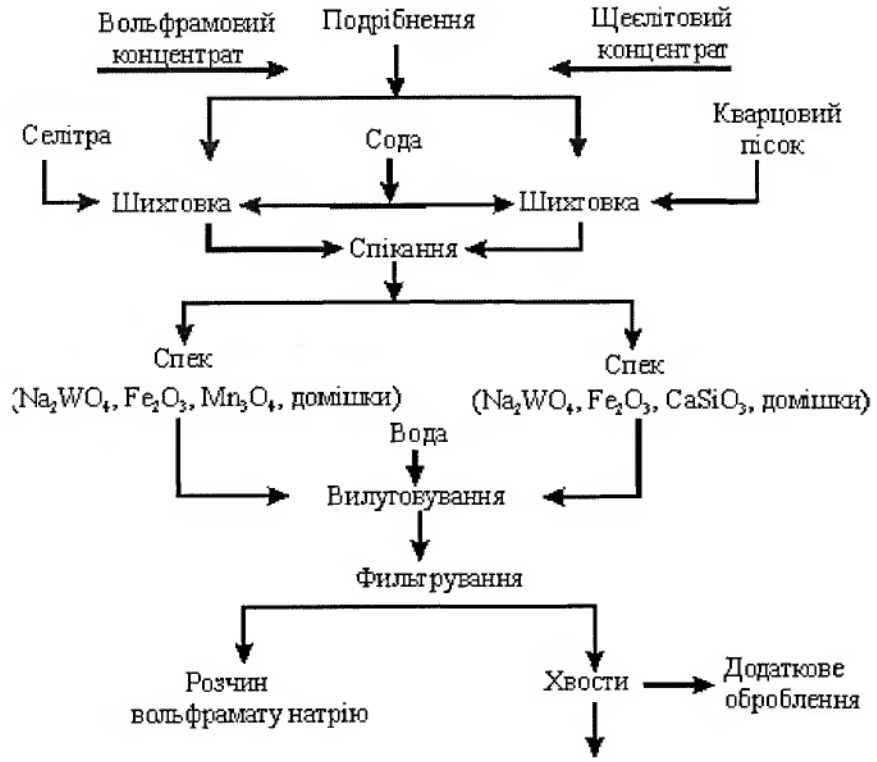


Рисунок 3.4 – Технологічна схема переробки вольфрамових концентратів спіканням з содою

Рисунок 3.5 – Технологічна схема переробки розчину вольфрамату натрію з отриманням вольфрамової кислоти

Взаємодію вольфраміту з содою в атмосфері кисню проводять при 800…900 °С, що описується такими рівняннями:

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + 0{,}5O_2 = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2;$$

$$3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + 0{,}5O_2 = 3Na_2WO_4 + Mn_3O_4 + 2CO_2;$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2;$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + 3CaCO_3;$$

$$As_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Na_3AsO_4 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2;$$

$$2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Na_3MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2.$$

При надлишку соди в шихті (10…15 %) понад стехіометричну кількость досягається повне розкладання концентрату. Для прискорення окиснення заліза і марганцю в шихту іноді вводять 1…4 % селітри.

Процес спікання здійснюють у трубчастих обертових печах, футерованих шамотовою цеглиною (рис. 3.6).

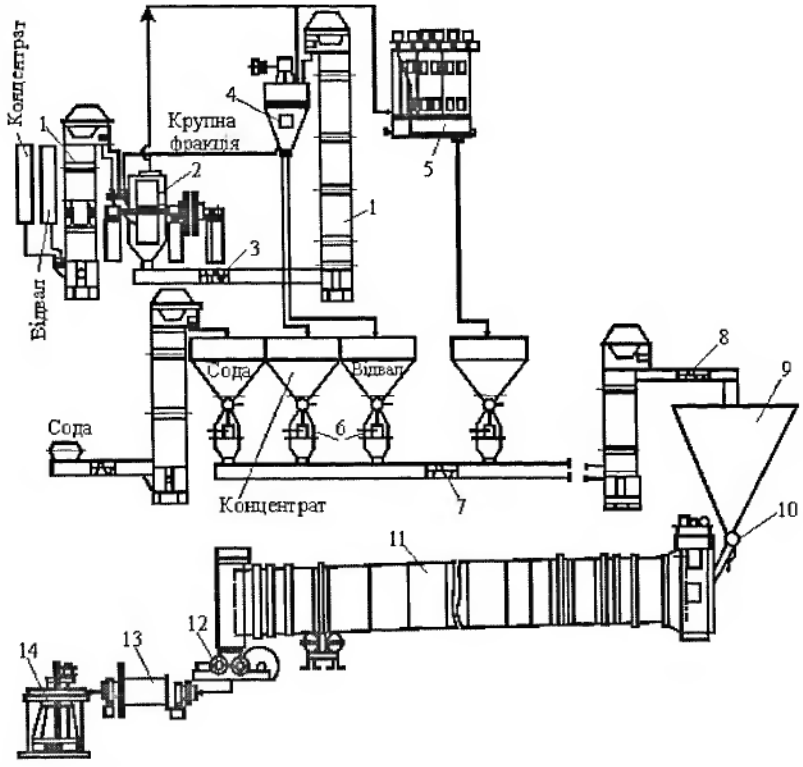


Рисунок 3.6 – Схема ланцюга апаратів безперервного процесу спікання вольфрамітових і шеелітових концентратів з содою [10]:

1 – елеватор, що подає концентрат у млин; 2 – кульовий млин, що працює в замкнутому циклі з повітряним сепаратором; 3 – шнек; 4 – повітряний сепаратор; 5 – рукавний фільтр; 6 – автоматичні вагові дозатори; 7 – шнек; 8 – шнековий змішувач; 9 – бункер шихти; 10 – живильник; 11 – барабанна піч; 12 – валкова дробарка; 13 – стрижневий млин–вилуговувач; 14 – реактор з мішалкою

Піч завдовжки 20 м із зовнішнім діаметром 2,2 м при швидкості обертання 0,4 об/хв і вуглі нахилу 30° має продуктивність 25 т/доб за шихтою. Необхідну температуру створюють спалюванням мазуту або природного газу. Щоб не допускати оплавлення шихти й утворення настилів (наростів) у зонах печі з нижчою температурою, в шихту додають хвости від вилуговування спеків, що містять нейтральні оксиди заліза і марганцю.

Застосовують також процеси розкладання концентрату розплавленням шихти в соді в трубчастих обертових печах, що обертаються, і розплавленням шихти в шахтних печах з електричним обігрівом.

Шихта (подрібнений концентрат, сода, селітра, відвальні хвости) за допомогою автоматичних вагів подається з бункера до шнекового живильника і надходить у піч. Шматки спеку при виході з печі проходять подрібнювальні валки і млин мокрого помелу, з якого пульпу направляють у вилуговувальник (реактор з мішалкою).

Умови, що сприяють кращому перебігу процесу:

– добавка в шихту інтенсивного окисника – селітри ($NaNO_3$);

– деякий надлишок соди від стехіометричної кількості;

– ретельне перемішування при підготовці шихти;

– перемішування спеку при спіканні і контакт з киснем повітря.

Перераховане сприяє переведенню двовалентного (тонкодисперсного) оксиду заліза в тривалентний. Останнє істотно впливає на проведення операцій відстоювання, фільтрації і промивання осаду водного вилуговування спеку.

Спікання шеєлітового концентрату з содою протікає за такими реакціями

$$2CaWO_4 + 2Na_2CO_3 + SiO_2 = 2Na_2WO_4 + Ca_2SiO_4 + 2CO_2;$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2;$$

$$2CaCO_3 + SiO_2 = Ca_2SiO_4 + 2CO_2;$$

$$CaWO_4 + Na_2SiO_3 = Na_2WO_4 + CaSiO_3.$$

Процес проводять при температурі 800…900 °С без додавання селітри і з додаванням двооксиду кремнію (кварцу). Функція двооксиду кремнію зводиться до зв'язування оксиду кальцію в нерозчинну у водних і содових розчинах сполуку – силікат кальцію. Проте в цьому випадку потрібний надлишок соди (50…100 %). Компоненти домішок реагують за тими самими реакціями, що і при спіканні вольфрамітового концентрату.

При вилуговуванні спеків водою в розчин переходять вольфрамат натрію і розчинні у воді солі домішок (Na_2SiO_3, Na_2HPO_4, Na_2HAsO_4, Na_2MoO_4, Na_2SO_4), а також надлишок соди. Вилуговування проводять при 80…90 °С у сталевих

реакторах із механічним перемішуванням або в барабанних обертових вилуговувачах безперервної дії (млинах). Видобування вольфраму зі спеку в розчин становить 98…99 %. Міцні розчини містять 159…200 г/л WO_3.

Вміст вольфрамового ангідриду у відфільтрованих і промитих хвостах коливається від 1,0 до 2 %. Фільтрацію пульпи проводять на вакуумних фільтрах (дискових або барабанних) чи автоматичних фільтр-пресах типу ФПАК.

3.4 Автоклавно-содовий спосіб розкладання шеєлітових концентратів

Розкладання шеєліту розчинами Na_2CO_3 засноване на обмінній реакції

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \leftrightarrow Na_2WO_4 + CaCO_3.$$

Процес проводять при температурі 200…225 °С, тиску 2,5…2,7 МПа, співвідношенні Т:Р = 1: (3,5…4,0) з надлишком соди, залежному від складу концентрату. Рівноважна реакція зростає зі збільшенням температури і содового еквіваленту (тобто збільшенням кількості молей Na_2CO_3 на 1 моль $CaWO_4$).

Для шеєлітових концентратів із вмістом 45…55 % WO_3 при 225 °С потрібний содовий еквівалент 2,6…3,0. Для промпродуктів, що містять 15…20 % WO_3, необхідно 4,0…4,5 моля Na_2CO_3 на 1 моль $CaWO_4$.

Плівки $CaCO_3$, що утворюються на частинах шеєліту, практично не впливають на швидкість його розкладання, і процес визначається швидкістю хімічної реакції. Істотно впливає на швидкість реакції, режим перемішування. Так, у горизонтальних обертових автоклавах швидкість процесу менша, ніж у вертикальних. Для зниження витрати соди проводять двостадійне протитечійне вилуговування. В цьому випадку хвости після першого вилуговування, в яких мало вольфраму (15…20 % від початкового), обробляють свіжим розчином соди, що містить великий її надлишок. Отриманий розчин надходить на першу стадію вилуговування. Для досягнення задовільних показників розкладання шеєлітових концентратів потрібне тонке їх подрібнення і збільшення витрати соди до 3,5…4,5 г-екв, залежно від складу концентрату. Важче розкладаються високомарганцевисті вольфраміти. Додавання в автоклавну пульпу NaOH або CaO (що приводить до каустифікації соди) дозволяє поліпшити міру розкладання.

Розкладання розчинами соди в автоклавах при температурі 200…225 °С застосовують також для вольфрамітових концентратів. Проте реакція протікає складніше, оскільки супроводжується гідролітичним розкладанням карбонату заліза (карбонат марганцю гідролізується лише частково) з виділенням вуглекислого газу. Розкладання вольфраміту представляється такими реакціями:

$$MnWO_{4\,(тв)} + Na_2CO_{3\,(розч)} \leftrightarrow MnCO_{3\,(тв)} + Na_2WO_{4\,(розч)};$$

$$FeWO_{4(тв)} + NaCO_{3(розч)} \leftrightarrow FeCO_{3(тв)} + Na_2WO_{4(розч)};$$

$$FeCO_3 + H_2O \leftrightarrow FeO + H_2CO_3;$$

$$Na_2CO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow 2NaHCO_3.$$

Оксид заліза, що утворюється, зазнає перетворення за реакцією

$$3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2.$$

Утворення гідрокарбонату натрію веде до зниження концентрації соди в розчині і потребую великого надлишку реагенту.

Швидкість розкладання вольфраміту можна збільшити введенням в автоклавну пульпу кисню (повітря), окиснюючого Fe (II) і Mn (II), що призводить до руйнування кристалічних грат мінералу на реагуючій поверхні. Зниженню витрати соди сприяє періодичне випускання вуглекислого газу з автоклава («здування» вуглецевої кислоти).

Вилуговування проводять у сталевих горизонтальних обертових автоклавах з обігрівом гострою парою (рис. 3.7) і вертикальних автоклавах безперервної дії з перемішуванням пульпи барботажною парою (рис. 3.8).

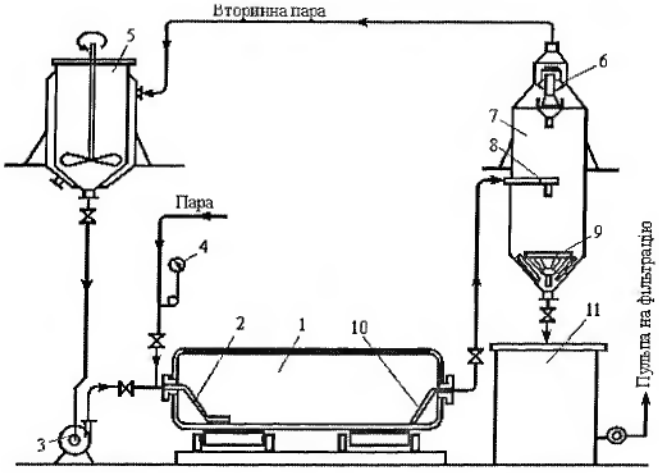


Рисунок 3.7 – Автоклавна установка з автоклавом, що горизонтально обертається [10]:

1 – автоклав; 2 – завантажувальна труба для пульпи (по ній також вводиться пара); 3 – пульповий насос; 4 – манометр; 5 – реактор-підігрівач пульпи; 6 – самовипарник; 7 – краплевіддільник; 8 – введення пульпи в самовипарник; 9 – відбійник з броньової сталі; 10 – труба для відведення пульпи; 11– збірник пульпи

Суміш соди і флотаційного шеелітового концентрату або промпродукту (крупність 70…100 % класу мінус 0,074 мм) у вигляді водної пульпи подають насосом в автоклав. Обігрів здійснюють гострою парою з температурою 225…250 °С і при тиску 25…27 атм. При цьому за рахунок конденсації пари пульпа розбавляється на 30…40 %, залежно від режиму вилуговування. Після закінчення вилуговування пульпа з автоклава передавлюється в «самовипарник» – апарат, що знаходиться під нижчим тиском, ніж автоклав (приблизно 1,5…4,0 атм), в якому відбувається інтенсивний випарювання (скипання) і за рахунок цього швидке охолодження пульпи. Самовипарник є циліндричною сталевою посудиною з конічним верхнім і нижнім днищами. Пульпа з автоклаву надходить у центральну частину випарника по трубі. Вторинна пара, що утворюється, проходить через краплевіддільник і потім випускається через патрубок. Нижнє днище самовипарника оберігається від руйнівної сили пульпи відбійниками. Пульпа з самовипарника поступає в збірник і далі на фільтрацію і промивання. На рис. 3.8 надано схему батареї автоклавів.

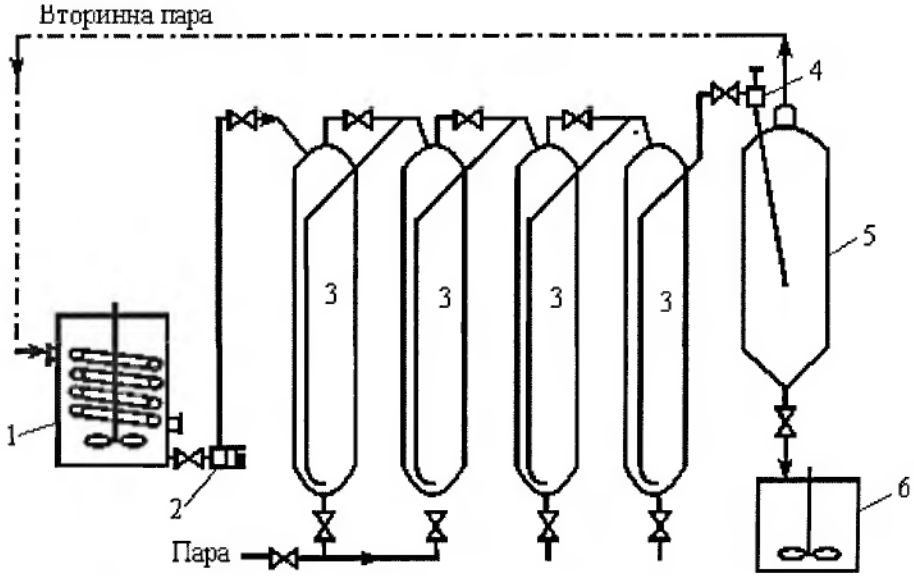


Рисунок 3.8 – Схема автоклавної установки безперервної дії [10]:

1 – реактор для підігрівання початкової пульпи; 2 – поршневий насос; 3 – автоклави; 4 – дросель; 5 – самовипарувач; 6 – збірник пульпи

Початкова автоклавна пульпа, підігріта парою до 80…100 °С, подається насосом в автоклави, в яких нагрівається до 200…225 °С гострою парою. При безперервному режимі роботи тиск в автоклаві підтримується шляхом випуску пульпи через дросель (шайбу, що калібрується, з твердого сплаву). Пульпа поступає в самовипарник – посудину, що знаходиться під тиском 0,15…0,20 МПа, де відбувається швидке охолодження пульпи внаслідок інтенсивного випарювання.

Переваги автоклавно-содового розкладання шеєлітових концентратів перед спіканням полягають у виключенні пічного процесу і декілька меншому вмісті домішок у вольфраматних розчинах (особливо фосфору і миш'яку). Переробляються низькосортні концентрати – до 5 % WO_3. Немає необхідності додавати в шихту кварцовий пісок.

До недоліків способу слід віднести велику витрату Na_2CO_3. Висока концентрація надлишкової Na_2CO_3 (80…120 г/л) спричиняє підвищену витрату кислот для нейтралізації розчинів і, відповідно, великі витрати на утилізацію скидних розчинів.

3.5 Розкладання вольфраматових концентратів розчинами гідроксиду натрію

Розчини гідроксиду натрію розкладають вольфраміт за обмінною реакцією

$$MeWO_4 + 2NaOH = Na_2WO_4 + Me(OH)_2.$$

Повне розкладання (98…99 %) досягається при обробці тонкоподрібненого концентрату 25…40 %-им розчином гідроксиду натрію при 110…120 °С. Необхідний надлишок лугу – 50 % і вище. Розкладання проводять у сталевих герметичних реакторах, забезпечених мішалками. Пропускання в розчин повітря прискорює процес завдяки окисненню гідроксиду заліза (II) $Fe(OH)_2$ в гідратований оксид заліза (III) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ і гідроксиду марганцю (II) $Mn(OH)_2$ в гідратований оксид марганцю (IV) $MnO_2 \cdot nH_2O$.

Застосування розкладання розчинами лугу доцільне лише для високосортних вольфрамітових концентратів (65…70 % WO_2) з невеликим вмістом домішки кремнезему і силікатів. При обробці низькосортних концентратів отримують забруднені розчини та осади, що важко фільтруються.

3.6 Переробка розчинів вольфрамату натрію

Розчини вольфрамату натрію разом із WO_3 (80…150 г/л) можуть містити домішки: $SiO_2 > 0{,}1$ % від вмісту WO_3; F, P, As > 5 г/л; Mo > 0,1…0,2 г/л. В цьому випадку потрібне очищення від них.

Очищення від кремнію проводять при перевищенні вмісту SiO_2 вище 0,1 % від вмісту WO_3. Очищення засноване на гідролітичному розкладанні Na_2SiO_3 за реакцією

$$Na_2SiO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 + 2NaOH.$$

Суть процесу полягає в тому, що при нейтралізації розчину до pH = 8…9 відбувається виділення кремнієвої кислоти. Для цього в нагрітий розчин додають тонкою струминкою при перемішуванні соляну кислоту. При кип'ятінні розчину виділяються об'ємисті пластівці кремнієвої кислоти, які відділяють відстоюванням або фільтрацією.

Особливі умови процесу:

– інтенсивне перемішування розчину;

– додавання слабкого розчину соляної кислоти тонкими струминками для уникнення місцевих перекислень, оскільки може статися утворення гетерополісполук вольфраму, що може призвести до втрат вольфраму на наступних операціях виділення вольфраму з розчину;

– кип'ятіння розчину;

– додавання коагулянтів для коагуляції пластівчастих осадів кремнієвої кислоти.

Іноді для нейтралізації використовують хлористий амоній, який у водному розчині гідролізується з утворенням соляної кислоти. При цьому усувається небезпека місцевих перекислень. Застосування хлористого амонію добре поєднується з наступним очищенням від фосфору і миш'яку.

Очищення від фосфору і миш'яку. Для очищення від фосфат- і арсенат-іонів використовують метод осадження домішок у вигляді амонійно–магнієвих солей $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ і $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$. Розчинність цих солей у воді при 20 °С становить 0,058 % і 0,038 %, відповідно. У присутності надлишку іонів Mg^{2+} і NH^{4+} розчинність ще нижча.

Осадження домішок фосфору і миш'яку ведуть при температурі нижче 20 °С за реакціями:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 \downarrow + 2NaCl + H_2O;$$

$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)AsO_4 \downarrow + 2NaCl + H_2O.$$

Після тривалого відстоювання (48 годин) з розчину випадають кристалічні осади амонійно-магнієвих солей, які відділяють відстоюванням і фільтрацією.

Очищення від фторид-іонів. При високому вмісті флюориту в початковому концентраті вміст фторид-іонів у розчині може досягати 5 г/л і більше. Розчини очищають від фторид-іонів осадженням фториду магнію з

нейтралізованого розчину додаванням $MgCl_2$

$$2NaF + MgCl_2 = MgF_2 \downarrow + 2NaCl$$

Очищення від фтору можна поєднувати з гідролітичним виділенням кремнієвої кислоти.

Очищення від молібдену. Розчини вольфрамату натрію необхідно очищати від молібдену в тому випадку, якщо його вміст перевищує 0,1 % від вмісту WO_3 (тобто 0,1…0,2 г/л).

Поширений спосіб полягає в осадженні з розчину малорозчинного трисульфіду молібдену – MoS_3.

При додаванні в розчини вольфрамату або молібдату натрію сірчистого натрію утворюються сульфосолі Na_2MeS_x або оксосульфосолі $Na_2MeO_yS_x$ молібдену або вольфраму (де Me – Mo або W)

$$Na_2MeO_4 + 4NaHS = Na_2MeS_4 + 4NaOH$$

При подальшому підкисненні розчину до pH = 2,5…3,0 сульфосіль молібдену руйнується з виділенням трисульфіду молібдену за реакцією:

$$Na_2MoS_4 + 2HCl = MoS_3 \downarrow + 2NaCl + H_2S \uparrow$$

Разом із трисульфідом молібдену осаджується деяка кількість трисульфіду вольфраму.

Виділення трисульфіду молібдену проводять із розчину, нагрітого до 75…80 °С. Операцію проводять у герметичних сталевих реакторах, гумованих або покритих кислототривкою емаллю. Осади трисульфіду відділяють від розчину фільтрацією на фільтр-пресі.

Недолік способу осадження молібдену у складі трисульфіду – виділення сірководню.

3.7 Отримання вольфрамової кислоти з розчину вольфрамату натрію

У виробничій практиці використовують декілька способів отримання вольфрамової кислоти:

1. Виділення вольфрамової кислоти дією на розчин вольфрамату натрію мінеральними кислотами (HCl, HNO_3, H_2SO_4).

2. Осадження вольфрамату кальцію розкладанням його соляною кислотою з отриманням вольфрамової кислоти і наступним утворенням кристалів паравольфрамату амонію.

3. Кристалізація вольфрамату або паравольфрамату натрію з наступною дією соляної (азотної) кислот.

4. Екстракційний та іонообмінний спосіб переробки розчинів вольфрамату

натрію.

Найбільш простим способом є безпосереднє осадження вольфрамової кислоти дією на розчин вольфрамату натрію соляної кислоти (азотної, січарної) і залишенням у розчині солі натрію (NaCl), фтору (HF), фосфору (H_3PO_4), миш'яку (H_3AsO_4), частково молібдену (MoO_2) за реакцією

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + 2NaCl$$

Таким чином, можна безпосередньо добитися виділення з розчину вольфрамової кислоти і деякою мірою очищення від домішок, що, як правило, залишаються в маточному розчині.

Осадження вольфрамової кислоти проводять 35 %-им розчином соляної кислоти. Близько 70 % молібдену взаємодіє з утворенням розчинної молібденової кислоти (MoO_2Cl_2).

Можливе утворення з домішками гетерополісполук вольфраму, які з одного боку, відводять домішки в кислі розчини, з іншого – призводять до втрат вольфраму.

Цей спосіб застосовують рідко, оскільки:

– осад вольфрамової кислоти важко відмити від іонів натрію;

– утворюються тонкодисперсні осади;

– виходить неповне очищення від домішок;

– осади погано відстоюються і фільтруються.

Цей спосіб використовують для отримання дрібнозернистої вольфрамової кислоти.

Переважно спочатку з розчину осаджують вольфрамат кальцію, а потім його розкладають соляною кислотою:

$$Na_2WO_4 + CaCl_2 = CaWO_4 + 2NaCl$$

Вольфрамат кальцію розкладають, додаючи в нагрітий до 80…90 °С розчин вольфрамату натрію розчин хлористого кальцію при залишковій лужності розчину 0,3…0,7 %. При цьому випадає білий дрібнозернистий осад вольфрамової кислоти, який легко відстоюється, а в маточному розчині залишаються іони натрію. З розчину осідає 99,0…99,5 % вольфраму, маточні розчини містять 0,05…0,07 г/л WO_3. Відмитий водою осад вольфрамату кальцію у вигляді пасти або пульпи надходить на розкладання соляною кислотою, нагрітою до 90 °С:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + CaCl_2$$

При розкладанні підтримують високу кінцеву кислотність пульпи (90…100 г/л HCl), що забезпечує можливість відділення вольфрамової кислоти

від домішок сполук фосфору, миш'яку і частково молібдену. Осади вольфрамової кислоти потребують ретельного відмивання від домішок (особливо від солей кальцію і натрію).

На деяких підприємствах для переробки розчинів вольфрамату натрію з метою осадження вольфрамату кальцію використовують азотнокислий кальцій, а при розкладанні осадів вольфрамату кальцію – азотну кислоту. Це дозволяє утилізувати азотнокислі маточні розчини як добриво.

Кристалізацію вольфрамату або паравольфрамату натрію з наступною дією соляної (азотної) кислоти з отриманням вольфрамової кислоти застосовують рідко – переважно як препаративний метод. Технічна вольфрамова кислота, що містить до 0,2…0,3 % домішок, може бути використана для виробництва твердих сплавів на основі карбідів вольфраму. Проте для виробництва вольфраму потрібний триоксид вищої чистоти з сумарним вмістом домішок не більше 0,05 %. В цьому випадку застосовують аміачний спосіб очищення вольфрамової кислоти.

Вольфрамова кислота розчиняється в аміачній воді, при цьому велика частина домішок залишається в осаду: кремнезем, гідрооксиди заліза і марганцю, вольфрамат кальцію, що не розклався раніше. Проте в аміачному розчині вольфрамату амонію можуть знаходитися домішки молібдену, солі лужних металів.

Виділення вольфрамової сполуки з розчину вольфрамату амонію здійснюють такими методами:

– випарюванням і кристалізацією паравольфрамату амонію;

– нейтралізацією і виділенням кристалів паравольфрамату амонію.

Процеси представлені такими реакціями:

$$12(NH_4)_2WO_4 \rightarrow 5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O + 14NH_3 + 7H_2O;$$

$$12(NH_4)_2WO_4 + 14HCl + 4H_2O \rightarrow 5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 14H_2O + 14NH_4Cl.$$

Випарювання проводять в апаратах періодичної або безперервної дії, виготовлених з нержавіючої сталі. Зазвичай у кристали виділяється 75…80 % вольфраму. Глибшу кристалізацію проводити небажано, щоб уникнути забруднення кристалів домішками. З маточного розчину, збагаченого домішками, вольфрам осаджують у вигляді $CaWO_4$ або H_2WO_4, і повертають на відповідні стадії виробничої схеми. Прожарення проводять в обертових електропечах з трубою з жаростійкої сталі 20Х23Н18. Режим прожарення залежить від призначення триоксиду вольфраму, необхідної величини його частинок. Так, для отримання вольфрамового дроту марки ВА, ПВА

прожарюють при 500…550 °С, дроту марок ВЧ і ВТ (вольфрам без присадок) – при 800…850 °С. Триоксид вольфраму, отриманий з ПВА, має більші частки, ніж триоксид, отриманий з вольфрамової кислоти. У триоксиді вольфраму, призначеному для виробництва вольфраму, вміст WO_3 має бути не нижче 99,95 %, для виробництва твердих сплавів – не нижче 99,9 %. Режими процесів надано в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Умови проведення процесів: pH = 6,0…7,5

Випарювання	Нейтралізація
– Температура випарювання 80…90 °С. – Інтенсивне перемішування. – Не припускається місцеве перегрівання розчину (кипіння), оскільки утворюються дрібні кристали тетравольфрамату амонію. – Деякий надлишок аміаку – 5…10 г/л. – Утворюються голчасті кристали. – Міра 75…80 %.	– Температура – кімнатна. – Перемішування в період нейтралізації. – Розбавлений розчин соляної кислоти малими порціями. – Кристали – пластинчасті. – Виділення 85…90 %.

Переваги і недоліки способів наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Переваги і недоліки процесів

Випарювання	Нейтралізація
Переваги: – Не витрачаються реагенти; – Регенерується аміак.	*Переваги:* – Немає операції упарювання; – Проста конструкція апарату; – Вищий вихід кристалів; – Вища чистота по ряду контрольованих домішок; – Вище швидкість випадання кристалів.
Недоліки: – Велика витрата пари; – Відносно складна конструкція апарату.	*Недоліки:* – Велика витрата кислоти; – Не регенерується аміак; – Стічні сольові розчини; – Забруднення кристалів хлором.

Переробка розчинів вольфрамату натрію істотно спрощується при видобування вольфраму з розчинів екстракцією органічним екстрагентом з наступною реекстракцією з органічної фази розчином аміаку з виділенням з аміачного розчину паравольфрамату амонію.

Для екстракції застосовують аніонообмінні екстрагенти: солі амінів або четвертинних амонієвих луг. Зокрема, в промисловій практиці використовують сірчанокислу сіль триоктиламіну $(R_3NH)HSO_4$ (де R – C_8H_{17}). Найбільш високі показники екстракції вольфраму спостерігаються при pH = 2… 4. Екстракція описується рівнянням

$$4(R_3NH)HSO_{4(орг.)} + H_2W_{12}O_{40(водн.)}^{6-} + 2H^+_{(водн.)} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow (R_3NH)_4H_4W_{12}O_{40(орг.)} + 4HSO^-_{4(водн.)}$$

Амін розчиняють в гасі, в який додають технічну суміш багатоатомних спиртів (C_7-C_9) для запобігання виділенню твердої фази (внаслідок малої розчинності солей амінів у гасі). Зразковий склад органічної фази: аміни – 10 %; спирти – 15 %; гас – інше.

На екстракцію направляють розчини, очищені від молібдену, а також домішок фосфору, миш'яку, кремнію і фтору.

Вольфрам з органічної фази реекстрагують аміачною водою (3…4 % NH_3), отримуючи розчини вольфрамату амонію, з яких випарюванням і кристалізацією виділяють ПВА. Екстракцію проводять в апаратах типу змішувач-відстійник або в пульсаційних колонах із насадкою.

Перевагами екстракційної переробки розчинів вольфрамату натрію є:

– зменшення кількості операцій;

– можливість здійснення безперервного процесу;

– скорочення виробничої площі.

Стічні води екстракційного переділу можуть містити домішку 80…100 мг/л амінів, а також домішки вищих спиртів і гасу. Для очищення від цих шкідливих домішок застосовують методи пінної флотації та адсорбцію на активованому вугіллі.

Застосування іонообмінних смол, що конкурує з екстракцією, напрям переробки розчинів вольфрамату натрію. Застосовують низькоосновні аніоніти, що містять групи (частіше третинні аміни) амінів або амфотерні смоли (амфоліти), що містять карбоксильні й амінні групи. При pH = 2,5…3,5 на смолах сорбували поліаніони вольфраму, причому, для деяких смол повна місткість становить 1700…1900 мг WO_3 на 1 г смоли. Час контакту смоли з розчином становить 8…12 годин. Процес проводять у каскаді іонообмінних колон із

киплячим шаром смоли в безперервному режимі.

