

669.2/8  
Н 561



Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

---

**Т. М. Нестеренко**  
**Г. О. Колобов**  
**Г. В. Карпенко**

## **МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ**

**Методичні вказівки до лабораторних занять**

*для студентів ЗДІА  
напряму навчання 6.050401 “Металургія”  
 (“Металургія кольорових металів”),  
денної та заочної форм навчання*

Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

## **МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ**

**Методичні вказівки до лабораторних занять**

*для студентів ЗДІА  
напряму навчання 6.050401 “Металургія”  
 (“Металургія кольорових металів”),  
денної та заочної форм навчання*

*Рекомендовано до видання  
на засіданні кафедри МКМ,  
протокол № 10 від 30.12.2013 р.*

Запоріжжя  
ЗДІА  
2014

ББК 669.2/8  
Н 561

*Т. М. Нестеренко, к.т.н., доцент*  
*Г. О. Колобов, к.т.н., професор*  
*Г. В. Карпенко, асистент*

**Відповідальний за випуск:** *зав. кафедрою МКМ,  
професор І. Ф. Червоний*

**Нестеренко Т. М.**

**Н 561** **Металургія рідкісних металів:** Методичні вказівки до лабораторних занять для студентів ЗДІА на пряму навчання 6.050401 “Металургія” (“Металургія кольорових металів”) денної та заочної форм навчання / Нестеренко Т. М., Колобов Г. О., Карпенко Г. В.; Запоріж. держ. інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2014. – 60 с.

Методичні вказівки призначені для студентів на пряму 6.050401 “Металургія” (“Металургія кольорових металів”), які виконують лабораторні роботи з дисципліни «Металургія рідкісних металів». Вказівки містять теоретичні відомості, методики досліджень і опис установок, що використовуються для вивчення основних металургійних процесів отримання рідкісних металів та їх сполук (спікання, випалювання, вилуговування, електролітичне отримання та ін.), відомості з техніки безпеки, контрольні запитання, перелік рекомендованої літератури, додаток.

## ЗМІСТ

Лабораторна робота № 1. Розкриття вольфрамових концентратів спіканням з содою.....	4
Лабораторна робота № 2. Отримання триоксиду вольфраму.....	8
Лабораторна робота № 3. Розкриття шеелітового концентрату кислотним способом.....	12
Лабораторна робота № 4. Випалювання молібденітового концентрату.....	17
Лабораторна робота № 5. Отримання парамолібдату амонію з недогарків від випалювання молібденітових концентратів.....	27
Лабораторна робота № 6. Гідрометалургійна переробка катодних осадів титану.....	33
Лабораторна робота № 7. Отримання галію електролізом лужних розчинів.....	41
Лабораторна робота № 8. Отримання порошків оксидів рідкісноземельних металів осадженням із розчинів.....	47
Перелік рекомендованої літератури.....	56
Додаток.....	57

## Лабораторна робота № 1

### РОЗКРИТТЯ ВОЛЬФРАМОВИХ КОНЦЕНТРАТИВ СПІКАННЯМ З СОДОЮ

#### *Мета роботи:*

- вивчення хімізму і технології процесу розкладання вольфрамових концентратів шляхом спікання з содою;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесу розкладання вольфрамових концентратів шляхом спікання з содою;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### Теоретична частина

У сучасній техніці вольфрам широко використовують як у вигляді чистого металу (наприклад, нитки розжарювання в електричних лампочках), так і у вигляді сплавів, серед яких найважливіші – тверді сплави на основі карбіду вольфраму, сталіти (жароміцні і зносостійкі сплави вольфраму з кобальтом і хромом), інструментальні, магнітні, швидкорізальні сталі та ін.

Вольфрам – малопоширений елемент і тугоплавкий метал, середній вміст якого в земній корі складає  $1 \cdot 10^{-4}$  %. У природі знайдено близько 15 мінералів вольфраму. Переважно він міститься у складі окислених мінералів – солей вольфрамової кислоти (вольфраматів). Промислове значення мають тільки два мінерали – вольфраміт і шеєліт.

Вольфраміт  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  – ізоморфна суміш (твердий розчин) вольфраматів заліза  $\text{FeWO}_4$  і мангану  $\text{MnWO}_4$  змінного складу. Мінерал зі вмістом вольфрамату заліза більш 80 % (від суми) називають ферберитом, а понад 80 % вольфрамату мангану – гюбнеритом. Суміші проміжного складу називають вольфрамітами. Мінерали групи вольфраміту мають чорне або коричневе забарвлення, високу щільність ( $7,1 \dots 7,9$  г/см<sup>3</sup>) і твердість 5,0...5,5 за мінералогічною шкалою. У мінералі міститься 76,3...76,8 %  $\text{WO}_3$ .

Вольфраміт плавиться при 1050...1200 °С і утворює кульки, що мають магнітні властивості. Практично не розкладається у соляній і азотній кислотах, в азотній кислоті розкладається тільки тонкоподрібнений порошок. Вольфраміт вступає у взаємодію з розчинами лугів і соди в автоклавах за температури близько 225 °С, при спіканні з содою за температури понад 750 °С утворює розчинний у воді вольфрамат натрію  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Шеєліт – природний вольфрамат кальцію, містить 80,6 % триоксиду вольфраму  $\text{WO}_3$  і досить часто домішку повеліту  $\text{CaMoO}_4$ . Мінерал забарвлений в білий, сірий, жовтий або бурий кольори, має щільність близько 5,9...6,1 г/см<sup>3</sup> і твердість за мінералогічною шкалою близько 4,5...5,0. При опромінюванні ультрафіолетовими променями флюоресценція шеєліту набуває синьо-блакитного кольору. Мінерал немагнітний.

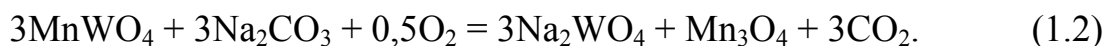
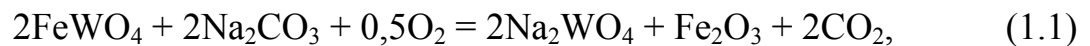
Шееліт має температуру плавлення понад 1300 °С, при кип'яченні розкладається соляною кислотою з утворенням жовтого осаду вольфрамової кислоти. При спіканні з содою при температурах понад 800...1000 °С або взаємодії з розчинами лугів і соди в автоклавах за температури 200...225 °С та тиску 2...2,5 МПа утворює розчинний у воді вольфрамат натрію.

Мінімальний вміст WO<sub>3</sub> у рудах, при якому рентабельна їх розробка, складає 0,14...0,15 % для великих родовищ і 0,4...0,5 % для невеликих родовищ. Разом з мінералами вольфраму в рудах присутні і мінерали домішок: молібденіт, повеліт, каситерит, кварц, пірит, халькопірит, арсенопірит, танталіт або колумбіт та ін. Концентрати, отримані після збагачення руд, містять до 55...65 % WO<sub>3</sub>.

Вольфрамітові та шеелітові концентрати – основна сировина для отримання вольфраму.

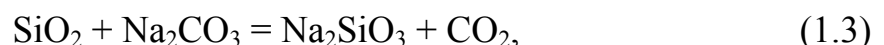
Для розкриття вольфрамових концентратів залежно від виду сировини та масштабів виробництва застосовують лужну або кислотну обробку. Найбільшого поширення набули лужні способи розкриття. Кислотне розкладання застосовують тільки для переробки багатих шеелітових концентратів. Найбільш поширений промисловий спосіб розкладання вольфрамітових і шеелітових концентратів – спікання з содою.

При взаємодії вольфраміту з содою у присутності кисню утворюється розчинний у воді вольфрамат натрію і малорозчинні оксиди заліза і мангану:



Спікання за температури 800...900 °С і надлишку соди (10...15 % від стехіометрично необхідної кількості (СНК)) забезпечує практично повне розкладання концентрату (98,0...99,5 %). Для інтенсифікації окислення двовалентного заліза і мангану і подальшого їх відокремлення в шихту додають окислювач – селітру (1,4 % від маси концентрату).

Сполуки силіцію, фосфору, арсену, молібдену, що знаходяться у вольфрамітовому концентраті як домішки, при спіканні з содою утворюють розчинні натрієві солі за реакціями:



До складу спека входять вольфрамат натрію, оксиди і ферит заліза, оксиди

мангану, натрієві солі домішок (молібдену, арсену, фосфору та ін.), надлишкова сода і мінерал вольфрамів, що не прореагував.

Шеєліт вступає у взаємодію з содою за реакцією:



Для зниження витрати соди і запобігання утворенню вільного оксиду кальцію в шихту додають кварцовий пісок, а для забезпечення високого ступеня витягання вольфраму – надлишок соди (50...100 % від СНК). Спек складається з вольфрамату натрію, силікату кальцію, силікату натрію, натрієвих солей домішок (молібдену, миш'яку, фосфору та ін.).

### **Експериментальна частина**

**Прилади і матеріали:** муфельна електропіч; сталевий піддон (човник); тигельні щипці; сталевий скребок; аналітичні ваги; скляна колба місткістю 300 мл; вольфрамовий концентрат; сода кальцинована технічна; селітра калійна; пісок кварцовий; захисні окуляри; рукавиці.

### **Порядок проведення роботи**

На аналітичних вагах зважити необхідну кількість вольфрамового концентрату з точністю до 0,1 г (маса наважки і тип концентрату задаються викладачем).

Вольфрамітовий концентрат змішати з содою і селітрою. Кількість соди розрахувати за реакціями (1.1), (1.2) і взяти з надлишком 100 % від СНК. Селітру взяти в кількості близько 2 % від маси концентрату.

Шеєлітовий концентрат змішати з содою і кварцовим піском. Кількість соди розрахувати за реакцією (1.7) і взяти з надлишком 160 % від СНК. Кварцовий пісок взяти в теоретично необхідній кількості за реакцією (1.7).

Компоненти шихти змішати шляхом струшування в скляній колбі протягом 10 хвилин.

Шихту завантажити в сталевий піддон (човник), помістити в заздалегідь розігріту до температури 850 °С муфельну піч і спікати протягом 1 години. Під час спікання кожні 15 хвилин перемішувати шихту сталевим скребком.

Після спікання отриманий спек охолодити, подрібнити у порцеляновій ступці та зважити на аналітичних вагах.

### **Вказівки з техніки безпеки**

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Операцію спікання слід проводити в справній муфельній електропечі. При проведенні спікання концентрату вмикати вентиляцію і закривати установку захисним екраном витяжної шафи.

При спіканні перемішування шихти проводити при вимкненому муфелі із застосуванням захисних рукавиць і тигельних щипців.

### **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

- мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу розкриття вольфрамових концентратів;
- схеми установок, використаних в роботі;
- вихідні дані (хімічний і мінералогічний склад вольфрамового концентрату; склад соди, кварцу, селітри);
- порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення розкладання вольфрамових концентратів шляхом спікання з содою;
- розрахунок шихти на спікання 10 г концентрату (розрахунок кількості селітри, соди і кварцу для утворення вольфрамату натрію і відповідних сполук);
- розрахунок товарного виходу спека, опис зовнішнього вигляду отриманого спека;
- висновки.

### **Контрольні запитання**

1. Що є сировиною для отримання вольфраму?
2. В яких мінералах в природі знаходиться вольфрам? Які мінерали мають промислове значення для отримання вольфраму? Надайте характеристику таким мінералам.
3. В яких галузях промисловості застосовують вольфрам?
4. Назвіть способи розкладання вольфрамових концентратів.
5. Чим пояснюється необхідність надлишку соди при спіканні вольфрамових концентратів?
6. Яку температуру доцільно підтримувати під час спікання з содою?
7. Які реакції відбуваються при спіканні вольфрамітових концентратів з содою?
8. Для чого додають селітру при розкладанні вольфрамітових концентратів спіканням з содою?
9. Для чого необхідний кисень при розкладанні вольфрамітових концентратів спіканням з содою?
10. Для чого при спіканні шеєлітового концентрату з содою додають кварц?
11. Які реакції відбуваються під час спікання шеєлітових концентратів з содою?
12. Яке промислове обладнання використовується для спікання вольфрамових концентратів?



## Лабораторна робота № 2

### ОТРИМАННЯ ТРИОКСИДУ ВОЛЬФРАМУ

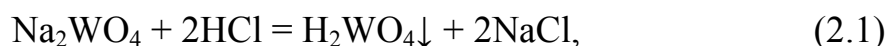
#### **Мета роботи:**

- вивчення хімізму і технології гідрометалургійної переробки продуктів розкладання вольфрамових концентратів;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесів очищення розчинів вольфрамату натрію і виділення з розчинів малорозчинних сполук, придатних надалі для отримання триоксиду вольфраму;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### **Теоретична частина**

Триоксид вольфраму отримують прожарюванням вольфрамової кислоти  $\text{H}_2\text{WO}_4$  або паравольфрамату амонію  $5(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Вольфрамову кислоту можна безпосередньо виділити з розчинів вольфрамату натрію при додаванні в розчини соляної або азотної кислот:



Осад, що утворюється, характеризується дисперсністю і схильністю до колоїдоутворення. Осаджену кислоту слід ретельно відмити від хлориду натрію та інших розчинних домішок. Оскільки вольфрамову кислоту, безпосередньо осаджену з розчинів вольфрамату кальцію, важко відмити від йонів натрію, це не дозволяє отримувати надалі паравольфрамат амонію (ПВА), достатньо чистий за вмістом натрію. Під час промивання втрачають 0,3...0,4 % вольфраму. Спосіб використовують для отримання дрібнозернистої вольфрамової кислоти.

У виробничій практиці водним розчином хлориду кальцію з розчинів вольфрамату натрію заздалегідь осаджують вольфрамат кальцію (штучний шееліт) з подальшим його розкладанням кислотами. При осадженні вольфрамату кальцію більша частина йонів натрію залишається в розчині, тому осад добре від них відмивається. Через малу розчинність  $\text{CaWO}_4$ , яка знижується з підвищенням температури, досягається достатньо повне його осадження. Повне осадження вольфрамату кальцію сприяє подальшому отриманню грубозернистих осадів вольфрамової кислоти, що полегшує процес фільтрації і відмивання.

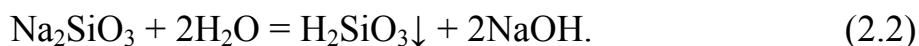
Розчини вольфрамату натрію отримують після вилуговування гарячою водою спека, що утворюється при спіканні вольфрамового концентрату з содою. При вилуговуванні в розчин переходять розчинні натрієві солі вольфраму, силіцію, фосфору, арсену, молібдену, а також надлишкова сода. Осад містить оксиди заліза, маргану і залишок концентрату, що не розклався. Розчини вольфрамату натрію, що містять 80...150 г/л  $\text{WO}_3$ , переробляють за багатостадійною схемою, що складається з наступних стадій:

- очищення розчинів  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  від домішок Si, As, P, F, Mo;
- осадження вольфрамату кальцію (штучного шееліту);

– розкладання вольфрамату кальцію кислотами з отриманням технічної вольфрамової кислоти;

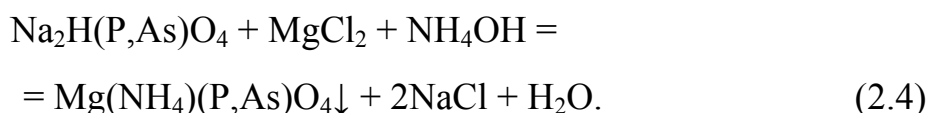
– термічне розкладання  $\text{H}_2\text{WO}_4$  з отриманням  $\text{WO}_3$ .

Для очищення від силіцію розчини нейтралізують соляною кислотою до  $\text{pH} = 7 \dots 8$ . Після кип'ячення розчину в результаті гідролізу силікату натрію виділяється силіцієва кислота:



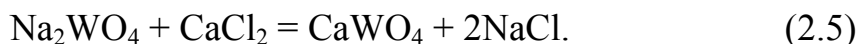
При додаванні в нейтральний розчин  $\text{MgCl}_2$  відбувається очищення від фтор-йона, який зв'язується в нерозчинний фторид магнію.

Очищення від фосфору і арсену засновано на осадженні їх з розчинів у вигляді малорозчинних амонійно-магнієвих фосфатів і арсенатов за реакціями:

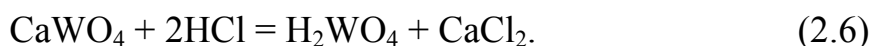


При значному вмісті молібдену розчини вольфрамату натрію очищають від молібдену, осаджуючи його у вигляді трисульфиду  $\text{MoS}_3$ .

З очищених розчинів вольфрамату натрію вольфрам виділяють у вигляді вольфрамату кальцію за реакцією:



Осад промивають від йона натрію та у вигляді вологого осаду або пульпи розкладають соляною кислотою при нагріванні до  $60 \dots 65 \text{ }^\circ\text{C}$  за реакцією:



При розкладанні підтримують високу залишкову кислотність ( $90 \dots 100 \text{ г/л HCl}$ ).

Вольфрамову кислоту промивають, фільтрують (до вмісту домішок не більше  $0,2 \dots 0,3 \%$ ), сушать і прожарюють.

Вольфрамова кислота повністю втрачає воду при температурі близько  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  за реакцією:



В результаті прожарювання отримують триоксид вольфраму (вольфрамовий ангідрид) – дрібнокристалевий порошок лимонно-жовтого кольору, що містить не менше  $99,8 \%$   $\text{WO}_3$ .

### Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** механічна мішалка; електроконтактний термометр; електропіч; сушильна шафа; муфельна електропіч; аналітичні ваги; ареометри для розчинів з густинами в межах від  $1,0$  до  $1,5 \text{ г/см}^3$ ; реакційний

стакан місткістю 500 мл; мірний циліндр на 100 мл; мікробюретка на 5 мл; піпетки; колба Бунзена; лійка Бюхнера; фільтрувальна тканина; затискне кільце; вакуум-насос; трійник із двома кранами; алундовий тигель; спек; гранули цинку; 1 н. та 2,7 н. розчини HCl; 20 %-й розчин CaCl<sub>2</sub>; індикатор фенолфталеїн; захисні окуляри; рукавиці.

### Порядок проведення роботи

Спек, отриманий після розкладання вольфрамових концентратів шляхом спікання з содою, подрібнити і вилуговувати гарячою водою (80...90 °С) при співвідношенні Т:Р = 1:4 протягом 30 хвилин.

Нерозчинний осад відфільтрувати на воронку Бюхнера, двічі промити на фільтрі гарячою водою. Осад просушити в сушильній шафі при 120 °С і зважити. Освітлений розчин після фільтрування і промивні води об'єднати, заміряти об'єм.

Для очищення від домішки силіцію в розчин додати декілька крапель індикатора фенолфталеїну та титрувати 1 н. соляною кислотою до зникнення рожевого забарвлення. Розчин протягом 20 хвилин прокип'ятити у склянці, температура розчину в якій встановлюється і регулюється за допомогою електроконтактного термометра і термореле. Дати осаду відстоятися і профільтрувати. Для запобігання підвищення кислотності та утворення метавольфраматів соляну кислоту додавати в розчин невеликими порціями.

Кількість фосфору, арсену і молібдену в досліджуваному концентраті невелика, і очищення від цих елементів у лабораторній роботі не передбачено.

За допомогою ареометра визначити густину отриманого розчину вольфрамату натрію і надлишкової соди.

Визначити концентрацію соди в розчині вольфрамату натрію по масі надлишкової соди, взятої при содовому розкладанні вольфрамових концентратів, і заміряному об'єму розчину.

Для визначеної концентрації соди в розчині, використовуючи табл. 2.1, визначити густину розчину соди.

Таблиця 2.1 – Залежність густини деяких водних розчинів від концентрації

Розчин	Густина розчину (г/см <sup>3</sup> ) за концентрації, моль/л								
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,00	1,024	1,050	1,071	1,097	1,119	1,144	1,169	1,194
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1,00	1,062	1,125	1,186	1,248	1,311	1,372	1,437	1,494

Використовуючи правило адитивності, визначити фактичну густину розчину вольфрамату натрію за формулою:

$$\rho_1 = \rho_2 - (\rho_3 - 1), \quad (2.8)$$

де  $\rho_1$  – густина розчину вольфрамату натрію, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_2$  – густина отриманого розчину, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_3$  – густина розчину соди, г/см<sup>3</sup>.

Для розрахованої густини розчину вольфрамату натрію по табл. 2.1 визначити концентрацію розчину вольфрамату натрію.

Оскільки об'єм розчину відомий, розрахувати кількість вольфрамату натрію в розчині і необхідну кількість хлориду кальцію для осадження  $\text{CaWO}_4$  за реакцією (2.5).

До нагрітого в склянці, що термостатується, розчину вольфрамату натрію додати 20 %-ий розчин хлориду кальцію, взятий з надлишком 15 % від СНК за реакцією (2.5). Осад двічі промити декантацією і відфільтрувати, повноту осадження вольфрамату кальцію контролювати за допомогою якісної реакції на утворення вольфрамової сині. Для проведення якісної реакції до проби розчину в пробірці додати декілька крапель 2,7 н. соляної кислоти і гранульований металевий цинк. Водень, що виділяється, при цьому відновлює шестивалентний вольфрам і розчин забарвлюється в синій колір, характерний для сполук п'ятивалентного вольфраму.

Вологий осад вольфрамату кальцію розчинити при нагріванні протягом 0,5 години соляною кислотою, взявши її в кількості 250 % від СНК за реакцією (2.6). Осад вольфрамової кислоти, що утворився, промити 3...4 рази гарячою водою декантацією, відфільтрувати і підсушити.

Просушений осад  $\text{H}_2\text{WO}_4$  помістити в алундовий тигель і прожарити в муфельній печі при 800 °С протягом 1,0...1,5 години.

Отриманий триоксид вольфраму зважити.

Вилучення триоксиду вольфраму з розчину вольфрамату натрію в кінцевий продукт  $\eta$  (%) розрахувати за формулою:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (2.9)$$

де  $m_1$  – маса отриманого триоксиду вольфраму, г;

$m_2$  – маса триоксиду вольфраму в розчині вольфрамату натрію, г.

### **Вказівки з техніки безпеки**

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Роботу з кислотними розчинами проводи у витяжній шафі. Розбавлення концентрованих розчинів кислот проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При фільтрування під вакуумом колбу Бюхнера закривати захисним екраном витяжної шафи або накривати тканиною (рушником).

### **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ гідрометалургійної переробки продуктів розкладання вольфрамових концентратів, очищення розчинів вольфрамату натрію і отримання триоксиду вольфраму;

– схеми установок для вилуговування, фільтрування, прожарювання;

- вихідні дані (зовнішній вигляд, розмір, маса і хімічний склад спека, кількість води для вилуговування);
- порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення переробки розчинів вольфрамату натрію і отримання триоксиду вольфраму;
- результати виміру густини та визначення концентрації очищеного розчину вольфрамату натрію;
- розрахунок кількості хлориду кальцію та соляної кислоти, потрібної для осадження  $\text{CaWO}_4$  та  $\text{H}_2\text{WO}_4$  відповідно;
- розрахунок вилучення триоксиду вольфраму з розчину у кінцевий продукт;
- висновки.

### **Контрольні запитання**

1. У вигляді яких сполук вольфрам виділяють з розчинів вольфрамату натрію?
2. Назвіть способи переробки розчинів вольфрамату натрію.
3. У якому випадку вольфрамову кислоту безпосередньо виділяють з розчинів вольфрамату натрію?
4. Від яких основних домішок очищують розчини вольфрамату натрію?
5. Які переваги має спосіб осадження вольфрамату кальцію з подальшим його розкладанням кислотами?
6. Як очищують розчини вольфрамату натрію від йонів силіцію?
7. Як відбувається очищення розчину вольфрамату натрію від йонів фтору?
8. Як очищують розчини вольфрамату натрію від йонів фосфору?
9. Які реакції відбуваються під час амонійно-магнієвого очищення розчинів вольфрамату натрію?
10. Які вимоги висувають до триоксиду вольфраму, що використовується для отримання металевого вольфраму або його карбиду?

### **Лабораторна робота № 3**

#### **РОЗКРИТТЯ ШЕЄЛІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ КИСЛОТНИМ СПОСОБОМ**

##### ***Мета роботи:***

- вивчення хімізму і технології процесу солянокислого розкриття концентратів рідкісних металів на прикладі вилучення вольфраму з шеєлітових концентратів;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесу розкладання шеєлітових концентратів соляною кислотою;
- опанувати технологічними розрахунками.

##### **Теоретична частина**

Шеєліт – найважливіший природний вольфрамат кальцію, містить 80,6 % триоксиду вольфраму  $\text{WO}_3$  і досить часто ізоморфну домішку повеліту  $\text{CaMoO}_4$ . Мінерал забарвлений в білий, сірий, жовтий або бурий кольори, має

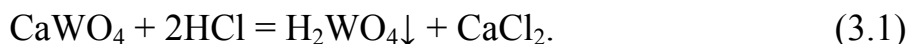
щільність близько 5,9...6,1 г/см<sup>3</sup> і твердість за мінералогічною шкалою близько 4,5...5,0. При опромінюванні ультрафіолетовими променями флюоресценція шееліту набуває синьо-блакитного кольору. Якщо мінерал містить понад 1 % молібдену, тоді флюоресценція набуває жовтого кольору. Він немагнітний.

Шееліт має температуру плавлення понад 1300 °С, при кип'яченні розкладається соляною кислотою з утворенням жовтого осаду вольфрамової кислоти.

В шеелітових концентратах разом з мінералами вольфраму присутні і мінерали домішок: молібденіт, повеліт, кварцит, пірит, халькопірит та ін.

У промисловій практиці шеелітові концентрати безпосередньо розкладають соляною кислотою з отриманням вольфрамової кислоти, без стадії розчинення вольфраму в розчині у вигляді вольфраму натрію за реакцією (1.7). Кислотний спосіб відрізняється від лужного меншим числом технологічних операцій. Проте при кислотному розкладанні значно забруднених концентратів з невисоким вмістом WO<sub>3</sub> (50...55 %) спосіб стає неекономічним через необхідність дво- або триразового переочищення вольфрамової кислоти.