Ускладнюючою обставиною є часткове виділення на стадії елюювання кристалів ПВА, що потребує їх відділення від частинок смоли. В результаті елюації отримують розчини, які містять 150…170 г/л WO_3, що надходять на випарювання і кристалізацію ПВА.

Недолік іонообмінної технології порівнянно з екстракційною полягає в несприятливій кінетиці (тривалість контакту 8…12 годин порівнянно з 5…10 хв при екстракції). В той самий час до переваг іонітів слід віднести відсутність скидних розчинів, що містять органічні домішки, а також пожеженебезпечність і нетоксичність смол.

3.8 Розкладання шеєлітових концентратів кислотами

У промисловій практиці, переважно при переробці високосортних шеєлітових концентратів (70…75 % WO_3), застосовують безпосереднє розкладання шеєліту соляною кислотою.

Реакція розкладання представлена раніше. Реакція незворотна. Проте витрата кислоти значно більша стехіометрично необхідної (250…300 %), внаслідок гальмування процесу плівками вольфрамової кислоти на частинках шеєліту.

Розкладання проводять у герметичних реакторах з мішалками, реактори футеровані кислотостійкою емаллю й обігріваються через парову оболонку. Процес проводять при 100…110 °С. Тривалість розкладання – від 4…6 до 12 годин, що залежить від міри подрібнення, а також походження концентрату (шеєліти різних родовищ відрізняються за реакційною здатністю).

Одноразова обробка не завжди приводить до повного розчинення. В цьому випадку після розчинення вольфрамової кислоти в аміачній воді залишок повторно обробляють соляною кислотою.

При розкладанні шеєліто-повелітових концентратів із вмістом молібдену 4…5 % велика частина молібдену переходить у солянокислий розчин, що пояснюється високою розчинністю молібденової кислоти в соляній. Так, при 200 °С у 270 г/л HCl розчинність H_2MoO_4 і H_2WO_4 дорівнює 182 і 0,03 г/л, відповідно. Незважаючи на це повного відділення молібдену не досягається. Осади вольфрамової кислоти містять 0,2…0,3 % молібдену, витягнути який повторною обробкою соляною кислотою неможливо.

Кислотний спосіб відрізняється від лужних способів тим, що розкладання шеєліту відбувається меншою кількістю операцій технологічної схеми. Проте при переробці концентратів з відносно невисоким вмістом WO_3 (50…55 %) при

значному вмісті домішок, для отримання кондиційного паравольфрамату амонію доводиться проводити два – три аміачного перечищення вольфрамової кислоти, що неекономічно. Тому розкладання соляною кислотою переважно застосовують при переробці багатих і чистих шеєлітових концентратів.

Недоліками способу розкладання соляною кислотою є: велика витрата кислоти, а також великі об'єми скидних розчинів хлористого кальцію і складність їх утилізації.

Контрольні запитання до глави 3

1. Які сполуки вольфраму є найважливішими для промисловості?
2. Назвіть основні сировинні джерела вольфраму?
3. Які схеми переробки вольфрамових і шеєлітових концентратів застосовують у світовій практиці?
4. Поясніть технологічну схему переробки вольфраматового і шеєлітового концентратів?
5. Як здійснюється процес спікання вольфраматових і шеєлітових концентратів?
6. Що включає автоклавно-содовий спосіб розкладання шеєлітових концентратів?
7. Як призводять розкладання вольфраматових концентратів розчинами гідроксиду натрію?
8. Які способи використовують у виробничій практиці для отримання вольфрамової кислоти з розчину вольфрамату натрію?

ГЛАВА 4
МЕТАЛУРГІЯ МОЛІБДЕНУ

4.1 Фізико-хімічні властивості молібденових сполук

Основними чітко ідентифікованими оксидами молібдену є: MoO_3, MoO_2 і проміжні – Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, Mo_4O_{11}.

Триоксид молібдену (MoO_3) – кристалічний порошок білий на холоді і жовтий при нагріванні, має щільність 4,69 г/см^3, температуру кипіння 1155 °С. Висока пружність його пари відзначається вже при температурі вище 700 °С. Легка сублімаційність триоксиду використовується для отримання технічно чистого продукту з високоякісних концентратів.

Розчинність триоксиду у воді при 23 °С становить 2,05 г/л, при 80 °С – 5 г/л, pH = 4,0…4,5, при підкисленні води розчинність збільшується. Триоксид молібдену добре розчиняється в аміачній воді, розчинах гідроксиду натрію і соди, що використовується в технології отримання молібдену. Концентровані сірчана, соляна і азотна кислоти розчиняють триоксид молібдену в значних кількостях, особливо сірчана кислота.

Водень при температурі 470 °С повністю відновлює MoO_3 до MoO_2, а до металу – при температурі 900…1000 °С. Відновлення MoO_3 починається при нижчих температурах і більшій вологості водню, ніж відновлення WO_3. Отже, для відновлення MoO_2 до металевого молібдену потрібні вища температура і водень з меншим вмістом вологи порівняно з відновленням WO_2.

Солі молібденової кислоти називають нормальними молібдатами. Вони відповідають складу $Me_2O{\cdot}MoO_3$ або Me_2MoO_3. Молібдат натрію (Na_2MoO_4) утворюється при розчиненні молібденового ангідриду або молібдатів у розчинах лугу натрію або соди. Ця сполука добре розчинна у воді (при 0 °С – 35,4 %, при 100 °С – 49,2 %).

Молібдат амонію $(NH_4)_2MoO_4$ можна отримати при кристалізації з концентрованих аміачних розчинів. На повітрі й у водному розчині, особливо при нагріванні, він втрачає частину аміаку і перетворюється на кислі ізополісполуки. Молібдати лужноземельних металів ($CaMoO_4$ і так далі) нелеткі і стійкі при високих температурах. Це використовується, зокрема, при уведенні молібдену в сталі і сплави.

Молібдати лужноземельних металів осідають із розчинів у вигляді білих важких осадів. Розчинність молібдатів лужноземельних металів різна, наприклад, молібдат магнію $MgMoO_4$ добре розчинний, а молібдати кальцію, стронцію, барію – малорозчинні у воді.

Молібдат кальцію $CaMoO_4$ в природі зустрічається у вигляді мінералу повелліту. Сіль осідає з водних розчинів молібдату натрію та амонію хлористим кальцієм. Сполука взаємодіє з кислотами з утворенням молібденової кислоти, лугами і содою з утворенням молібдатів і не взаємодіє з аміачним розчином.

Дисульфід молібдену MoS_2 зустрічається в природі у вигляді мінералу молібденіту. Він має напівпровідникові властивості, діамагнітні та є ефективною твердою мастильною речовиною.

В інертній атмосфері дисульфід молібдену стійкий до 1350 °С, вище цієї температури починає дисоціювати на елементи. Азотна кислота при нагріванні окиснює молібденіт з утворенням молібденової кислоти

$$MoS_2 + 6HNO_3 = H_2MoO_4 + 6NO.$$

Дисульфід молібдену практично стійкий у воді, соляній кислоті будь-якої концентрації, розбавленій сірчаній кислоті, розчинах соди, на холоді та при нагріванні до 100 °С.

4.2 Сировинні джерела молібдену

Середній вміст молібдену в земній корі становить $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ % (за масою). Відомо близько 20 мінералів молібдену, у тому числі: молібденіт – MoS_2, повелліт – $CaMoO_4$, молібдит (феррімолібдит) – $Fe_2(MoO_4)_3{\cdot}nH_2O$, молібдошеєліт – $Ca(W, Mo)O_4$, що мають промислове значення.

Молібденіт MoS_2 – найпоширеніший мінерал молібдену, м'який, свинцево-сірого кольору з металевим блиском, щільністю 4,7…4,8 г/см^3, із твердістю за шкалою Мооса 1,0…1,5, має гексагональну кристалічну структуру шаруватого типу. Молібденіт найчастіше зустрічається в кварцових жилах, часто асоціюється з шеєлітом, каситеритом, вольфрамітом, піритом, халькопіритом, арсенопіритом. Мінерал іноді містить ізоморфну домішку ренію (від 0,04 до 0,0004 %), який витягають при переробці молібденітових концентратів. Зовнішній вигляд молібденіту наведено на рис. 4.1.

Рисунок 4.1 – Зовнішній вигляд молібденіту [7]

Молібденіт при нагріванні без доступу повітря до 1300…1350 °С частково дисоціює, при 1650…1700 °С плавиться з розкладанням з отриманням молібдену. При нагріванні на повітрі до 500 °С мінерал легко окиснюється до MoO_3.

У воді, соляній кислоті будь-якої концентрації і розбавленій сірчаній кислоті, а також розчині соди на холоді та при нагріванні до 100 °С дисульфід молібдену практично стійкий. Азотна кислота і «царська горілка» при нагріванні швидко окиснюють молібденіт. У лужному середовищі при доступі повітря тонкодисперсний порошок MoS_2 дуже повільно окислюється. Швидкість окиснення менша в нейтральних і слабокислих розчинах.

Повеліт $CaMoO_4$ – найбільш поширений мінерал зон окислення молібденових родовищ. Зазвичай зустрічається у формі плівок на молібденіті. Колір брудно-сірий, іноді – зеленуваті, щільність – 4,35…4,52 г/см^3, твердість – 3,5.

Вторинний повеліт утворюється в результаті окислення молібденіту та взаємодії триокиси молібдену (чи молібденової кислоти) з кальцієвмісними поверхневими водами.

Повелліт легко розчиняється в соляній і азотній кислотах.

Молібденові руди підрозділяють на три групи:

1. Прості кварцево-молібденітові, в яких вміст молібдену до 1 %, а інших сульфідів (пірит, халькопірит) – незначний (Клаймакс, шт. Колорадо, США).

2. Мідно-молібденові, у яких вміст сульфідів міді і піриту переважає, а вміст молібдену в них зазвичай низький – соті, іноді тисячні частки відсотка (Коунрадське і Бощекульське родовища в Казахстані, Алмаликське родовище в Узбекистані, Каджаранське родовище в Закавказзі).

3. Скарнові молібдено-вольфрамові. Молібденіт разом із шеєлітом і сульфідами (пірит, халькопірит) знаходяться в кварцевих прожилках і гніздах. Відзначається наявність повеліту (Тирни-Аузьке родовище молібдено-вольфрамових руд на Північному Кавказі). Склад кондиційних молібденітових концентратів наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Хімічний склад молібденітових концентратів, % (домішки в %, не більш)

Марка	Mo	SiO_2	As	Sn	P	Cu
КМ-1	50	5	0,07	0,07	0,07	0,50
КМ-2	48	7	0,07	0,07	0,07	1,00
КМ-3	47	9	0,07	0,07	0,15	2,00

Крім молібденітових концентратів випускають продукти гідрометалургійної переробки і промпродукти збагачення (молібдат кальцію (МДК) – продукт переробки мідно-молібденових руд, наприклад, Балхашських і повелітових концентратів (Сорських)), концентрати типу КМГ (концентрат молібденовий гідрометалургійний) шеєлітових промпродуктів – Тирни-Аузьке родовища (таблиці 4.2 і 4.3).

Таблиця 4.2 – Вміст домішок у молібдаті кальцію, %, не більше

Марка	Mo	Ca	P	S
МДК-1	44	22	0,1	0,2
МДК-2	40	24	0,2	0,3

Таблиця 4.3 – Вміст гідрометалургійних концентратів % (домішки в %, не більше)

Марка	Mo	SiO_2	As	Sn	P	Cu	WO_3
КМГ-1	50	3,0	0,1	0,05	0,05	0,15	3,0
КМГ-2	45	5,0	0,15	0,07	0,07	0,25	4,0

Молібденітові концентрати служать початковою сировиною для виплавлення феромолібдену (присадка в сталі) й отримання хімічних сполук молібдену високої чистоти.

До концентратів, що використовуються для отримання феросплавів, висувають високі вимоги за вмістом сірки, миш'яку, фосфору, міді, олова, оскільки сірка викликає червоноламкість сталі; миш'як і фосфор – хладоламкість; мідь сприяє збільшенню зерна і робить сталь хладоламкою; олово знижує різальні властивості інструментальних сталей.

Тому концентрати марок КМ-1 і КМ-2 використовують для виплавлення феросплавів марок МО-1, а марок КМ-3 – для ферромолібдену марок МО-2 і МО-3 (таблиця 4.4).

Таблиця 4.4 – Склад домішок у феромолібдені (молібдену не менше 55 %)

Марка	C	Si	S	Sn	P	Cu	Sb
Мо-1	0,10	1,00	0,10	0,05	0,10	0,80	0,05
Мо-2	0,15	1,50	0,15	0,08	0,15	1,50	0,08
Мо-3	0,20	2,00	0,20	0,10	0,20	2,50	0,10

У виробництва чистого триоксиду молібдену використовують молібденітові концентрати усіх марок. Проміжним продуктом є парамолібдат амонію (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Вимоги до вмісту домішок у парамолібдаті амонію першого сорту

Домішка	%, не більше	Домішка	%, не більше
Si (SiO_2)	0,030	Полуторні оксиди, в т.ч. Fe_2O_3	0,030
Mn	0,010		0,010
As	0,005		
Ni	0,005	Лужні метали (у перерахунку на NaCl)	0,010
S	0,050	Лужноземельні метали (CaO+MgO)	0,008
P	0,002		
Zn	0,100	–	–

4.3 Способи переробки стандартних молібденітових концентратів

4.3.1 Окислювальне випалення молибденітових концентратів

Стандартні молібденітові концентрати (таблиця 4.1) у світовій практиці переробляють піро- і гідрометалургійним методами.

В основу першого методу покладено окиснювальне випалення концентрату повітрям із наступним використанням недогарків як продукт для отримання феромолібдену, або використовуючи метод сублімації, отримують молібденовий ангідрид високої чистоти.

При гідрометалургійній переробці концентрату (азотнокислотне розкладання) отримують оксидний продукт і розчин, з яких надалі отримують парамолібдат амонію (рис. 4.2).

При окиснювальному випаленні молібденітового концентрату протікають наступні основні фізико-хімічні процеси:

– окислення молібденіту з утворенням триоксиду молібдену;

– взаємодія триоксиду молібдену з дисульфідом молібдену;

– окислення сульфідних мінералів (домішок) з утворенням оксидів;

– взаємодія триоксиду молібдену з оксидами, карбонатами і сульфатами елементів-домішок з утворенням молібдатів;

– реакції сульфатоутворення;

– сублімація триоксиду молібдену;

– сублімація семиокису ренію.

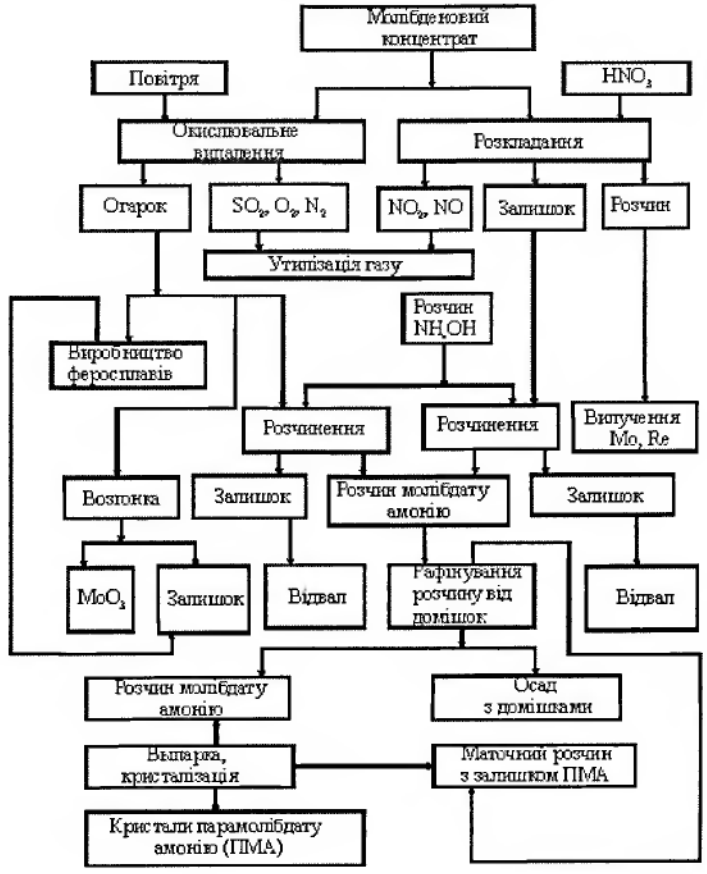


Рисунок 4.2 – Принципова технологічна схема переробки стандартного молібденітового концентрату

Окиснення дисульфіду молібдену починається при температурі 400 °С за реакцією:

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 = MoO_3 + 2SO_2 \uparrow .$$

Реакція екзотермічна і проходить при малій концентрації кисню повітря. Швидкість реакції характеризується дифузійним режимом, оскільки плівка триоксиду молібдену, що утворюється, щільна (рис. 4.3).

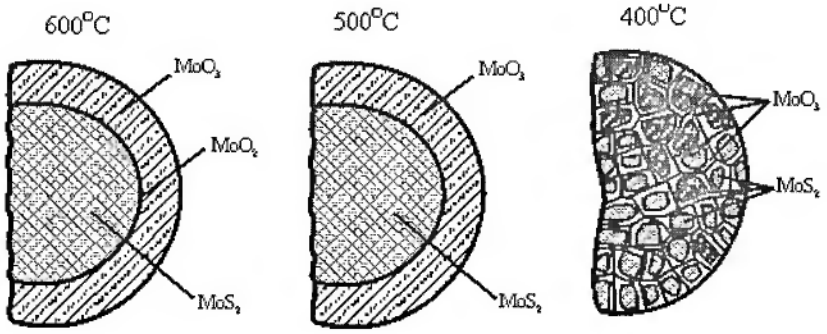


Рисунок 4.3 – Схема окислення молібденіту (спресовані зразки)

При температурі 400 °С видимий фронт окиснення відсутній. Кожне зерно мінералу покривається оксидною оболонкою.

При температурі 500 °С плівка триоксиду менш щільна і режим реакції проміжний – від дифузійного до кінетичного.

При температурі 600 °С плівка дирчаста і не чинить істотного впливу на процес, режим процесу кінетичний.

Температура окиснення одного класу сульфідів і однієї більшості зростає в наступному порядку:

$$FeS_2 \rightarrow MoS_2 \rightarrow Cu_2S \rightarrow ZnS \rightarrow NiS \rightarrow PbS.$$

Температура займання порошку молібденіту в киплячому шарі (490…500 °С) вища, ніж в нерухомому шарі (350…360 °С), оскільки у киплячому шарі більше швидкість відведення тепла.

Утворення двооксиду молібдену. При підвищенні температури і недостатньому потраплянні кисню повітря до поверхні зерна або в його глиб можливе протікання реакції з утворенням двооксиду молібдену:

$$MoS_2 + 6MoO_3 = 7MoO_2 + 2SO_2.$$

Головне в цьому процесі – видалення сірки.

Якщо недогарки направляють на гідрометалургійну переробку (аміачне вилуговування), то це має істотне значення, оскільки двооксид молібдену не розчиняється в розчинах аміаку і соди. Тому температуру при випаленні підтримують не вище 600 °С. При вищій температурі може відбуватися спікання (оплавлення) частинок концентрату і недогарку, що ускладнює введення повітря до зони реакції і призводить до раптового випалення. Слід відмітити, що поверхня частинок MoO_3 служить каталізатором утворення SO_3 в результаті

реакції SO_2 з киснем:

$$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3.$$

Окиснення домішок сульфідів. Реакції окиснення сульфідів виглядає так:

$$2FeS_2 + 5{,}5O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2;$$

$$2CuFeS_2 + 6{,}5O_2 = 2CuO + Fe_2O_3 + 4SO_2;$$

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2;$$

$$MeO + SO_3 = MeSO_4.$$

Утворення молібдатів. В інтервалі температур 500…600 °С при зіткненні твердих частинок оксидів молібдену з оксидами, карбонатами і сульфатами ряду елементів протікають реакції з утворенням молібдатів:

$$CaO + MoO_3 = CaMoO_4;$$

$$CaCO + MoO_3 = CaMoO_4 + CO_2;$$

$$CuO + MoO_3 = CuMoO_4;$$

$$Fe_2O_3 + MoO_3 = Fe_2(MoO_4)_3.$$

Утворення молібдату кальцію і заліза принципово не впливає на якість недогарка, що йде на виробництво феросплавів, і навіть вони краще засвоюються розплавом заліза. Погіршення процесу пов'язане з можливим утворенням евтектичних розплавів молібдатів при мимовільному зростанні температури в шарі недогарка, що негативно впливає на випалювання сірки.

Якщо недогарки направляють на гідрометалургійну переробку, то утворення молібдатів, особливо молібдату кальцію, призводить до втрат молібдену із залишками від вилуговування, що вимагає проведення спеціальної переробки з метою довилучення молібдену. Тому і з інших причин температуру в шарі при випаленні підтримують не вище 600 °С.

Сульфатоутворення. При випаленні матеріалу з використанням надлишку повітря (особливо при випаленні в киплячому шарі) протікають реакції взаємодії сірчистого газу з киснем

$$SO_2 + 0{,}5O_2 = SO_3.$$

Потім при досить хорошому контакті з продуктом протікає реакція

$$CaO + SO_3 = CaSO_4.$$

Цьому сприяє присутність каталізаторів (MoO_3 і CuO). Такі реакції можуть протікати з утворенням і інших сульфатів. Це призводить до забруднення недогарків сіркою. Тому недогарки, отримані випаленням в киплячому шарі, не придатні для отримання феросплавів.

Сублімація триоксиду молібдену. При зростанні температури процесу вище 600 °С спостерігається деяка сублімація триоксиду молібдену, що також небажано, оскільки призводить до втрат молібдену з тонкими фракціями сублімацій пилових камер.

Сублімація семиокису ренію Re_2O_7. Ренієвий ангідрид має температуру кипіння 363 °С, тому при процесі випалення він переганяється. Проте міра сублімації істотно залежить від умов випалення і мінералогічного складу концентрату. Так, міра сублімації оксиду ренію в багатоподових печах становить 50…60 %, а в киплячому шарі – 92…96 %. Це пояснюється відсутністю при випаленні в печах киплячого шару умов для утворення нижчих оксидів ренію і перренатів – $Ca(ReO_4)_2$.

Оксид ренію уловлюють з газової фази в мокрих пиловловлювачах (скрубер і мокрий електрофільтр), розчиняють у сірчанокислих розчинах і витягають з них спеціальними методами.

4.3.2 Практика процесу випалення

У заводській практиці молібденітові концентрати обпалюють так:

– у полуменевих або муфельних електричних печах з ручним перегріванням;

– у трубчастих обертових печах з газовим нагрівом;

– у багатоподових печах (БП) з механічним перемішуванням і газовим нагрівом;

– у печах киплячого шару (КС).

Одноподові обертові (полуменеві або муфельні) печі прості за конструкцією і обслуговуванням, але застосовуються обмежено, оскільки мають істотні недоліки:

– важко підтримувати оптимальну температуру випалення в шарі матеріалу, що призводить до перегрівання, спікання, вторинних реакцій;

– практично не використовується тепло екзотермічних реакцій випалення;

– для підтримки процесу у відповідному режимі необхідно підводити тепло, тобто спалювати додаткову кількість палива.

Досконалішими є печі КШ.

Випалення в багатоподових печах (БП). Схему багатоподової печі подано на рис. 4.4. Випалення проводять у печах з 8, 12, 16 подами діаметром від 4,0 до 5,4 м. Температура на подах не повинна перевищувати 580…590 °С, оскільки підвищення температури, особливо до 700…800 °С, викликає сублімацію триоксиду молібдену, спікання й оплавлення недогарка, заростання отворів при пересипанні матеріалу з поду на під і швидкий знос лопатей. Вал із

лопатями обертається зі швидкістю 2/3…1,0 об/хв. Температуру регулюють подачею повітря окремо на кожен під і відводять гази з кожного поду в загальний газохід.

Умовно багатоподову піч можна розділити на чотири зони:

1. На перших двох подах (12-подові печі) випаровуються і згорають флотореагенти; починається окиснення молібденіту.

2. На третьому-шостому подах окиснення протікає переважно з утворенням MoO_2.

3. На сьомому-восьмому подах двооксид молібдену окиснюється до триоксиду.

4. На дев'ятому-одинадцятому подах сірка допалюється до 0,1%. Оскільки тепла для реакції не вистачає, на ці поди подають і спалюють газ.

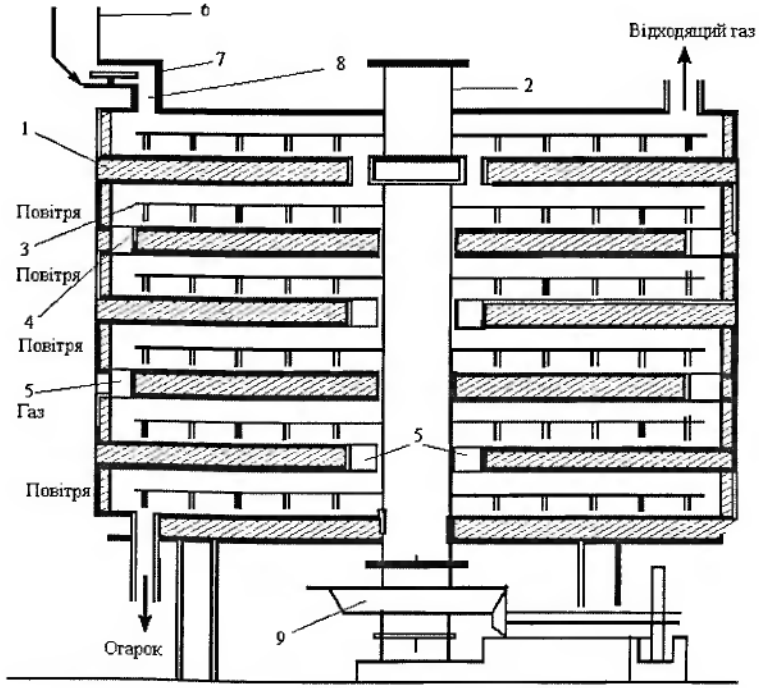


Рисунок 4.4 – Схема механічної багатоподової печі (БП):

1 – склепіння; 2 – центральний вал; 3 – перегрівник; 4 – лопаті; 5 – отвори в склепіннях для пересипання матеріалу; 6 – бункер для концентрату; 7 – живильник; 8 – живильна тарілка; 9 – механізм обертання валу

Такі печі працюють на ряді зарубіжних заводів, наприклад, у США (фірма «Клаймакс»), у Голландії, Росії (Челябінський металургійний завод).

Випалення в печах киплячого шару. Для отримання чистих хімічних сполук молібдену і металу необхідно мати недогарки якомога однорідніщого складу і позбавлених присутності нерозчинних сполук молібдену, зокрема MoO_2. Це досягається проведенням випалення при строго певній температурі й інтенсивному перемішуванні. Це певною мірою досягається при випаленні в печі киплячого шару, схему якої подано на рис. 4.5.

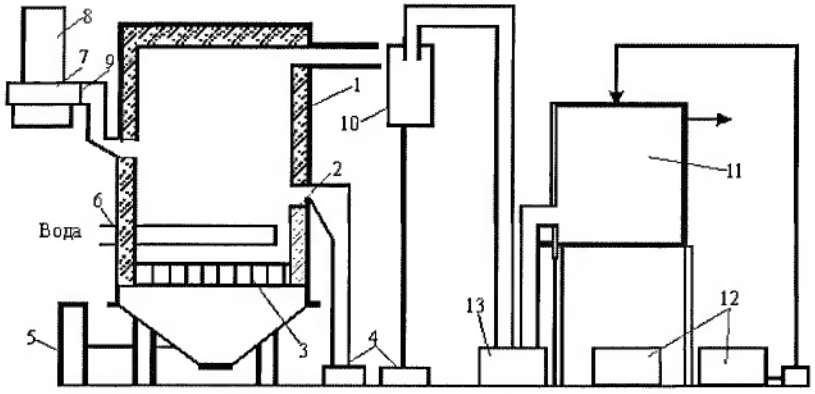


Рисунок 4.5 – Схема установки для випалення молібденітового концентрату в киплячому шарі (КС):

1 – шахта; 2 – розвантажувальний поріг; 3 – подина (розподільна решітка); 4 – збірники огарка і пилу; 5 – повітродувка; 6 – холодильник (кесон); 7 – тарілчастий живильник; 8 – бункер; 9 – шлюзовий затвор; 10 – циклон; 11 – мокрий електрофільтр; 12 – збірники пульпи; 13 – вентилятор

Піч є циліндричною шахтою (1), футерованою жаротривким бетоном або фасонною шамотною цеглиною. У нижній частині шахти розташовані повітророзподільні решітки(3), в які вмонтований ряд сопел з грибоподібними ковпачками, що запобігає розсипаного матеріалу під решітки. Повітря подається під подину повітродувкою (5). Надлишкове тепло з киплячого шару відводиться за допомогою холодильників (6). Концентрат подається в піч за допомогою автоматизованого вузла завантаження, що складається з циліндричного бункера (8), тарілчастого живильника (7), ножа скидання концентрату, бункера герметичного шлюзового затвору скидної труби(9).

На рівні 1000…1500 мм від поду знаходиться розвантажувальний отвір (2), через який безперервно вивантажується недогарок у контейнер (4).

Гази разом із пилом надходять у пиловловлювальні пристрої (циклони, електрофільтри сухі і мокрі (10, 11).

Особливості випалення молибденітових концентратів у БП і КС печах. Випалення молібденітових концентратів у багатоподових печах і печах киплячого шару при певній однаковості в процесах має свої особливості (табл. 4.6 і табл. 4.7).

Таблиця 4.6 – Особливості випалення молибденітових концентратів у МП і КШ

Фактор	МП	КС
S, %	0,005…0,250 – – сульфідна	0,5…0,8 до 1,5 – 50% сульфідна – 50% сульфатна
MoO_2, %	4,0…4,5 до 25 від Mo	Практично немає
Молібдати	Пропорційно кількості домішок $CaMoO_4$, $CuMoO_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$	Практично немає
Сульфати	немає	Пропорційно кількості домішок $CaSO_4$, $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$
Продуктивність, кг/м^2 поду за добу	60…80	1200…1300
Пиловинос, %	17	30…40
В т.ч. сорський концентрат: пилоподібний	–	60…80
гранульований	–	30…40
Вміст сірки в концентраті, %	30…35	15…35
Вміст сірки в пилу циклона, %	10…12 (сульфідна)	8…10 (сульфідна)
Випал гранул, S, %	–	1–2 (сульфідна)
Поведінка ренію: ступінь сублімації, %	60…70	90…95

Таблиця 4.7 – Орієнтовний склад недогарка після випалення молібденітового концентрату, % (за молібденом)

МП		КС	
Сполука	%	Сполука	%
MoO_3	70…80	MoO_3	80…90
MoO_2	4…25	$CaMoO_4$	0,1…0,5
$CaMoO_4$	0,5…1,0	$FeMoO_4$	0,1…0,5
$FeMoO_4$	0,5…1,0	$CuMoO_4$	0,1…0,5
$CuMoO_4$	0,5…1,0	MoS_2	0,5…2,5
MoS_2	0,1…0,3	$CaSO_4$	0,5…1,0
–	–	$Fe_2(SO_4)_3$	0,5…1,0
–	–	$CuSO_4$	0,5…1,0

4.3.3 Виробництво триоксиду молібдену

У промисловості чистий триоксид молібдену отримують гідрометалургійним способом або способом сублімації. Оскільки недогарки від випалення молібденітового концентрату можуть містити, залежно від вживаного способу випалення, різні за раціональним складом компоненти, то поведінка їх при цих способах також розрізняється.

У воді практично нерозчинні хімічні сполуки: MoS_2, $CaWO_4$, Fe_2O_3, CuO, SiO_2; мало розчинні: MoO_2, $CaMoO_4$, $CuMoO_4$, $FeMoO_4$; певною мірою розчинні: $CaSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$.

В аміачному і содовому розчинах практично нерозчинні сполуки: MoS_2, $CaWO_4$, Fe_2O_3, SiO_2, MoO_2, $CaMoO_4$; вступають в хімічну реакцію: $CuMoO_2$, $FeMoO_4$, $CaSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, при цьому відбувається утворення сполук, які або переходять у розчин (Cu, Mo, So, Zn), або осідають (Cu, Fe, Ca, Zn), залежно від вживаного реагенту при вилуговуванні. У солянокислих розчинах практично нерозчинні: MoS_2, MoO_2, SiO_2.