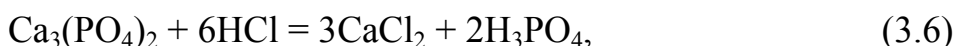
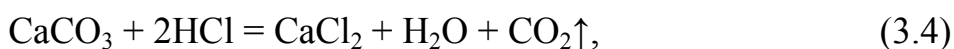
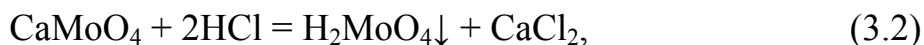
Безпосереднє розкладання високосортних шеелітових концентратів (70...75 % WO<sub>3</sub>) кислотним способом полягає в обробці вихідного матеріалу концентрованою соляною кислотою з отриманням відразу технічної вольфрамової кислоти. Розкладання шееліту за цим способом відбувається за необоротною реакцією:

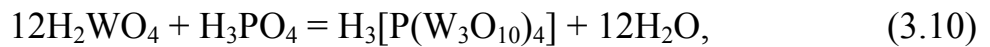
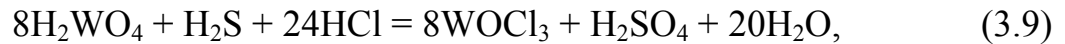
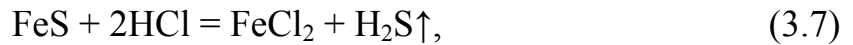


Проте для забезпечення повного розкладання шееліту застосовують 2,5...3-разовий надлишок кислоти від СНК, оскільки перебіг реакції (3.1) відбувається в режимі внутрішньодифузійного гальмування через те, що часточки мінералу покриваються плівкою вольфрамової кислоти, що утворюється.

Розкладання відбувається за температури 100...110 °С в герметичних реакторах з механічними мішалками, футерованих кислотостійкою емаллю та обігріваних парою. Процес проводять протягом від 4...6 до 12 годин залежно від ступеня подрібнення та реакційної здатності концентратів.

При кислотному розкритті шееліту відбувається очищення вольфрамової кислоти від ряду домішок, таких як залізо, фосфор, молібден, лужні і лужноземельні метали, значна частина яких переходить в солянокислий розчин за реакціями:





Сполуки вольфраму  $\text{WOCl}_3$ ,  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$  є водо- і кислоторозчинними.

В процесі розкладання соляною кислотою може відбуватися часткове відновлення вольфрамової кислоти до сполук нижчої валентності сірководнем, що виділяється під час розкладання домішок сульфідів. Для запобігання цього і зменшення комплексоутворення в солянокислий розчин додають 0,2...0,5 % азотної кислоти.

В результаті розкладання шееліту вольфрамова кислота з домішками кремнезему, молібденіту та шееліту, що не розклався, залишається в осаді.

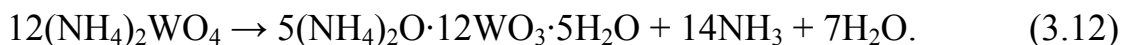
Кислотне розкладання природного шееліту доцільно для розкладання концентратів з високим вмістом молібдену (4...5 %). При достатньому надлишку соляної кислоти більша частина молібдену переходить в розчин, а вольфрамова кислота утворює осад. Технічна вольфрамова кислота, особливо отримана кислотним способом, містить до 1,5...3 % домішок у вигляді силіцієвої кислоти, солей натрію і кальцію, молібденової кислоти та ін.

Для очищення технічної вольфрамової кислоти від домішок її розчиняють в аміачній воді з переходом вольфраму в розчин у вигляді вольфрамату амонію:



Розчин вольфрамату амонію після тривалого відстоювання протягом 8...12 годин відокремлюють від осаду декантацією і направляють на виділення з нього вольфраму, який осаджують у вигляді паравольфрамату амонію. Для виділення з аміачних розчинів паравольфрамату амонію застосовують методи випарювання і нейтралізації.

При випарюванні з розчину видаляється частина аміаку зі зменшенням об'єму приблизно в 5 разів:



В результаті випарювання утворюється паравольфрамат амонію  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , пластинчасті кристали якого випадають в осад при подальшому охолодженні розчину. При випарюванні слід переводити в паравольфрамат амонію не більше 80 % вольфраму, щоб запобігти його забруднення домішками.

Недоліками способу розкладання соляною кислотою є велика витрата соляної кислоти, значна кількість скидних розчинів хлориду кальцію і складність їх утилізації.

Для створення безвідходних технологій перспективним є азотнокислотний спосіб розкладання шеелітових концентратів, який дозволяє легко утилізувати маточні розчини, отримуючи азотнокислі солі.

## Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** механічна мішалка; електроконтактний термометр; електропіч; сушильна шафа; аналітичні ваги; реакційний стакан місткістю 400 мл; мірний циліндр на 100 мл; скляна лійка; скляна паличка; піпетки; годинникове скло; шеелітовий концентрат; 36 %-й розчин HCl; 20 %-й розчин HNO<sub>3</sub>; захисні окуляри; рукавиці.

### Порядок проведення роботи

Отримати наважку  $m$  шеелітового концентрату з відомим вмістом триоксиду вольфраму  $C$ .

За вмістом WO<sub>3</sub> згідно реакції (3.1) розрахувати необхідну кількість HCl, врахувати 150 %-ий надлишок від СНК. Обчислену масу HCl перерахувати на об'єм 36 %-ого розчину кислоти (густина 1,179 г/см<sup>3</sup>).

В отриману порцію соляної кислоти додати 3 % (за об'ємом) 20 %-ого розчину азотної кислоти.

Наважку шеелітового концентрату помістити в реакційний стакан і при безперервному перемішуванні обережно (по стінці склянки) додавати невеликими порціями отриману суміш кислот.

Реакційний стакан помістити на електропіч, занурити в стакан нижній кінець електроконтактного термометра, встановити обмежник температури на рівні 96±1 °С та механічною мішалкою безперервно перемішувати до повного розчинення концентрату. Потім зняти реакційний стакан з електропечі, дати відстоятися осаду вольфрамової кислоти H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> та злити розчин.

Отриманий осад 6...8 разів ретельно промити декантацією від іонів хлору. Перше та друге промивання осаду проводити гарячою водою в кількості не більше 1/2 стакана, щоб уникнути переходу вольфрамової кислоти в колоїдний стан. Третє та наступні промивання проводити 1 %-им розчином гарячої соляної кислоти.

Промитий осад вольфрамової кислоти помістити в сушильну шафу і висушити за температури 120 °С. Осад охолодити і зважити  $m_1$ .

Перерахувати вміст триоксиду вольфраму в концентраті  $C$  на масу технічної вольфрамової кислоти  $m_2$ .

Розрахувати вміст домішок  $C_d$  (%) у технічній вольфрамовій кислоті, умовно прийнявши, що вилучення вольфраму складає 100 %, за формулою:

$$C_d = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (3.13)$$

де  $m_1$  – маса осаду вольфрамової кислоти після просушування, г;

$m_2$  – маса технічної вольфрамової кислоти, г.

### Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Роботу з кислотними розчинами проводи у витяжній шафі. Розбавлення



концентрованих розчинів кислот проводити в захисних окулярах і рукавичках.

### **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

- мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу розкладання шеєлітових концентратів соляною кислотою та отримання паравольфрамату амонію;
- схеми установок для вилуговування та отримання осаду технічної вольфрамової кислоти;
- вихідні дані (вміст триоксиду вольфраму в шеєлітовому концентраті, маса концентрату);
- порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення кислотного способу переробки шеєлітового концентрату і отримання вольфрамової кислоти;
- розрахунок кількості соляної та азотної кислот, потрібних для вилуговування шеєлітового концентрату;
- розрахунок вмісту домішок у технічній вольфрамовій кислоті;
- висновки.

### **Контрольні запитання**

1. В якому випадку доцільно використовувати кислотні способи розкриття шеєлітових концентратів?
2. Які переваги і недоліки мають кислотні способи розкриття шеєлітових концентратів порівнянно з лужними?
3. Які реакції відбуваються під час розкриття природного шеєліту соляною кислотою?
4. Як зняти або зменшити внутрішньодифузійне гальмування при розкладанні шеєлітових концентратів?
5. За яких технологічних умов відбувається безпосереднє розкладання шеєлітових концентратів соляною кислотою? Яке обладнання використовують для розкриття?
6. З якою метою при солянокислому розкладанні концентрату вводять деяку кількість азотної кислоти?
7. Як розподіляється домішка молібдену між твердою і рідкою фазами при розкладанні шеєлітового концентрату соляною кислотою?
8. Як відбувається очищення технічної вольфрамової кислоти від домішок?
9. Які методи застосовують для виділення з аміачних розчинів паравольфрамату амонію? Запишіть хімічну реакцію утворення паравольфрамату амонію.
10. Які переваги використання азотної кислоти при розкритті шеєлітових концентратів порівнянно з використанням соляної кислоти?

## Лабораторна робота № 4

### ВИПАЛЮВАННЯ МОЛІБДЕНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

#### **Мета роботи:**

- вивчення хімізму і технології процесу окислювального випалювання молібденітового концентрату;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесу окислювального випалювання молібденітового концентрату;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### **Теоретична частина**

У сучасній техніці молібден знаходить широке застосування як у вигляді чистого металу (у електротехніці, радіоелектроніці, рентгенотехніці), так і у вигляді феросплавів, що використовують при виробництві спеціальних сталей (жароміцних, зносостійких, корозійностійких та ін.). Сполуки молібдену (дисульфід і диселенід) використовують в техніці як прекрасний змащувальний матеріал у вузлах тертя численних механізмів.

Молібден – тугоплавкий рідкісний метал (температура плавлення  $2620 \pm 10$  °C) і малопоширений елемент, середній вміст якого в земній корі складає  $3 \cdot 10^{-4}$  %. Метал має високу температуру кипіння і електропровідність (меншу, ніж у міді, але більшу, ніж у заліза і нікелю), порівняно малий коефіцієнт лінійного розширення (приблизно 30 % від коефіцієнта розширення міді). Твердість і міцність молібдену нижчі, ніж у вольфраму. Він легше піддається механічній обробці тиском. Механічні властивості сильно залежать від чистоти металу, попередньої механічної і термічної його обробки. Через відносно малий перетин захоплення теплових нейтронів (у сім разів менший, ніж у вольфраму) молібден застосовують як конструкційний матеріал в ядерних реакторах.

У природі знайдено близько 20 мінералів молібдену, серед яких промислове значення мають чотири мінерали: молібденіт, повеліт, молібдит і вульфеніт. За винятком молібденіту, всі вони відносяться до вторинних мінералів, що утворилися внаслідок окиснення молібденіту.

Молібденіт  $\text{MoS}_2$  – найпоширеніший і найбільш промислово важливий мінерал молібдену, забарвлений в свинцево-сірий колір. Мінерал має металевий блиск, щільність близько  $4,7 \dots 4,8$  г/см<sup>3</sup> і твердість за мінералогічною шкалою близько  $1,0 \dots 1,5$ . У мінералі часто міститься  $0,0001 \dots 0,04$  % ренію у вигляді ізоморфної домішки. При нагріванні на повітрі до температури  $500 \dots 600$  °C молібденіт легко окислюється до триоксиду молібдену  $\text{MoO}_3$ . Молібденіт вступає у взаємодію з азотною кислотою і царською горілкою та утворює молібденову кислоту  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , але інертний до сірчаної і соляної кислот.

Повеліт  $\text{CaMoO}_4$  частіше зустрічається як продукт окиснення молібденіту (вторинний мінерал) у вигляді тонких плівок, що покривають молібденіт, і рідше – як первинний мінерал. Мінерал забарвлений від білого до сірого, має щільність близько  $4,35 \dots 4,52$  г/см<sup>3</sup> і твердість за мінералогічною шкалою

близько 3,5. Повеліт часто містить домішку вольфраму. Він легко розкладається соляною і азотною кислотами, содовими і лужними розчинами, але не реагує з аміаком.

Молібдит  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  зустрічається в зонах окиснення родовищ молібденіту. Склад молібдиту непостійний, його можна виразити формулою  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Мінерал забарвлений в сіро-жовтий колір, розкладається соляною та сірчаною кислотами, а також аміаком і лугами.

Вульфеніт  $\text{PbMoO}_4$  зустрічається в зонах окиснення свинцевих родовищ. Залежно від вмісту домішок мінерал може бути забарвлений в жовтий, яскраво-червоний, оливково-зелений або сіруватий колір. Мінерал має щільність 6,7...7,0 г/см<sup>3</sup> і твердість за мінералогічною шкалою близько 2,5...3,0.

Вміст молібдену в рудах складає всього 0,01 %. При збагаченні флотацією отримують молібденітові концентрати, які містять 85...95 %  $\text{MoS}_2$  та є основною сировиною для виробництва феромолібдену і хімічних сполук різної чистоти: триоксиду молібдену  $\text{MoO}_3$ , молібдату натрію  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  і молібдату кальцію  $\text{CaMoO}_4$ .

У промисловості молібденітові концентрати переробляють двома способами:

- окислювальне випалювання з подальшою гідро- або пірометалургійною переробкою недогарка;
- азотно-кислотне розкладання з подальшою гідрометалургійною обробкою осаду.

Недогарок (продукт окислювального випалювання концентрату), що містить триоксиду молібдену і домішки, надходить або на виплавку феромолібдену, або на отримання чистих сполук.

Триоксид молібдену отримують з недогарка, використовуючи метод сублімації або гідрометалургійну переробку.

Молібденітові концентрати можна також розкласти, використовуючи гідрометалургійні методи окиснення, що виключають окислювальне випалювання (автоклавне окиснення киснем в лужних і кислих розчинах, окиснення розчинами гіпохлориту натрію).

Під час окислювального випалювання молібденітового концентрату – основного способу його розкриття – відбувається декілька хімічних реакцій і процесів:

- окиснення молібденіту з утворенням триоксиду молібдену;
- взаємодія молібденіту з триоксидом молібдену і утворення нижчих оксидів молібдену;
- окиснення сульфідних мінералів супутніх елементів (міді, заліза та ін.) з утворенням оксидів і сульфатів;
- взаємодія між триоксидом молібдену і оксидами, карбонатами, сульфатами елементів-домішок з утворенням молібдатів;
- сублімація ренієвого ангідриду.

*Окиснення молібденіту.* За температури понад 500 °С молібденіт інтенсивно окислюється киснем повітря з утворенням триоксиду молібдену за

сумарною екзотермічною реакцією:



Реакція необратима ( $\Delta G^\circ = -880$  кДж/моль) і відбувається за будь-якої, практично скільки завгодно малої, концентрації кисню в газовій фазі. Високий тепловий ефект реакції забезпечує можливість мимовільного (автогенного) перебігу процесу випалювання при температурі вище за спалах молібденіту. Температура початку спалаху залежить від розміру часточок концентрату, вмісту сульфідної сірки, умов випалювання і знаходиться в межах 365...500 °С.

При окисненні часточки молібденіту покриваються оболонкою триоксиду молібдену, через яку кисень і сірчастий газ мають дифундувати в протилежному напрямі. При 400 °С оксидна плівка щільна і механічно відокремлює поверхню часточок від газової фази. Швидкість окиснення визначається швидкістю дифузії газів крізь тверду оксидну оболонку, і процес окиснення відбувається в дифузійному режимі, що значно збільшує час випалювання. При температурі 500 °С оксидна плівка менш щільна. Проте в міру її потовщення відбувається перехід від кінетичного режиму до проміжного, а потім – до дифузійного.

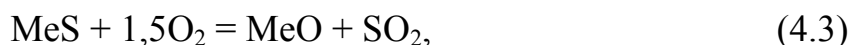
При 550...600 °С оболонка  $\text{MoO}_3$  стає пористою і не чинить істотного дифузійного опору. Окиснення відбувається в часі з постійною швидкістю, процес характеризується кінетичним режимом. Відсутність або обмежений доступ повітря за температур 550...600 °С створюють умови взаємодії між триоксидом молібдену і молібденітом з утворенням діоксиду молібдену:



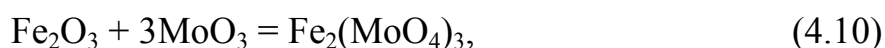
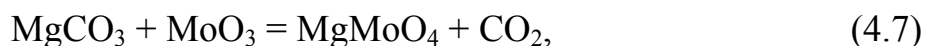
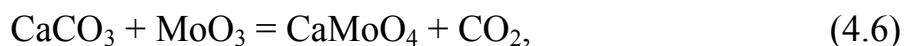
Оскільки діоксид молібдену малорозчинний в розчинах аміаку або соди, які використовують для вилуговування молібдену з недогарків, випалювання слід проводити за температури не більше 600 °С і наявності надлишку повітря з хорошим перемішуванням концентрату, щоб запобігти спіканню матеріалу і перебігу реакції (4.2).

Інтенсивний масообмін і надлишок повітря в умовах киплячого шару (КШ) забезпечують якнайповніше окиснення молібденіту. Залишковий вміст сірки в недогарку в основному визначається часом перебування часточок в киплячому шарі. За рахунок високої швидкості масообміну в шарі можливо проскакування часточок від місця завантаження до розвантажувального вікна. Таким чином, наявність сульфідної сірки в недогарку зумовлена видаленням з печі матеріалу, що не встиг окислитися.

*Окислення сульфідних мінералів.* Домішки у вигляді сульфідів міді, заліза, цинку, свинцю реагують з киснем за температур 550...600 °С з утворенням оксидів і сульфатів:

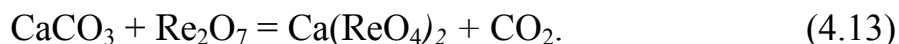


Триоксид молібдену  $\text{MoO}_3$ , що утворюється, може вступати у взаємодію з оксидами, карбонатами і сульфатами деяких домішок з *утворенням молібдатів*:



Внаслідок утворення молібдатів знижується вилучення молібдену на подальших стадіях переробки.

*Сублімація ренієвого ангідриду.* При випалюванні молібденітового концентрату реній, що міститься в молібденіті, утворює леткий оксид  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (температура кипіння  $363^\circ\text{C}$ ), який видаляється газовим потоком. Ступінь сублімації ренію залежить від мінералогічного складу концентрату і умов випалювання: у черневих печах – близько 60...70 %, у печах КШ – близько 92...96 %. Неповна сублімація ренію може бути зумовлена взаємодією ренієвого ангідриду з оксидами кальцію, заліза і міді з утворенням перренатів:



Бажано концентрувати реній в будь-якому одному продукті – недогарку або в перегонах. Концентрування ренію в перегонах доцільніше, оскільки звідти він витягується спеціальними методами.

На практиці молібденові концентрати випалюють в багаточерневих печах з механічним перегріванням матеріалу або в печах КШ. Випалювання в печах киплячого шару порівняно з випалюванням в багаточерневих печах має декілька переваг:

– швидший перебіг реакцій завдяки хорошому контакту часточок матеріалу з газом;

– можливість легкого вивантаження матеріалу з печі завдяки його рухливості в киплячому шарі;

– можливість підтримувати задану температуру матеріалу в шарі та знімати надмірну теплоту за допомогою кесонів завдяки високим значенням коефіцієнтів теплопровідності і масообміну.

Температуру матеріалу в шарі ( $560...570^\circ\text{C}$ ) підтримують з точністю близько  $\pm 2,5^\circ\text{C}$  від заданої автоматичним регулюванням надходження концентрату в шар. Надмірну теплоту відводять водою, що подається в труби теплообмінника, встановленого в зоні КШ.

Частина дрібних часточок концентрату (20...40 % залежно від грануло-

метричного складу і витрати дуття) видалається із шару разом з газами. Система пиловловлювання, що складається з циклонів і електрофільтрів, забезпечує повне уловлювання пилу. Циклонний пил окиснений неповністю, в ньому вміст сульфідної сірки складає 8...10 %. Пил після попередньої грануляції повертається на випалювання.

Печі КШ порівняно з багаточеревими печами при використанні мають декілька переваг: а) значно вища (в 15...20 разів) продуктивність з розрахунку на 1 м<sup>2</sup> площі; б) відсутність в недогарках діоксиду молібдену; в) значно менший вміст молібдатів; г) видалення з газами понад 90 % ренію у вигляді Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, що дозволяє здійснити уловлювання і вилучення ренію.

Недолік випалювання в КШ: а) високий вміст в недогарках загальної сірки (2...2,5 %, серед яких 1,5...2,0 % – сульфатна сірка), що не дозволяє використовувати їх для виплавки феромолібдену; б) видалення з киплячого шару дрібних часточок концентрату (20...40 % залежно від гранулометричного складу) разом з газами, що відходять, потребує їх уловлювання у системі газоочищення.

### Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** установка для випалювання молібденітового концентрату в киплячому шарі; установка для випалювання молібденітового концентрату в нерухомому шарі; молібденітовий концентрат; аналітичні ваги; розчин перекису водню; індикатор метилоранж; розчин гідроксиду натрію, лабораторний хімічний посуд; захисні окуляри; рукавиці.

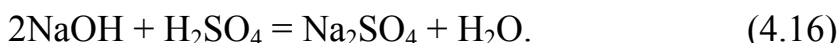
### Порядок проведення роботи

На аналітичних вагах зважити необхідну кількість молібденітового концентрату з точністю до 0,1 г (маса наважки і склад концентрату задаються викладачем).

Визначення ступеня випалювання концентрату засновано на поглинанні сірчастого і сірчаного ангідридів, що виділилися при випалюванні, розчином перекису водню і водою:



і подальшому титруванні сірчаної кислоти, що утворюється по цих реакціях, розчином гідроксиду натрію:



Для встановлення повної нейтралізації гідроксиду натрію за реакцією (4.16) у розчин додають індикатор метилоранж. У лужному і нейтральному середовищах метилоранж дає жовте забарвлення, а в кислому середовищі – червоне.

Витрату реагентів і ступінь випалювання концентрату визначають залежно від того, який елемент (молібден або сірка) відомий за аналізом.

Кількість перекису водню на дослід розраховують для 100 %-ого ступеня випалювання за формулою:

$$V_{H_2O_2} = \frac{2 \cdot m_H \cdot C_{Mo} \cdot M_{H_2O_2} \cdot k_1}{M_{Mo} \cdot C_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}} \quad (4.17)$$

або

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_H \cdot C_S \cdot M_{H_2O_2} \cdot k_1}{M_S \cdot C_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}}, \quad (4.18)$$

де  $V_{H_2O_2}$  – об'єм розчину перекису водню, мл;

$m_H$  – маса наважки концентрату, г;

$C_{Mo}$  – вміст молібдену в концентраті, %;

$M_{H_2O_2}$  – мольна маса перекису водню, г/моль;

$k_1$  – надлишок розчину перекису водню,  $k_1 = 2 \dots 5$ ;

$M_{Mo}, M_S$  – мольні маси молібдену та сірки відповідно, г/моль;

$C_{H_2O_2}$  – концентрація розчину перекису водню, %;

$\rho_{H_2O_2}$  – густина розчину перекису водню, г/см<sup>3</sup>;

$C_S$  – вміст сірки в концентраті, %.

Витрату гідроксиду натрію на титрування розраховують для 100 %-ого ступеня випалювання за формулою:

$$V_{NaOH} = \frac{4 \cdot m_H \cdot C_{Mo} \cdot M_{NaOH} \cdot k_2}{M_{Mo} \cdot C_{NaOH} \cdot \rho_{NaOH}} \quad (4.19)$$

або

$$V_{NaOH} = \frac{2 \cdot m_H \cdot C_S \cdot M_{NaOH} \cdot k_2}{M_S \cdot C_{NaOH} \cdot \rho_{NaOH}}, \quad (4.20)$$

де  $V_{NaOH}$  – об'єм розчину гідроксиду натрію, мл;

$k_2$  – надлишок розчину гідроксиду натрію,  $k = 1, 2 \dots 1, 5$ ;

$C_{NaOH}$  – концентрація розчину гідроксиду натрію, %;

$\rho_{NaOH}$  – густина розчину гідроксиду натрію, г/см<sup>3</sup>;

$M_{NaOH}$  – мольна маса гідроксиду натрію, г/моль.

Ступінь випалювання молібденітового концентрату розраховують за вмістом молібдену або сірки відповідно, %:

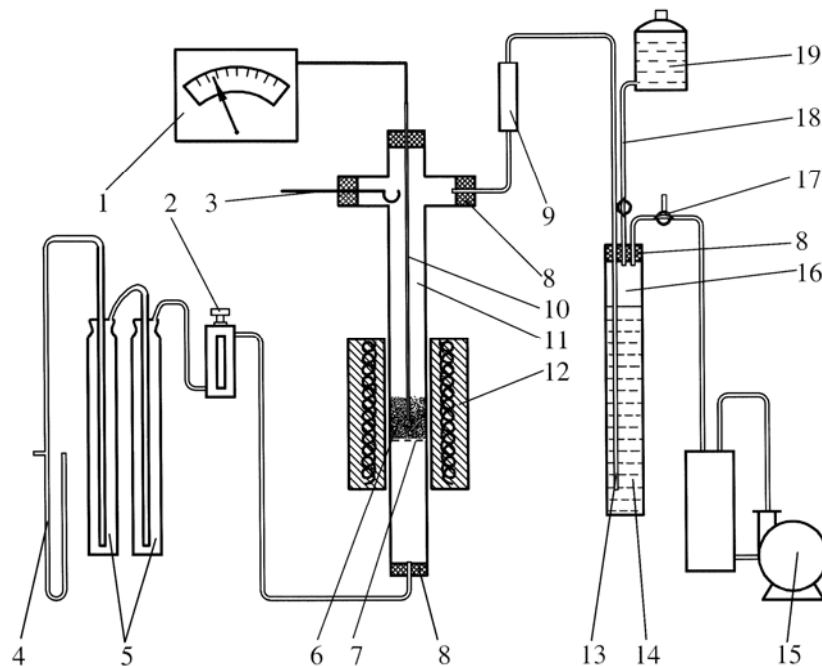
$$\alpha = \frac{2,5 \cdot M_{Mo} \cdot V \cdot \rho_{NaOH}}{m_H \cdot C_{Mo} \cdot M_{NaOH}}, \quad (4.21)$$

або

$$\alpha = \frac{5 \cdot M_S \cdot V \cdot \rho_{NaOH}}{m_H \cdot C_S \cdot M_{NaOH}}, \quad (4.22)$$

де  $V$  – об'єм розчину гідроксиду натрію, мл.

*Випалювання в киплячому шарі.* Для випалювання молібденітового концентрату в киплячому шарі використовують установку, схема якої надана на рис. 4.1.



1 – потенціометр з системою контролю і регулювання температури; 2 – ротаметр; 3 – держак чашечки, що укріплена в гумовій пробці; 4 – манометр; 5 – склянка Дрекслея; 6 – кварцовий шар (“ліжко”); 7 – решітка; 8 – гумові пробки; 9 – фільтр-пиловловлювач; 10 – термопара; 11 – реактор; 12 – електропіч; 13 – трубка барботера; 14 – розчин перекису водню; 15 – вакуумний насос; 16 – склянка барботера; 17 – триходовий кран; 18 – бюретка; 19 – склянка з розчином гідроксиду натрію

Рисунок 4.1 – Установа для випалювання молібденітового концентрату в киплячому шарі

Відміряти мірним циліндром об’єм розчину перекису водню, розрахований за формулою (4.17) або (4.18) з урахуванням 3...5 разового надлишку, додати в нього 5...10 крапель індикатора метилоранжа. Підготовлений розчин перекису водню залити в склянку барботера.