Виходячи з цих загальних знань хімічних властивостей сполук, для недогарків вибирають технологічний процес гідрометалургійної переробки: аміачне вилуговування (для стандартних концентратів) або содове вилуговування (для некондиційних концентратів із високим вмістом міді і заліза).

Аміачне вилуговування недогарків. Основні хімічні реакції процесу

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + 2H_2O;$$

$$CuMoO_4 + 6NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O;$$

$$FeMoO_4 + 6NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + [Fe(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O;$$

$$Fe_2(MoO_4)_3 + 6NH_4OH = 3(NH_4)_2MoO_4 + 2Fe(OH)_3\downarrow;$$

$$CuSO_4 + 6NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4;$$

$$ZnSO_4 + 6NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4;$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 3(NH_4)_2SO_4 + 2Fe(OH)_3\downarrow;$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_2SO_4 + CaMoO_4\downarrow.$$

Запобігти останній реакції і, отже, підвищити загальне витягання молібдену в аміачний розчин можна додаванням карбонату амонію, з яким реагує $CaSO_4$, утворюючи $CaCO_3$. Крім того, у присутності карбонату амонію молібдат кальцію частково розпадається за реакцією

$$CaMoO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + (NH_4)_2MoO_4$$

Проте реакція швидко припиняється через утворення на частинках молібдату плівки карбонату кальцію. Наявність іонів CO_3^{-2} у розчині дозволяє переводити у відвальні хвости не гідроокис заліза, а карбонат, який менше адсорбує молібдат амонію і сприяє меншим втратам молібдену з хвостами.

Хімічні сполуки – MoS_2, $CaMoO_4$, $CaWO_4$, Fe_2O_3, SiO_2, MoO_2 переходять в хвости. Залишок після вилуговування і сушіння становить 10…30 % від маси недогарку. В ньому вміст молібдену досягає 5…25 %, тому огарки обробляють за спеціальною схемою.

У заводських умовах недогарок вилуговують 8…10 %-им розчином аміаку при Т:Р = 1: 3…1: 4 і при температурі не більше 50…60 °С. Надлишкова концентрація аміаку в розчині складає 25…30 г/л, витрата – від 115 до 140 % від стехіометричної кількості.

Вилуговування недогарка проводять не концентрованим, а розбавленим розчином аміаку, оскільки в концентрованому розчині відбувається «цементація» осаду і зниження швидкості вилуговування, зважаючи на утворення на поверхні часток нерозчинних з'єднань полімолібдатів.

Вилуговування проводять у реакторах із механічною мішалкою або барабанних обертових вилуговувачах з кулями. Пульпу фільтрують на фільтрах безперервної або періодичної дії.

Очищення розчинів молібдату амонію від домішок. Розчини молібдату амонію містять домішки міді, цинку, заліза, нікелю, лужноземельних і лужних металів, іони SO_4^{-2} та ін. Домішки міді, цинку і нікелю знаходяться у складі міцних комплексних аніонів $[Me(NH_3)_4]^{-2}$. Залізо двовалентне утворює

нестійкий аміакат, а залізо тривалентне знаходиться у складі колоїдних частинок гідроксиду. Очищення від домішок міді і заліза проводять осадженням сірчастим амонієм за реакцією

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + NH_4HS + 3H_2O = CuS\downarrow + 5NH_4OH.$$

Розчин сірчастого амонію додають в аміачний розчин (блакитний колір) невеликими порціями, контролюючи повноту осадження за осадом, що утворюється. Надлишок сірчастого амонію помітний за світло-коричневим кольором розчину. Його надлишок може бути ліквідований додаванням деякої кількості свіжого аміачного розчину або недогарка.

Виділення молібдену з аміачних розчинів. Для виділення молібдену з аміачних розчинів застосовують два способи:

1) Випарювання і кристалізація.

2) Нейтралізацію кислотою з виділенням тетрамолібдату амонію.

За способом випарювання парамолібдат амонію $3(NH_4)_2\cdot 7MoO_3\cdot 4H_2O$ кристалізується з розчинів молібдату амонію при pH = 6,5…7,0. На випарювання надходять розчини, що містять 120…140 г/л MoO_3 (щільністю 1,09…1,12 г/см^3). Операцію проводять у випарних апаратах, виготовлених з нержавіючої сталі, з паровою сорочкою. Щоб уникнути утворення кисліших і тонкодисперсних молібдатів, у розчині підтримують деякий надлишок аміаку (5…10 г/л), а також ретельно перемішують розчин.

Кристалізацію проводять у кристалізаторах із мішалкою і охолодженням у декілька послідовних стадій. При першій кристалізації виділяється 50…60 % солі, при другій – ще 15…20 %, при третій – 10 %.

Хвостовий маточний розчин повертають на аміачне вилуговування.

При підкисленні розчинів молібдату амонію (з концентрацією MoO_3 від 140 до 300 г/л) до pH = 2…3 при температурі 50…70 °С й інтенсивному перемішуванні молібден виділяється у складі дрібнокристалічного осаду двохводного тетрамолібдату (метамолібдату) $(NH_4)_2Mo_4O_{13}\cdot 2H_2O$ або $(NH_4)_2O\cdot 4MoO_3\cdot 2H_2O$

$$4(NH_4)_2MoO_4 + 5H_2O \rightarrow (NH_4)_2Mo_2O_{13}\cdot 2H_2O + 6NH_4OH.$$

Залежність вмісту молібдену в маточному розчині від pH при нейтралізації розчину молібдату амонію соляною кислотою наведено на рис. 4.6.

Двохводний тетрамолібдат амонію – метастабільна фаза. При контакті з маточним розчином відбувається його дегідратація з утворенням безводного стабільного тетрамолібдату $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ з утворенням частинок менше 1 мкм. Об'ємний осад, що утворюється, важко відділяється від маточного розчину й адсорбує домішки.

Для збереження більшого кристалічного осаду рекомендується швидке відділення осаду від маточного розчину фільтрацією на нутч-фільтрі або центрифузі.

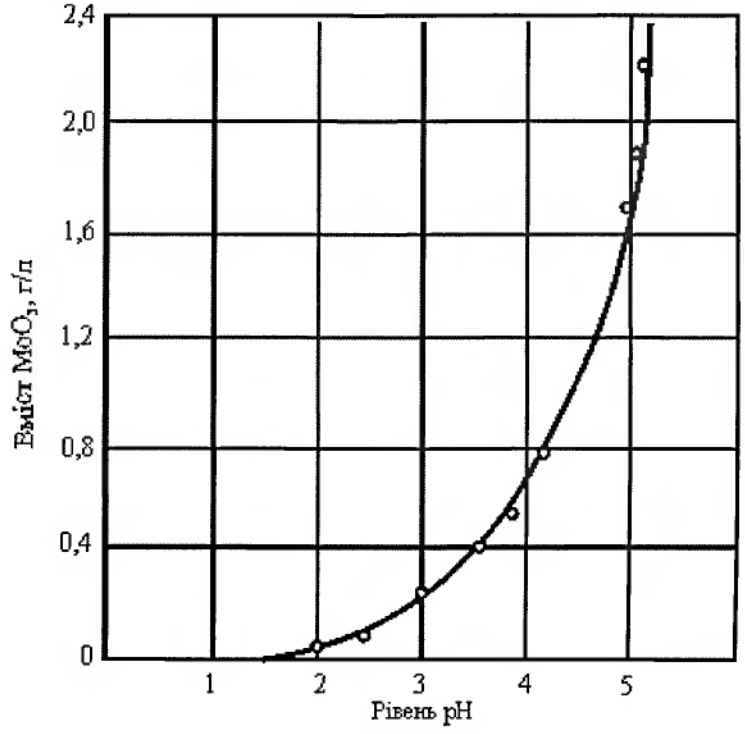


Рисунок 4.6 – Залежність вмісту молібдену в маточному розчині від pH при нейтралізації розчину молібдату амонію соляною кислотою

При осадженні з розчинів із концентрацією 280 г/л MoO_3 виділяється 97…98 % молібдену. У кислому маточному розчині залишається 2…3 % молібдену і велика частина домішок, виключення становить вольфрам, велика частина якого соосідає з полімолібдатом. Проте в кристалах знаходиться підвищена кількість домішки іонів хлору (0,2…0,4 %), що важко вимиваються водою. Для очищення тетрамолібдату від хлору й отримання необхідного гранулометричного складу, проводять перекристалізацію осаду через аміачний розчин. З цією метою кристали тетрамолібдату розчиняють й 3…7 %-му розчині аміаку при 70…80 °С до насичення (густина розчину 1,41…1,42 г/см^3). Після охолодження розчину до 15…20 °С з нього виділяють 50…60 % молібдену у

складі парамолібдату амонію. Маточний розчин може зазанавати послідовної 8…10-кратної перекристалізації тетрамолібдату. Поступово в маточному розчині накопичуються домішки і його виводять, приєднуючи до розчину, що направляється на осадження сульфідів.

Виділення тетрамолібдату зі слабокислих розчинів з наступною перекристалізацією осаду через аміачні розчини забезпечує отримання парамолібдату амонію вищої чистоти, ніж це досягається при використанні способу випарювання і кристалізації зонта.

Термічне розкладання парамолібдату амонію. У виробничій практиці триоксид молібдену отримують термічним розкладанням парамолібдату амонію (ПМА) при 450…500 °С в барабанних печах безперервної дії

$$(NH_4)_2Mo_4O_{13}\cdot 4H_2O \xrightarrow{90...100\ ^\circ C} (NH_4)_2Mo_4O_{13} \xrightarrow{200\ ^\circ C} (NH_4)_2Mo_4O_{13} \xrightarrow{280...380\ ^\circ C} MoO_3.$$

У результаті цього процесу отримують порошок триоксиду молібдену світло–зеленого кольору. Білі включення свідчать про неповне розкладання парамолібдату, а чорні – показник часткового відновлення MoO_3 аміаком.

Загальна витяжка молібдену з концентрату в готовий продукт при переробці молібденітового концентрату за гідрометалургійною схемою становить 94…95 %.

Витяжка молібдену з хвостів після вилуговування недогарків. У хвостах від аміачного вилуговування недогарків може знаходитися від 5 до 50 % молібдену (частіше 5…20 %) у вигляді молібдату кальцію і заліза, двооксиду молібдену, молібденіту, іонів $(MoO_4)^{-2}$, оксиду і гідроксиду заліза, кремнезему; іноді вольфрам у формі шеєліту або вольфраміту.

Існують такі способи переробки хвостів:

– лужне розкривання (спікання з содою або вилуговування розчинами соди);

– солянокислотне розкладання.

Лужне розкривання. Спікання проводять при температурі 700…750 °С в окиснювальній атмосфері. Хімічні реакції, які протікають, виглядають такі:

$$CaMoO_4 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CaCO_3;$$

$$FeMoO_4 + 2Na_2CO_3 + ½O_2 = Na_2MoO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2;$$

$$MoO_2 + Na_2CO_3 + ½O_2 = Na_2MoO_4 + CO_2;$$

$$2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 2CO_2.$$

Продукт випалення вилуговують водою або содовим розчином при

температурі 80…100 °С. Проте при значному вмісті в хвостах MoS_2 і MoO_2 необхідно проводити додаткове випалення з метою окиснення цих сполук до MoO_3.

При содовому способі відбувається складний перехід від розчинів молібдату натрію до розчинів молібдату амонію. Зазвичай такий перехід здійснюється через осадження ферромолібдату

$$3Na_2MoO_4 + 2FeCl_3 + nH_2O = Fe_2(MoO_4)_3\cdot nH_2O + 6NaCl.$$

Відфільтровані жовто-коричневі осади феромолібдатів вилуговують аміачною водою (див. реакції вище). При цьому частина молібдену залишається в хвостах внаслідок адсорбційних властивостей об'ємних осадів гідроксиду заліза. Повніше витягання молібдену в розчин забезпечується випаленням осадів феромолібдату при 800 °С. При цьому феромолібдат розкладається на MoO_3 і Fe_2O_3.

Викладена технологія має недоліки:

1. При значному вмісті в хвостах мінералів вольфраму, вони повністю вступають в реакцію з содою і більшою мірою переходять у содовий розчин. В усіх наступних операціях вольфрам супроводжує молібден і забруднює парамолібдат амонію.

2. Аміачні розчини містять підвищену кількість іонів натрію.

Кислотний спосіб. При обробці хвостів 30 %–вою соляною кислотою при кімнатній температурі (Т:Р=1:1) усі молібдати розкладаються з утворенням молібденової (переходить в осад) і оксихлормолібденової комплексної кислоти типу $H_2(MoO_2Cl_4)$, що переходить в розчин

$$CaMoO_4 + 6HCl = H_2(MoO_2Cl_4) + 2H_2O.$$

Діоксид молібдену і молібденіт не розкладаються в соляній кислоті та залишаються в нерозчинній частині хвостів разом із SiO_2 і мінералами вольфраму. Таким чином, молібден розподіляється між осадом і розчином, що небажано. Для того, щоб перевести молібден в один продукт (осад) у пульпу додають аміачну воду до pH середовища 2,3…3,4, при цьому молібден майже повністю (98,9 %) осідає у складі феромолібдату і молібденової кислоти

$$H_2(MoO_2Cl_4) + 4NH_4OH = H_2MoO_4 + 4NH_4Cl + 2H_2O.$$

Кальцій, частина надлишкового заліза, мідь, магній, лужні метали залишаються в кислому розчині. Після фільтрації і промивання 1 %-им розчином соляної кислоти (контролюється відмивання від іонів кальцію) осад обпалюють при 550…600 °С (для окиснення MoO_2, MoS_2 і розкладання феромолібдатів) і далі вилуговують аміачною водою.

Міра вилуговування підвищується при додаванні карбонату амонію. Зміст

молібдену в хвостах становить 0,5 – 0,9 %, а втрати молібдену з відвальними хвостами не перевищують 1 % від первинного складу молібдену в концентраті. Загальна витяжка молібдену в товарний продукт – парамолібдат амонію – досягає 94,5–95,5 %.

Виробництво триоксиду молібдену методом сублімації з недогарків. Спосіб заснований на здатності триоксиду молібдену сублімувати при відносно низьких температурах (температура кипіння MoO_3 – 1155 °С). Використовується в США, Австрії, КНР. Початковою сировиною є високоякісні молібденітові концентрати, %: Mo – 56, Cu – 0,16; Ca – 0,06; Al_2O_3 – 0,28; Zn – 0,06; Mg – 0,08; P – 0,03; Pb – 0,04; Fe – 0,38; SiO_2 – 4,5; As – сліди.

Технологічні показники сублімації молібдену з огарків від випалення молібденітових концентратів (продуктивність печі і чистота сублімованого триоксиду молібдену) визначаються:

– тиском пари і швидкістю випару MoO_3 при температурі процесу (рис. 4.7);

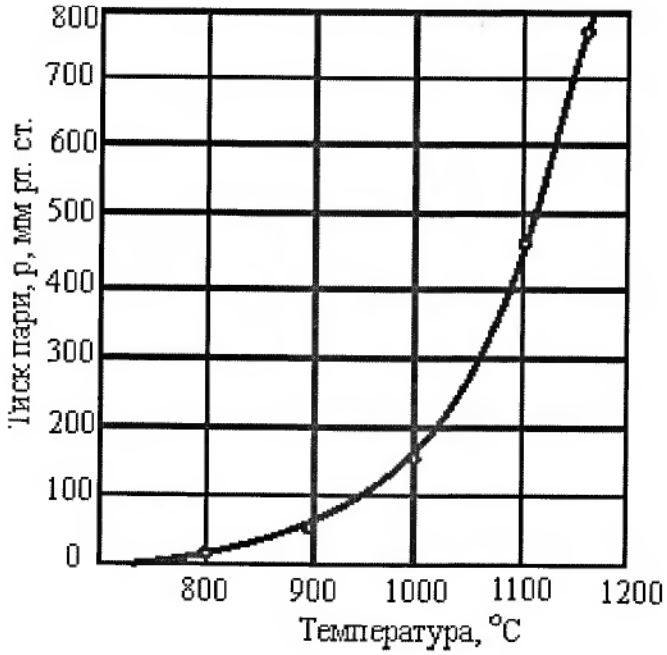


Рисунок 4.7 – Залежність тиску пари над рідким триоксидом молібдену від температури

– взаємодією триоксиду молібдену з домішками, що присутні в недогарку, та їх поведінкою при сублімації (рис. 4.8).

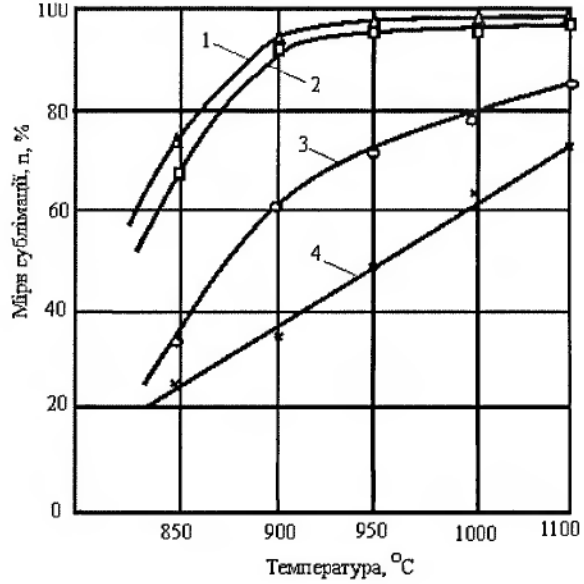


Рисунок 4.8 – Залежність впливу домішок на міру сублімації триоксиду молібдену при різних значеннях температури:

1 – Al_2O_3; 2 – CuO; 3 – Fe_2O_3; 4 – CaO

На заводі в м. Ланжелот фірми «Клаймакс» (США) сублімацію MoO_3 проводять в електричній кільцевій (карусельній) обертовій печі (рис. 4.9).

Технічний оксид молібдену насипають шаром 10…15 мм на кварцовий пісок рухливого поду печі. Вузол завантаження відокремлений від зони сублімації печі перегородкою і проходить зону «знепилювання», з якої дрібна фракція уловлюється в рукавних фільтрах.

Шихту нагрівають за допомогою сіилітових нагрівачів, розташованих під склепінням печі, до температури 1000…1150 °С, коли відбувається випарювання триоксиду молібдену. Через отвори, розташовані навколо печі, подають повітря, з потоком якого сублімати подають у загальний колектор, звідки через систему кулерів – у мішкові фільтри.

Завантажуваний ендогарок проходить під нагрівачами один раз і вивантажується на деку за допомогою спеціального ножа і надходить на подальшу переробку.

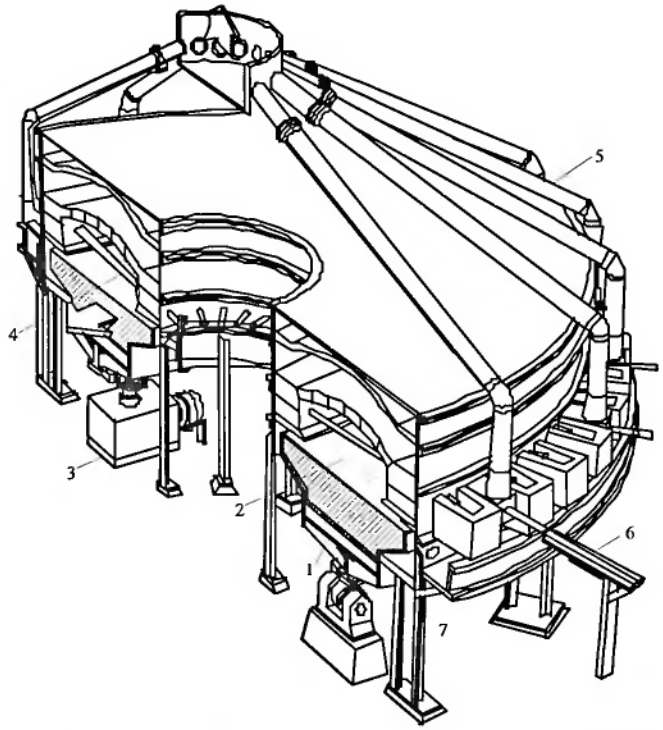


Рисунок 4.9 – Розріз електричної печі безперервної дії з кільцевим обертовим подом для сублімації MoO_3 з огарків (фірма «Клаймакс», США):

1 – кільцевий обертовий под; 2 – шихта; 3 – привід; 4 – силітовий нагрівальний елемент; 5 – труба, що відсмоктує пари триоксиду; 6 – труба, що відсмоктує пил з ділянки завантаження; 7 – отвір для подачі повітря

За один оберт поду сублімується приблизно 60 % триоксиду молібдену. Порошок триоксиду зволожують дистильованою водою, ущільнюють, просушують. Склад отриманого триоксиду молібдену такий, %: MoO_3 – 99,95; Al – 0,002; Ca – 0,001; Cr < 0,005; Cu – 0,001; Fe – 0,001; Mg < 0,0005; Ni < 0,0005; Pb – 0,002; S – 0,015; Si – 0,009; Sn – 0,005; Sn – 0,005; Ti < 0,005.

4.3.4 Азотнокислотний спосіб розкладання молібденітового концентрату

В основу способу переробки молібденітових концентратів покладено реакцію

$$MoS_2 + 6HNO_3 = H_2MoO_4 + 6NO + 2H_2SO_4.$$

Частина молібдену знаходиться у вигляді MoO(NO) або сульфат-

комплексу типу $\left[Mo_2O_5(SO_4)_n\right]^{-(2n-2)}$. Технологічну схему наведено на рис. 4.10.

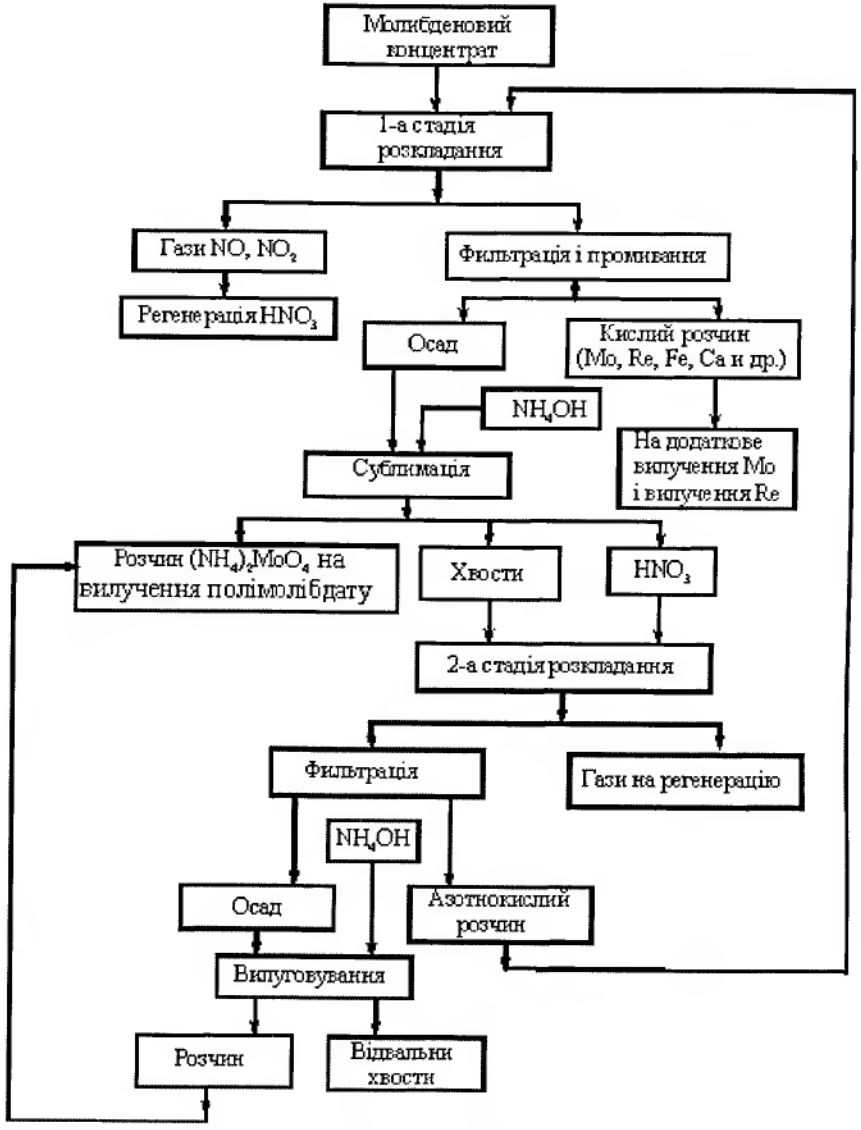


Рисунок 4.10 – Принципова технологічна схема переробки молібденітового концентрату азотною кислотою

Умови процесу: температура 80…90 °С, тривалість 8…10 годин, концентрація азотної кислоти – 25…30 %.

У розчин переходять домішки заліза, міді, кальцію, концентрату молібдену (досягають 20…25 г/л), сюди переходить практично увесь реній (0,01…0,15 г/л). Цей розчин направляють на видобування молібдену і ренію методом екстракції. В осаді переважно залишаються молібденова кислота, концентрат, що не розклався, кварц, частково сульфат кальцію.

Після фільтрації і промивання осад зазанаэ аміачному вилуговуванню 10 %-им розчином аміаку при Р:Т=3:1 і температурі 80 °С (див. раніше описану технологію).

Оскільки при азотно–кислотному розкладанні не відбувається повного розкриття молібдену (зерно мінералу блокується молібденовою кислотою, що утворюється), проводять розкладання два-три рази.

Гази, що містять NO і NO_2, спалюють у полумёї природного газу

$$4NO + CH_4 = 2N_2 + CO_2 + 2H_2O,$$

$$2NO_2 + CH_4 = N_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

4.4 Виділення молібдену з некондиційних молібденітових концентратів

При переробці мідно-молібденових концентратів отримують некондиційний молібденітовий концентрат, %:

$Mo_{заг.}$ – 15,0…22,0; $Mo_{окисл.}$ – 0,2…0,4; Fe – 3,0…7,0; Cu – 2,0…5,0; $S_{заг.}$ – 15,0…23,0; $S_{сульфат}$ – 0,2…0,3; SiO_2 – 21,0…24,0; Al_2O_3 – 10,0…12,0; CaO – 0,8…1,2; MgO – 0,2…0,6; C – 9,0…11,0.

Мінерали: молібденіт, повеліт, халькопірит, пірит, карбонати кальцію і магнію, кварц, алюмосилікати.

Технологічна схема переробки молібденітових концентратів представлена на рис. 4.11.

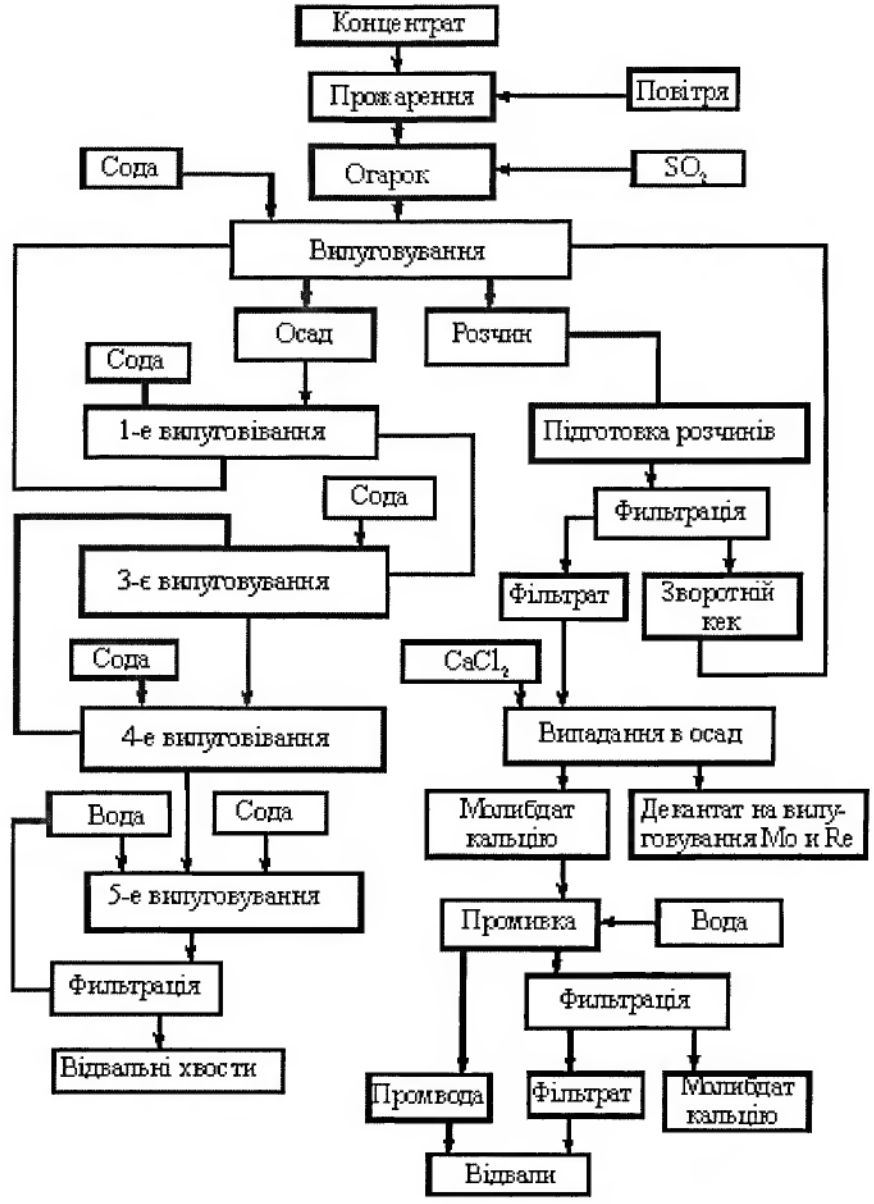


Рисунок 4.11 – Технологічна схема отримання молібдату з некондиційного молібденітового концентрату

Окиснювальне випалення проводять у печах киплячого шару при температурі 650…660 °С. Вища температура випалення порівняно з випаленням кондиційних концентратів пояснюється тим, що спікання недогарку настає при вищій температурі, у зв'язку з наявністю в концентраті Fe_2O_3, SiO_2 та інших тугоплавких компонентів. Для забезпечення високої міри витягання молібдену після випалення недогарки вилуговують розчинами соди:

$$MoO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CO_2,$$

$$2CuMoO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 2Na_2MoO_4 + CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \downarrow + CO_2,$$

$$FeMoO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Na_2MoO_4 + Fe(OH)_3 \downarrow + CO_2,$$

$$CaMoO_4 + Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + CaCO_3 \downarrow.$$

Разом із молібденом у розчин переходять кремнезем, миш'як, а також частково мідь. Проте, якщо у кінці вилуговування розчини мають нейтральну або слаболужну реакцію, то карбонатні комплекси міді руйнуються і мідь виділяється з розчину у вигляді основних карбонатів. Велика частина кремнезему також осідає в цих умовах (відбувається гідроліз Na_2SiO_3 із виділенням H_2SiO_3).

Вилуговування проводять 8…10 %-им розчином соди в 4…5 стадій за принципом протитечії. Це дозволяє краще використовувати соду і виводити розчини, нейтралізовані свіжою порцією вилуговного матеріалу до pH = 8,0…8,7. Процес проводять в залізних реакторах з мішалками при нагріванні глухою парою через парову сорочку або змійовики. Відфільтровані розчини, що містять 50…70 г/л молібдену, витрачаються на осадження молібдату кальцію розчином хлористого кальцію. Осадження проводять при нагріванні до 80…90 °С в дерев'яних або металевих гумованих чанах. Цілісність осаду залежить від pH розчину, кількості додаткового осадника і початкової концентрації молібдену. Осадження не менше 97…98 % молібдену необхідно провести в нейтральному або слаболужному розчині, використовуючи невеликий надлишок хлористого кальцію (10…15 %), щоб уникнути забруднення осаду сульфатом кальцію. Білий дрібнокристалічний осад молібдату кальцію відмивають водою від сульфатів, фільтрують і прожарюють при температурі 600…700 °С в муфельній печі.

Вміст молібдену в маточних розчинах після осадження молібдату кальцію становить 1 г/л. Молібден витягають з них сорбцією на іонообмінних смолах.