Відміряти мірним циліндром об’єм розчину гідроксиду натрію, розрахований за формулами (4.19) або (4.20). Залити його в склянку для розчину гідроксиду натрію і бюретку, нижній кінець якої занурений в барботер. Потім додати 1...2 мл розчину гідроксиду натрію в склянку барботера, ретельно фіксуючи його об’єм за бюреткою.

За показаннями ротаметра відрегулювати положення його вентиля для створення постійної витрати просмоктуваного повітря при працюючому вакуумному насосі, відкритому триходовому крані і без завантаження чашечки з концентратом в піч. Після цього вакуумний насос вимкнути.



Для створення в реакційній зоні установки режиму випалювання, близького до ізотермічного, в реактор пошарово засипають «ліжку» з кварцового піску: нижній шар з розміром часточок близько 1 мм, заввишки 2 см; середній – з розміром часточок близько 0,5 мм, заввишки 2 см; верхній – з розміром часточок близько 0,07 мм, заввишки 5 см. Ізотермічність процесу випалювання забезпечують використанням малих наважок концентрату.

Постійну витрату просмоктуваного повітря встановлюють за показаннями ротаметра, регулюючи крани ротаметра і триходовий кран при включеному вакуумному насосі. Після досягнення постійної витрати повітря вакуумний насос, за допомогою триходового крана, відсікають від вакуумної системи і тимчасово вимикають.

Далі включають електропіч і залежно від умов досліду нагрівають до заданої температури (450...600 °С). Наважку концентрату заданої маси (0,5...0,8 г) засипають в чашечку, що укріплена в гумовій пробці, і встановлюють в патрубок реактора, фіксуючи чашечку в горизонтальному положенні. Потім повільним поворотом гумової пробки з чашечкою, в якій знаходиться концентрат, останній висипають в реактор, вмикають вакуумний насос, починають відлік часу проведення досліду і спостерігають за зміненням забарвлення перекису водню. При зміні забарвлення в червоний колір фіксують тривалість випалювання, вимірюють об'єм гідроксиду натрію.

За результатами спостережень розраховують ступінь випалювання молібденітового концентрату за формулою (4.21) або (4.22) залежно від того, який елемент (молібден або сірка) відомий за аналізом концентрату.

*Випалювання в нерухомому шарі.* Для випалювання молібденітового концентрату в нерухомому шарі використовують установку, схема якої надана на рис. 4.2.

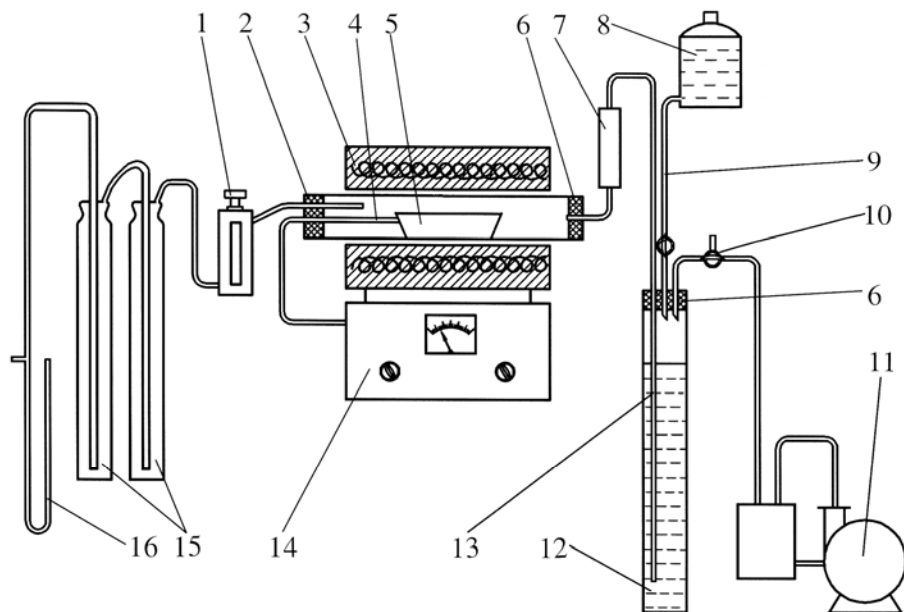
Відміряти мірним циліндром об'єм розчину перекису водню, розрахований за формулою (4.17) або (4.18) з урахуванням 3...5 разового надлишку, додати в нього 5...10 крапель індикатора метилоранжа. Підготовлений розчин перекису водню залити в склянку барботера.

Відміряти мірним циліндром об'єм розчину гідроксиду натрію, розрахований за формулами (4.19) або (4.20). Залити його в склянку для розчину гідроксиду натрію і бюретку, нижній кінець якої занурений в барботер. Потім додати 2...4 мл розчину гідроксиду натрію в склянку барботера, ретельно фіксуючи його об'єм за бюреткою.

За показаннями ротаметра відрегулювати положення його вентиля для створення постійної витрати просмоктуваного повітря при працюючому вакуумному насосі, відкритому триходовому крані і без завантаження чашечки з концентратом в піч. Після цього вакуумний насос вимкнути.

Наважку концентрату заданої маси (2...3 г) засипають в човник, який встановлюють в заздалегідь нагріту до заданої температури (550...600 °С) реакційну трубку і електропіч з боку гумової пробки до упору з чохлом термопари (рис. 4.2). Гумову пробку щільно затискають в трубці, вмикають вакуумний насос, починають відлік тривалості процесу і спостерігають за

зміненням забарвлення розчину перекису водню. При зміні забарвлення в червоний колір фіксують тривалість випалювання, вимірюють об'єм гідроксиду натрію.



1 – ротаметр; 2 – реакційна трубка; 3 – електропіч; 4 – термопара; 5 – човник; 6 – гумові пробки; 7 – фільтр-пилловловлювач; 8 – склянка з розчином гідроксиду натрію; 9 – бюретка; 10 – триходовий кран; 11 – вакуумний насос; 12 – склянка барботера з розчином перекису водню; 13 – трубка барботера; 14 – потенціометр з системою контролю і регулювання температури; 15 – склянка Дрекслея; 16 – манометр

Рисунок 4.2 – Установа для випалювання молібденітового концентрату в нерухомому шарі

За результатами спостережень розраховують ступінь випалювання молібденітового концентрату за формулою (4.21) або (4.22) залежно від того, який елемент (молібден або сірка) відомий за аналізом концентрату.

### Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Операцію випалювання проводити в справній електропечі для випалювання та електропечі КШ. При проведенні випалювання концентрату в електропечі для випалювання або електропечі КШ вмикати вентиляцію і закривати установку захисним екраном витяжної шафи.

Випалювання проводити із застосуванням захисних рукавиць і металевих гребків із захисними гумовими держаками.

Розчин перекису водню готувати на серію дослідів і зберігати в темному

скляному посуді з щільно притиснутою пробкою. З розчином перекису водню слід поводитися дуже обережно, оскільки при потраплянні його на шкіру утворюються опіки у вигляді білих плям і пухирів.

При роботі з лугами стежити, щоб луг не потрапив в очі та на незахищені ділянки тіла. Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

### **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

- мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу випалювання молібденітових концентратів;
- схеми установок, використаних в роботі;
- вихідні дані (маса і хімічний склад молібденітового концентрату);
- порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення випалювання молібденітового концентрату;
- розрахунок витрати реагентів на випалювання 10 г концентрату (розрахунок кількості перекису водню і гідроксиду натрію для 100 %-ого ступеня випалювання);
- розрахунок ступеня випалювання концентрату, опис зовнішнього вигляду отриманого недогарка;
- висновки.

### **Контрольні запитання**

1. Що є сировиною для отримання молібдену?
2. В яких мінералах в природі знаходиться молібден? Які мінерали мають промислове значення для отримання молібдену? Надайте характеристику таким мінералам.
3. В яких галузях промисловості застосовують молібден?
4. Якими способами в промисловості переробляють молибденітові концентрати?
5. Які процеси відбуваються під час окислювального випалювання молібденітового концентрату?
6. Як змінюється механізм окиснення часточок молібденіту з підвищенням температури?
7. У яких апаратах випалюють молібденітові концентрати?
8. У яких випадках в недогарках утворюються  $\text{CuMoO}_4$  і  $\text{MoO}_2$ ?
9. Чому температуру випалювання слід підтримувати в межах 560...570 °C?
10. Чому з недогарків печей КШ не можна виплавляти феромолібден?

## Лабораторна робота № 5

### ОТРИМАННЯ ПАРАМОЛІБДАТУ АМОНІЮ З НЕДОГАРКІВ ВІД ВИПАЛЮВАННЯ МОЛІБДЕНІТОВИХ КОНЦЕНТРАТІВ

#### **Мета роботи:**

- вивчення хімізму і технології гідрометалургійної переробки випалених молібденітових концентратів та отримання парамолібдату амонію;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесу аміачного вилуговування недогарків від випалювання молібденітового концентрату, очищення розчинів молібдату амонію та виділення з них парамолібдату амонію;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### **Теоретична частина**

Найбільш поширений аміачний спосіб переробки випалених молібденітових концентратів (недогарків). Недогарок вилуговують розчином аміаку. З розчину після очищення його від домішок осаджують парамолібдат амонію (ПМА) – хімічну сполуку молібдену, придатну для отримання триоксиду молібдену і відновлення з нього молібдену.

*Вилуговування недогарків.* Недогарки, що надходять після випалювання, вилуговують розчином аміаку.  $\text{MoO}_3$  переходить в розчин у складі молібдату амонію за реакцією:

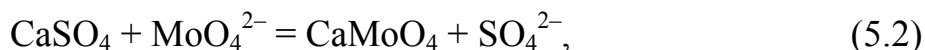


Ступінь вилучення молібдену в розчин залежить від фазового складу недогарків. Молібдат кальцію і діоксид молібдену практично не розчинні в аміачній воді і втрачаються з хвостами вилуговування.

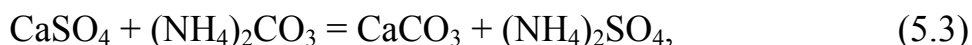
Сульфати і молібдати міді, цинку, нікелю легко розчиняються в аміачній воді з утворенням аміачних комплексів типу  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  і  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

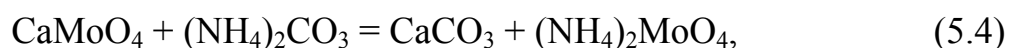
Двовалентне залізо частково переходить в розчин у вигляді залізо-аміачного комплексу  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ . У осаді, окрім діоксиду молібдену і вольфрамату кальцію, залишається кремнезем і основна частина заліза.

Сульфат кальцію, що міститься в недогарках після випалювання в печі КС, при вилуговуванні аміачною водою переходить в менш розчинний молібдат кальцію:



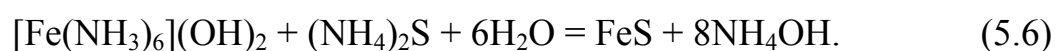
що знижує ступінь вилуговування триоксиду молібдену. Для запобігання цій взаємодії в аміачний розчин додають карбонат амонію, з яким  $\text{CaSO}_4$  реагує, утворюючи  $\text{CaCO}_3$ , а молібдат кальцію в присутності карбонату амонію частково розкладається:





Недогарки вилуговують 8...10 %-им розчином аміаку в сталевих реакторах на холод або при нагріванні до 50...60 °С при Т:Р = 1:(3...4). Витрата аміаку дорівнює 120...140 % від СНК. Для запобігання утворенню малорозчинних полімолібдатів у кінцевих розчинах надмірна концентрація аміаку має бути 25...30 г/л.

*Очищення розчину молібдату амонію від домішок.* Аміачні розчини містять 120...140 г/л  $\text{MoO}_3$  і домішки йонів міді, заліза, цинку, нікелю, лужноземельних і лужних металів, йони  $\text{SO}_4^{2-}$  тощо. Після фільтрування при додаванні сірчастого амонію з розчину осаджують домішки важких металів у складі малорозчинних сульфідів міді і заліза за реакціями:



Сульфід амонію додають, не допускаючи надлишку, оскільки при цьому утворюються сульфосолі молібдену, що забруднюють кінцевий продукт. Надлишок сульфиду амонію видаляють додаванням невеликої кількості неочищеного розчину. Осадження проводять на холод в гумованих реакторах з мішалками. Отримані сульфідні фільтрують, а з чистих розчинів молібдату амонію виділяють нерозчинні сполуки молібдену.

*Виділення молібдену з аміачних розчинів.* Цю операцію проводять або шляхом випарювання розчинів, або шляхом їх нейтралізації.

При випарюванні видаляється частина аміаку і парамолібдат амонію (ПМА), що утворюється при охолодженні, кристалізується у вигляді дрібного кристалічного осаду:



Кристали ПМА фільтрують, а маточні розчини повторно випарюють і кристалізують.

Цей спосіб має декілька недоліків: а) тривалість процесу; б) підвищений вміст домішок в кристалах другої і подальших кристалізацій потребує додаткової перекристалізації.

Тому в промисловості набув поширення спосіб виділення молібдену у вигляді полімолібдата (тетрамолібдату) амонію при нейтралізації соляною кислотою початкових розчинів до рН 2...3, нагрітих до температури 55...65 °С, та інтенсивном перемішуванні:



У складі двохводного тетрамолібдату в осад виділяється 96...97 % молібдену.