Описана схема виробництва молібдату кальцію з молібденитових напівпродуктів забезпечує витягання молібдену 84,7 %. З відвальними хвостами втрачається 2,4 %, механічні втрати (включаючи випалення) становить 2,8 %.

Контрольні запитання до глави 4

1. Назвіть основні і проміжні оксиди молібдену?
2. Які сировинні джерела молібдену використовують для промислового виробництва?
3. На які групи підрозділяють молібденові руди?
4. Які є способи переробки молібденітових концентратів?
5. Що означає процес окиснювального випалення молібденітових концентратів?
6. Як проводиться процес випалення молібденітових концентратів у заводській практиці?
7. В чому є особливості випалення молібденитових концентратів в багатоподових печах і печах киплячого шару?
8. Як отримують у промисловості чистий триоксид молібдену?
9. Що є в основі азотнокислотного способу переробки молібденітових концентратів?
10. Як здійснюється виділення молібдену з некондиційних молібденітових концентратів?

ГЛАВА 5
ОТРИМАННЯ ВОЛЬФРАМОВИХ І МОЛІБДЕНОВИХ ВИРОБІВ З ПОРОШКІВ

5.1 Загальні відомості

Метали вольфрам, молібден і реній мають високі температури плавлення: вольфрам (W) – 3395+15 °С; молібден (Mo) – 2620+10 °С; реній (Re) – 3180+20 °С. Тому р кількох інших причин отримувати їх безпосередньо з руд і чистих хімічних сполук методами, наприклад, відновного плавлення, важко. У промисловості спочатку отримують їх порошки, а потім і вироби (дріт, листи, фольгу, трубки і так далі). Початковими хімічними сполуками для отримання металів можуть бути: оксиди – WO_3, MoO_3, Re_2O_7; галогеніди – WF_6, MoF_6, WCl_6, $MoCl_5$; карбоніли – $Mo(CO)_6$.

У практиці понад 90 % металів отримують з оксидних сполук. До способів отримання металів належать:

1) Відновлення триоксидів вольфраму і молібдену воднем і вуглецем;

2) Відновлення галогенідів (фторидів, хлоридів) воднем;

3) Металотермічне відновлення оксидів;

4) Термічна дисоціація карбонилів вольфраму і молібдену, дисульфіду молібдену;

5) Електролітичне отримання металів у розплавах солей.

Найбільш поширеним методом є отримання металів, карбідів і сплавів відновленням триоксидів вольфраму та молібдену воднем. Лише на окремих підприємствах застосовують відновлення вуглецем, але лише для отримання карбідів вольфраму і молібдену. На багатьох заводах для отримання карбідів застосовують на першій стадії водневе відновлення оксидів, потім синтезують карбіди з сумішей металу і вуглецю.

5.2 Отримання порошків відновленням оксидів воднем

Порошок вольфраму отримують з вольфрамового ангідриду за такими хімічними реакціями водневого відновлення

$$WO_3 + 0,1H_2 = WO_{2,9} + 0,1H_2O,$$

$$WO_{2,9} + 0,18H_2 = WO_{2,72} + 0,18H_2O,$$

$$WO_{2,72} + 0,72H_2 = WO_2 + 0,72H_2O; \qquad MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O,$$

$$WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O; \qquad MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O,$$

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O; \qquad MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O.$$

Відновлення оксидів воднем може протікати за трьома варіантами:

$WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow \beta - W \rightarrow \alpha - W$ 500…575 °С

$WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_2 \rightarrow \alpha - W$ 575… 800 °С

$WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow \alpha - W$ 775…975 °С

До порошків вольфраму, призначених для виробництва ковкого металу методом порошкової металургії, висувають певні вимоги відносно їх гранулометричного складу. Особливо це важливо при отриманні вольфрамового дроту, що не провисає.

Марки вольфраму:

- ВА – вольфрам із присадками оксидів Al_2O_3, SiO_2, K_2O;
- ВЧ – технічно чистий вольфрам (без присадок).

Гранулометричний склад початкового порошку – 2…3 мкм.

На рис. 5.1 наведено зовнішній вигляд часток вольфрамового порошку.

При відновленні відбувається зменшення розміру частки. Щільність WO_3 становить 7,5 г/см^3 і змінюється до щільності чистого W (19,3 г/см^3), що призводить до зменшення розміру частинки. Проте на практиці немає однозначного зв'язку між розміром частинок WO_3 і порошку вольфраму.

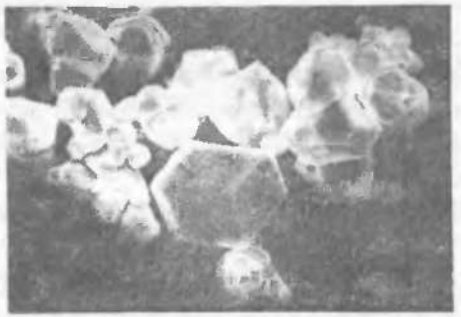


Рисунок 5.1 – Зовнішній вигляд частинок вольфрамового порошку (знято на растровому електронному мікроскопі: ×3000 (при друці зменшено на 9/10))

Швидкість процесу відновлення залежить від концентрації водяної пари, яка в свою чергу, залежить від температури, швидкості просування через піч відновлюваного матеріалу, вологості водню та інших чинників.

Утворенню більших частинок вольфраму сприяють висока температура відновлення і швидкий її підйом уздовж пічного простору, велика швидкість просування матеріалу до зони відновлення з вищою температурою, товстий шар

засипки в лодочка (піддон) відновлюваного матеріалу, мала швидкість подачі водню в піч і його підвищена вологість.

Вказані чинники призводять до укрупнення зерен вольфраму, тому що частина WO_3, що не встигла повністю відновитися до менш легкого WO_2 в низькотемпературних зонах печі, переміщюється в ділянку температур вище 600…650 °С, де помітна леткість WO_3 і сполук типу $WO_{2,9}{\cdot}xH_2O$.

Пари WO_3 і $WO_{2,9}$, відновлюючись воднем на поверхні частинок WO_2 (діючих каталітично), укрупнятимуть розміри останніх. Крім того, в певних ділянках шихти, в її замкнутих порах, у вузьких проміжках між частинками WO_2, де тимчасово може бути підвищена концентрація H_2O, дрібні частинки WO_2 окиснюються, а сполуки $WO_{2,9}{\cdot}xH_2O$, що утворюються, випаровуються і відновлюються на поверхні більших частинок WO_2, збільшуючи їх розміри. Великі частинки WO_2 обумовлюють утворення вольфраму, оскільки з одного зерна WO_2 утворюється одна частинка вольфраму.

Розмір порошку вольфраму дуже чутливий до домішок. Деякі з них (миш'як і сурма) прискорюють відновлення, а фосфор у вигляді фосфорної кислоти помітно підвищує необхідну температуру відновлення.

Змінюючи перераховані вище параметри процесу, можна регулювати як середню величину частинок порошку W, так і набір зерен різної величини, тобто гранулометричний склад порошку.

Відновлення вольфрамового ангідриду воднем проводять у трубних або муфельних електропечах з механізованим просуванням лодочок з початковим матеріалом через нагрівальну камеру печі. Регулювання температури в печі є автоматичне за двома-трьома тепловим зонам.

У багатотрубних печах (рис. 5.2) кількість труб становить 7, 9, 11 або 13 труб діаметром 50…75 мм і завдовжки 5…7 м із сталі Х25Т, розташовані труби в два ряди. У кожусі печі під трубами і над ними знаходиться фасонна вогнетривка кераміка, в пазах якої розташовані спіральні нагрівачі з ніхромового дроту. У завантажувальному кінці печі на спеціальному столі змонтовано механічний штовхач, який складається з коробки швидкостей, гвинта, каретки й електродвигуна. Швидкість просування човників із відновлюваним матеріалом можна міняти в межах 5…30 мм/хв. Продуктивність таких печей щодо порошку W коливається залежно від прийнятого технологічного режиму, діаметра і кількості труб від 3…4 до 10…11 кг/год.

На розвантажувальній стороні кожної печі розташовані холодильники для охолодження човників з отриманим порошком. Водень у піч надходить з боку розвантаження (протитечія) або з боку завантаження човників (прямотечія).

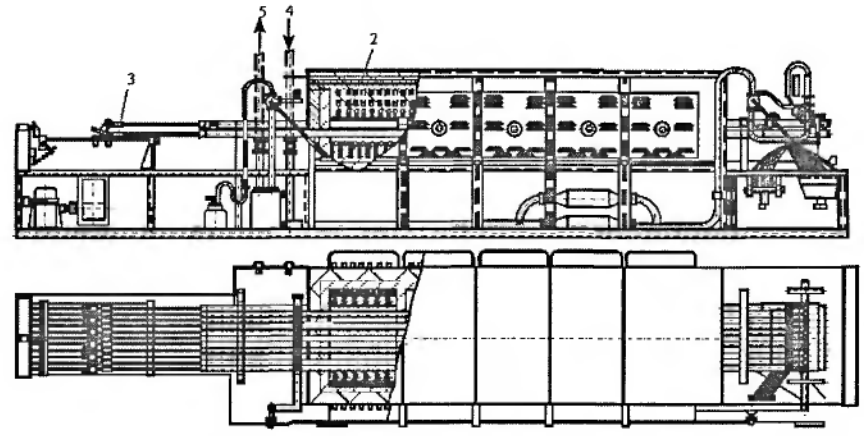


Рисунок 5.2 – Одинадцятитрубна піч для відновлення вольфрамового ангідриду воднем:

1 – робочі труби; 2 – нагрівачі; 3 – штовхачі; 4 – труба для подачі водню; 5 – виведення водню.

Вищою продуктивністю, меншою витратою електроенергії на одиницю продукції і майже повним виключенням ручної праці відзначається печі неперервної дії з обертовою трубою діаметром 250…400 мм і завдовжки 1,5…4,0 м. Один із варіантів такої печі наведено на рис. 5.3. Труба з корозійностійкої сталі з зовнішним діаметром 400 мм і завдовжки 4 м обпирається на два опорні ролики і обертається електродвигуном через систему передач. У внутрішній порожнині труби розташовані діафрагми з отворами по центру і поздовжні ребра з кутового заліза, приварені до труби, що сприяє кращому пересипанню матеріалу при русі через трубу і покращує контакт твердих частинок з воднем. Труба знаходиться в нагрівальній камері печі, корпус якої виготовлено з низьковуглецевої сталі і футерований ультралегковагою цеглиною. У поздовжніх пазах футерування з чотирьох сторін розташовані ніхромові спіральні нагрівачі. Корпус печі встановлено на станині з кутового заліза з кутом нахилу 2…4° у бік розвантажувального кінця. Піч за довжиною ділиться на чотири теплові зони, температура в кожній з яких регулюється автоматично. У передній частині печі знаходиться бункер з розпушувачем і шнековим живильником, герметичність якого забезпечується безперервним завантаженням матеріалу в піч. Водень подається в піч через розвантажувальний бункер, проходить через трубу назустріч відновлюваному матеріалу, виходить через верхню головку печі і поступає на регенерацію.

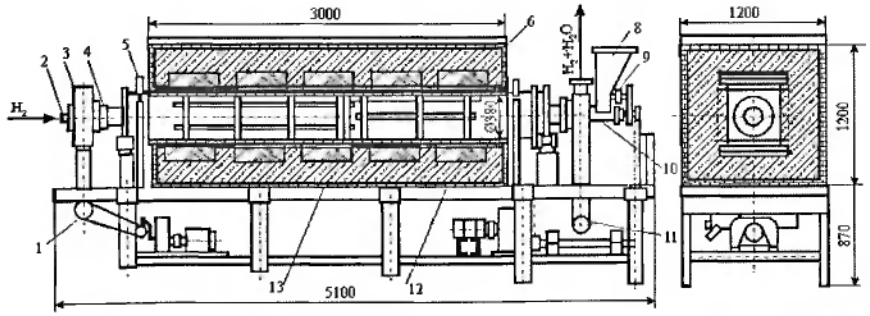


Рисунок 5.3 – Піч відновлення з обертовою трубою:

1 – шнек розвантаження з приводом; 2 – підігрівач водню; 3 – розвантажувальна головка; 4 – сальниковий пристрій; 5 – ударник (підтрушувач); 6 – корпус; 7 – обертова труб; 8 – завантажувальний бункер; 9 – розпушувач; 10 – привід завантаження; 11 – шнек для вивантаження пилу; 12 – нагрівач; 13 – теплоізоляція

Під час переходу матеріалу від WO_3 до WO_2 насипний об'єм скорочується приблизно в два рази, у зв'язку з чим для кращого використання об'єму лодочок або обертової трубчастої печі процес відновлення за реакцією часто здійснюють в дві стадії. Першу стадію відновлення $WO_3 \rightarrow WO_2$ проводять при 600…800 °С, а другу $WO_2 \rightarrow W$ – при 750…950 °С з відповідно різними завантаженнями і швидкістю просування початкового матеріалу, залежними також від конструкції печі. Проте при цьому мають місце додаткові втрати оксиду вольфраму.

Загалом, при водневому відновленні отримуваний дрібно- і середньозернистий порошок вольфраму може містити до 0,3 % кисню і мати насипну щільність не менше 2,5 г/см^3, а грубозернистий порошок вольфраму – до 0,2 % кисню при насипній щільності не менше 9 г/см^3.

Змішування і формування порошків. *Змішування* – це приготування однорідної механічної суміші з металевих порошків різного хімічного і гранулометричного складу або суміші металевих порошків з неметалевими. Найбільш важливим завданням змішування є забезпечення однорідності суміші.

Найбільш поширеним є механічне змішування компонентів у кульових млинах, ідентичних тим що вживаються при помелі, і змішувачах.

Формування – це технологічна операція, в результаті якої металевий порошок утворює порошкове формування, тобто тіло, що має задані форму, розміри і щільність.

5.3 Пресування порошків

Пресування порошків у прес-формі. Завдання пресування полягає в наданні порошкоподібному тілу певної форми, при заданій щільності заготовки.

Пресування порошків у холодному стані здійснюють у матрицях прес-форми, гідростатичним пресуванням, мундштуковим пресуванням, прокаткою та іншими способами.

Для виробництва дроту і листів невеликого розміру вольфрамові та молібденові порошки пресують у штабики в сталевих рознімних пресформах квадратного перерізу (від 10×10 до 40×40 мм), завдовжки 500…600 мм (рис. 5.4).

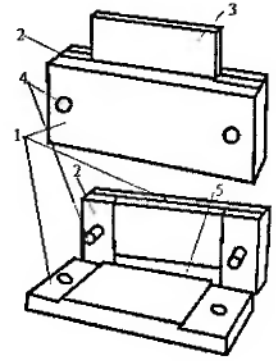


Рисунок 5.4 – Прес–форма для пресування штабиків вольфраму і молибдену з порошків:

1 – бічні пластини (щоки); 2 – торцеві вкладиші; 3 – пуансон; 4 – з'єднувальні штифти (шпильки); 5 – нижня підкладка.

Частинки порошків вольфраму і молібдену майже не зазанають пластичної деформації на холоді. Для зменшення зовнішнього і міжчастинкового тертя та досягнення рівномірної щільності заготовки перед пресуванням до порошку додають рідке мастило, наприклад, розчин гліцерину й спирту (1,5:1,0). Мастило при пресуванні вичавлюється до стінок прес-форми і, змащуючи їх, зменшує тертя частинок порошку об стінки. При наступному спіканні мастило випаровується.

Пресування ведуть при питомому тиску пресування 150…650 МПа на гідравлічних пресах з двома вертикальними циліндрами для навантаження пуансона і горизонтальним циліндром для здавлювання країв прес-форми.

При цьому отримують штабики з щільністю 12…13 г/см^3, що відповідає пористості 30…40 %.

Гідростатичне пресування застосовують для отримання металокерамічних заготовок простої форми і неточних розмірів, а також для формування великих заготовок однорідної щільності масою 100…300 кг і пористістю 30…35 %.

Металевий порошок, поміщений в еластичну гумову або металеву оболонку (рис. 5.5), піддають усебічному обтисканню рідиною, що подається під тиском в робочу камеру (рис. 5.6).

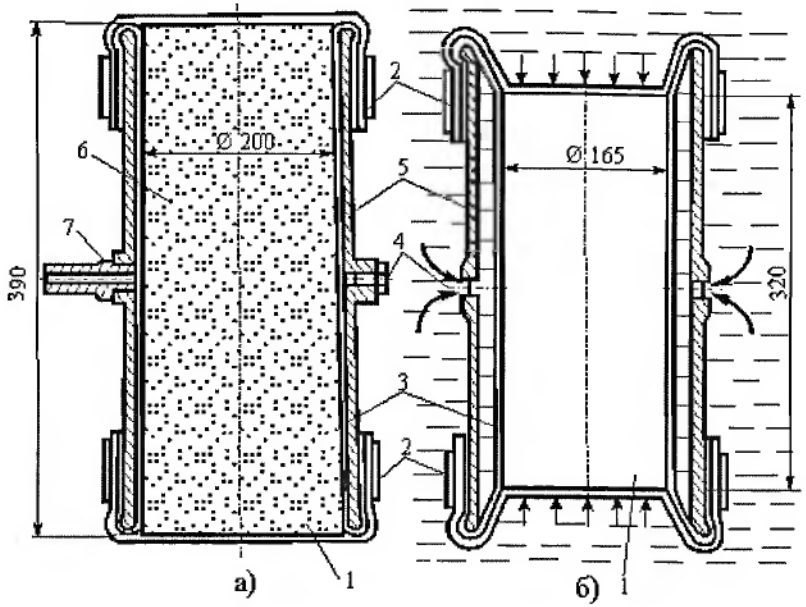


Рисунок 5.5 – Схематичний розріз прес-форми для гідростатичного пресування циліндричної заготовки:

а – заповнена прес–форма; б – форма після пресування;

1 – гумова кришка (берет); 2 – гумові манжети; 3 – гумова оболонка; 4 – пробка; 5 – металева обойма; 6 – порошок, що пресується; 7 – штуцер.

При гідростатичному пресуванні немає тертя порошку о стінки прес-форми, що забезпечує рівномірну щільність пресованої заготовки. Гідростатичним пресуванням формують заготовки циліндричної або прямокутної форми (сутунки для прокату), а також трубки і вироби складнішої форми. Потрібну геометричну форму отримують, поміщаючи еластичну оболонку в сталеві обойми (рис. 5.5).

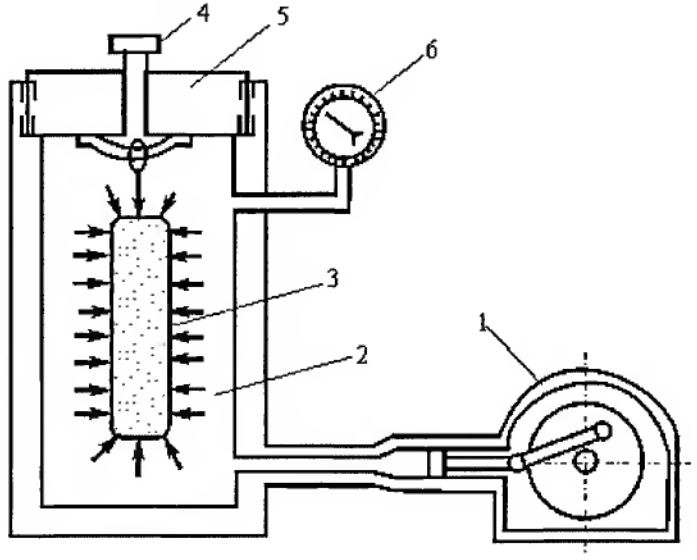


Рисунок 5.6 – Схема апарату для гідростатичного пресування:

1 – насос високого тиску; 2 – камера високого тиску; 3 – пресована заготовка в еластичній оболонці; 4 – вентиль для випускання тиску; 5 – затвор; 6 – манометр

До недоліків гідростатичного формування відносять труднощі витримки розмірів отримуваних заготовок близькими до заданих і необхідність застосування механічної обробки при виготовленні виробів точних форм і розмірів, а також невелику продуктивність процесу.

Мундштукове пресування застосовують для отримання металокерамічних виробів із великим співвідношенням довжини до діаметра (рис. 5.7).

При мундштуковому пресуванні в шихту додають 10 % пластифікатора (парафіну). Форма виробу задається формою матриці і може бути будь-якої складності. Порожні профілі отримують із застосуванням голки. Вироби, отримані цим способом, мають рівномірну щільність. Для пресування металокерамічних деталей застосовують механічні (ексцентрикові, кривошипні, кулачкові) і гідравлічні преси.

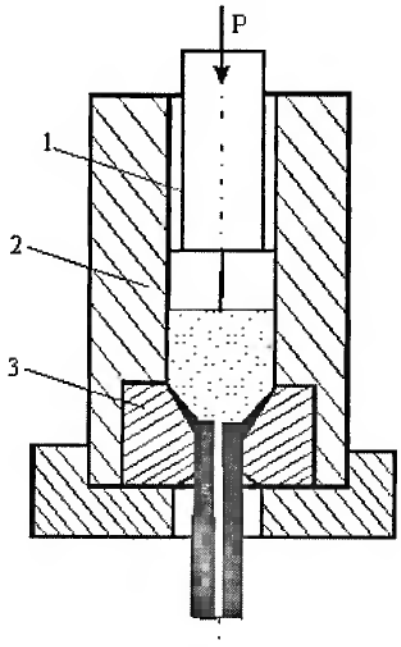


Рисунок 5.7 – Схема мундштукового пресування:
1 – пуансон; 2 – контейнер; 3 – матриця

Прокатка металевих порошків. Прокаткою металевих порошків отримують спресовану стрічку, яку піддають спіканню. Металеві порошки прокочують у вертикальному і горизонтальному напрямах. При прокатці у вертикальному напрямку (рис. 5.8 а) на валки 3 встановлюють бункер, який оберігає порошок 2 від розсипу. У бункері створюється стовп порошку такої висоти, що необхідна для безперервного надходження порошку під дією власної маси в центр деформації. Центр деформації визначається кутом захоплення. При прокатці в горизонтальному положенні (рис. 5.8 б) застосовують похилий жолоб або примусову подачу порошку шнековим механізмом.

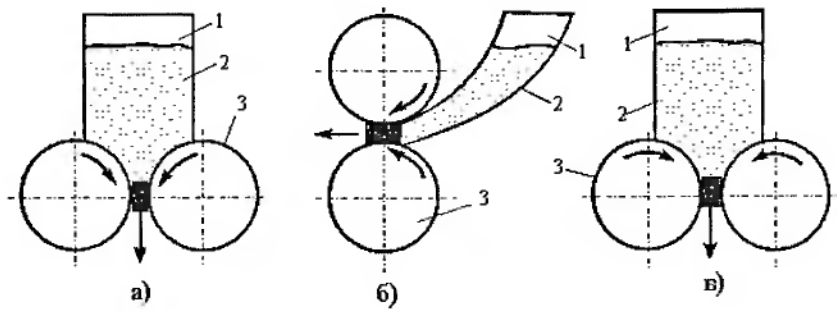


Рисунок 5.8 – Схема прокатки металевих порошків

Прокаткою можна отримувати дво- і тришарові стрічки за схемою, що наведена на рис. 5.8 в. Сьогодні методом прокатки металевих порошків отримують стрічки завтовшки 0,025…3,0 мм і завширшки 300 мм.

Перспективним методом порошкової металургії є прокатка металокерамічних матеріалів. Перед звичайним пресуванням вона має ряд переваг: відсутність дорогих прес-форм; можливість отримання виробів відносно великих розмірів при малій товщині і більш однорідними за щільністю; вища продуктивність; значно менша потужність прокатних станів, ніж потужність пресів для виробництва виробів тієї самої площі.

Гаряче пресування. При гарячому пресуванні в прес-формі виріб не лише формується, але й зазнає спікання, що дозволяє отримувати безпористий матеріал з високими фізико–механічними властивостями. Гаряче пресування можна здійснювати у вакуумі, в захисній або відновлювальній атмосфері, в широкому інтервалі температур (1200…1800 °С) і при нижчих тисках, ніж холодне пресування. Цим методом отримують вироби з важкодеформованих матеріалів (бориду, карбідів та ін.).

Шлікерне формування. Шлікерним називають формування металевого порошку заповненням шлікером, що є стійкою суспензією порошку в рідині, пористої форми, що забезпечує видалення рідини із шлікеру. При цьому процес отримання заготовки з порошку здійснюють без докладання зовнішнього зусилля.

Для приготування шлікера використовують порівняно дрібні порошки з розміром частинок до 30…40 мкм (бажано до 5…10 мкм), суспензія яких у воді, спирті або чотирихлористому вуглеці однорідна і не розшаровується протягом тривалого часу. Кількість твердого в шлікері становить 40…70 %. Шлікер містить також деяку кількість добавок (дефлокулянтів – кислот або лугів, різних

солей), що перешкоджають злипанню твердих частинок. Форму для шлікерного формування виготовляють із гіпсу, корозійностійкої сталі, спеченого скляного порошку, пластику. Щоб отримати заготовку, шлікер спочатку наливають у форму, а потім через деякий час виливають із неї.

Механізм формування полягає в осадженні твердих частинок на стінках форми під дією спрямованих до них потоків рідини. Ці потоки виникають у результаті вбирання рідини в гіпсову форму під впливом розрідження, що створюється за перфорованою стінкою сталевої або скляної форми, або під впливом відцентрових сил, що створюють тиск у декілька мегапаскалів при так званому відцентровому шлікерному формуванні.

Відносна щільність отримуваних заготовок може досягати 60 %. Зв'язок між частинками обумовлений насамперед їх механічним зчепленням.

Шлікерне формування дозволяє виготовляти труби, посудини і вироби сферичної та інших складних форм, які важко отримати іншими методами, особливо у разі крихких порошкоподібних матеріалів (карбідів, нітридів, силіцидів, боридів та інших хімічних сполук різних металів).

Динамічне (імпульсне) формування. Формування металевого порошку або порошкове формування, при якому ущільнення виробляється ударними хвилями в інтервалі часу, що не перевищує 1 с., Сьогодні дедалі більш широко впроваджується в практику порошкової металургії завдяки таким перевагам: до мінімуму знижуються витрати на прес-інструмент; відсутній або зводиться до мінімуму прояв пружної післядії; забезпечується досягнення високої (92…95 %) відносної щільності отримуваної заготовки.

Залежно від виду джерела енергії формування називають вибуховим, електрогідравлічним (електрогідродинамічним), електромагнітним, пневмомеханічним і вібраційним.

При вибуховому формуванні енергія порохових газів надає певної швидкості снаряду, що ударяє по пресувальному пуансону, або передається на пресований порошок усебічно через рідину, причому порошок знаходиться в еластичній оболонці. Виділення тепла, що відбувається при ущільненні порошку, призводить до нагрівання контактних міжчастинкових ділянок і полегшує процес їх деформації. В результаті, щільність (хоча й не завжди) і особливо міцність досягають більшого значення, порівнянно зі звичайними методами формування статичними навантаженнями.

5.4 Спікання порошкової формовки

Спіканням порошкової формовки називають нагрівання і витримку її при температурі, що нижча за точку плавлення основного компонента, з метою забезпечення заданих механічних і фізико-хімічних властивостей.

Це одна з найважливіших технологічних операцій, результатом якої є перетворення неміцного порошкового тіла на міцний спечений виріб із властивостями, що наближаються (а іноді й переважають) до властивостей литого металу. Таке перетворення є наслідком зміни характеру міжчастинкових контактів: якщо у формуванні або вільно насипаному порошку частинки пов'язані між собою механічно (зчепленням, зачепленням і обпиранням одних часток на інші), то в спеченому виробі утворюються великі ділянки речовини, що належить відразу декільком частинкам. Щільність, міцність і інші фізичні та механічні властивості спечених виробів залежать від властивостей початкових порошків і умов виготовлення: тиску пресування, температури, часу й атмосфери спікання, а також інших чинників.

Можливі два основні різновиди процесу спікання – твердофазне, тобто без утворення рідкої фази, і рідкофазное, при якому нагрівання порошкового формування проводять при температурі, що забезпечує появу рідкої фази.

Твердофазне спікання. Поверхнева й об'ємна дифузія атомів. Механізм процесу спікання схематично наведено на рис. 5.9.

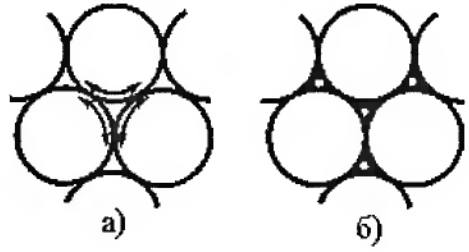


Рисунок 5.9 – Схема збільшення контактних ділянок і сфероїдизації пор у результаті поверхневої міграції атомів:

а – до спікання; б – після спікання

Речовина складається з атомів, зв'язки яких обумовлені зв'язками електронного рівня, а електрони здійснюють коливальні рухи. Особливу рухливість мають атоми, розташовані на вільних поверхнях, внаслідок ненасиченості їх силових ліній. Надлишок енергії Гіббса у поверхневих атомів виявляється в наявності поверхневого натягу, що прагне скоротити вільну поверхню. Досягши певної температури, атоми, розташовані на вільних

поверхнях, набувають достатньої рухливості для переміщення (міграції) з виступів (менш стійкі стани) до западин і інших місць контакту частинок, де запас енергії Гіббса (вільної енергії) менший і, отже, стан атомів стійкіший. Процес поверхневої міграції атомів призводить до згладжування вільних поверхонь і сфероїдизации пор. При цьому зростає поверхня контакту між частками, завдяки чому збільшується міцність усього брикета (штабика).

Іншим важливим чинником у процесі спікання є дифузія. Дифузія є процесом переміщення речовин у результаті хаотичного руху його частинок, що викликаний кінетичною енергією, або спрямованого їх руху, обумовленого градієнтом концентрації чи хімічного потенціалу. В останньому випадку дифузія відбувається у напрямкуменшої концентрації дифундуючого агента або більшого хімічного потенціалу розчинника. На практиці дифузія є часто результатом поєднання обох вказаних явищ.

Залежно від шляхів міграції атомів, іонів і молекул розрізняють об'ємну дифузію (в глибині решітки), дифузію уздовж граней кристалів (по внутрішніх поверхнях тіла) та поверхневу дифузію (по зовнішній поверхні).

Існують два стани дифузійного потоку: стаціонарний і нестаціонарний.

При стаціонарному стані параметри потоку в будь-якій цій точці не міняються в часі, і в кожен цей елементарний об'єм за одиницю часу проходить стільки ж речовини, скільки покидає його.

Тому більш дисперсні порошки з сильно розвиненою поверхнею ущільнюються при нагріванні з більшою швидкістю, оскільки мають великий запас поверхневої енергії.

Якщо нагрівати порошкове тіло до деякої температури і витримати, то усадка в перший момент проходить швидко, а потім сповільнюється і майже припиняється. При підвищенні температури швидкість ущільнення в перший момент знову зростає, а потім знову сповільнюється через деякий час. І так при кожному новому підвищенні температури. Це обумовлено з тим, що запас вільної енергії системи пов'язаний не лише з величиною поверхні частинок, але і з кількістю дефектів на одиницю площі або об'єму. У перший момент при нагріванні дефектів багато, і кожна частинка як би прагне позбавитися від них – усадка йде швидко. Потім кількість дефектів наближається до рівноважного стану для цих умов, усі види наявних поверхонь поділу між частинками й усередині них зменшуються, і усадка сповільнюється.

Зростання зерен при спіканні (рекристалізація) – одне з важливих спостережуваних явищ. Оскільки при цьому дрібні зерна зникають, то сумарна поверхня поділу між частинками й усередині них зменшується, що енергетично

вигідно. В ідеальному випадку, через якийсь достатньо великий проміжок часу з конгломерату частинок різного розміру міг би утворитися монокристал, тобто одне дуже велике зерно. Проте практично зростання зерен триває не до утворення з них монокристала, а лише до їх деякого середнього розміру у зв'язку з гальмівним впливом сторонніх включень, що знаходяться по межах зерен: пор, плівок на поверхні частинок порошку (газових, оксидних та ін.), домішок і тому подібне. Збільшення розміру частинок при порівняно невеликих температурах відбувається за рахунок змін у приповерхневих шарах (поверхневої рекристалізації). З підвищенням температури рекристалізація починається в усьому об'ємі брикету і називається *міжчастинковою збиральною рекристалізацією.* Як правило, спечені брикети характеризуються порівняно невеликими розмірами зерен, хоча в окремих випадках можна отримати дуже великозернисту структуру.