Осади тетрамолібдату мають високий ступінь чистоти, проте містять домішку – 0,2...0,4 % йонів хлору. Для очищення осаду від йонів хлору слід проводити додаткову перекристалізацію. Сіль розчиняють в 3...5 %-ом розчині

аміаку при 70...80 °С до насичення. Після охолодження до 15...20 °С з розчину виділяється 50...60 % Мо у формі кристалевого ПМА вищої чистоти, ніж способом випарювання.

Загальне вилучення молібдену з концентрату в готовий продукт під час переробки недогарка за гідрометалургійною схемою складає 94...95 %.

### Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** магнітна мішалка; аналітичні ваги; ареометри для розчинів з густинами в межах від 0,9 до 1,5 г/см<sup>3</sup>; водяна лазня; випарні чаші; реакційні стакани місткістю 250 і 500 мл; мірний циліндр на 100 мл; мікробюретка на 5 мл; піпетки; колба Бунзена; лійка Бюхнера; фільтрувальна тканина; затискне кільце; вакуум-насос; трійник із двома кранами; молібденітовий недогарок; 25 %-й розчин аміаку; розчин сульфід амонію (насичений); 10 %-й розчин CuSO<sub>4</sub>; розчин HCl; захисні окуляри; рукавиці.

### Порядок проведення роботи

На аналітичних вагах зважити потрібну кількість молібденітового недогарка з точністю до 0,1 г (маса наважки і вміст МоО<sub>3</sub> у недогарку задаються викладачем).

Помістити наважку в реакційний стакан місткістю 250 мл.

Визначити стехіометрично необхідну витрату (СНК) аміачного розчину на вилуговування недогарка відповідно до реакції (5.1), умовно вважаючи, що дисульфід молібдену повністю при випалюванні переходить в триоксид молібдену. Витрату 9 %-ого аміачного розчину розраховують за вмістом молібдену в концентраті за формулою:

$$V_1 = \frac{2 \cdot m_H \cdot C_{Mo} \cdot M_{NH_4OH} \cdot k}{M_{Mo} \cdot C_{NH_4OH} \cdot \rho_{NH_4OH}}, \quad (5.9)$$

де  $V_1$  – об'єм 9 %-ого аміачного розчину, мл;

$m_H$  – маса наважки концентрату, г;

$C_{Mo}$  – вміст молібдену в концентраті, %;

$M_{NH_4OH}$ ,  $M_{Mo}$  – мольні маси NH<sub>4</sub>OH та молібдену відповідно, г/моль;

$k$  – надлишок аміачного розчину,  $k = 1,1$ ;

$C_{NH_4OH}$  – концентрація аміачного розчину, %;

$\rho_{NH_4OH}$  – густина аміачного розчину, г/см<sup>3</sup>.

Витрату 25 %-ого аміачного розчину розраховують за вмістом молібдену в концентраті за формулою:

$$V_2 = \frac{9 \cdot m_H \cdot C_{Mo} \cdot M_{NH_4OH} \cdot k}{50 \cdot M_{Mo} \cdot C_{NH_4OH} \cdot \rho_{NH_4OH}}, \quad (5.10)$$

де  $V_2$  – об'єм 25 %-ого аміачного розчину, мл.

Для отримання потрібного на вилуговування 9 %-ого аміачного розчину (густина 0,9613 г/см<sup>3</sup>) розбавити водою об'єм  $V_2$  (25 %-й аміачний розчин гус-

тиною  $0,907 \text{ г/см}^3$ ), обчислений за формулою (5.10), до об'єму  $V_1$  (СНК).

Фактичну кількість 9 %-ого аміачного розчину, що витратиться на вилуговування недогарка, визначити перерахунком, виходячи з витрати 100 мл 25 %-ого розчину на 100 г недогарка. Для отримання 9 %-ого аміачного розчину, потрібного на вилуговування недогарка, розбавити водою обчислену кількість 25 %-ого аміачного розчину.

Влити 9 %-ий розчин в стакан з недогарком і перемішувати магнітною мішалкою без підігріву протягом 30...40 хвилин.

Отриману пульпу відфільтрувати, осад двічі промити на фільтрі 30...40 мл води.

Фільтрат і промивні води об'єднати в реакційному стакані місткістю 500 мл. У стакан додати спочатку 10 крапель розчину сульфїду амонїю, потім додавати порціями по 2...3 краплі. Після додавання кожної порції розчин перемішувати скляною паличкою і фільтрувати в пробірку пробу розчину об'ємом 2...3 мл для контролю повноти осадження важких металів.

Якщо проба розчину має блакитний колір або майже немає забарвлення (колір аміачного комплексу міді) і під час додавання в пробірку однієї краплі сульфїду амонїю випадає буро-чорний осад, тобто має місце недоочищення, тоді в стакан додавати 1...2 краплі сульфїду амонїю.

Якщо розчин в пробірці має жовтий колір, тоді в розчині є надлишок сульфїду амонїю. Для його видалення в реакційний стакан по краплях додавати 10 %-й розчин сульфату міді, що імітує неочищений розчин після вилуговування недогарка. Після додавання кожної порції розчин перемішувати і відбирати пробу. Якщо розчин забарвлений в жовтий колір або при додаванні в пробірку однієї краплі розчину  $\text{CuSO}_4$  випадає осад сульфїду міді, то продовжувати додавати розчин сульфату міді. Щоб уникнути втрат молібдену проби зливати в той же реакційний стакан.

Осад важких металів відфільтрувати через 2...3 фільтри (при проскакуванні перейти до фільтрування без вакууму).

Заміряти об'єм отриманого розчину  $V$ .

За допомогою ареометра визначити густину отриманого розчину, що складається з молібдату амонїю, і взятого надлишку амїаку.

Визначити концентрацію амїаку в розчині молібдату амонїю за масою надлишку амїаку, взятого при амїачному вилуговуванні недогарка:

$$m = m_2 - m_1, \quad (5.11)$$

де  $m$  – маса надлишку амїаку, взятого при амїачному вилуговуванні недогарка, г;

$m_1$  – маса амїачного розчину (СНК) на вилуговування недогарка відповідно до реакції (5.1), яка відповідає об'єму 25 %-ого амїачного розчину, обчисленому за формулою (5.10), г;

$m_2$  – фактична витрата 25 %-ого амїачного розчину на вилуговування недогарка, г.

Визначити концентрацію амїаку в розчині молібдату амонїю за масою

його надлишку  $m$ , взятого при вилугованні недогарка, і заміряному об'єму розчину  $V$ .

Для визначеної концентрації аміаку в розчині, використовуючи табл. 5.1, визначити густину аміачного розчину.

Таблиця 5.1 – Залежність густини деяких водних розчинів від концентрації

Розчин	Густина розчину (г/см <sup>3</sup> ) за концентрації, %								
	0	4	8	12	16	20	24	28	32
NH <sub>3</sub>	1,00	0,983	0,972	0,955	0,944	0,928	0,914	0,900	0,886
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1,00	1,055	1,111	1,169	1,228	1,283	1,344	1,400	1,455

Використовуючи правило адитивності, визначити фактичну густину розчину молібдату амонію за формулою:

$$\rho_1 = \rho_2 - (\rho_3 - 1), \quad (5.12)$$

де  $\rho_1$  – густина розчину молібдату амонію, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_2$  – густина отриманого розчину, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_3$  – густина аміачного розчину, г/см<sup>3</sup>.

Для розрахованої густини розчину молібдату амонію по табл. 5.1 визначити концентрацію розчину молібдату амонію.

Оскільки об'єм розчину відомий, для визначеної концентрації розчину молібдату амонію розрахувати кількість молібдату амонію в розчині. Знайдену кількість молібдату амонію перерахувати на кількість триоксиду молібдену MoO<sub>3</sub> в ньому.

Вилучення триоксиду молібдену з недогарка в розчин молібдату амонію  $\eta$  (%) розрахувати за формулою:

$$\eta = \frac{m_3}{m_4} \cdot 100, \quad (5.13)$$

де  $m_3$  – маса триоксиду молібдену в розчині молібдату амонію, г;

$m_4$  – маса триоксиду молібдену в недогарку, г.

Для виділення молібдену розчин молібдату амонію випарювати у випарній чашці на водяній лазні до кашеподібного стану, не доводячи до кипіння. Після випарювання розчин охолодити для чого випарні чаші помістити у піддон з холодною водою і відстоювати 30...40 хвилин. Осад, що утворився, відфільтрувати, просушити між листами фільтрувального паперу і зважити.

Прийнявши вологість осаду 10 %, розрахувати вилучення молібдену з розчину, що утворюється після розкриття недогарка, в парамолібдат амонію.

### Вказівки з техніки безпеки

Студенти допускаються до роботи тільки після інструктажа у викладача.

Роботу з міцними аміачними розчинами і розчинами HCl проводити у



втяжній шафі. Уникати потрапляння розчинів в очі та на незахищені ділянки тіла.

Не вдихати пари міцних розчинів аміаку і сірководня.

При фільтруванні під вакуумом колбу Бунзена захищати екраном або накривати рушником.

### **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу аміачного вилуговування недогарків від випалювання молібденітового концентрату, очищення розчинів молібдату амонію та виділення з них парамолібдату амонію;

– схеми установок для вилуговування, фільтрування та отримання осаду парамолібдату амонію випарюванням;

– вихідні дані (маса недогарка та вміст в ньому триоксиду молібдену);

– порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення гідрометалургійної переробки недогарка і отримання парамолібдату амонію;

– розрахунок кількості аміачного розчину, потрібного для вилуговування недогарка від випалювання молібденітового концентрату;

– результати виміру густини та визначення концентрації очищеного розчину молібдату амонію, ;

– розрахунки кількості триоксиду молібдену в розчині та вилучення триоксиду молібдену з недогарка в розчин молібдату амонію;

– розрахунок вилучення молібдену з розчину, що утворюється після розкриття недогарка, в парамолібдат амонію;

– висновки.

### **Контрольні запитання**

1. Утворення яких сполук при випалюванні молібденітових концентратів спричинює втрати молібдену під час аміачного вилуговування недогарка?
2. Яким чином можна зменшити втрати молібдену при вилуговуванні недогарків, що містять сульфат кальцію?
3. Чому не відбувається очищення розчинів молібдату амонію від домішок цинку і нікелю при осадженні важких металів сульфідом амонію?
4. Чому не можна додавати надлишкову кількість сульфід амонію при осадженні домішок важких металів з розчинів молібдату амонію?
5. Як видалити з розчину молібдату амонію надлишок доданого для очищення від домішок важких металів сульфід амонію?
6. Якими способами виділяють сполуки молібдену з аміачних розчинів?
7. Який спосіб забезпечує отримання найбільш чистого по домішках полімолібдату і чому?
8. Яким чином очищують кристали полімолібдатів від йонів хлору?

## Лабораторна робота № 6

### ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНА ПЕРЕРОБКА КАТОДНИХ ОСАДІВ ТИТАНУ

#### **Мета роботи:**

- вивчення хімізму і технології процесу переробки некондиційних титанових відходів методом електролітичного рафінування для отримання титанового порошку;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах гідрометалургійної обробки катодних осадів титану для отримання титанового порошку;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### **Теоретична частина**

Титан – легкий, міцний, тугоплавкий, стійкий в агресивних середовищах метал. У сучасній техніці титан широко використовують як у вигляді чистого металу (наприклад, деталі електронного обладнання; порошок титану використовують як геттер – поглинач газів), так і у вигляді титанових сплавів.

При кімнатній і підвищеній температурах титанові сплави мають явні переваги перед сплавами на основі заліза і алюмінію. В них поєднуються декілька цінних споживчих властивостей: мала питома вага, висока питома міцність, корозійна стійкість, термостійкість, інертність щодо тканин людського організму, сплави з нікелем володіють пам'яттю форми. Тому сплави титану застосовують в космічній техніці, літакобудуванні, суднобудуванні, для хімічного обладнання, в харчовій промисловості, медицині та ін.

Зі сполук титану найбільше застосування має діоксид титану, який використовується в основному для виготовлення фарб як білий пігмент. Нижчі хлориди титану є хорошими каталізаторами у виробництві ряду хімічних сполук. Широко використовують тугоплавкі сполуки титану (карбіди, нітриди, бориди) як термостійкі та зносостійкі покриття.

З розвитком промислового виробництва титану виникла потреба переробки його відходів. В даний час одним з перспективних методів переробки відходів титану є метод електролітичного рафінування в розплавлених середовищах. Застосування методу електролітичного рафінування дозволяє отримувати високочисті титанові порошки заданого гранулометричного складу, а також сплави в порошкоподібному стані, що леговані різними хімічними елементами. Порошки титану та його сплавів потрібні для ряду галузей промисловості, а також можуть бути використані для економічного виробництва різноманітних заготовок і виробів методами порошкової металургії.

Розвиток порошкової металургії титану ґрунтується на використанні різних технологій і, в першу чергу на переробці відходів. Під час виробництва титану та його сплавів, виробів з них в сукупності утворюється відходів більше 70 % від вихідної титанової губки. Близько 50 % від кількості всіх відходів титану і його сплавів, що утворюються, є некондиційними відходами. Ці відходи не можна підшихтувати в плавку через великий вміст в них кисню,

азоту та інших домішок, а також із-за неконтрольованого вмісту легуючих елементів (алюмінію, мангану, ванадію, стануму та ін.). Такі відходи або значну частину з них вигідно переробляти в порошок електролітичним рафінуванням.