Наведений спрощений механізм спікання не враховує ряд чинників, що можуть вплинути на характер процесу:

–наявність домішок;

–плівок оксидів і адсорбованих газів на частинках металів;

–наявність активної газової атмосфери.

У результаті процесу спікання (витримка спресованого брикету при певній температурі) досягається зміцнення брикету і його усадка (зменшення об'єму пор). Брикет набуває структури, характерної для компактних металів. Проте на відміну від металу, отриманого плавленням, він все ж має значну залишкову пористість, що зникає тільки після механічної обробки штабика (кування, протягання).

Спікання вольфрамових і молібденових штабиків проводять у дві стадії: попереднє низькотемпературне спікання і високотемпературне спікання (зварювання).

Низькотемпературне спікання. Попереднє спікання вольфрамових штабиків ведуть при 1150…1300 °С і молібденових – при 1100…1200 °С у муфельних електропечах (муфель з алунду) в середовищі водню. Нагрівачем служить молібденовий дріт. Після витримки протягом 30…120 хв. (залежно від розмірів) отримують помітно зміцнені штабики, проте, лінійна усадка їх незначна (2…3 %). Спресовані штабики мають відкриту пористість. Водень дифундує в пори штабика і відновлює тонкі плівки оксидів. Це створює чисто металевий контакт між кристалами штабика і покращує умови спікання.

У реальних порошках вольфраму і молібдену знаходиться 0,05…0,20 % кисню, у вигляді оксидів, які при спіканні у водневій атмосфері відновлюються,

що приводить до збільшення площі металевих контактів і прискорення перебігу процесів.

Важливу роль у формуванні структури вольфрамових штабиків при спіканні і в регулюванні процесу рекристалізації вольфрамового дроту при його експлуатації відіграють домішки і присадки, що вводяться в початковий триоксид вольфраму перед відновленням воднем.

Найбільш поширеними присадками є: силікат калію, оксид алюмінію і торію, що вводяться в триоксид вольфраму у формі азотнокислих солей.

У процесі високотемпературного спікання штабика присадки K_2O, SiO_2, Al_2O_3 видаляються до такої міри, що методами спектрального і хімічного аналізу не можна відрізнити за складом спечені штабики марки ВА і ВЧ. Проте в рекристалізованому дроті проявляється різка відмінність в їх структурі і властивостях.

Присадка оксиду торію не випаровується в процесі спікання. Розташовуючись по межах зерен, механічно перешкоджаючи їх зростанню, забезпечує отримання штабиків із дрібнозернистою структурою, а також затримує рекристалізацію при відпалі вольфрамового дроту.

Вольфрамові і молібденові штабики спікають у середовищі водню в дві стадії. Перша – попереднє спікання (при 1150…1300 °С для вольфраму і 1100…1200 °С для молібдену) – проводиться з метою деякого зміцнення штабика і довідновлення плівок оксидів, що залишилися на поверхні частинок у заготовці, пори якої в більшій частині наскрізні і сполучаються з відкритими порами на поверхні заготовки. Штабик зазнає невеликої усадки (2…3 %) від первинних розмірів.

Для низькотемпературного спікання застосовують електричні муфельні печі. Муфель (чи труба) електропечі виконано з алунду, що не розм'якшується до 1000 °С, нагрівач – спіраль з молібденового дроту. Штабики укладають у нікелеві або сталеві човники (до 50 штук) на підкладку з вольфрамового (чи молібденового) порошку. Витримка відбувається у водні від 30 хв до 2 год залежно від розміру штабика.

Високотемпературне спікання (зварювання). Високотемпературне спікання здійснюється у спеціальному апараті, схему якого наведено на рис. 5.10. Штабик (6) вертикально закріплюють в охолоджуваному водою ковпаку (4) між двома затискними контактами (3, 8), що складаються з охолоджуваних водою мідних голівок (4), в які вмонтовані дві молібденові або вольфрамові пластини – щипці (7).

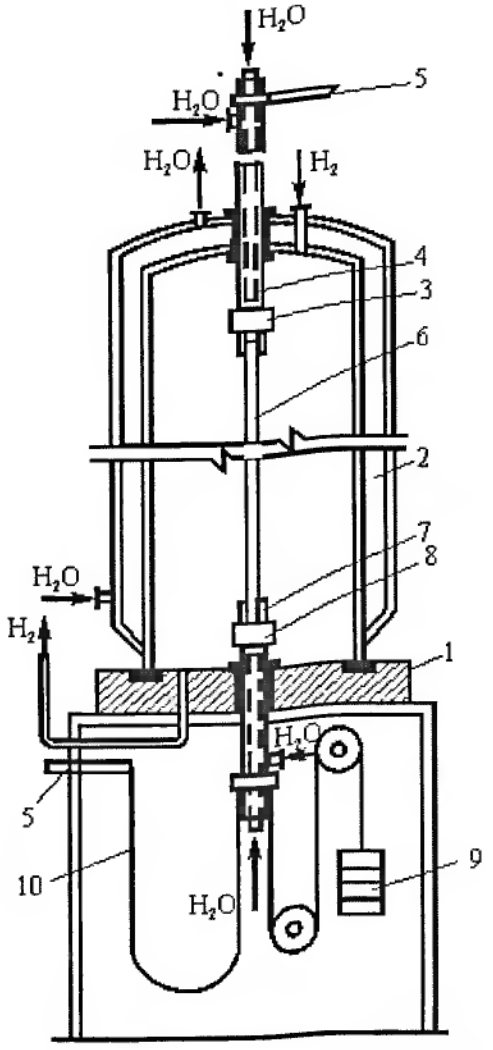


Рисунок 5.10 – Схема апарату для високотемпературного спікання (зварювання) вольфрамових і молібденових штабиків:

1 – сталева плита; 2 – охолоджуваний ковпак; 3 – верхній нерухомий контакт; 4 – струмопідвід; 5 – шина, що підводить струм; 6 – спікаємий штабик; 7 – затискні щипці; 8 – нижній рухливий контакт; 9 – противовантаж; 10 – гнучкий струмовідвід

До головок підводять за допомогою мідних охолоджуваних водою труб змінний електричний струм зниженої напруги (15…20 В) промислової частоти. Нижній контакт (8) має бути рухливим, оскільки в процесі зварювання відбувається значна усадка штабика, його довжина зменшується приблизно на 15 % і жорстке закріплення контакту може спричинити розрив штабика. Рухливість нижнього контакту забезпечується роликовим механізмом з урівноважувальним пристроєм з противагою (9); підведення струму здійснюється за допомогою гнучких шин (10), а води, що охолодної – гнучкими шлангами. Підіймання ковпаків здійснюється за допомогою пневмоциліндрів. Під ковпак безперервно подається сухий водень.

Режим зварювання залежить від марки вольфраму. Так, наприклад, штабик із чистого порошку вольфраму (марка ВЧ) і з порошку з присадками оксидів торію, лантану й ітрію (ВТ, ВЛ, ВИ) зварюють за одну стадію. За 12…15 хв силу струму збільшують до створення температури 2800…3000 °С (88…93 % від сили струму переплавлення штабику), витримують штабик при максимальній силі струму 12…20 хв, після чого струм вимикають. Зварювання штабиків із кремнелужного та алюмінієво-оксидною присадкою (ВА) проводять в дві стадії. Першу стадію при силі струму 48…50 % від струму переплавлення (2000…2200 °С). На цій стадії завдяки збереженню відкритої пористості випаровується велика частина кремнелужної присадки. Другу стадію проводять в окремому апараті при максимальній силі струму 93 % від струму переплавлення.

Присадка ThO_2 (оксид торію) не випаровується в процесі спікання, розташовуючись по межах зерен, діоксид торію механічно перешкоджає їх зростанню, забезпечує отримання штабика з дрібнозернистою структурою, а також затримує рекристалізацію при відпалі вольфрамового дроту.

Після зварювання щільність вольфрамових шабиків досягає 17,5…18,5 г/см^3 (пористість 10…15 %). Вони повинні мати однорідну дрібнозернисту структуру з кількістю зерен 800…2000 на 1 мм (марки ВЧ). У зв'язку з дрібнозернистістю молібденових порошків, усадка штабиків молібдену відбувається швидко і завершується при 2200…2400 °С за 10…15 хв. Пористість спечених молібденових штабиків становить 6…10 %. Зовнішній вигляд спресованого і звареного вольфрамового штабика наведено на рис. 5.11.

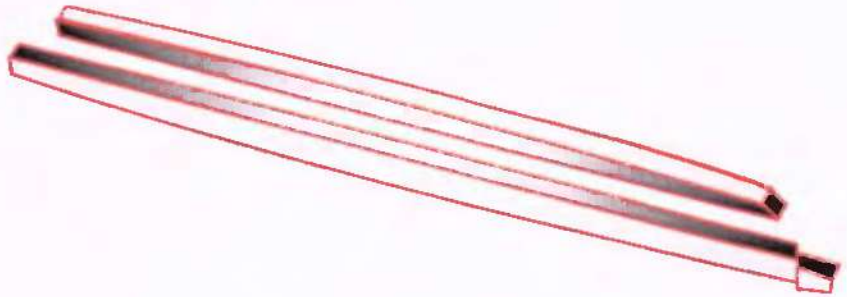


Рисунок 5.11 – Зовнішній вигляд спресованого і звареного вольфрамового штабика 10×10×300 мм

Спікання великих заготовок проводять в печах із непрямим нагрівом. На рис. 5.12 наведено схема розробленої в СРСР вакуумної методичної печі безперервної дії для спікання молібденових штабиків великих перерізів. Нагрівачами служать графітові стрижні. Заготовки укладаються в графітові контейнери, які за допомогою механічного штовхача проходять через камеру спікання, а потім – через камеру охолодження. Спікання проводять при 1900…1950 °С протягом 6…9 год при тиску в печі 0,13 Па. Контейнери зі штабиками завантажують у піч і вивантажують із неї через шлюзи, що мають евакуаційні камери.

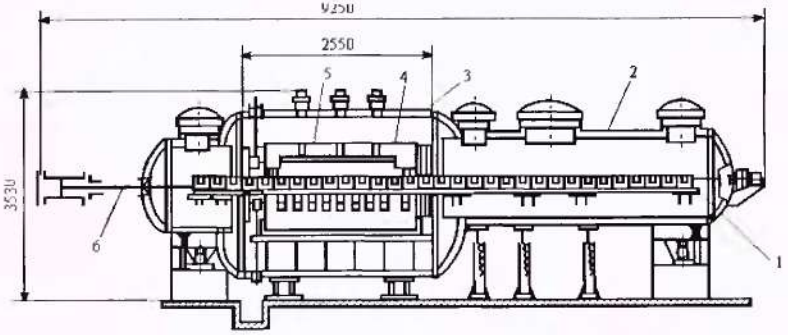


Рисунок 5.12 – Схема вакуумної печі безперервної дії для спікання молібденових заготовок:

1 – потяг графітових контейнерів; 2 – камера охолодження; 3 – камера спікання; 4 – теплоізоляція; 5 – графітові нагрівачі; 6 – штовхач із гідроциліндром

Для спікання великих заготовок масою 100…300 кг, отриманих гідростатичним пресуванням, використовують індукційні печі. Спікання молібденових заготовок проводять у водні при 1700…1830 °С протягом 3…15 год (залежно від температури і розміру заготовок). Великі вольфрамові заготовки спікають в індукційних печах при 2400…2500 °С і тривалій витримці (приблизно 20 год).

Кування штабиків. Після спікання вольфрамові і молібденові штабики на холоду крихкі. Проте в нагрітому стані (1300…1400 °С) штабики можна піддавати куванню, а потім волочінню або прокатуванню в листи. Зі збільшенням міри деформації пластичні властивості металів зростають, а температура обробки знижується.

Кування штабиків квадратного перерізу в круглі прутки, призначені для волочіння дроту, здійснюють на ротаційних кувальних машинах (рис. 5.13). Принцип їх дії полягає в тому, що штабик, заздалегідь нагрітий у печі (у водневому середовищі), зазнає великої кількості ударів (10000…12000 хв.$^{-1}$) від двох кувальних плашок, що обертаються з великою швидкістю навколо осі вольфрамового прутка і здійснюють зворотно-поступальний рух по діаметру в пазах обертового вала машини.

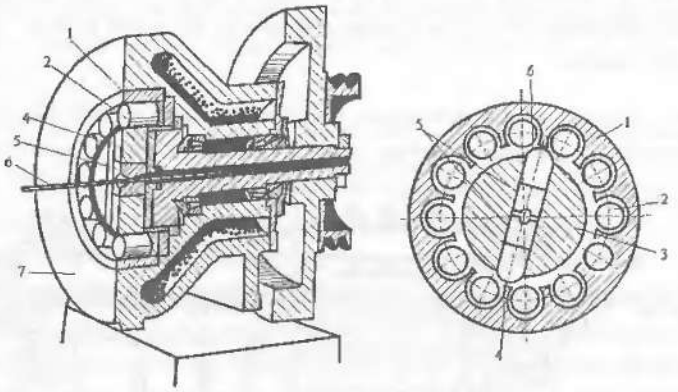


Рисунок 5.13 – Схема ротаційної кувальної машини:

1 – обойма; 2 – ролики; 3 – шпиндель з каналом для прутка; 4 – повзуни; 5 – штампи (плашки); 6 – пруток; 7 – станина

Кількість ударів за 1 хв залежить від кількості роликів та обертів шпинделя. Змінюючи діаметр плашок, отримують прутки діаметром 2…3 мм.

Зміну структури вольфраму в процесі механічної обробки показано на рис. 5.14. Поліедрична структура перетворюється на волокнисту.

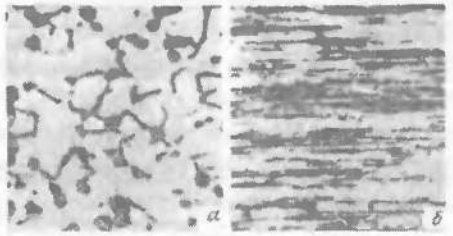


Рисунок 5.14 – Структура спеченого вольфрамового штабика (а) і кованого прутка (б), діаметром 2,5 мм (×100)

Волочіння прутків. Далі ковані прутки надходять на волочіння з метою отримання дроту. Для цього пруток у нагрітому стані пропускають спочатку на великі ланцюгові і блокові волочильні стани із застосуванням фільєр із твердих сплавів (від 2,0 до 0,5 мм), потім на машинах багатократного середнього і щонайтоншого волочіння (від 0,5 до 0,01 мм). Для волочіння вольфрамового дроту тонше 0,3 мм застосовують алмазні фільєри. Для запобігання окисненню і зменшення зносу плашок пруток перед надходженням у піч нагріву покривають аквадагом (суміш тонкого графіту з аміачною водою з додаванням цукру). Схему установки для волочіння вольфрамового дроту наведено на рис. 5.15.

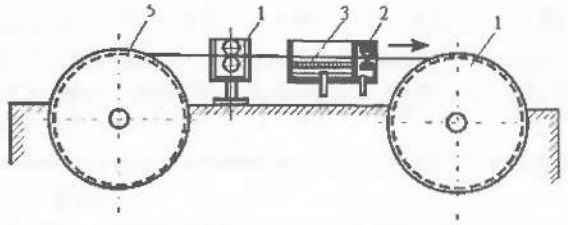


Рисунок 5.15 – Схема установки для волочіння вольфрамового дроту:

1 – ведучій барабан; 2 – фільєри; 3 – піч (газова або електрична); 3 – мастильна коробка; 5 – спусковий барабан

Температура волочіння вольфрамового дроту змінюється у міру зменшення діаметра дроту від 800 до 500 °С. У процесі кування і волочіння початкова рівноважна структура заготовки перетворюється на «волокнисту», складається з дрібних кристалів, орієнтованих уздовж осі обробки.

Контрольні запитання до глави 5

1. З яких сполук отримують на практиці метали?
2. З якої сполуки отримують порошок вольфраму?
3. На якому обладнанні проводять відновлення вольфрамового ангідриду воднем?
4. Що забезпечує використання печі безперервної дії з обертовою трубою?
5. Що являє собою процес змішування і формування порошків?
6. Що є основним завданням пресування?
7. Які види пресування порошків вольфраму використовують у промисловості?
8. Як здійснюється спікання порошкового формування?

ГЛАВА 6
МЕТАЛОКЕРАМІЧНІ ТВЕРДИ СПЛАВИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

6.1 Загальні відомості

Тверді сплави поєднують велику твердість з високим опором зносу і високою міцністю.

Тверді сплави класифікують:

а) за призначенням:

– інструментальні тверді сплави;

– конструкційні сплави;

– жароміцні і жаростійкі сплави;

б) за складом:

– вольфрамо-кобальтові WC-Co (ВК);

– титан-вольфрам-кобальтові WC-TiC-Co (ТК) Тика;

– титан-тантал-вольфрам-кобальтові WC-TiC-TaC-Co (ТТК).

Основними матеріалами для виробництва твердих сплавів на основі карбіду вольфраму служать: вольфрамовий ангідрид, паравольфрамат амонію, вольфрамова кислота, оксид кобальту, сажа. Початкові матеріали мають відповідати таким технічним умовам:

Вольфрамовий ангідрид: $W \geq 55…60$ %; домішки $Si \leq 1,0$ %; $S \leq 0,5…1,0$ %; $Mo \leq 0,3$ %; $Cu \leq 0,15…0,20$ %; $P \leq 0,05$ %;

Оксид кобальту: $Co \geq 70$ %; $Na \leq 0,018$ %; $Ca \leq 0,01$ %; $Fe \leq 0,06$ %; $Ni \leq 1,5$ %; $Mn \leq 0,09$ %; насипна маса порошку – не вище 0,75 г/см^3;

Двооксид титану: $TiO_2 \geq 99,5$ %; $Fe_2O_3 \leq 0,10$ %, $SO_4 \leq 0,10$ %; $P_2O_5 \leq 0,06$ %; $SiO_2 \leq 0,20$ %.

Лампова сажа (продукт неповного згорання або термічного розкладання вуглеводнів): $H_2O \leq 0,5$ %.

Матеріали, що потрібні для виготовлення продукту, але не входять до його складу, називаються допоміжними і до них відносять: стиловий спирт, водень, графіт, коракс, бензин, парафін та ін.

Карбіди тугоплавких металів можуть бути отримані такими методами:

– отримання литих карбідів;

– вуглецювання порошків металів (чи оксидів) твердим вуглецем;

– вуглецювання порошків металів (чи оксидів) газами, що містять вуглець (часто у присутності твердого вуглецю);

– осадження з газової фази (метод нарощування);

– хімічне виділення карбідної фази або вуглецевих феросплавів або розплавів (метод розчинення);

– електроліз розплавів відповідних солей.

6.2 Отримання карбідів

Отримання литих карбідів засноване на сплаві металів із вуглецем і можливо тільки в електричній або високочастотній печі, оскільки температура утворення і плавлення карбідів тугоплавких металів знаходиться в межах 2500…4000 °С. Це спричиняє певні технічні труднощі, тому спосіб отримання литих карбідів має обмежене застосування.

Отримання карбідів вуглецюванням порошків металів або оксидів металів твердим вуглецем має найбільше поширення і використовується для промислового застосування карбідів вольфраму, титану, молібдену, танталу, ванадію та ін.

Технологічну схему отримання твердого сплаву на основі ВК подано на рис. 6.1.

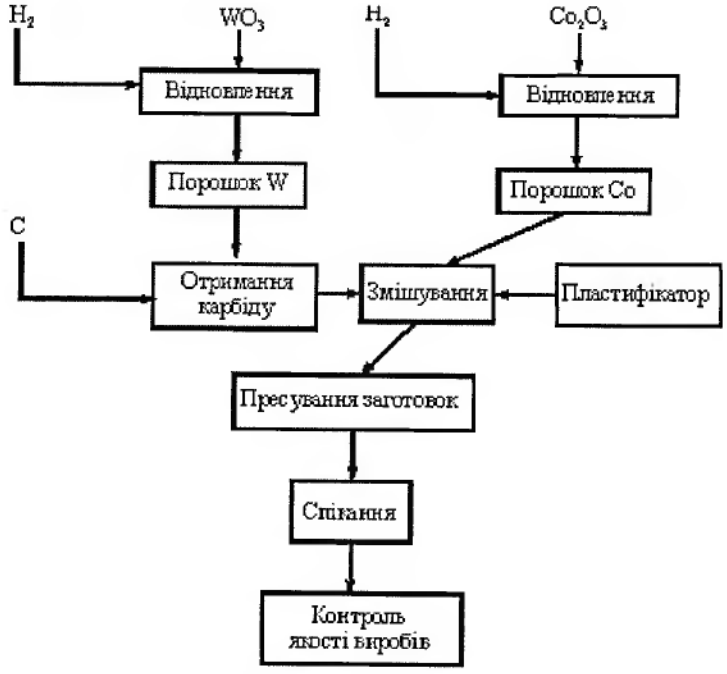


Рисунок 6.1 – Технологічна схема отримання виробів із карбідів

Як початкову сировину при цьому способі використовують порошки чистих металів або їх оксидів. Вуглець уводять в суміш у вигляді тонкого порошку цукрового вугілля або сажі. Суміш металу (або оксиду) з вуглецем ретельно перемішують у кульових млинах сухим або мокрим способами.

При змішуванні металу з твердим вуглецем дають від 5 до 10 % надлишку вуглецю, оскільки в металевих порошках є залишковий кисень, а також для компенсації часткового вигорання вуглецю в печі.

Вуглецювання (карбидизацію) проводять за одну чи декілька стадій в електричних або рідше газових печах (рис. 6.2).

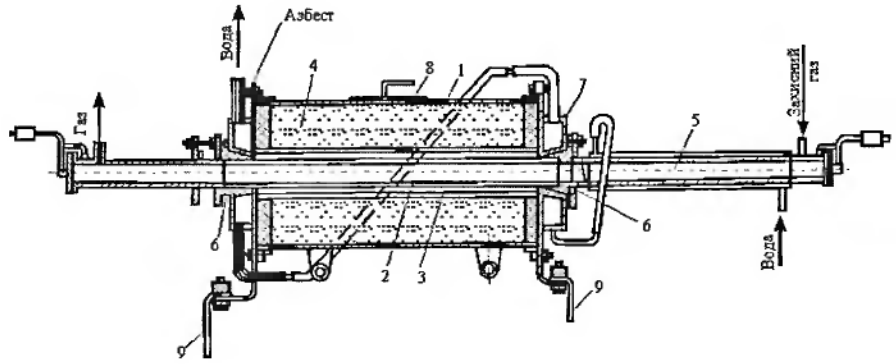


Рисунок 6.2 – Схема графітово-трубчастої печі опору:

1 – кожух; 2 – графітова труба напруження; 3 – екрануюча графітова труба; 4 – теплоізолююча засипка сажі; 5 – холодильник; 6 – контактні графітові конуси; 7 – охолоджувана контактна голівка; 8 – люк; 9 – шини для підведення струму

Як захисний газ використовують водень, окис вуглецю, метан і суміші цих газів. Процес утворення карбідів протікає за такими основними реакціями

1) У твердій фазі

$$Me + C \leftrightarrow MeC;$$

$$MeO + 2C \leftrightarrow MeC + CO.$$

2) У газовій фазі:

$$Me + 2CO \leftrightarrow MeC + CO_2;$$

$$MeO + 3CO \leftrightarrow MeC + 2CO_2.$$

Оптимальний склад шихти і температурний режим реакцій подано в таблиці. 6.1.

Таблиця 6.1 – Оптимальний склад шихти і температурний режим реакцій

Карбід	Склад шихти	Температура реакції, °С
TiC	TiO_2 + сажа; $Ti(TiH_2)$ + сажа; TiO_2 + сажа + хлорні похідні вуглеводнів	1700…2100
VC	$V_2O_5(V_2O_3)$ + сажа; V + сажа	1100…1200
TaC	Ta_2O_5 + сажа; Ta + сажа	1300…1500
Mo_2C	MoO_3 + сажа; Mo + сажа	1200…1400 1100…1300
WC	WO_3 + сажа; W + сажа + вуглеводні	1400…2000 1200…1400

Зовнішній вигляд порошку карбіду вольфраму, знятого на електронному мікроскопі, подано на рис. 6.3.

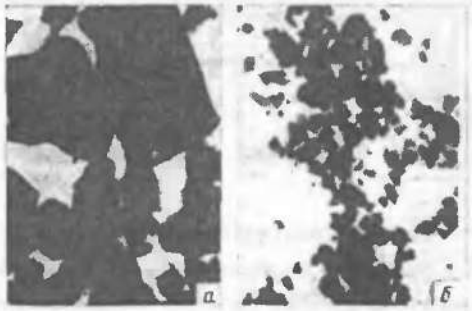


Рисунок 6.3 – Порошок карбіду вольфраму, знятого на електронному мікроскопі (×10000): а – до помелу; б – після мокрого помелу протягом 48 год

6.3 Спікання карбіду вольфраму і кобальту

Спікання полягає в нагріванні виробу до температури 1330…1550 °С, витримці виробу при цій температурі та охолодженні. Основною метою спікання є ущільнення і зміцнення спресованих заготовок, які після цього повинні мати задані фізичні і механічні властивості.

При спіканні спресованих порошків відбуваються такі процеси:

– підвищення рухливості атомів;

– зняття залишкової напруги на поверхні кристалів;

– розчинення карбіду вольфраму в кобальті з утворенням γ-Co (див. діаграму системи WC-Co на рис. 6.4);

– зміна контактної поверхні між частинками;

– утворення рідкої фази (γ-Co+WC);

– переміщення рідкої фази по поверхні зерен карбіду вольфраму (рідка течія);

– переміщення частинок;

– зміна поверхні частинок;

– зміна механічних властивостей;

– рекристалізація.

Спочатку до проведення спікання спресований виріб являє собою механічну суміш індивідуальних ретельно перемішаних частинок порошків кобальту і карбіду вольфраму. При нагріванні спресованого виробу відбуваються вказані вище процеси.

Під час нагрівання виробу твердого сплаву в тілі, що спікається, утворюється деяка кількість рідкої фази у вигляді розплавленого γ-кобальту (рис. 6.4).

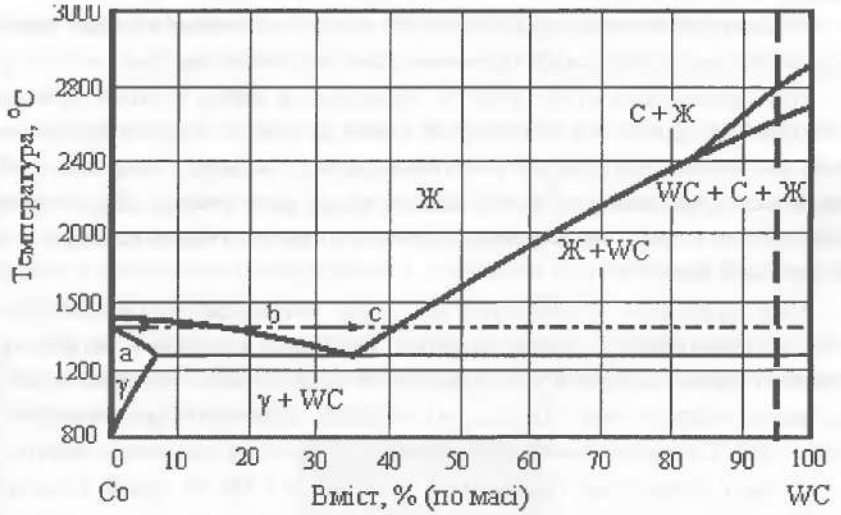


Рисунок 6.4 – Діаграма системи WC-Co

Кобальт змочує зерна карбіду вольфраму, частково розчиняє його та утворює твердий розчин. Розчинність карбіду вольфраму в кобальті становить близько 10 %.

Ущільнення при появі рідини може відбуватися внаслідок переміщення твердих частинок під впливом поверхневого натягу рідини. Крім того, ущільненню сприяє процес перекристалізації карбідних зерен через рідкий кобальт.

На наступній стадії спікання збільшується середній розмір зерен карбіду вольфраму. Інтенсивність зростання зерна карбіду вольфраму залежить від кількості рідкої фази, що визначається вмістом кобальту в спікливий суміші, тому середній розмір зерен карбіду вольфраму в сплавах із високим вмістом кобальту більший, ніж у сплавів з низьким змістом.

Зерна WC розчиняються в рідині внаслідок різниці в поверхневій енергії дрібних і великих частинок, а також різної міри наближення їх кристалічних грат до рівноважного стану.

Процеси, що відбуваються при спіканні сплавів, проходять у такому порядку:

•При температурі 200…400 °С відділяються пластифікуючі речовини;

•При температурі 400…700 °С відновлюються оксиди кобальту, заліза і вольфраму;

•У інтервалі температур 800…1100 °С зварюються окремі карбідні зерна в місцях їх дотику. При цьому відбувається деяке зміцнення виробу.

•При температурі 1150…1300 °С утворюються тверді розчини на основі кобальту. Цей процес супроводжується досить активною усадкою. На діаграмі стану закінчення дифузійного розчинення відповідає точка «а», після чого з'являється рідка фаза (рис. 6.4). Кількість рідкої фази з часом збільшується і приблизно при 20 % WC в розчині (точка «b») увесь кобальт переходить до складу рідкої фази;

•При досягненні температури плавлення евтектики, що складається з кобальту з розчиненими в ньому карбідом вольфраму і вуглецем, вступають в дію сили поверхневого натягу. Це приводить до переміщення карбідних зерен до так званої «рідкої» течії. Процес відбувається приблизно при температурі 1300…1400 °С і закінчується майже повним ущільненням спікливого виробу;

•У міру підвищення температури від 1400 до 1500 °С триває додаткове розчинення зерен карбіду вольфраму в рідкому кобальті, доки утримання його в рідкій фазі не досягне ~ 38 % (точка «с»). У цьому інтервалі температур починається зростання зерен карбідної фази, здебільшого відбувається перекристалізація через рідку фазу. У цей період зварювання карбідних зерен і розчинення їх у розплавленому кобальті досягають своєї межі. Розплавлений цемент заповнює усі проміжки і пори між карбідними зернами. При достатній

витримці процесу при максімальній температурі сплав повністю звільняється від газів, що містяться в ньому;

•Після витримки при максимальній температурі сплав охолоджується. При охолодженні з 1500 до 1300 °С з рідини осідає на наявних зернах WC розчинений в ній карбід вольфраму, що приводить до збільшення розміру карбідних зерен і до посилення контактів між ними.

•При подальшому зниженні температури виділяється вуглець, розчинений у кобальті. Вільний вуглець виділяється або у вигляді окремих найдрібніших кристалічних частинок графіту, або у вигляді їх сполучення. Охолодження сплаву до кімнатної температури істотно не впливає на формування структури. Проведення процесу спікання з ретельним дотриманням температури і відповідною витримкою приводить до отримання щільного сплаву. Спікання виробів, виготовлених із сумішей різної зернистості, потребує різного підходу. Так, менш складно спікати вироби, виготовлені з крупнозернистих і середньозернистих сумішей. Великі труднощі становить спікання виробів, виготовлених з дрібнозернистих сумішей.

При спіканні дрібнозернистих сумішей відбувається дуже інтенсивна усадка. Гази не встигають покинути сплав, внаслідок чого утворюється замкнута пористість. На фоні шовковистої однорідної структури ці пори і раковини добре помітні.

Сплави WC-Co можуть бути або двофазними, з тими, що складаються із зерен карбіду вольфраму і прожилків цементу, або трифазними, коли до основних фаз додаються графітові включення або η_1-фаза, що є сполукою Co_3W_3C, яка утворюється при зневуглецюванні сплаву. У зв'язку з цим дуже важливо в процесі підготовки карбідів і змішування їх із кобальтом не допускати зміни хімічного складу суміші.

На рис. 6.5 подано характерну структуру сплавів з різним розміром зерна карбідної складової. На рис. 6.6 наведено структуру сплавів із наявністю η_1-фази і вмістом структурно вільного графіту.