Процес електролітичного рафінування титану полягає в анодному розчиненні чорного металу, забрудненого домішками, і виділенні чистого металу на катоді.

На титановому аноді, в першу чергу, відбувається реакція:



з найбільш електронегативним потенціалом ( $\varphi^0 = -1,821$  В) щодо хлорного електроду порівняння. При анодній щільності струму  $i_a \leq 0,1$  А/см<sup>2</sup> практично утворюються йони  $\text{Ti}^{2+}$ . У міру збільшення поляризації відбувається реакція



і з більш електропозитивним потенціалом ( $\varphi^0 = -1,682$  В).

У міру підвищення анодної щільності струму зменшується частка від загальної кількості електрики, що витрачається на утворення йонів  $\text{Ti}^{2+}$ , і зростає частка, що витрачається на утворення йонів  $\text{Ti}^{3+}$ . При анодній щільності струму в межах 0,4...0,5 А/см<sup>2</sup> йони  $\text{Ti}^{2+}$  і  $\text{Ti}^{3+}$  переходять в розплав в рівних частках.

На катоді спочатку відбувається найбільш електропозитивна реакція:



а потім у міру збільшення поляризації:



Практика електролітичного рафінування показує, що титан від заліза, силіцію, кисню, водню і азоту очищається задовільно. Легуючі метали разом з титаном переходять з анода в електроліт, не зважаючи на порівняно велику відмінність потенціалів титану від їх потенціалів (табл. 6.1), а їх йони більшою або меншою мірою розряджаються на катоді разом з йонами титану.

Таблиця 6.1 – Значення стандартних потенціалів металів щодо хлорсрібного електроду в розплавах NaCl–KCl при температурі 850 °С

Металл	Mn	Zr	Ti	Al	V	Cr	Fe	Mo
Стандартний потенціал, В	-1,41	-1,36	-1,35	-1,24	-1,08	-0,97	-0,88	-0,65

З даних табл. 6.1 виходить, що, під час електролітичного рафінування титанових сплавів манган і цирконій, що мають більш негативний потенціал, ніж титан, переходитимуть в розплав в першу чергу або одночасно з титаном.

Алюміній, ванадій і хром з позитивнішим потенціалом, ніж у титану, в основному накопичуються в анодному матеріалі та лише за певних умов (низькі анодні щільності струму) можуть частково переходити в розплав. Молібден і інші електропозитивні метали (станум, мідь і залізо) можуть бути повністю збережені в анодних залишках.

Поведінка металів на аноді частково визначається тим, що тверді розчини, маючи певний потенціал, при розчиненні утворюють йони обох компонентів сплаву. Вони, накопичуючись в розплаві, сумісно розряджаються, оскільки на катоді спостерігається деполяризація з утворенням твердих розчинів або інтерметалідів. Частина електропозитивних металів-домішок залишається на аноді у вигляді порошку. З часом утворюється щільний шар шламу, що перешкоджає потраплянню розплаву до основного металу та стає анодом. При більш електропозитивній поляризації утворюються йони більш електропозитивних домішок, що розряджаються на катоді.

При рафінуванні відходів титанової губки зазвичай застосовують електроліти: NaCl–KCl (еквімолярна суміш), відпрацьований електроліт магнієвого виробництва, легкоплавкий електроліт NaCl–KCl–MgCl<sub>2</sub> (40 % MgCl<sub>2</sub>). Перші два електроліти використовують для отримання крупнокристалевого і порошкоподібного титану, останній – для отримання дрібних порошків. Нижчі хлориди в електроліт додають у вигляді плаву з хлоридами натрію і калію. Приготування плаву відбувається в спеціальному реакторі пропусканням пари TiCl<sub>4</sub> через суміш твердих або рідких хлоридів і несортної титанової губки.

Електролізером є герметизований апарат, в якому в атмосфері аргону процес ведуть із застосуванням насипного анода і катода із сталі. Отриманий катодний титан складається з добре огранованих гексагональних або голчастих кристалів розмірами до 15...20 мм.

На гранулометричний склад катодного металу істотно впливає температура процесу: підвищення температури сприяє зростанню крупних кристалів титану, утворенню міцних зростків кристалів. При зниженні температури до 700 °C розміри кристалів зменшуються, при 600 °C отримують виключно порошкоподібний титан. Температура процесу істотно впливає також на вміст електроліту в катодному осаді, який коливається від 10 до 30 % за температури 850 °C та від 30 до 50 % за температури 750 °C. При отриманні порошків вміст електроліту в катодному осаді складає 60...80 %. Чим більший розмір мають кристали титану, тим менша кількість електроліту міститься в осаді. У свою чергу, розміри кристалів отриманого металу залежать також від концентрації нижчих хлоридів титану, катодної і анодної щільності струму, тривалості одиничного процесу електролізу.

Таким чином, катодні осади, що отримані при електролітичному рафінуванні відходів титану, містять разом з кристалевим титаном, захоплений

з ним електроліт. Останній є розплавом галоїдних солей лужних і лужноземельних металів з незначною кількістю нижчих хлоридів титану.

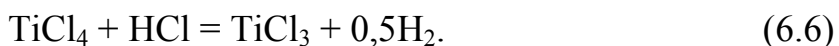
Відокремлювати кристалевий титан можна двома способами: методом дистиляції при високій температурі і методом вилуговування слабким розчином соляної кислоти. Метод вакуумної дистиляції є продуктивнішим, але його застосування зв'язано з використанням дорогої апаратури, великою витратою енергії, трудністю регенерації складових електроліту.

Метод вилуговування простіший в апаратурному оформленні, економічніший і в даний час відпрацьований в дослідно-промисловому виробництві.

Гідрометалургійна обробка складається з наступних ділянок: дроблення катодного осаду, вилуговування, подрібнення, гідрокласифікація, мокре розсівання, знежирення, сушіння та затарювання металевого титанового порошку.

Дроблення катодного осаду титану здійснюється в дві стадії на щічних дробарках до розмірів кусків 20 мм і 5 мм відповідно. Роздрібнений катодний осад подається на вилуговування, яке здійснюють в дві стадії в агітаторах періодичної дії з рамною мішалкою. У зв'язку з тим, що в катодному осаді містяться нижчі хлориди титану, які гідролізуються у водних розчинах, осад вилуговують в слабких розчинах кислот.

На першій стадії катодний осад вилуговується в 1 %-ом розчині соляної кислоти при співвідношенні Т:Р = 1:5 протягом 30 хвилин. Катодний осад завантажують порціями при працюючій мішалці і включеній витяжній вентиляції, оскільки вилуговування супроводжується виділенням водню:



Після вилуговування відпрацьований солянокислий розчин без відстоювання піддають декантації за допомогою сифона. Розчин із захопленим тонкодисперсним порошком надходить для фільтрування на нутч-фільтр.

Друга стадія вилуговування здійснюється в 0,5 %-ом розчині соляної кислоти за таким самим режимом.

Після вилуговування порошок три рази промивають в агітаторі. Тривалість кожного відмивання 10 хвилин при співвідношенні Т:Р = 1:5. Промитий порошок подрібнюють в стержньовому млині. Катодний метал подрібнюють при співвідношенні мас метал:стержні:вода = 1:1:1. Подрібнений порошок завантажують в гідравлічний конічний класифікатор періодичної дії. Для перемішування пульпи конус обладнаний мішалкою. У конусі дрібний порошок (фракція –0,08 мм) вимивається висхідним потоком води, злив надходить на нутч-фільтр. Порошок після відокремлення тонкодисперсної частини подають на сита для мокрого розсівання. Кожну отриману фракцію зневоднюють на центрифугі, сушать у вакуумних шафах і затарюють окремо.

## Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** механічна мішалка; термометр; сушильна шафа; пристрій типу “Ротап” для розсівання порошків; аналітичні ваги; ареометри для розчинів з густинами в межах від 1,0 до 1,1 г/см<sup>3</sup>; фарфоровий реакційний стакан місткістю 500 мл; мірний циліндр на 100 мл; мікробюретка на 5 мл; піпетки; колба Бунзена; лійка Бюхнера; фільтрувальна тканина; затискне кільце; вакуум-насос; трійник із двома кранами; випарні чаші; 0,2 н. розчин HNO<sub>3</sub>; 0,05 н. розчин Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0,1 н. розчин NaOH; 0,05 н. розчин NaCl; катодний осад титану; 0,5 %-й, 1 %-й та 3 %-й розчини HCl; змішаний індикатор; захисні окуляри; рукавиці.

### Порядок проведення роботи

Для заданих викладачем умов вилуговування (концентрація розчину соляної кислоти, тривалість процесу, співвідношення Т:Р для вилуговування, співвідношення Т:Р для промивання) розрахувати об'єми розчину соляної кислоти і дистильованої води.

На аналітичних вагах з точністю до 0,1 г зважити наважку подрібненого катодного осаду титану (маса наважки задається викладачем) і перенести у фарфоровий стакан місткістю 500 мл. Потім поставити стакан на столик механічної мішалки і ввімкнути перемішування. Вливши у стакан розраховану кількість розчину соляної кислоти, почати відлік часу.

Через кожні 5 хвилин від початку вилуговування за допомогою піпетки на 5 мл відбирати проби розчину і переносити їх у конічні колби зі вставленими в них лійками з фільтрами.

Від кожної відфільтрованої проби відібрати 1 мл (аліквотна частина) і перенести їх у відповідні стакани місткістю 250 мл для визначення вмісту хлорид-йона.

Вміст хлорид-йона в досліджуваній пробі визначити за такою методикою. До відібраної аліквотної частини долити дистильованої води і довести об'єм до 100 мл, додати 0,3 мл змішаного індикатора. Якщо аналізований розчин забарвлюється в жовтий колір, то додають по краплях 0,1 н. розчин NaOH до переходу жовтого кольору в синій. Потім вводять по краплях 0,2 н. розчин HNO<sub>3</sub> до набуття розчином жовтого кольору, додатково долити 1 мл 0,2 н. розчину HNO<sub>3</sub> (до рН = 2,5) і титрувати 0,05 н. розчином Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до появи фіолетового кольору.

Якщо після додавання змішаного індикатора досліджувана проба набуває синій колір, тоді, виключивши додавання 0,1 н. розчину, додають по краплях 0,2 н. розчин HNO<sub>3</sub> і далі, як вказано вище.

Концентрацію хлорид-йонів  $C$  (мг/л) в розчині розрахувати за формулою:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 35,45 \cdot 1000}{a}, \quad (6.7)$$

$V_1$  – об’єм розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , витраченого на титрування, мл;  
 $V_2$  – об’єм розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , витраченого на титрування холостої проби (об’єм, який іде на титрування розчину, що не містить хлорид-йона), мл;  
 35,45 – молярна маса еквівалента хлорид-йона;  
 $a$  – аліквотна частина досліджуваної проби, мл;  
 $T = 0,05 \cdot 10 / V_3$  – титр розчину нітрату ртуті, мг/л;  
 0,05 – нормальність розчину хлориду натрію;  
 10 – аліквотна частина розчину  $\text{NaCl}$ ;  
 $V_3$  – об’єм розчину  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , витраченого на титрування розчину  $\text{NaCl}$ , мл.  
 Результати вимірів занести в табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Параметри процесу вилуговування

Номер досліджу	Концентрація розчину $\text{HCl}$ , %	Час відбирання проби, хв.	Об’єм проби, мл	Об’єм розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ під час титрування, мл	Концентрація хлорид-йона в розчині, мг/л

Побудувати графічну залежність концентрації хлорид-йона в розчині від тривалості вилуговування для різних режимів вилуговування.

Після закінчення вилуговування пульпу профільтрувати через лійку Бюхнера на фільтрувальній установці. Отриманий на фільтрі осад промити дистильованою водою, просушити в сушильній шафі і зважити.

Ступінь відмивання  $\eta$  (%) катодного осаду титану від залишків електроліту розрахувати за формулою:

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (6.8)$$

де  $m_1$  – маса наважки вихідного катодного осаду титану, г;

$m_2$  – маса відмитого і просушеного катодного осаду титану, г.

Просушений осад розсіяти за допомогою установки “Ротап” на фракції для визначення гранулометричного складу порошку за такою методикою.

Для визначення гранулометричного складу часточок порошку наважку порошку просівають через набір сит, з яких кожне нижчерозташоване має менший розмір отворів, ніж вищерозташоване.

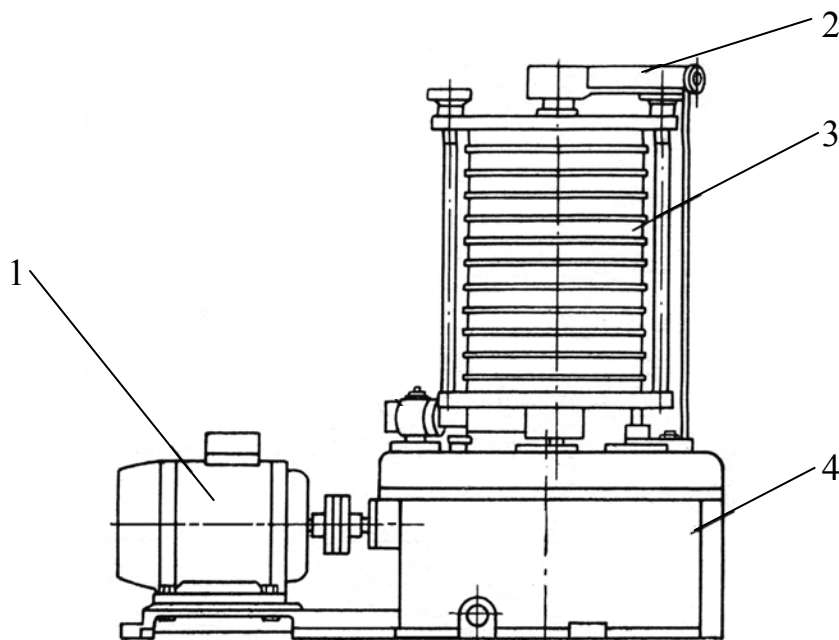
Використовують струшуючий пристрій (рис. 6.1), що працює за принципом обертового руху зі швидкістю обертання  $300 \pm 15$  хв.<sup>-1</sup> при одночасному струшуванні з рівномірною частотою  $180 \pm 10$  у хвилину. Час закінчення розсіювання досягається в момент, коли кількість порошку, що проходить протягом однієї хвилини через сито, що затримує найбільшу його масу, змінюється менше ніж на 0,1 % маси проби для дослідження.