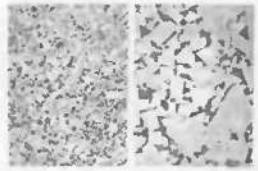


Рисунок 6.5 – Структура сплаву WC-Co із різним розміром зерна карбідної фази (×1500)

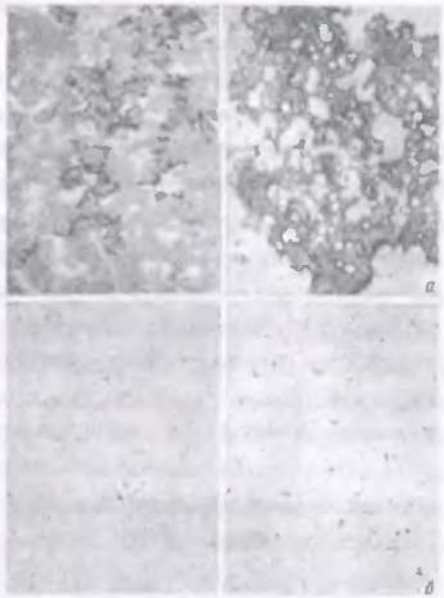


Рисунок 6.6 – Структура сплавів, що містять графіт і фазу η_1:
а – сплав з фазою η_1; б – сплав із вмістом графіту.

Технологія спікання виробу проводиться в електричних печах з алундовою або графітовою трубою круглого або прямокутного перерізу, залежно від перерізу труби або муфеля. На дно графітового човника приблизно на висоту 15…20 мм насипають засипку і на неї укладають вироби на опорну грань або на широку площину.

Вироби засипають шаром засипки завтовшки 3…5 мм. На цей шар укладають наступний ряд виробів і так до заповнення усього човника. Верхній ряд виробів засипають шаром засипки завтовшки до 10 мм і в деяких випадках закривають графітовою пластиною.

Після спікання вироби висипають із човників на сито з отвором 7…8 мм для відділення від засипки й остаточного очищення на спеціальному апараті зволоженим піском або металевою крихтою, що подається під тиском стислого повітря. Особливо велику увагу слід приділяти контролю готових виробів.

Контроль якості твердого сплаву передбачає:

– металографічний контроль;

– визначення щільності;

– визначення коерцитивної сили;

– визначення твердості;

– визначення межі міцності при вигині;

– спеціальні методи контролю, пов'язані з їх застосуванням: сурові тверді сплави, металообробні різці, свердла та інші вироби.

6.4 Вироби з твердосплавних матеріалів

Як приклад, на рис. 6.7 наведено зразки різних твердосплавних матеріалів, що набули застосування при обробці окремих видів важкооброблюваних матеріалів звичайними видами інструменту.

Рисунок 6.7 – Обробка сірого чавуну за допомогою спеціальних сплавів

Сірі чавуни дуже погано обробляються звичайними видами інструментів. Покриття твердосплавного інструменту багатошаровим покриттям типу CVD–Al_2O_3 (CVD – Chemical Vapor Deposition – хімічне осадження з парової фази), збагаченим цирконієм, дозволяє забезпечити підвищену зносостійкість і захист від викришування різальних кромок за несприятливих умов різання (рис. 6.8).

Рисунок 6.8 – Обробка твердосплавного інструменту багатошаровим покриттям, збагаченим цирконієм

На рис. 6.9 показана обробка нержавіючої сталі.

Рисунок 6.9 – Обробка нержавіючих сталей

Завдяки спеціальному стружколаму, який забезпечує стружкоподрібнення і зниження зусиль різання, а також багатошаровому покриттю (CVD) з поліпшеною адгезією (TiN – Al_2O_3) покращується тепловідведення із зони різання і забезпечується збільшення стійкості інструменту в 2…3 рази.

Випускаються сплави на основі нітриду титану (TiN + Ti(CN)) зі спеціальним багатошаровим покриттям ZX, що збільшує термін служби інструменту в два рази порівняно з непокритим виробом. На рис. 6.10 показана обробка легованої сталі із застосуванням сплаву T2000Z, покритого за технологією ZX. Цей сплав забезпечує хорошу розмірну точність, збільшену стійкість, відмінну чистоту поверхні і зносостійкість.

Рисунок 6.10 – Твердосплавний сплав із багатошаровим покриттям

Також для досягнення якості чистоти поверхні використовуються пластини із захисною кромкою, тобто WIPER-ефектом (рис. 6.11), поверхні, що забезпечують чистоту, на рівні шліфовки при незмінній подачі, а також що мають відмінне стружкоподрібнення і зносостійкість.

Рисунок 6.11 – Твердосплавні пластини із зачисткою кромкою

На рис 6.12 представлено пластини, виготовлені з використанням КРБ марки BNC200. Ці пластини призначені для обробки цементованих поверхонь на середніх швидкостях різання. До переваг цього інструменту належить відмінна стійкість до утворення тріщин, що дає можливість здійснювати швидкісну переривчасту обробку. Завдяки спеціальному покриттю збільшується термостійкість і покращується чистота поверхні.

Рисунок 6.12 – Твердосплавні пластини

На рис. 6.13 показана фрезерна обробка із застосуванням спеціального сплаву ACZ330, який розроблено для обробки сталей як загального застосування, так і сталей, призначених для виробництва штампів і прес-форм. Завдяки ультрадрібнозернистій структурі забезпечується висока термостійкість і

зносостійкість.

Рисунок 6.13 – Фрезерна обробка

Цей сплав має багатошарове покриття, нанесене за технологією ZX, що істотно розширює можливості його застосування (рис. 6.14).

Рисунок 6.14 – Зовнішній вигляд першого у світі наджорсткого 2000-шарового покриття на основі TiN/AlN, завтовшки всього 2,5 мкм (1,25 нм ×2000 шарів)

Твердість цього покриття порівнянна з кубічним нітридом бору і становить HV4000 (наприклад, твердість TiCN становить HV2700, TiAlN – HV3200), завдяки чому можлива високошвидкісна обробка різних матеріалів, у тому числі, чавунів, загартованих матеріалів і жароміцних сплавів.

На рис. 6.15 наведено покриття, що має високу твердість і низький

коефіцієнт тертя, що дозволяє отримувати відмінну чистоту поверхні при підвищеній зносостійкості.

Рисунок 6.15 – Твердосплавний інструмент з покриттям

На рис. 6.16 наведено торцеву фрезу для високошвидкісної обробки алюмінієвих сплавів і кольорових металів.

Рисунок 6.16 – Торцева фреза

Застосування інструментів із надтвердих матеріалів дозволяє кардинально удосконалити або модернізувати технологічний процес і поліпшити якість обробленої поверхні. Підвищенню якості обробки сприяє мала зернистість надтвердих матеріалів.

Контрольні запитання до глави 6

1. За якими характеристиками групують тверді сплави?
2. Які методи використовують для отримання карбідів тугоплавких металів?
3. Охарактеризуйте технологічну схему отримання виробів із карбідів?
4. На основі діаграми системи WC-Co, поясніть процес спікання карбіду вольфраму і кобальту?
5. Які операції включає контроль якості твердого сплаву?
6. Для чого використовують операції обробки на ситі матеріалу після спікання?
7. Що означає Абревіатура CVD?
8. Де набувають застосування покриття з твердосплавних матеріалів?
9. Які процеси відбуваються при спіканні спресованих порошків?

7 ГЛАВА
МЕТАЛУРГІЯ ТИТАНУ

7.1 Фізико-хімічні властивості і сфери застосування титану

На вигляд титан схожий на сталь. Він плавиться при температурі 1668 °С і кипить при температурі 3300 °С. Титан існує в двох кристалічних модифікаціях – α і β. Температура поліморфного перетворення титану залежить від кількості домішок в ньому; для чистого металу вона дорівнює 882,5 °С. Низькотемпературна модифікація (α-титан) має гексагональну гратки з щільною упаковкою атомів. Параметри кристалічних грат: $a_0 = 2{,}95111 \pm 6 \cdot 10^{-5}$; $c_0 = 4{,}68433 \pm 10 \cdot 10^{-5}$; $c_0/a_0 = 1{,}5873$. Параметри грат α-титана, особливе значення c_0, збільшуються при поглинанні малих кількостей кисню або азоту, що супроводжується утворенням твердих розчинів кисню і азоту в титані.

Високотемпературна модифікація (β-титан) має об'ємно-центровані кубічні грати. Їх параметр а при 900 ± 5 °С дорівнює 3,3065 ± 0,0001 . При α→β–перетворенні зміна об'єму становить 5,5 %. Поліморфізм титану, хороша розчинність в ньому багатьох елементів, утворення хімічних сполук зі змінною розчинністю дозволяють отримати на основі титану велику кількість сплавів із різноманітною структурою і властивостями.

Щільність чистого α-титану при 25 °С дорівнює 4,507 г/см^3, β-титану при 900 °С – 4,32 г/см^3, рідкого (технічного) при температурі кристалізації, 4,11 г/см^3.

Коефіцієнт теплопровідності титану знижується у міру зростання температури від $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ кал/(см·с·град$^{-1}$) при 50 °С до $3{,}1 \cdot 10^{-2}$ кал/(см·с·град$^{-1}$) при 700 °С.

Механічна міцність титану приблизно удвічі більша, ніж чистого заліза, і майже в шість разів вища, ніж у алюмінію. У чистому вигляді титан пластичний і легко зазнає механічної обробки. На повітрі при звичайній температурі титан стійкий. При нагріванні вище 550 °С він енергійно окиснюється і поглинає кисень та інші гази.

Титан здатний розчиняти майже усі елементи періодичної системи. Проте найбільш важливе практичне значення як легуючі добавки до титану мають алюміній, хром, молібден, ванадій, марганець, олово, мідь, ніобій, тантал, залізо, вольфрам, кремній. Вони утворюють із титаном тверді розчини заміщення.

Основні неметалічні домішки – кисень, азот, вуглець, водень – належать до твердих розчинів впровадження. Розчиняючись у титані, вони спотворюють кристалічні грати, підвищують жорсткість міжатомних зв'язків і зменшують

здатність кристалітів до пластичної деформації. Тому під впливом вказаних домішок твердість і міцність титану зростають, а пластичність знижується. Для додаткового підвищення міцності титану іноді в ньому підвищують вміст кисню, зокрема уводячи в шихту для виплавки зливків розраховану кількість двоокису титану. Цей же ефект досягається уведенням в шихту для виплавки зливків деякої кількості відходів, збагачених киснем.

Титан має цінне поєднання високих механічних властивостей і порівняно невелику щільність (4,5 г/см^3). Сплави титану визначається термостійкістю та особливо високою питомою міцністю (відношення міцності до щільності) при температурі до 600 °С, що перевершує основні марки сталі та інші метали конструкційного призначення.

Ця перевага титану значно збільшується у його сплавів, питома міцність яких може бути підвищена в 1,5…2,0 рази і зберігається при підвищеній температурі, тоді як багато інших конструкційних матеріалів значною мірою втрачають міцність.

За пластичністю титан не поступається іншим металам. Чистий титан може зазнавати усіх видів холодної і гарячої механічної обробки, аж до отримання фольги завтовшки 0,1…0,01 мм. Відношення межі плинності до межі міцності становить для титану близько 0,8…0,9 проти 0,65 для вуглецевих і 0,5 для нержавіючих сталей, що обмежує міру деформації титану в охолодженому стані. При нагріванні титану до 500…600 °С й особливо поблизу температури рекристалізації вказане відношення значно знижується, внаслідок чого він може деформуватися при меншій напрузі і з великим ступенем обтискання.

Титан і багато його сплавів добре зварюються. Проте присутність у металі в помітній кількості кисню, азоту, вуглецю й особливо водню погіршує зварюваність титану і сприяє утворенню в зварних швах холодних тріщин.

Механічні властивості титану залежать від його чистоти. Впровадження кисню та азоту в титан збільшує твердість, міцність, межу плинності і знижує пластичність металу. Водень є однією з найбільш шкідливих домішок, оскільки різко знижує пластичність металу й особливо ударну в'язкість.

Позитивною якістю титану те, що він дуже поширений в природі. За вмістом у земній корі серед металів основного конструкційного призначення він поступається тільки алюмінію і залізу.

Іншою важливою перевагою титану є його виключно висока хімічна стійкість по відношенню до дуже багатьох агресивних середовищ неорганічного й органічного походження, морської води, фізіологічних розчинів і харчових кислот. Причому в багатьох агресивних середовищах корозійна стійкість титану

порівняння з корозійною стійкістю найбільш стійких матеріалів, у тому числі платини.

З іншого боку, нелегований титан має недоліки, що обмежують застосування його в чистому вигляді: невисока міцність і досить швидке зниження міцності металу із зростанням температури, а також здатність металу до повзучості, зниження втомної міцності і корозійної стійкості в деяких агресивних середовищах. Необхідно зазначити також, що рівень змінної напруги в титанових лопатках нижчий, ніж у сталевих. Широке використання титану в двигунах стримується також особливістю титану, пов'язаною з пожежонебезпечністю, що обмежує максимальні робочі температури.

Межа плинності титану в п'ять разів вища, ніж у алюмінію, і майже в три рази, ніж у заліза. Недивно, що авіаконструктори віддали перевагу, коли постало питання вибору металу для подолання звукового бар'єра титану.

Висока корозійна стійкість, низька щільність і теплопровідність, висока міцність обумовлює його широке застосування в аерокосмічній, хімічній і суднобудівельній галузях промисловості.

Завдяки своїй відносній інертності титан не чинить шкідливої дії на довкілля. Він є рециркулюючим на 100 % і відповідає усім вимогам до будівництва. Серед усіх архітектурних металів титан має найбільший термін служби.

Промислове застосування титану – це устаткування для хімічних та енергетичних процесів, нафтовий і газовий сектори; військова промисловість, крім літаків, озброєння та броньовані машини. Споживчі товари – це автомобільна промисловість, архітектура, виробництво спортивного інвентарю, медичне устаткування та ювелірні вироби. Успішне використання титанового прокату пов'язане з виробництвом паперу, ливарним виробництвом, виготовленням устаткування для нафтової промисловості.

Титан застосовують у нафтогазовій галузі для виготовлення опор морських нафтовидобувних платформ (титанові удвічі гнучкіші сталевих).

Сегмент споживчих товарів сьогодні є таким, що найшвидше зростає на титановому ринку. Тоді як десять років тому він становив тільки 1…2 % титанового ринку, сьогодні він виріс до 8…10 %. Уцілому споживання титану у виробництві споживчих товарів зростало приблизно в два рази швидше, ніж увесь титановий ринок. Споживання титану і його сплавів у ювелірній справі стає дедалі більш помітним (обручки, намиста).

Титан широко використовується в медицині як хірургічний інструмент, для виготовлення внутрішніх і зовнішніх протезів, зокрема, сердечних клапанів.

Переваги – міцність, опір корозії, крім того, відсутність алергії до титану (клітини людини можуть регенеруватися на титані, а кістки можуть продовжувати рости після імплантації цього металу). Проте встановлено, що використання титанового сплаву з добавками ванадію має бути обмежене, оскільки сплав Ti-6Al-4V є токсичним. Нині він замінений нетоксичним сплавом Ti-6Al-7Nb. Цей сплав майже удвічі міцніший за чистий титан, а його еластичність досягає рівня, характерного для сплаву золота.

Дуже перспективним є застосування титану в морській справі для буріння глибоководних свердловин, оскільки титан зберігає працездатність у таких умовах упродовж 50-ти років.

Титан набув застосування в мистецтві, так, у 1967 р. в Москві був поставлений перший титановий монумент, оскільки матеріал є привабливим за кольором, зовнішнім виглядом, міцністю та опором корозії.

Розбавлена сірчана кислота, а також азотна кислота будь-якої концентрації і слабкі розчини лугів реагують із титаном дуже повільно. Він дуже стійкий проти корозії в морській воді. Титан розчиняється в соляній кислоті, концентрованій сірчаній і плавиковій кислотах.

Застосування титану як конструкційного матеріалу обумовлено сприятливим поєднанням його високої механічної міцності, корозійної стійкості, жароміцності, малої щільності. Значно покращує механічні та корозійні властивості титану легування його марганцем, хромом, алюмінієм, молібденом, кремнієм і бором.

Технічний двоокис титану набуває дуже широкого застосування як пігмент при виготовленні титанових білил та емалей.

7.2 Сировинні джерела титану

Титан – один із найбільш поширених елементів. У земній корі знаходиться 0,61 % (за масою) титану, або близько 1 % в перерахунку на діоксид титану.

Відомо не менше 60-ти мінералів, що містять титан. У тих або інших кількостях титан входить до складу багатьох породоутворюючих мінералів – піроксенів, амфіболів, слюди, гранатів та ін.

Практично в усіх мінералах титан знаходиться в чотиривалентній формі. Серед відомих мінералів титану основне промислове значення мають три: рутил, ільменіт і лопарит.

Рутил (TiO_2) – природний оксид титану – є кращим видом сировини при виробництві титану, але великі родовища рутилових руд зустрічаються рідко. Містить також домішки олова, ніобію і танталу. Щільність 4,5…5,0 г/см^3. Колір

– від червонувато–бурого до чорного, іноді буровато-жовтий. Рутилові концентрати містять до 96 % TiO_2.

Зовнішній вигляд рутилу подано на рис. 7.1

Рисунок 7.1 – Зовнішній вигляд рутилу

Ільменіт ($FeO{\cdot}TiO_2$) – найбільш поширений мінерал титану. Його щільність 4,56…5,21 г/см^3. Колір бурий і буро-чорний. Зовнішній вигляд ільменіту подано на рис. 7.2.

Рисунок 7.2 – Зовнішній вигляд ільменіту

Іршанське родовище (Житомирська область, Україна) є джерелом для отримання пігментного двоокису титану на Сумському та Кримському хімічних заводах і відправляється на експорт.

Рисунок 7.3 – Іршанський концентрат ільменіту

Арізонтовий концентрат (групи ільменіту) – хімічна формула $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (Самотканське, Малишевське родовища, Дніпропетровська область, Україна) характеризується підвищеним вмістом оксидів хрому і марганцю, є комплексним родовищем – містить циркон, рутил.

Рисунок 7.4 – Концентрат ільменіту Вольногорського гірничо-металургійного комбінату

Таблиця 7.1 – Зразковий склад титанових концентратів

Концентрат	Склад, % (за масою)								
	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	V_2O_5
Уральський	44,0	31,4	16,9	1,8	2,5	–	2,8	1,3	–
Іршинський	48,7	45,9	–	3,9	0,5	–	1,3	1,1	–
Самотканський (арізонітовий)	60,3	–	25,3	2,2	1,2	2,0	1,4	0,9	0,20
Рутиловий	93,2	1,8	–	2,0	1,1	0,3	–	0,2	0,11

Самотканське родовище є комплексним. З пісків цього родовища добувають також цирконовий концентрат, з якого отримують цирконій і гафній. Арізонітовий концентрат є джерелом для отримання титану на Запорізькому титано-магнієвому комбінаті, а також його відправляють на експорт.

Продуктами переробки концентратів ільменіту є: діоксид титану (пігментний і металургійний); феро-титан, чистий титан і його сплави.

Рисунок 7.5 – Діоксид титану

Рисунок 7.6 – Отримання феротитану в індукційних печах

Рисунок 7.7 – Зливки титану

На рис. 7.8 і 7.9 представлено адміністративну будівлю Запорізького титано-магнієвого комбінату і його панораму

Рисунок 7.8 – Запорізький титано-магнієвий комбінат

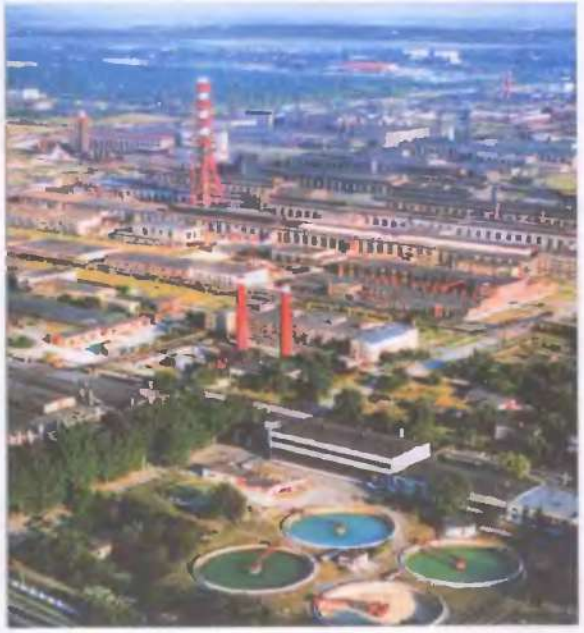


Рисунок 7.9 – Панорама сучасного Запорізького титано-магнієвого комбінату

7.3 Технологія отримання металевого титану з концентрату ільменіту

Принципова схема (рис. 7.10) переробки концентратів ільменіту (арізонитових) включає ряд технологічних операцій.

1. Відновна плавка ільменіту (вуглецевий відновник антрацит) з отриманням титанового шлаку і чавуну. Наступне їх відділення.

2. Хлорування шлаку за участі нафтового коксу з утворенням технічного чотирихлористого титану, домішок хлоридів інших супутніх елементів (хлоридів і вуглекислого газу).

3. Очищення технічного чотирихлористого титану від домішок.

4. Магнійтермічне відновлення чотирихлористого титану з отриманням реакційної маси губчастого титану і хлористого магнію.

5. Вакуумна сепарація реакційної маси з отриманням окремо губчастого титану і хлористого магнію.

6. Плавка губчастого титану в дугових вакуумних печах з отриманням зливків титану.

Принципову схему найбільш поширеної технології отримання титану з концентрату ільменіту наведено на рис. 7.10.

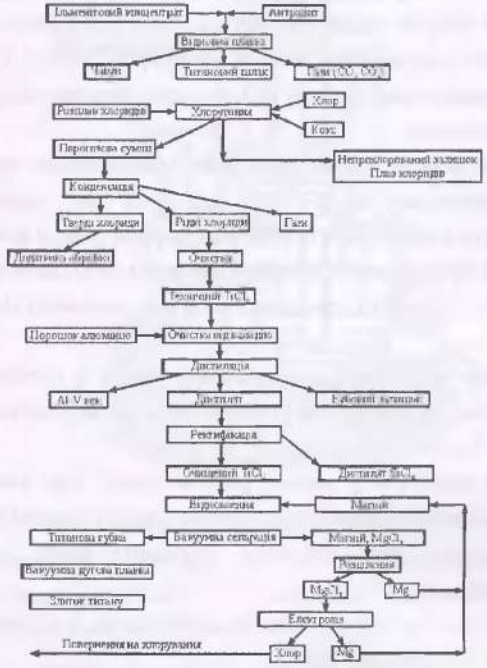


Рисунок 7.10 – Принципова схема отримання титану

7.4 Відновна плавка концентратів ільменіту

Нині для відновної плавки концентратів ільменіту використовують плавку ільменіту (арізоніту) на багатий титановий шлак з відновленням оксидів заліза до металу (чавун). При плавці концентрату ільменіту чавун і титановий шлак є товарними продуктами. Основний процес плавки описується в загальному вигляді таким рівнянням

$$FeTiO_3 + C \rightarrow Fe + TiO_2 + CO$$

Якість титанового шлаку визначається вмістом двоокису титану і складом домішок. Шлак, що вживається у виробництві чотирихлористого титану, за вмістом двоокису титану має наближатися до рутилового концентрату, тобто містити понад 80 % діоксиду титану. Він повинен мати мінімальну кількість оксиду алюмінію (не більше 1,5 %) і закису заліза (не більше 5 %). Це пояснюється тим, що при конденсації в процесі хлорування парогазової суміші велика частина хлоридів алюмінію та хлорного заліза створюють «тверді хлориди» і частково потрапляють в технічний чотирихлористий титан.

Відомо три способи плавки титанових концентратів на багатий титановий шлак: періодичний, безперервний і двостадійний.

Періодичний спосіб характеризується тим, що шихту задають у піч із розрахунку на повне заповнення пічного простору шлаком. Після відновлення закису заліза до заданого вмісту його в шлаці продукти випускають із печі. Після цього цикл повторюється.

Безперервний спосіб виплавки шлаків здійснюється при безперервному або часто повторюваному через певні проміжки часу підвантаженні свіжої шихти. Шлак і чавун випускають із печі періодично, у міру накопичення.

Періодичний процес характеризується таким особливостями:

– можливістю здійснити доведення шлаку до низького вмісту закису заліза (3,5…5,0 %);

– можливістю швидкого розплавлення шихти з отриманням 10…20 % закисів заліза в шлаку з наступним відновленням закису заліза з розплавленого шлаку до 3,5…5,0 %.

– шлак, що виходить у період розплавлення, має низьку температуру плавлення, і перехід до високотемпературного періоду плавки відбувається лише при доведенні шлаку, що забезпечує зниження втрат тепла і підвищує продуктивність печі;

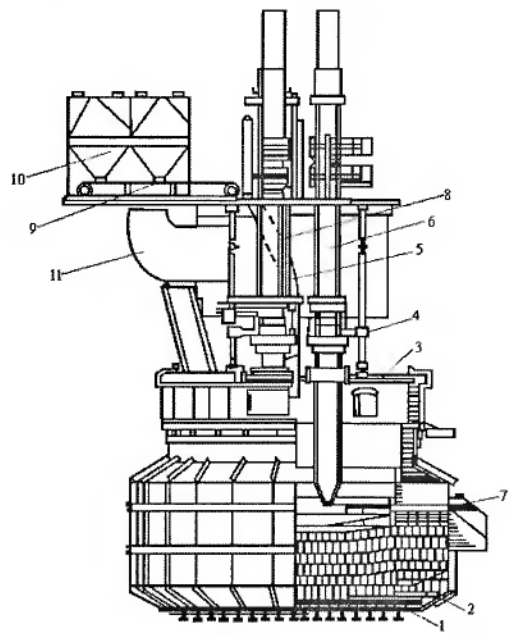
– можливістю отримання шлаків з високим вмістом титану, аж до 90…92 % у перерахунку на двоокис.

Для безперервного способу характерні інші особливості:

– внаслідок відсутності періоду доведення шлаку температура в печі має бути постійною і досить високою; у цих умовах легкоплавкість шлаку забезпечується або збереженням в ньому високого вмісту закису заліза (10…12 %), або уведенням у шихту флюсу, наприклад вапняку;

– в шихту відразу додається така кількість відновника, що забезпечує отримання шлаку заданого складу. Це унеможливлює швидке розплавлення шихти, і процес відновлення значною мірою протікає в твердій фазі.

Безперервний і періодичний способи мають декілька різновидів, до яких належать: плавка з додаванням флюсу і плавка без флюсу, плавка брикетованої, небрикетованої та змішаної шихти, плавка агломерованої шихти і двостадійна плавка. Відновну плавку концентратів ільменіту проводять в електричних дугових печах (рис. 7.11).



Риунок 7.11 – Піч для виплавки титанових шлаків:

1 – металевий кожух, 2 – магнезитове футерування, 3 – водоохолоджуване склепіння, 4 – механізм перепускання і підтримки електродів, 5 – система струмопідвода, 6 – графітові електроди, 7 – льотка для зливу шлаку і чавуну; 8 – рукав для засипки шихти; 9 – стрічковий транспортер; 10 – бункери з антрацитом і шлаком; 11 – газовідвід до вентиляції

На фундамент печі укладають двотаврові сталеві балки, а на них сталеві плити, що підтримують кожух і подину печі. Між сталевими балками вільно циркулює повітря, що сприяє охолодженню подини. Усередині кожух футеруют магнезитовою цеглиною. Кладка східчаста, що необхідно для нарощування гарнісажу.

Чавун і титановий шлак є агресивними матеріалами по відношенню до футерування, тому на подині в підготовчий період і в процесі плавки «наморожують» деяку кількість чавуну, який і служить захистом від роз'їдання подини шлаком.

На бічні стінки печі нарощують пошарово шлак, який так само служить її захистом. Цей гарнісаж більш тугоплавкий, ніж шлак, оскільки отриманий при надлишку вуглецю в шихті, тому він при нормальній температурі плавки не проплавлюється.

У печі є три графітовані електроди діаметром 610 або 710 мм. Електроди утримуються в потрібному положенні за допомогою електроутримувача (водоохолоджувані кільця). Електроутримувачі підвішені на ланцюгах Галя, які виведені на лебідки, що забезпечують їх підйом чи опускання. Положення електродів у процесі плавки регулюється автоматично відповідно до заданого режиму, а у разі потреби, за допомогою ручного керування. У міру витрачання графітованих електродів виробляють їх перепуски (змінюють положення струмоподібних щік) і нарости.

Продукти плавки випускаються з печі через одну льотку в каскад виливниць (рис. 7.12). Розподіл шлаку і металу здійснюється за питомою масою (питома маса шлаку близько 4,5 г/см^3 і чавуну 7,5...8,0 г/см^3) в першій по ходу каскаду виливниці. Шлак, що витікє з першої виливниці перетікає в наступні виливниці каскаду.

Рисунок 7.12 – Злив розплаву шлаку і чавуну з дугової печі

Як відновник при плавці використовують кокс або антрацит. Температура шлаку на випуску становить 1570...1650 °С. Після розшаровування та затвердівання чавун і шлак розділяють і направляють на відповідну переробку. Витяжка титану в шлак становить 96…96,5 %.

Інтенсивність ведення процесу відновлення залежить від температури, плавкості, в'язкості й електропровідності розплаву (шлаку і чавуну).

Температура плавлення концентратів ільменіту становить приблизно 1350...1450 °С. Процес відновлення починається при температурі близько 850 °С і послідовно, у міру збільшення температури, протікають реакції через утворення дититанату заліза ($FeO{\cdot}2TiO_2$) і далі з утворенням діоксиду титану і нижчих оксидів титану (Ti_5O_9; Ti_3O_5; Ti_2O_3; TiO)

$$2FeO\cdot TiO_2 + C = FeO\cdot 2TiO_2 + Fe + CO \qquad 1000\ldots1250\ ^\circ C$$

$$FeO\cdot TiO_2 + CO = TiO_2 + Fe + CO_2 \qquad 1100\ldots1400\ ^\circ C$$

$$\tfrac{1}{4}FeO\cdot TiO_2 + C = \tfrac{1}{4}Ti_3O_5 + \tfrac{1}{4}Fe + CO \qquad 1270\ldots1400\ ^\circ C$$

$$3TiO_2 + C \rightarrow Ti_3O_5 + CO \qquad 1270\ldots1400\ ^\circ C$$

$$2Ti_3O_5 + C \rightarrow 3Ti_2O_3 + CO \qquad 1400\ldots1600\ ^\circ C$$

$$Ti_2O_3 + C \rightarrow 2TiO + CO \qquad 1570\ldots1650\ ^\circ C$$

У міру відновлення зі збільшенням кількості нижчих оксидів титану збільшується в'язкість і температура плавлення шлаку, а також зростає електропровідність розплаву – з типового при температурі довкілля діелектрика вже при невеликому розігріванні шихта стає хорошим провідником струму. При вмісті в розплаві понад 80 % оксидів титану електропровідність зростає в сотні разів і перевищує таку для звичайних силікатних шлаків, наближаючись до металевих систем.

Усе це викликає необхідність перегрівання розплаву до температур 1550...1600 °С, а режим плавки заглибиного «горіння» дуги виводять на «відкритий» режим. Електроди печі піднімають, щоб уникнути отримання «короткого» замикання в електричній печі. Теплопередача проходить через шар цього розплаву.

У результаті при плавці отримують шлак і чавун хімічного складу, наведені в таблиці. 7.2 і таблиці 7.3.

Таблиця 7.2 – Хімічний склад титанових шлаків, %

Шлак	TiO_2	Ti_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO
1	41,3	33,8	2,8	3,8	1,6	3,2	0,7	1,6
2	60,4	18,5	5,7	–	–	–	5,3	–

Таблиця 7.3 – Хімічний склад чавуну, %

Чугун	C	Si	Mn	Cr	Ti	V	P	S	Ni
1	2,5	0,30	0,14	1,10	0,13	0,08	0,1	0,2	0,08
2	2,2	0,37	0,10	1,10	0,02	–	0,2	–	–
3	1,8	0,90	0,06	0,03	0,13	–	–	0,2	–

Примітка: 1 – концентрат ільменіту; 2 – арізонитовий концентрат; 3 – рутиловий концентрат

7.5 Виробництво чотирихлористого (тетрахлориду) титану

Отримання чистого тетрахлориду титану ($TiCl_4$) складається з чотирьох основних технологічних операцій:

– підготовки сировини;

– хлорування;

– конденсації продуктів хлорування;

– очищення чотирихлористого титану від домішок;

– переробки відходів.

Тетрахлорид титану є безбарвною рідиною з температурою кипіння 136 °С. Його можна отримсти дією на TiO_2 газоподібним хлором у присутності вугілля при 700…900 °С по реакціями

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightleftarrows TiCl_4 + CO_2;$$

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightleftarrows TiCl_4 + 2CO$$

Таким чином, хлорування – взаємодія хлору (вільного або зв'язаного) з оксидами елементів, іншими їх сполуками або металами, в результаті чого утворюються хлориди або оксихлориди, що виділяються у вигляді індивідуальних речовин.

Хлоруючими агентами можуть бути:

– 100 %-й хлор-продукт, який отримують при електролізі хлориду натрію або інших лужних і лужно-земельних металів;

– анодний хлор-газ електролітичного отримання магнію із вмістом 60...95 % хлору, решта повітря;

– хлориди елементів – чотирихлористий вуглець (CCl_4), фосген ($COCl_2$) і інші;

– хлориди металів ($TiCl_4$, $SiCl_4$, $FeCl_3$ та ін.).

Особливість процесів хлорування порівнянно з іншими металургійними процесами полягає в тому, що температури плавлення, кипіння або сублімації отримуваних хлоридів значно нижчі за температури плавлення та кипіння оксидів або інших сполук відповідних елементів, і ця властивість хлоридів дає

можливість виділити ті або інші компоненти при нижчих температурах більш ефективними технологічними прийомами, а відмінності фізичних властивостей хлоридів (температури плавлення, кипіння або сублімації) дозволяють розділити окремі елементи або групи елементів (див. таблицю. 7.3).

Переваги методу хлорування:

– висока реакційна здатність газоподібного хлору (як основного хлоруючого агента);

– відносна простота й ефективність розподілу хлоридів;

– можливість переробки складної за складом сировини та їх ефективний селективний розподіл.

Недоліки процесу хлорування:

– висока агресивність хлору по відношенню до конструкцій апаратів хлорування і розподілу хлоридів;

– утворення значної кількості відходів виробництва, що потребують спеціальних методів переробки.

Крім оксиду титану хлор взаємодіє з кисневими сполуками інших елементів, присутніми в початковій шихті. При цьому утворюються леткі хлориди заліза, кремнію, ванадію та ін. (таблиця. 7.4).

Таблиця 7.4 – Хлорування титанового шлаку

Хімічні реакції	Температура, °С		Продукт	
	плавлення	кипіння		
$2MgO+2Cl_2+C=2MgCl_2+CO_2$	714	1418	розплав	–
$2CaO+2Cl_2+C=2CaCl_2+CO_2$	772	1957	розплав	–
NaCl	800	1450	розплав	–
KCl	779	1405	розплав	–
$Cr_2O_3+2Cl_2+3C=2CrCl_2+3CO$	824	1327	розплав	–
$2FeO+2Cl_2+C=FeCl_2+CO_2$	677	1055	розплав	–
$2Al_2O_3+3Cl_2+3C=2AlCl_3+3CO_2$	192	180	ПГС	Твердий хлорид
$2FeCl_2+Cl_2=2FeCl_3$	304	319	ПГС	Твердий хлорид
$TiO_2+2Cl_2+C=TiCl_4+CO_2$	–25	136	ПГС	Рідкий хлорид
$SiO_2+2Cl_2+C=SiCl_4+CO_2$	–68	57	ПГС	Рідкий хлорид
$2V_2O_5+3Cl_2+4C=2VOCl_3+4CO_2$	– 67	127,7	ПГС	Рідкий хлорид

Можливі три способи хлорування титанвмісних матеріалів:

– брикетування шихти (шлак + відновник);

– у сольовому розплаві;

– у киплячому шарі.

У вітчизняній практиці застосовується спосіб хлорування в розплаві хлоридних солей, що являє собою відпрацьований електроліт магнієвих хлораторів (суміш хлоридів натрію, калію і магнію).

Шихта, що складається з подрібненого шлаку і коксу, завантажується на поверхню розплаву зверху, хлор подається знизу через фурми, парогазова суміш (ПГС) відводиться через верх хлоратора по газоходу, а розплав, що накопичується, зливається через зливні льотки. Будову хлоратора і принцип його дії показано на рис. 7.13, а загальний вигляд установки хлорування наведено на рис. 7.14.

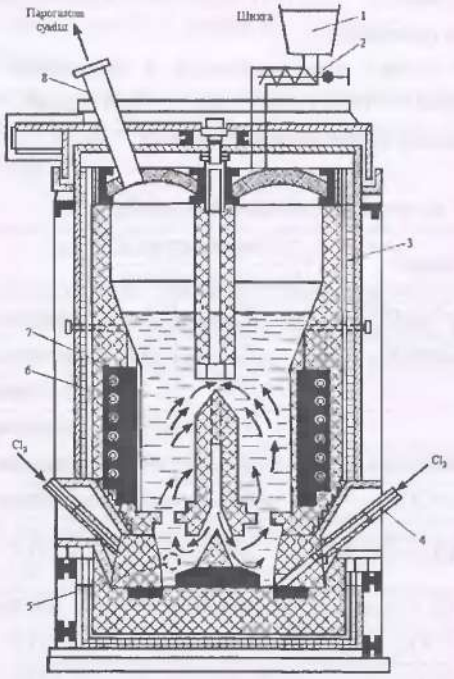


Рисунок 7.13 – Хлоратор для хлорування в сольовому розплаві:

1 – бункер з шихтою; 2 – живильник; 3 – шамотна футеровка; 4 – фурми для вдування хлору; 5 – льотка для випуску розплаву; 6 – корпус; 7 – графітові електроди; 8 – газохід

Рисунок 7.14 – Загальний вигляд установки хлорування

Хлоратор являє собою шахту прямокутного або круглого перерізу. Шахта виготовлена з металевого кожуха (корпусу) 6, футерованого вогнетривкою шамотовою цеглиною 3. У нижній частині хлоратора є фурми і газорозподільний пристрій 4 для подачі хлору або хлороповітряної суміші з магнієвих електролізерів. У бічні стінки вмонтовано вугільні або графітові електроди 7, усередині яких проходять сталеві водоохолоджувані штанги. У верхній кришці хлоратора є отвір для заливки розплаву, завантаження шихти і газохід. Завантаження шихти проводиться за допомогою шнекового живильника 2. Розплав зливається через льотки 5. Відведення парогазової суміші (ПГС) проводиться через газохід 8.

Як правило, в серединній частині печі є перетічний канал, призначення якого полягає в створенні умов вертикального перемішування розплаву та шихти і рівномірного розподілу матеріалу по перерізу печі і між відділеннями шахти хлорування. Інтенсивне перемішування створюється за рахунок істотної газонаповненості розплаву в камерах (відділеннях) хлорування і перетічному каналі. Відбувається інтенсивна циркуляція розплаву і шихти між відділеннями і по вертикалі. Хлорування в сольовому розплаві проводиться при 800...850 °С. Необхідна температура підтримується в початковий період за рахунок тепла електричного струму, що виділяється при проходженні через розплав хлоридів, у режимі хлорування – за рахунок тепла екзотермічних реакцій. Надлишкове тепло відводиться за допомогою водоохолоджуваних кесонів (електродів).

Шихту, що складається з розмолотого титанвмісного матеріалу і коксу, завантажують у розплав на його «дзеркало». Хлор, проходячи через шар розплаву, зустрічає на своєму шляху частинки шихти, і в результаті реакцій хлорування відбувається утворення хлоридів металів, що за своїми властивостями відрізняються один від одного і утворюють рідкий розплав хлоридів (переважно хлориди солей першої та другої груп елементів періодичної системи – NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) і парогазову суміш ($FeCl_3$, $CrCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SiCl_4$, $VOCl_3$, CO_2 та ін.). Деяка частина хлоридів ($FeCl_3$, $CrCl_2$, $AlCl_3$) утворюють з хлоридами натрію і калію термічно стійкі сполуки (типу $NaCl{\cdot}FeCl_3$) і тому залишаються в розплаві хлоратора. Компоненти парогазової суміші затемпературою кипіння можна розділити на декілька груп (рис. 7.15):

1. Висококиплячі тверді хлориди: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_2$, NaCl, KCl (температура кипіння понад 1000 °С);

2. Низькокиплячі тверді хлориди: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $NbOCl_3$ і комплексні сполуки хлоридів заліза, калію і натрію (температура кипіння вище 150 °С і нижче 500 °С);

3. Низькокиплячі рідкі хлориди: $TiCl_4$, $SiCl_4$, $VOCl_3$, $SiOCl_6$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, CCl_4 та ін. (температура кипіння нижче 136 °С і вище 25 °С);

4. Гази: CO, CO_2, HCl, SO_2, Cl_2, $COCl_2$, N_2 та ін. (температура кипіння нижче 0 °С).

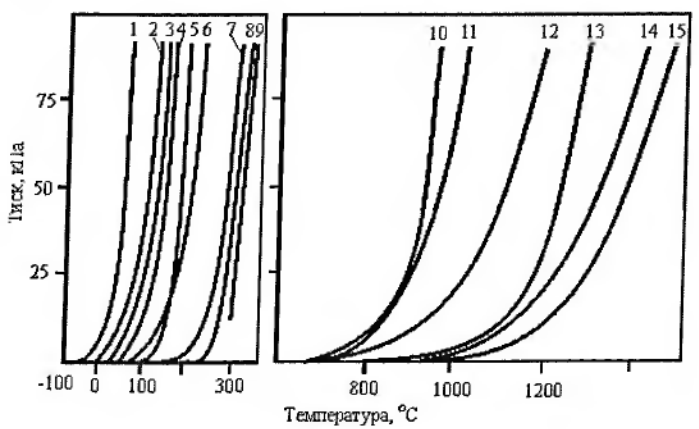


Рисунок 7.15 – Залежність рівноважного тиску пари хлоридів від температури:

1 – $SiCl_4$; 2 – $VOCl_3$; 3 – $TiCl_4$; 4 – Si_3OCl_6; 5 – $AlCl_3$; 6 – $Si_2O_2Cl_6$; 7 – C_2Cl_6; 8 – $FeCl_3$; 9 – $ZrCl_4$; 10 – $CrCl_3$; 11 – $FcCl_2$; 12 – $MnCl_2$; 13 – $CrCl_2$; 14 – $MgCl_2$; 15 – NaCl

Якщо створити систему конденсації з ряду апаратів із робочою температурою, що поступово знижується, то хлориди можуть конденсуватися окремо (селективно). Оскільки цільовим продуктом хлорування є тетрахлорид титану, бажано спочатку сконденсувати усі хлориди з вищою температурою кипіння, а після конденсації $TiCl_4$ – усі хлориди з нижчою температурою кипіння. Селективна конденсація обумовлена необхідністю видобування попутних цінних компонентів з парогазової суміші.

На практиці чіткого селективного розподілу хлоридів не досягається через те, що у міру конденсації знижуються концентрації осідаючого хлориду, та її точка роси. В апаратах системи конденсації (від хлоратора) знижується кількість висококиплячих і збільшується кількість низькокиплячих хлоридів.

Основна маса твердих хлоридів конденсується в перших по ходу парогазової суміші апаратах конденсації, рідкі хлориди конденсуються спільно. Тверді хлориди, що виводяться з системи конденсації, більшою частиною не набувають широко промислового застосування, тому апарати конденсації вибирають не за принципом їх селективного поділу, а за інтенсивністю теплозйому.

У промисловому виробництві тетрахлориду титану застосовують декілька схем конденсації :

– тотальну або повну конденсацію усіх компонентів;

– роздільну або суху;

– комбіновану – спільну;

– сольову.

Розглянемо одну з найбільш вживаних конденсаційних систем. Комбіновану схему конденсації наведено на рис. 7.16

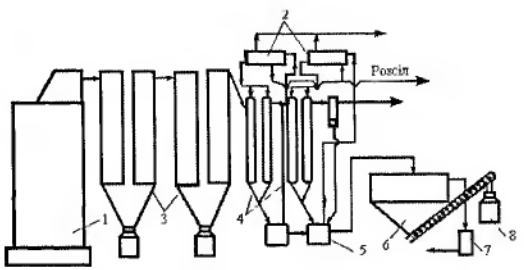


Рисунок 7.16 – Схема комбінованої системи конденсації:

1 – хлоратор, 2 – теплообмінники типу «труба в трубі»; 3 – кулери; 4 – зрошувальні конденсатори; 5 – збірний бак пульпи; 6 – згущувач; 7 фільтр; 8 – кюбель

Комбінована схема конденсації (рис. 7.16) складається з пилових камер типу кулер 3 (для відділення значної маси твердих хлоридів і зняття тепла), зрошувальних конденсаторів 4 (для відділення частково не виділених твердих хлоридів та основної маси рідких хлоридів), збірників тетрахлоридної пульпи 5, трубчастих холодильників (для остаточного виділення рідких хлоридів – у тому числі тетрахлориду титану) типу «труба в трубі» 2, згущувача для відділення твердих зважених чатинок хлоридів від рідких хлоридів 6, фільтра для повного відділення твердих хлоридів 7, кюбеля збору твердих хлоридів 8.

Перекачування тетрахлоридної пульпи з бака-збірника пульпи на трубчасті холодильники і повернення пульпи в хлоратор здійснюється насосами.

На рис. 7.17 наведено одну з конструкцій багатотрубного кулера. Він складається з двох лав сталевих труб, розташованих вертикально і сполучених у верхній частині колекторами, а в нижній частині коробом. У колекторах є патрубки для входу парогазової суміші і для її виходу. Для очищення внутрішніх стінок труб від висококиплячих хлоридів передбачені підтрушувачі.

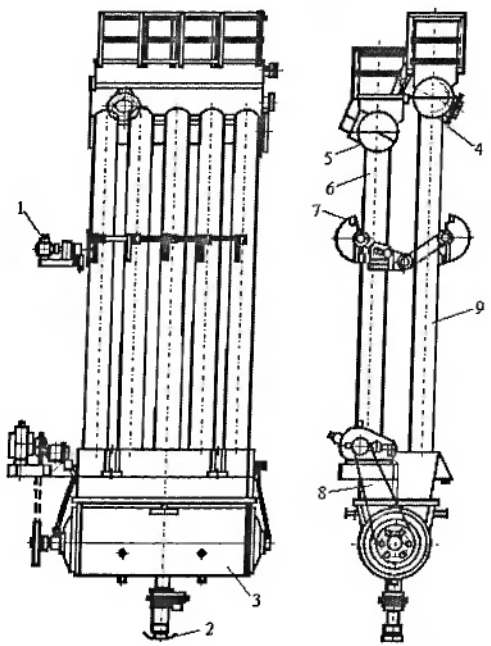


Рисунок 7.17 – Конструкція багатотрубного кулера:

1 – вібродвигун; 2 – розвантажувальний патрубок; 3 – розвантажувач; 4, 5 – колектори; 6, 9 – ряди сталевих труб; 7 – підтрушувач; 8 – короб

У розвантажувальному пристрої кулера обертається вал із лопатями, що переміщає тверді перегони від периферії до центра розвантажувального патрубка.

На рис. 7.18 наведено одну з конструкцій зрошувального конденсатора. Дві вертикальні сталеві труби встановлені на збірнику. У верхній частині труб розташовані форсунки для зрошування, вхідний і вихідний патрубки для парогазової суміші. На кришці збірника встановлено заглибний насос і патрубок для подачі тетрахлориду титану. Через напірний патрубок насоса пульпа подається на циркуляційне зрошування. Надлишок пульпи виводиться зізбірника у згущувач.

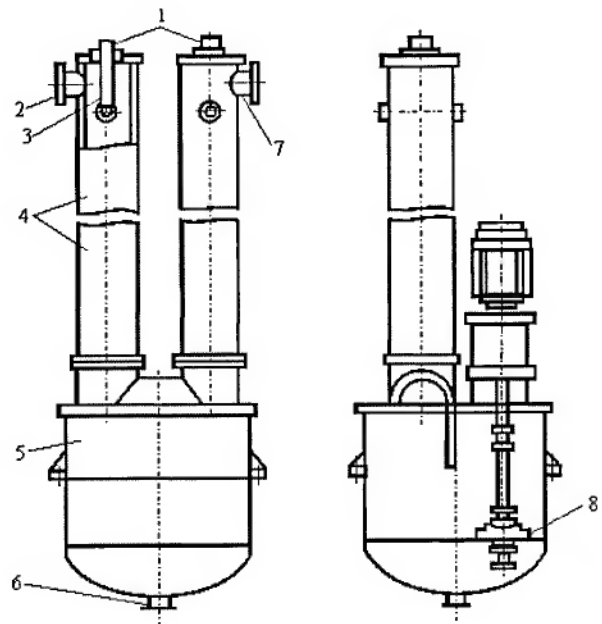


Рисунок 7.18 – Зрошувальний двоовий конденсатор:

1 – патрубок уведення $TiCl_4$ на зрошування; 2 – вхідний патрубок парогазової суміші; 3 – форсунки для зрошування; 4 – сталеві труби; 5 – збірник $TiCl_4$; 6 – патрубок виведення пульпи; 7 – вихідний патрубок парогазової суміші; 8 – заглибний насос

Парогазова суміш йде по вхідній трубі зверху вниз, а несконденсована частина проходить через збірник і піднімається по іншій трубі знизу уверх.

Заглибним насосом створюється натиск пульпи, необхідний для інтенсивного змивання хлоридів, осідаючих на стінках скруберів, і подолання опору циркуляційної системи, включаючи теплообмінники та форсунки.

Охолодження циркуляційної пульпи зрошувальних конденсаторів виробляють зазвичай у холодильниках типу «труба в трубі». Пульпа йде по внутрішній трубі, а хладоагент подається в простір між внутрішньою і зовнішньою трубами. Як хладоагент використовують воду або водний розчин хлориду кальцію.

Для відділення твердих домішок сконденсованого тетрахлориду титану використовують згущувачі (рис. 7.19).

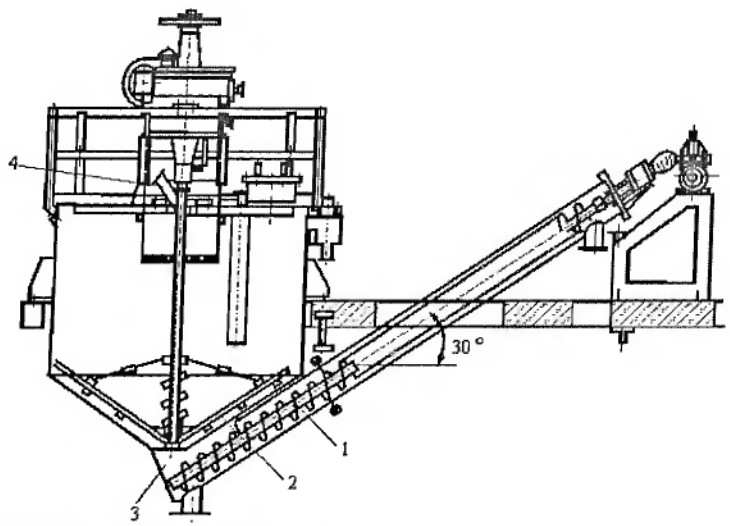


Рисунок 7.19 – Згущувач:

1 – розвантажувальний шнек; 2 – гребковий пристрій; 3 – корито для пульпи; 4 – вхідний патрубок продукту

Згущувач складається з циліндричної і конусної частин. Конусна частина пов'язана з коритом розвантажувального шнека. Циліндрична частина згущувача герметично закривається кришкою. На кришці розміщується привід гребкового пристрою. Гребки, обертаючись у конусній частині, переміщають осад висококиплячих хлоридів до центра конуса в корито розвантажувального шнека. Пульпа тетрахлориду титану надходить через вхідний патрубок у завантажувальний кошик. Освітлений тетрахлорид титану зливається через зливний жолоб на периферії згущувача. Осадження частинок у згущувачі

відбувається під дією сили тяжіння.

Отриманий в результаті конденсації технічний тетрахлорид титану містить, %: 97…99 $TiCl_4$; 1,5…2,5 $SiCl_4$; 0,02…0,003 $FeCl_3$ і до 0,2 $VOCl_3$. Витяжка титану в цей продукт становить 92…93 %. Очищення тетрахлориду титану від домішок виробляють методом хімічного осадження нерозчинних домішок, дистиляцією, ректифікацією.

Однією зі шкідливих домішок у тетрахлориді титану є оксихлорид ванадію ($VOCl_3$) – носій кисню. Тому першою операцією очищення є видалення цієї сполуки. Здійснюється це різними способами. Один із них заснований на реакції утворення нижчих хлоридів титану (називається цей спосіб – очищення нижчими хлоридами титану)

$$VOCl_3 + TiCl_3 = VOCl_2 \downarrow + TiCl_4.$$

Особливість очищення цим способом заснована на відмінності властивостей окситрихлориду ванадію ($VOCl_3$) і діоксихлориду ванадію ($VOCl_2$). Сполука $VOCl_2$ слаболетка і не розчиняється в тетрахлориді титану.

Для перебігу реакції очищення необхідно отримати $TiCl_3$. Для цього в початкову тетрахлоридну пульпу завантажують алюмінієвий порошок (пудру), що і приводить до утворення нижчого хлориду титану за реакцією

$$3TiCl_4 + Al = 3TiCl_3 + AlCl_3.$$

Цю операцію, як правило, здійснюють спільно з операцією дистиляційного очищення.

Дистиляція (перегонка) – це процес послідовного випару і конденсації рідини. При нагріванні в пару переходять легколеткі речовини, що потім конденсуються на охолоджуваних поверхнях. Висококиплячі домішки (їх температура кипіння вища від температури кипіння $TiCl_4$) залишаються в залишку від випаровування. Таким методом можуть бути відокремлені речовини, температура кипіння яких сильно відрізняється від температури кипіння $TiCl_4$ ($FeCl_3$, $AlOCl$, $AlCl_3$, $NbOCl_5$, $ZrCl_4$, усі нерозчинні тверді домішки ($TiOCl_2$, $VOCl_2$).

Ректифікація – це процес розподілу домішок за допомогою одночасно і багаторазово повторюваних випарів і конденсацій хлоридів необмежено розчинних один в одному. Суть цього процесу можна простежити за допомогою t-x-y діаграми (рис. 7.20) на прикладі двокомпонентної суміші.

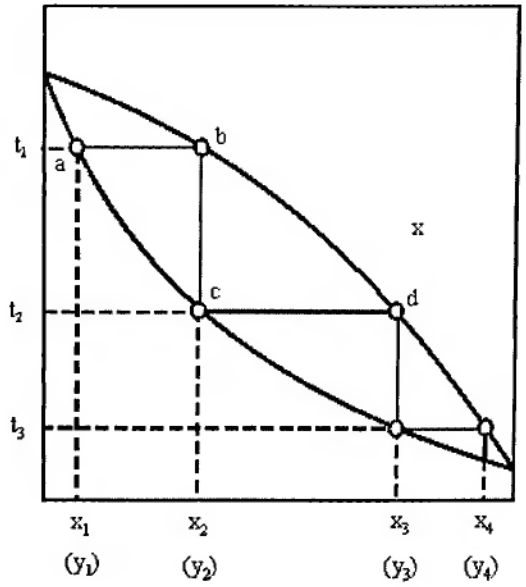


Рисунок 7.20 – Розподіл бінарної суміші методом ректифікації на t-x-y діаграмі

Нагріваючи початкову суміш складу x_1 до температури кипіння (точка a), отримаємо пару (точка b), що знаходиться в рівновазі з рідиною. Відбір і конденсація цієї пари дають рідину складу x_2, збагачену низькокиплячим компонентом. Нагріваючи цю рідину далі до температури кипіння t_2 (точка c), отримаємо пару (точка d), концентрація якої дає рідину з іще більшою концентрацією низькокиплячого компонента, що має склад x_3 і так далі. У результаті можна отримати рідину (дистилят), що є практично чистим низькокиплячим компонентом.

Аналогічно, виходячи з парової фази, відповідної складу рідини x_4, шляхом проведення ряду послідовних процесів конденсації і випару можна отримати рідину, що складається майже цілком із висококиплячого компонента. Наочніше процес ректифікації можна розглянути на схемі тарілчастої колони (рис. 7.21).

Колона є вертикальною трубою, розділеною на безліч рівних відрізків горизонтально розташованими перегородками – тарілками. Кожна тарілка має велику кількість отворів для проходження пари і трубки переливань для зливу сконденсованої рідини. На нижню тарілку надходить пара з випарника, так званого куба; на виході з колони пара прямує в дефлегматор, де конденсується.

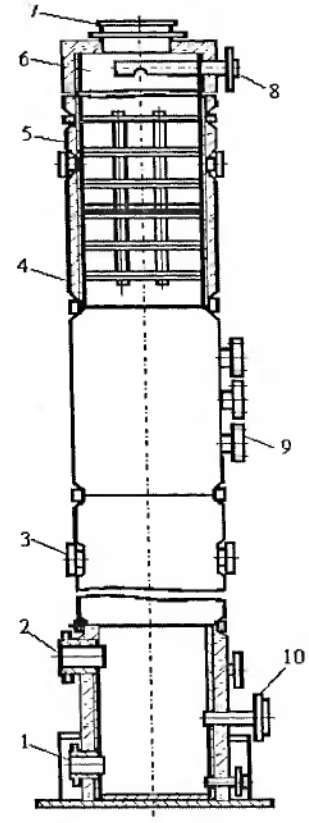


Рисунок 7.21 – Ректифікаційна колона:

1 – вихідний патрубок рідини; 2 – вхідний паровий патрубок; 3 – оглядовий люк; 4 – теплоізоляція; 5 – тарілки; 6 – корпус; 7 – патрубок для виведення пари; 8 – патрубок для уведення флегми; 9 – патрубок для введення початкової рідини; 10 – патрубок виведення готового продукту

Нехай концентрація рідини на першій тарілці рівна x_t (за низькокиплячим компонентом), а її температура – t_t. В результаті взаємодії між рідиною і парою, що має вищу температуру, рідина частково випаровується, причому в пару переходить переважно низькокиплячий компонент, тому на наступну тарілку надходить пара з концентрацією низькокиплячого компонента.

Випар рідини на тарілці відбувається за рахунок тепла конденсації пари. З пари конденсується і переходить в рідину переважно висококиплячий компонент, концентрація якого в парі, що надходить на тарілку, вища, ніж у рідині на тарілці. При рівності теплоти випару компонентів бінарної суміші для

випару одного моля низькокиплячого компонента необхідно сконденсувати один моль висококиплячого компонента, тобто фази на тарілці обмінюються еквімолярними кількостями компонентів.

На другій тарілці рідина має склад x_2, містить більше низькокиплячого компонента, ніж на першій, і, відповідно, кипить при нижчій температурі ($t_2 < t_1$). Стикаючись із нею, пара складу y_3 частково конденсується, збагачується низькокиплячим компонентом і віддаляється на розташовану вище тарілку, має склад > x_2, і т.д.

Таким чином, пара, що є на виході з куба-випарника, майже очищена висококиплячим компонентом, у міру руху уверх дедалі більше збагачується низькокиплячим компонентом і покидає верхню тарілки колони у вигляді майже чистого низькокиплячого компонента, який практично повністю переходить у парову фазу на шляху пари від куба-випарника до верху колони.

На виході з колони пара повністю конденсується. Частину сконденсованої рідини направляють на зрошування колони, цю рідину називають флегмою; інша частина виводиться з процесу – її називають *дистилятом*.

Флегма є майже чистим низькокиплячим компонентом. Проте, стікаючи по колоні і взаємодіючи з парою, вона дедалі більше збагачується висококиплячим компонентом, що конденсується з пари. Коли рідина досягає нижньої тарілки, вона стає практично чистим низькокиплячим компонентом і надходить у куб-випарник.

Початкову рідину подають у середню частину колони на ту тарілку, де концентрація домішки, що видаляється, до рідини дорівнює її концентрації в початковій рідині.

Живильна тарілка ділить колону на дві частини, що має різне значення. У верхній частині має бути забезпечено якнайбільше «зміцнення» пари, тобто збагачення її низькокиплячим компонентом, щоб з верху колони виводилися пари, близькі за складом до чистого низькокиплячого компонента, тому ця частина колони називається зміцнюючою. У нижній частині колони необхідно максимально видалити з рідини низькокиплячий компонент, тобто «вичерпати» рідину для того, щоб у куб-випарник стікала рідина, близька за складом до чистого висококиплячого компонента. Відповідно ця частина колони називається вичерпною.

Ректифікацію $TiCl_4$ проводять у системі колон ректифікацій і дистиляції, (рис. 7.22), виготовлених із нержавіючої сталі з дірчастими тарілками. На першій стадії спочатку при температурі 60...130 °С переганяють найбільш низькокиплячий компонент – тетрахлорид кремнію та інші леткі домішки.

Отриманий залишок, $TiCl_4$ з домішками висококиплячих хлоридів, направляють у другу колону з температурою 136 °С. В цій стадії переважно переганяється і переходить у дистилят чистий тетрахлорид титану, а всі висококиплячі домішки залишаються в кубовому залишку другої дистиляції.

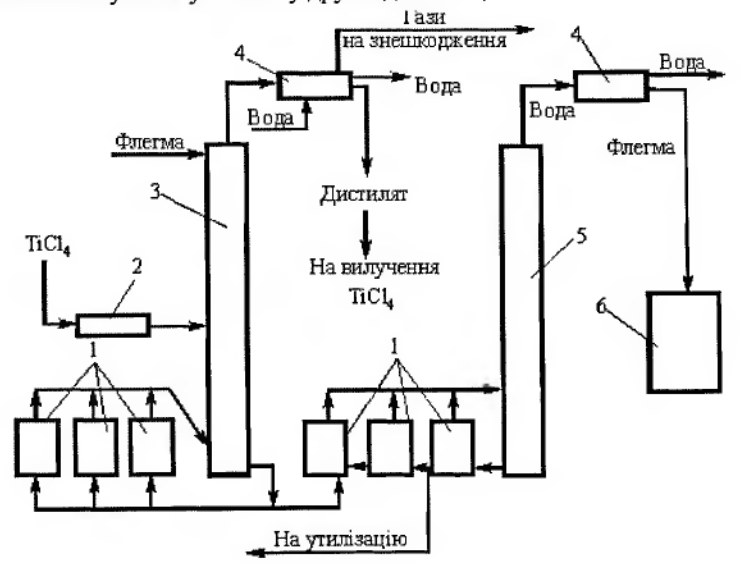


Рисунок 7.22 – Схема ректифікації-дистиляції:

1 – куби-випарники; 2 – підігрівач; 3 – колона ректифікації; 4 – дефлегматор; 5 – дистиляційна колона; 6 – бак очищеного тетрахлориду титану

Чотирихлористий титан із вмістом домішок, %: 0,004 V; 0,006 Si; 0,004 Fe; 0,004 Al; 0,001...0,0025 O_2 є сировиною для отримання металевого титану.

7.6 Магнійтермічне отримання титану з тетрахлориду титану. Відновлення чотирихлористого титану магнієм

Відновлення тетрахлориду титану до металевого стану проводять магнієм або натрієм. Реакція процесу відновлення

$$TiCl_{4\ жидк} + 2\ Mg_{распл} = Ti_{тв} + 2MgCl_{2\ распл}.$$

Одним з основних чинників, що визначають ефективність проведення процесу відновлення, є температура. Температура процесу обумовлюється

фізико-хімічними властивостями компонентів, що беруть участь у реакції (таблиця 7.5), а також тим, що реакція відновлення є екзотермічною, тобто протікає з виділенням тепла. З одного боку, підвищення температури сприятливо впливає на швидкість реакції. З іншого боку, зростання температури призводить до зміщення рівноваги екзотермічної реакції уліво, тобто до небажаних наслідків. Також зростання температури спричиняє збільшення взаємодії продуктів реакції з матеріалом реактора, аж до утворення відносно легкоплавкого сплаву титану і заліза (температура плавлення 1085 °С). Крім цього, відбувається взаємодія заліза та інших складових матеріалу реактора з чотирихлористим титаном з утворенням нижчих хлоридів титану ($TiCl_3$, $TiCl_2$).

Нижня температурна межа обумовлена температурою плавлення хлористого магнію, що дозволяє зливати його у міру того, як протікає процес. Таким чином, температура процесу має знаходитись в інтервалі вище 714 °С і не вище 975 °С. Фізико-хімічні властивості компонентів системи відновлення чотирихлористого титану магнієм наведено в таблиці 7.5.

Таблиця 7.5 – Фізико-хімічні властивості компонентів відновлення тетрахлориду титану магнієм

Компонент	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Щільність, г/см^3
$TiCl_4$	–26	+136	1,73
Mg	651	1107	1,47
Ti	1660	3260	4,50
$MgCl_2$	714	1417	1,67

Для зняття надлишкового тепла реактор із зовнішнього боку обдувають повітрям від вентилятора. Апарат відновлення – основне технологічне устаткування переділу. Одну з конструкцій апарата наведено на рис. 7.23.

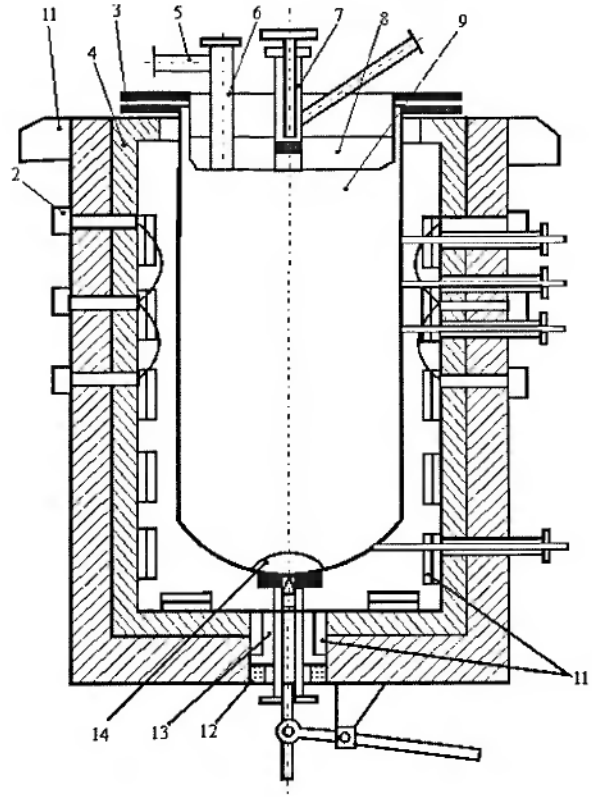


Рисунок 7.23 – Схема апарата відновлення:

1 – опора печі; 2 – колектори подачі і відведення повітря; 3 – водоохолоджувані фланці реторти і кришки; 4 – футеровка печі; 5 – штуцер вакуумування і подачі аргону; 6 – вузол заливки магнію; 7 – вузол подачі $TiCl_4$; 8 – кришка реторти; 9 – реторта; 10 – контактні термопари (термощупи); 11 – нагрівачі; 12 – пісковий затвор; 13 – шток зливного пристрою; 14 – помилкове днище

Апарат (реактор) відновлення виконано з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, є циліндричною ретортою 9 з фланцем і сферичним днищем. Реторта зверху закривається кришкою, заглибленою в корпус реторти для вимкнення холодної зони, де можуть конденсуватися нижчі хлориди титану. Герметизацію водоохолоджуваних фланців, кришки і реторти 3 здійснюють гумовою прокладкою. Усередині реторти монтують помилкове днище 14, призначене для

запобігання попаданню титанової губки в зливний пристрій і для формування нижньої частини блока. Рідкий $MgCl_2$ видаляється з апарата, проходячи помилкове днище і зливний пристрій. Зливна труба має у верхній частині шток 13 із запірною голкою. У початковий і кінцевий періоди процесу реактор обігрівається за допомогою електричних спіралей 11.

Важливе значення мають об'ємні співвідношення титану, магнію і хлориду магнію: на кожну одиницю об'єму займаного титаном. Так на 1 одиницю титану доводиться 2,8 одиниці об'єму магнію і 10,4 одиниць об'єму хлористого магнію. Для повнішого використання робочого об'єму реактора необхідно зливати хлорид магнію у міру його накопичення.

Фізико-хімічні властивості $TiCl_4$ такі, що його порівняно легко подавати безперервно в реактор по трубопроводах при звичайній температурі, тоді як магній технічно найпростіше завантажувати великими порціями в рідкому вигляді перед початком реакції. Висока хімічна активність титану, магнію і $TiCl_4$, особливо при підвищених температурах, змушує створювати для них інертну атмосферу і герметичні посудини.

Механізм формування блока реакційної маси у промисловому реакторі можна подати таким чином (рис. 7.24).

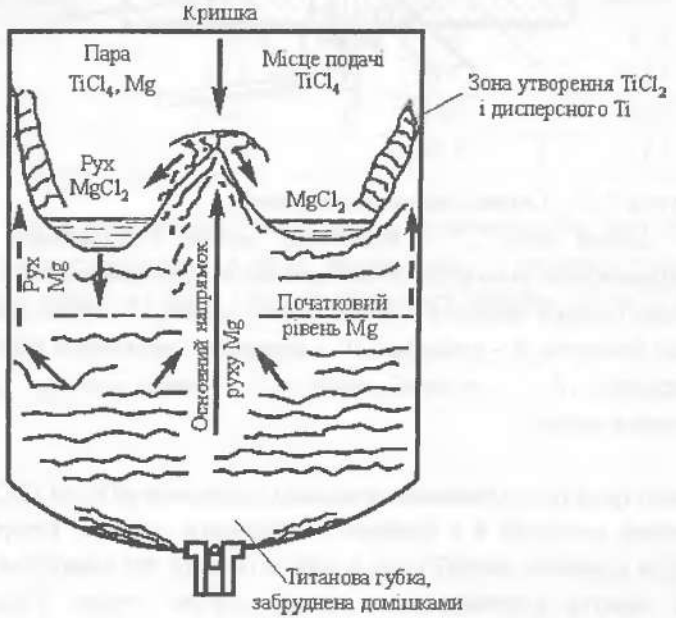


Рисунок 7.24 – Схема процесу відновлення

У перший період титанова губка утворюється переважно на поверхні розплаву і опускається на дно разом із хлоридом магнію. Одночасно губка також нарощується на стінках реактора. Найшвидше губка росте в центральній частині реактора, оскільки в цьому місці найвищі концентрація чотирихлористого титану і температура.

У міру збільшення кількості губки процес сповільнюється. У центрі утворюється монолітна маса (криця), біля стінок – більш рихла, шарувата (гарнісаж).

Процес проводять в інтервалі температур 720…975 °С. Оптимальну температуру (850…900 °С) підтримують регулюванням швидкості подачі хлориду титану й обдуванням зовнішньої частини реторти повітрям. На рис. 7.25 наведено зовнішній вигляд магнійтермічної реакційної маси титанової губки.

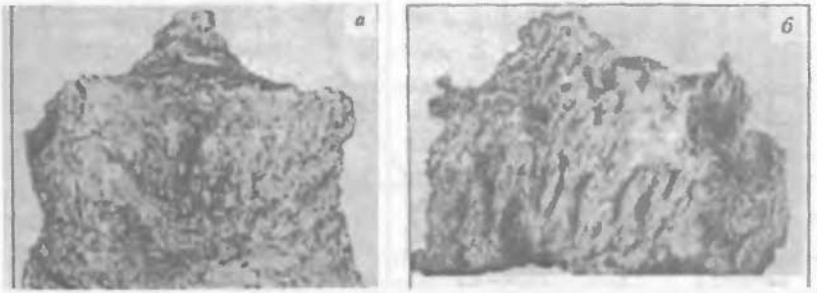


Рисунок 7.25 – Магнійтермічна реакційна маса:
а – блок; б – губка гарнісажа

Реакційна маса титанової губки є пористою спеченою масою титану просоченою залишками $MgCl_2$ і надлишкового магнію. Цей продукт містить, %: 55...65 Ti; 25…35 $MgCl_2$; 9…12 Mg.

7.7 Вакуумна сепарація реакційної маси

Для відділення титану від магнію і хлористого магнію сьогодні застосовують вакуумну дистиляцію (вакуумна сепарація), що заснована на відносно високій пружності пари магнію і його хлориду залежно від температури порівняно з титаном (рис. 7.26).

Для того щоб здійснити розподіл титану від магнію і хлористого магнію при атмосферному тиску, необхідно створити температуру вище 1417 °С. Проте навіть при такій температурі неможливо добитися повного відділення магнію і хлористого магнію. Крім того, при такій температурі титанова губка інтенсивно

взаємодіє з матеріалом реактора, та якість титану різко погіршується. Тому для повного видалення магнію і хлористого магнію з реакційної маси в герметичному апараті створюють глибоке розрядження (проводять вакуумування).

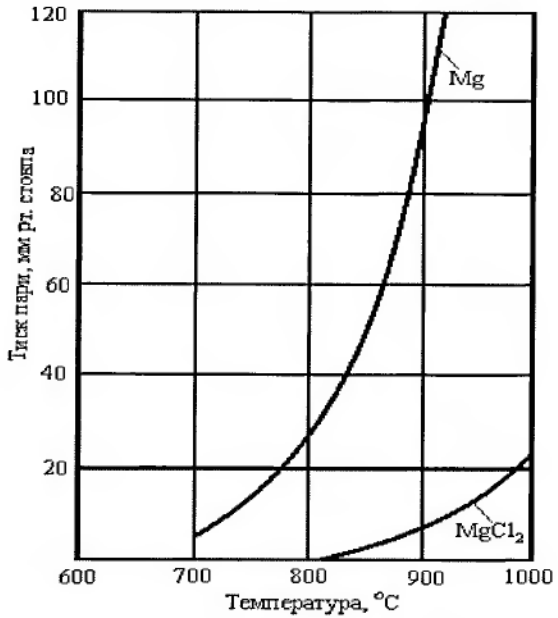


Рисунок 7.26 – Тиск пари магнію і хлористого магнію залежно від температури

Для здійснення дистиляції (сублімації) магнію і хлористого магнію необхідно при температурі 950…1000 °С виконати розрядження усередині реактора близько 0,01 Па. Щоб уникнути втискування розігрітих стінок реторти, піч роблять герметичною і простір між внутрішньою частиною печі та ретортою також підтримують під розрядженням (створюється так званий контрвакуум – 5,3…6,7 кПа (40…50 мм рт. ст.). Процес вакуумної сепарації здійснюють на установці, один з варіантів якої наведено на рис. 7.27.

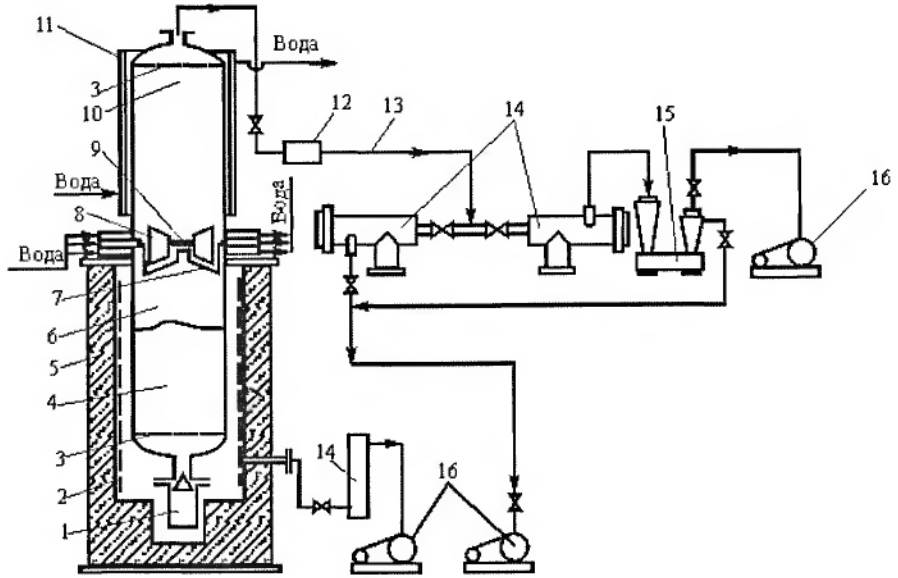


Рисунок 7.27 – Принципова схема апарата й електропечі вакуумної сепарації:

1 – вакуумний ковпак; 2 – спіралі електропечі; 3 – помилкове дно; 4 – реакційна маса; 5 – електропіч; 6 – реторта–реактор; 7 – кришка реактора; 8 – тепловий екран; 9 – магнієва заглушка; 10 – реторта–конденсатор; 11 – холодильник; 12 – компенсатор; 13 – вакуумна лінія; 14 – вакуумна пастка; 15 – бустерний паромасляний вакуумний насос; 16 і 16' – золотникові вакуумні насоси

У промисловості застосовують апарати сепарації з ретортами діаметром 1300…1500 мм, заввишки 3650 мм.

На рис. 7.28 подано загальний вигляд відділення вакуумної сепарації реакційної маси.

Рисунок 7.28 – Загальний вигляд відділення вакуумної сепарації реакційної маси титану

Після закінчення процесу відновлення реторту з реакційною масою поміщають на термостатований стенд, де знімають верхні завантажувальні патрубки, і в центральній горловині кришки апарата 7 встановлюють магнієву заглушку 9, а в донній частині закріплюють у закритому положенні замкову голку-клапан 1. Потім в гарячому стані реактор відновлення 6 перевозять на ділянку складання апарата сепарації, де знизу на зливний отвір апарату відновлення електрозварюванням приварюють ковпак-заглушку 1, а зверху монтують оборотну реторту-конденсатор з помилковим днищем 10, екран-вставку 8 і холодильник 11.

У складеному вигляді апарат вакуумної сепарації перевозять у піч вакуумної сепарації (рис. 7.28). Після установлення апарата сепарації в електропіч 5 збирають вакуум-систему 13 – 16. Спочатку реторту-реактор 6 розігрівають до температури 800...850 °С з одночасним відкачуванням як реторти-конденсатора 10, а також і реторти-реактора 6. У цих умовах за рахунок перепаду тиску в ретортах апарату сепарації при цій температурі магнієва заглушка руйнується і починається бурхлива сублімація магнію та хлористого магнію з реакційної маси.

Після проплавлення магнієвої заглушки температура на стінці реторти-реактора 6 по усіх зонах піднімається до 980 °С з одночасним вакуумуванням.

Після закінчення вакуумної сепарації апарат охолоджують, від'єднують від вакуумної системи і переносять у водяний холодильник.

Розбирання апарата сепарації проводять на ділянці видобування і

переробки титанової губки, а реторти-конденсатора – на ділянці складання апарата відновлення.

На рис. 7.29 представлено зовнішній вигляд блоку титанової губки.

Рисунок 7.29 – Блок титанової губки вагою 3,8 т

За технічними умовами титанова губка першого сорту марки ТГ-100 повинна містити % (не більш): 0,08 Cl; 0,07 Fe; 0,02 H; 0,03 C; 0,04 Si; 0,04 O

7.8 Переробка титанової губки в товарну продукцію

При переробці титанової губки (криці і частини гарнісажу) насамперед відділяють якісніший метал від менш якісного. При обробленні блока губки від кричної (центральної частини блока) відділяють низ і верх блока. Завдяки такому методу сортування вдається отримати частину металу вищих сортів, у яких вміст домішок менший, ніж у середньому по блоку.

Крім розподілу блока губки на відповідні частини якість покращують за допомогою розсівання губки після подрібнення за фракціями крупності. У найдрібніші фракції губки (менше 2 мм) потрапляє найбільш крихкий метал.

До технологічної схеми переробки блоків губчастого титану на товарну продукцію входять такі основні операції:

– підрізування частини гарнісажу губки в реакторах;

– виймання губки з реторти;

– очищення блока губки від поверхневих плівок і забруднень;

– руйнування блоків губки на шматки з доведенням їх величини до необхідного розміру товарної продукції;

– розсівання з виділенням товарних фракцій;

– сортування товарних фракцій з вилученням некондиційних шматків, збагачених домішками;

– усереднення товарного губчастого титану;

– пробовідбір;

– комплектація товарної партії губчастого титану, розподіл губки однієї величини й одного хімічного складу за пакувальними місцями і затарювання.

Перед витяганням блока губки з реактора звільняють його прохідний переріз від гарнісажної губки, для чого використовують відбійні молотки або спеціалізовані механізми.

Блоки губки з реторт витягають за допомогою ввиштовхувальник пресів (рис. 7.30), віброструшувальник машин або механічних захоплювачів.

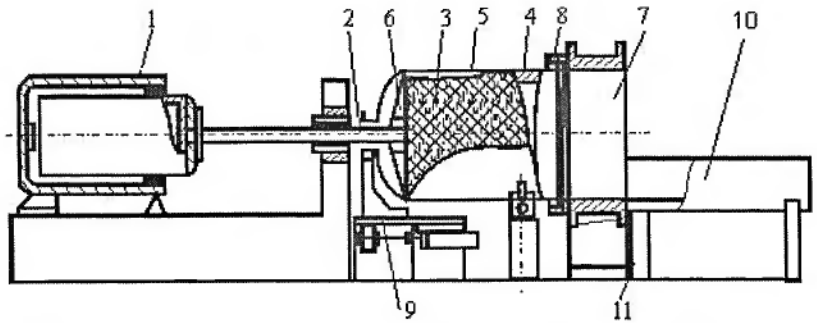


Рисунок 7.30 – Прес для виштовхування блоків губки з реторт:

1 – гідроциліндр; 2 – шток; 3 – блок губки; 4 – гарнісажна губка; 5 – реторта; 6 – помилкове днище; 7 – опорне кільце; 8 – самовстановлювальна п'ята; 9 – пересувний люнет; 10 – приймальна платформа; 11 – регульовані опори

Оброблення блока проводиться за допомогою різних механізмів. На рис. 7.31 наведено схему прес-ножиць.

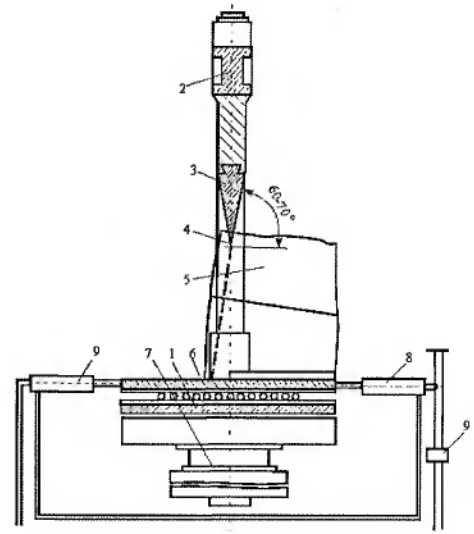


Рисунок 7.31 – Прес-ножиці для руйнування блоків губчастого титану:

1 – станина; 2 – рама з поперечкою; 3 – клиноподібний ніж; 4 – різальна кромка; 5 – блок губки; 6 – рухомий стіл; 7 – плунжерний привід рами; 8 – гідроциліндри; 9 – двосторонній клапан

Ці преси доцільно використовувати для отримання шматків губки величиною не менше 300 мм. Кусковий матеріал величиною менше 300 мм подрібнюють на дробарках різних конструкцій. Найбільш продуктивне подрібнення в дробарках ударної дії. У щокових і конусних дробарках може бути досягнута велика міра подрібнення. Подрібнену губку розсіюють на барабанних або вібраційних грохотах для сортування за фракціями.

7.9 Плавка титану і його сплавів

Висока реакційна здатність, схильність до активної хімічної взаємодії з киснем, азотом, вуглецем та іншими елементами не дозволяють плавити титан і його сплави у звичайних металургійних печах. Плавку титану необхідно виробляти в умовах, що оберігають рідкий метал від насичення газами та іншими шкідливими домішками. Технічно чистий титан має порівняно низьку міцність, тому в промисловості використовують самперед сплави титану.

Висока температура плавлення титану (~1660 °С) у поєднанні з високою хімічною активністю створює великі труднощі при плавленні і литті сплавів на основі титану. Щоб титан не став крихким у результаті забруднення газами,

плавлення і лиття проводять у високому вакуумі або в атмосфері інертного газу високої чистоти, а також не дозволяють зіткнення металу з вогнетривкими матеріалами.

У теперішній час розроблено декілька методів отримання титану, що запобігають забрудненню металу газами або вогнетривкими матеріалами :

1) вакуумна дугова плавка (рис. 7.32);
2) плавка в печі з гарнісажем;
3) плавка в електрошлаковій печі;
4) плазмено–дугова плавка;
5) індукційна плавка в графітовому тиглі;
6) електронно–променева плавка.

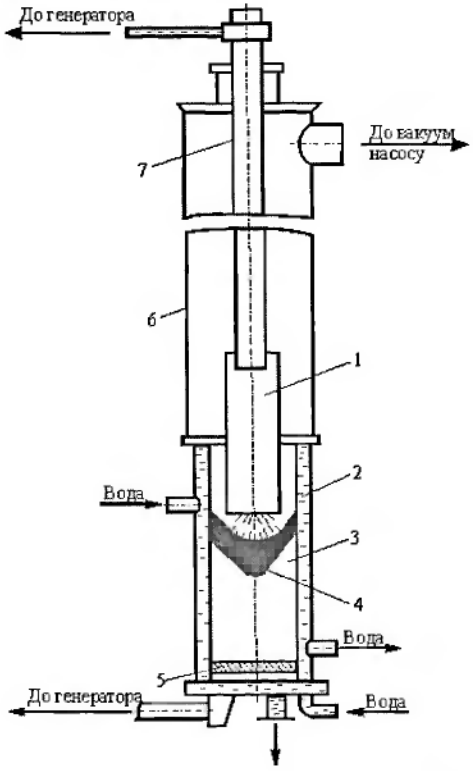


Рисунок 7.33 – Схема вакуумно-дугової печі з видатковим електродом:

1 – видатковий електрод; 2 – охолоджуваний водою кристалізатор; 3 – зливок титану; 4 – розплавлений метал; 5 – мідний охолоджуваний піддон; 6 – вакуумна камера; 7 – струмопідвід

Для усіх видів плавок, за винятком індукційної, при плавленні титану застосовують для формування зливка мідний водоохолоджувальний кристалізатор, а при гарнісажній плавці – графітовий тигель.

В електрошлаковій плавці джерелом нагріву служить тепло джоуля, що виділяється при проходженні струму через шар флюсу (фториду кальцію), який є елементом опору. Процес здійснюється за схемою видаткового електрода. При цій плавці параметри плавлення легко регулюються, поверхню зливків отримують такою, що їх можна використовувати для подальших переробок без обточування. Крім того, можна отримувати зливки плоского і квадратного перерізу, що дуже зручно для плющення.

Спосіб плазмено-дугової плавки дозволяє переплавляти сипучу шихту з додаванням будь-якої кількості відходів. Джерелом тепла в цьому процесі служить потік іонізованого газу-плазми, подаваємого в зону плавки спеціальними пристроями – плазмотронами. При плазмовій плавці, яка може здійснюватися також і за схемою електроду, що витрачається, підвищується безпека процесу, поверхня зливків краща, ніж при дуговій плавці.

Спосіб індукційної плавки передбачає використання насамперед графітового тигля, при цьому увесь метал, що переплавляється, знаходиться в розплавленому вигляді на відміну, наприклад, від вакуумно-дугової плавки, коли здійснюється формування зливка з рідкої ванни.

Виплавлення зливків першого і другого переплавленя здійснюють в однотипних печах (рис. 7.33). Основні вузли печі: виливниця, піддон, електродотримач, робоча камера, вакуумна система.

Виливниця – найважливіша частина печі. У ній відбувається горіння дуги, плавлення електрода, кристалізація зливка. Виливниця складається з мідного кристалізатора, зазвичай циліндричної форми, і корпусу, що виготовляється з корозійностійкої сталі. При роботі печі в кільцевий проміжок між кристалізатором і корпусом подається вода під тиском для охолодження кристалізатора. Висока теплопровідність і пластичність міді забезпечує тривалу роботу кристалізатора в умовах термічної напруги, що виникає при дії рідкого металу і випромінювання дуги. На корпус виливниці намотують соленоїд, який створить усередині кристалізатора подовжнє магнітне поле. При взаємодії електричної дуги з магнітним полем воно стабілізує горіння дуги і обертає ванну рідкого металу, покращуючи умови перемішування рідкої ванни.

Інший важливий вузол – піддон. Він закриває кристалізатор знизу і в початковий період плавки випробовує великі теплові навантаження. Піддон виготовляють із міді і також охолоджують водою, що подається під тиском.

Електродотримач призначений для вертикального переміщення електрода, що витрачається в печі, і подачі напруги на дугу. Його зазвичай виготовляють із сталі. Він являє собою дві коаксіально розташовані труби, але у внутрішню подається вода для охолодження. Електродотримач уводять у робочий простір через кільцеве ущільнення. Знизу до зовнішньої труби приварений хвостовик із різзю. На хвостовик нагвинчують титановий отрок, який служить для кріплення (припарки) видаткового електрода.

Робоча камера призначена для розміщення частини видаткового електрода, що зазвичай довший за кристалізатор, і для з'єднання кристалізатора з вакуумною системою. У верхній частині камери розташовані оглядові вікна, через які за допомогою перископів ведуть візуальне спостереження за ходом плавки. Камеру виготовляють з корозійностійкої сталі, вона випробовує відносно невеликі теплові навантаження. Вакуумна система складається з вакуумних насосів, вакуумпроводів, замкової арматури і приладів контролю. Система має забезпечити швидке відкачування повітря з печі перед плавкою до тиску 13,3 Па і підтримання під час плавки тиску < 26,6 Па. Для відкачування використовують один або декілька механічних форвакуумних насосів типу ВН-6Г і механічних бустерних насосів типу 2ДВН-1500 або 2ДВН-3000.

Плавлення металу відбувається під дією тепла, що виділяється електричною дугою, яка горить між видатковим електродом і поверхнею ванни рідкого металу. Для плавки титану використовують постійний струм: негативним полюсом є електрод, що витрачається, позитивним – наплавлений зливок. Для живлення використовують машинні генератори або вентильні кремнієві випрямлячі. У сучасних промислових печах використовують силу струму до 37,5 кА при напрузі 30...80 В.

Плавлення зливків відбувається таким чином. Видатковий електрод поміщають у піч і зварюють із надогарком. Потім, піднявши електрод, запалюють дугу між нижнім торцем електрода і піддоном. При виплавці великих зливків другою переплавки на піддон зазвичай кладуть темплет з того самого сплаву для захисту піддона від прямої дії дуги. Кінець електрода розігрівається дугою до температури, що перевищує температуру плавлення, на торці утворюються краплі рідкого металу. Коли маса краплі перевищить сили поверхневого натягу, крапля відривається і падає на піддон. Поступово електрод подають униз, а зливок наростає уверх, при цьому у верхній частині зливка утворюється ванна рідкого металу. Таким чином, одночасно відбуваються плавлення і кристалізація зливка. Вироби з титану і його сплавів наведено на рис. 7.34.

титанове лиття | титанові прутки

Рисунок 7.34 – Види титанової продукції

7.10 Отримання діоксиду титану

Діоксид титану (пігментний) отримують двома способами: сульфатним і хлоридним.

Особливість сульфатного способу полягає в тому, що початковою сировиною є концентрати ільменіту, що мають низький вміст хрому, і для розкладання концентрату використовується концентрована сірчана кислота. Хлоридний спосіб розкривання титановмісної сировини дозволяє використовувати різноманітні джерела, але перевагу віддають на якісніший.

Чим менше потрапляє в хлоратор домішок, тим вища витяжка титану в очищеному чотирихлористому титані, менша витрата хлору, кращі умови праці, менше шкідливих відходів і нижча собівартість чотирихлористого титану. Безпосереднє хлорування концентрату ільменіту істотно ускладнює процес хлорування та очищення отримуваного чотирихлористого титану від великої кількості домішок, зокрема заліза. Тому з концентратів ільменіту заздалегідь видаляють залізо і попутні елементи методом відновної плавки з отриманням титановмісного, багатшого на діоксид титану і чавуну.

Контрольні запитання до глави 7

1. Назвіть основні фізико-хімічні властивості титану.
2. Які сфери застосування титану є найбільш поширеними?
3. Від чого залежать механічні властивості титану?
4. Назвіть основні сировинні джерела титану.
5. Назвіть основні елементи технології отримання металевого титану з ільменіту.
6. У чому полягають особливості відновної плавки ільменіту та її хімізм?
7. Які основні технологічні операції виробництва чотирихлористого титану?
8. Чому оксихлорид ванадію є однією зі шкідливих домішок у тетрахлориді титану?
9. Поясніть суть процесу ректифікації на прикладі діаграми бінарної суміші?
10. Поясніть суть магнійтермічного отримання титану з тетрахлориду титану?
11. Який процес використовують для відділення титану від магнію і хлористого магнію?
12. Як проводять переробку титанової губки в товарну продукцію?
13. Назвіть методи переплавки титану для отримання титанових зливків.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Башилов И. Я. Введение в технологию редких элементов / И.Я. Башилов. – М., Л.: Госхимтехиздат, 1932. – 275 с.

2. Воскобойников В. А. Общая металлургия / В. А. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. – М: Металлургия, 1985. – 480 с.

3. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.

4. Бредихин В. Н. Благородные металлы / В. Н. Бредихин, В. А. Кожанов, Н. А. Маняк, Е. Ю. Кушнерова. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2009. – 525 с.

5. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1978. – 560 с.

6. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. – М.: Металлургия, 1973. – 606 с.

7. Каталог минералов и камней мира. Свойства камней и минералов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: jewellery.org.ua.

8. Кларковое число [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki.

9. Стрижко Л. С. Металлургия золота и серебра / Л. С. Стрижко. – М.: МИСиС, – 2001. – 336 с.10. Производство триоксида вольфрама [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://msd.com.ua/metallurgiya-redkix-metallov/proizvodstvo-trioksida-volframa/.

11. Советский энциклопедический словарь / Под редакцией Прохорова А. М. – М.: Советская энциклопедия, 1985. – 1600 с.

12. Романтеев Ю. П. Металлургия благородных металлов / Ю. П. Романтеев. – М.: МИСиС, – 2007. – 259 с.

13. Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов / Н. И. Уткин. – М.: Металлургия, 1985. – 440 с.

14. Котляр Ю. А. Металлургия благородных металлов / Ю. А. Котляр, М. А. Меретков, Л. С. Стрижко. – МИСиС. – 2005. Кн. 1. – 431 с., Кн. 2. – 391 с.

15. Романова Н. И., Чеклаев П. Г., Дусев В. И., Лившиц Т. А. Курдов М. Н. Металлокерамические твердые сплавы. – М.: Металлургия, 1970. – 352 с.

16. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1980. – 496 с.

17. Каталог минералов и камней мира. Свойства камней и минералов / jewellery.org.ua

18. Зеликман А. Н. Молибден /А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1970. –

440 с.

19. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов /А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, I980. – 328 с.

20. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов /А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1987. – 440 с.

21. Гармата В. А. Титан / В. А. Гармата та ін. – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.

22. Металлургия циркония та гафния / Н. В. Барышников та ін. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

23. Котляр Ю. А. Металлургия благородных металлов / Ю. А. Котляр, М. А. Меретков. – М.: АСМИ. – 2002. – 466 с.

24. Коленкова М. А. Металлургия рассеянных и легких редких металлов / М. А. Коленкова, О. Е. Крейн. – М.: Металлургия, 1977. – 329 с.

25. Металлургия рассеянных и легких редких металлов [Текст]: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Металлургия цветных металлов» / М. А. Коленкова, О. Е. Крейн. – М.: Металлургия, 1977. – 360 с.

26. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. – М.: Металлургия, 1987. – 232 с.

27. Стрижко Л. С. Металлургия золота и серебра / Л. С. Стрижко. – М.: МИСиС. – 2001. – 336 с.

28. Смирнов В. А. Обогащение руд и отходов цветных металлов / В. А. Смирнов, В. Н. Бредихин, А. И. Шевелев. – ДонНТУ. – Донецк: «Кальмиус». – 2008. – 500 с.

Для нотаток

Навчальне видання

МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ

підручник для студентів спеціальностей
131 «Прикладна механіка»,
133 «Галузеве машинобудування» та 136 «Металургія»

ЧЕРВОНИЙ Іван Федорович
ПІТАК Інна Вячеславівна
ПОНОМАРЕНКО Ольга Іванівна
ВЕРХОВЛЮК Анатолій Михайлович
ІВАЩЕНКО Ольга Владиславівна
ШАПОРЕВ Валерій Павлович
ІВАЩЕНКО Владислав Іванович
ПІТАК Олег Ярославович
ПОНОМАРЬОВА Наталія Георгіївна
ШКОП Андрій Олександрович

Відповідальний за випуск Пітак І. В.
Роботу до видання рекомендувала проф. Самойленко Н. М.
Редактор, О. В. Козюц

План 2018 р., поз. 75

Підписано до друку 15.01.2019 р. Формат 60×84/16.
Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 9,42. Наклад 300 прим.
Зам. № 145. Ціна договірна.

Видавець і виготовлювач:
ТОВ «Друкарня Мадрид»
61024, м. Харків, вул. Максиміліанівська, 11
Тел.: (057) 756-53-25
www.madrid.in.ua info@madrid.in.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК №4399 від 27.08.2012 року