Після розсіювання кожну фракцію порошку, що знаходиться на ситі з отворами певного розміру, висипають із сит, починаючи із сита з найбільшими

отворами. Порошок із сита обережно струшують на один бік й пересипають на глясовий папір. Порошок, що пристав до сітки або рамки сита, обережно протирають м'якою щіточкою через сітку в наступне сито з меншими отворами. Фракцію, висипану на глясовий папір, зважують із погрішністю до 0,05 г. Відносну кількість кожної із фракцій  $X$  (%) обчислюють із точністю до 0,1 % за формулою:

$$X = (m_{\text{п}} / m) \cdot 100, \quad (6.9)$$

де  $m_{\text{п}}$  – маса даної фракції, г;  
 $m$  – маса досліджуваної проби, г.



1 – електродвигун; 2 – куліса; 3 – набір сит; 4 – корпус з вмонтованим редуктором

Рисунок 6.1 – Пристрій типу “Ротап” для розсіювання порошоків на фракції

За величину, що характеризує кількість фракції, приймають середнє арифметичне результатів паралельних визначень.

Результати визначення гранулометричного складу порошку занести в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Гранулометричний склад титанового порошку

Марка порошку	Вміст фракцій, %			
	+0,63 мм	-0,63+0,18 мм	-0,18+0,08 мм	-0,08 мм



## **Вказівки з техніки безпеки**

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Роботу з кислотними розчинами проводи у витяжній шафі. Розбавлення розчинів соляної кислоти проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При фільтрування під вакуумом колбу Бюхнера закривати захисним екраном витяжної шафи або накривати тканиною (рушником).

При перенесенні чаш та інших ємностей з розчинами і осадом використовувати щипці і пристосуваннями, щоб запобігти падіння цих ємностей.

Лабораторний пристрій типу "Ротап" для розсівання порошків на фракції включати тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

## **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу переробки некондиційних титанових відходів методом електролітичного рафінування для отримання титанового порошку;

– схеми установок, використаних в роботі;

– вихідні дані (маса наважки катодного осаду, концентрація соляної кислоти для вилуговування);

– порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення гідрометалургійної переробки катодного осаду титану;

– розрахунок кількості розчину соляної кислоти для вилуговування та води для промивання катодного осаду титану;

– розрахунок концентрації хлорид-йона в розчині;

– графічна залежність концентрації хлорид-йона в розчині від тривалості вилуговування для різних режимів вилуговування;

– розрахунок ступеня відмивання катодного осаду титану від залишків електроліту, опис зовнішнього вигляду отриманого титанового порошку;

– результати аналізу гранулометричного складу титанового порошку;

– висновки.

## **Контрольні запитання**

1. В яких галузях промисловості застосовують титан та його сполуки?
2. Які фізико-хімічні властивості титану зумовили його широке використання?
3. Яка кількість титану та його сплавів перетворюється у відходи під час отримання виробів з них? Які відходи називають некондиційними?
4. Які переваги має метод електролітичного рафінування титанових відходів?
5. Які основні електродні реакції відбуваються при рафінуванні титанових відходів?
6. Які домішки накопичуються в електроліті під час рафінування титанових відходів? Які електроліти використовують?

7. Які технологічні чинники впливають на вміст електроліту в катодному осаді титану?
8. Які способи використовують для видалення електроліту з катодного осаду?
9. З яких стадій складається гідрометалургійна переробка катодних осадів титану?
10. Які особливості характерні для вилуговування катодних осадів титану?

## **Лабораторна робота № 7**

### **ОТРИМАННЯ ГАЛІЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ**

#### ***Мета роботи:***

- вивчення хімізму і технології процесу електролітичного отримання галію з лужних розчинів галату натрію;
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесу отримання галію електролізом лужних розчинів галату натрію;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### **Теоретична частина**

Галій – типовий розсіяний метал, середній вміст якого в земній корі складає  $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ . Відомо декілька дуже рідкісних мінералів: галіт  $\text{CuGaS}_2$  (містить близько 30 % галію), германіт  $\text{Cu}_3\text{GeS}_4$  (містить до 1,85 % галію), сфалерит  $\text{ZnS}$  (містить до 0,1 % галію). Найчастіше зустрічається і найбільш багатим за вмістом галію серед цих мінералів є галіт.

У природі галій зустрічається в основному у вигляді ізоморфної домішки в мінералах інших елементів, серед яких мінерали алюмінію, заліза, цинкові обманки. У бокситах і нефелинах вміст галію знаходиться в межах 0,001...0,04 %, а в цинкових обманках рідко перевищує 0,002 %. Золи вугілля містять 0,01...0,1 % галію.

Для галію характерний широкий інтервал існування в рідкому стані (температура плавлення  $29,88^\circ\text{C}$ ; температура кипіння  $2230^\circ\text{C}$ ).

Найбільш стійкі тривалентні сполуки галію, які багато в чому близькі по властивостях до хімічних сполук алюмінію.

Відомо два оксиди галію:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ga}_2\text{O}$ . При зневодненні гідроксиду галію отримують вищий оксид  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , нерозчинний у воді. Подібно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксид галію проявляє амфотерні властивості. У гідроксиду галію  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  кислотні властивості декілька сильніше, ніж у  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Відповідно цьому інтервал виділення  $\text{Al}(\text{OH})_3$  з розчинів знаходиться в межах  $\text{pH} = 10,6 \dots 4,1$ , а  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  – у межах  $\text{pH} = 9,7 \dots 3,4$ .

Технічний галій використовується у виробництві легкоплавких сплавів,

термометрів, покриттів, у медицині, високочистий метал – для реєстрації нейтрино. Перспективне його застосування як теплоносія в атомному реакторобудуванні. Оксидні кристали високочистого галію незамінні в лазерах, нелінійній оптиці, резонаторах.

Важливе значення мають нітрид GaN, фосфід GaP, арсенід GaAs, антимонід GaSb, які відносяться до класу напівпровідникових сполук типу  $A^3B^5$  та широко застосовуються в мікро- і оптоелектроніці.

В промисловості галій вилучають в основному з алюмінієвої сировини. Основні промислові способи переробки алюмінієвої сировини: а) спікання бокситів або нефелинов з содою і вапном з подальшим вилуговуванням спека; б) автоклавне вилуговування бокситів лужними розчинами (спосіб Байєра).

В процесі отримання глинозему з бокситових і нефелінових руд галій переходить в розчини алюмінатів у вигляді галату натрію  $Na[Ga(OH)_4]$ . Його вміст в розчинах складає 0,07...0,15 г/л.

При виділенні гідроксиду алюмінію з розчинів методом карбонізації або декомпозиції гідроксид галію  $Ga(OH)_3$  осаджується пізніше  $Al(OH)_3$  через відмінність у величинах рН початку осадження з лужних розчинів, які дорівнюють 9,7 та 10,6 відповідно.

Технічний галій отримують електрохімічними способами: електролізом водних розчинів або цементацією галію на галамі алюмінію.

Галій можна отримувати електролізом як лужних, так і кислих розчинів. В промисловості найчастіше використовують лужні розчини, оскільки в цьому випадку досягається вищий вихід за струмом, легше регулювати процес електролізу.

Розчини алюмінатів процесу Байєра через низький вміст галію (до 1 г/л) і високу концентрацію луку (100...120 г/л  $Na_2O$ ) непридатні для прямого електролітичного отримання галію. Стандартний електродний потенціал системи  $[Al(OH)_4]^-/Al$  дорівнює  $-2,35$  В, системи  $[Ga(OH)_4]^-/Ga$  у лужному розчині дорівнює  $-1,22$  В. Проте в бідних розчинах та при високій концентрації йонів  $OH^-$  потенціал галію зрушується до  $-1,8...-1,9$  В. У цих умовах на катоді розряджаються йони водню (як більш електропозитивні), вихід галію за струмом складає близько 2...5 %.

Для зменшення виділення водню використовують ртутний катод, на якому перенапруження водню в лужному середовищі досягає значної величини  $-1,51$  В. Галій, що виділився на поверхні рідкого ртутного катода, дифундує в об'єм ртуті, утворюючи амальгаму. Розчинність галію в ртуті при температурі  $30$  °С дорівнює 1,36 %, а при температурі  $50$  °С – 1,5 %. Домішки йонів V, Mo, Cr заважають електролізу, відновлюючись до  $V_2O_3$ ,  $Mo_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , утворюють плівки на поверхні ртуті. Так, при вмісті  $V_2O_5$  у розчині 0,05 г/л вихід галію за струмом зменшується з 14 до 4 %. При цьому необхідно постійне оновлення поверхні катода.

На катоді одночасно з галієм відбувається розряд йонів водню. На аноді

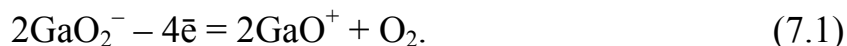
розряджаються йони  $\text{OH}^-$  з виділенням кисню. Процес електролізу проводять за температури 40...50 °С. В електролізері забезпечується безперервне перемішування розчину і ртуті завдяки тому, що катодом є порожнистий залізний барабан, що обертається, обидві поверхні якого покрито тонкою плівкою ртуті.

В результаті електролізу отримують амальгаму, що містить 0,3...0,4 % галію і 0,1...0,2 % натрію, який також виділяється на ртуті. Амальгаму розкладають водою при нагріванні до 100 °С, у розчин переходять йони галію і натрію, заліза і деяких інших домішок. У лужному розчині, що утворився, залізо утворює осад гідроксиду, після відокремлення якого розчин нейтралізують сірчаною кислотою до  $\text{pH} = 6$  і осаджують гідроксид галію. Гідроксид галію вилуговують гідроксидом натрію. Отриманий розчин з концентрацією 60...80 г/л галію направляють на отримання металевого галію електролізом.

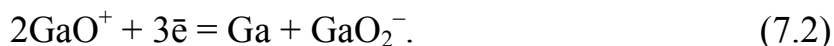
Недоліками електролізу галію на ртутному катоді є малий вихід галію за струмом та використання великої кількості токсичної ртуті, яка забруднює також розчини алюмінатів, що повертають після виділення з них галію в основний процес.

Для електролітичного отримання металевого галію та подальшого його рафінування використовують лужні розчини галату натрію, що містять більшу кількість галію та меншу кількість домішок, ніж алюмінатні розчини. У лужному розчині галій знаходиться імовірно у формі аніона  $\text{GaO}_2^-$ . Електроліз описується наступними процесами.

На аноді розряджаються аніони  $\text{GaO}_2^-$  з утворенням катіонів  $\text{GaO}^+$ :



Катіони  $\text{GaO}^+$  у катода розряджаються з виділенням галію і утворенням аніона  $\text{GaO}_2^-$ :



На катоді виділяється водень, який відновлює аніони  $\text{GaO}_2^-$  і катіони  $\text{GaO}^+$ :



Електроліз проводять в прямокутних ваннах, в яких катоди з нержавіючої сталі і аноди (сталеві або з нікелю) розташовані послідовно на відстані 2...4 см. Поверхня анодів в 3...10 разів більша поверхні катодів. Рідкий галій стікає з катодів на днище ванни, яке має ухил, що забезпечує стікання металу в збірник.

Вихід за струмом залежить від концентрації галію, концентрації їдконого натру в електроліті та щільності струму на катоді. Оптимальна концентрація

NaOH дорівнює 200 г/л, галію – не менше 30 г/л. Підвищення лужності електроліту і збільшення щільності струму знижує вихід за струмом унаслідок збільшення кількості водню, що виділяється.

Умови електролітичного виділення галію сприятливіші, якщо замість сталевого катода використовувати рідкий галієвий катод. Стандартний потенціал системи “галій – розчин галату натрію” більш негативний ( $\varphi^0 = -1,31$  В), ніж при використанні твердого сталевого катода.

Режими електролізу: щільність струму на катоді 0,3...1,5 А/см<sup>2</sup>; щільність струму на аноді 0,05...0,15 А/см<sup>2</sup>; напруга на ванні 4,5 В; температура 50...70 °С. З лужного розчину, в якому концентрація галію складає 5...100 г/л, за 6...10 годин виділяється 97...99 % Ga (вихід за струмом складає 30...60 %).

Домішки міді, цинку, плюмбуму, стануму, заліза, осаджуються разом з галієм. Отриманий електролізом метал промивають дистильованою водою, а потім соляною кислотою при нагріванні. Це дозволяє відмити домішки Cu, Zn, Pb, Fe і деяких інших металів. Іноді застосовують послідовну обробку соляною і азотною кислотами. Після промивки метал містить 99,9...99,95 % галію.

### Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** джерело постійного струму; електрохімічна комірка; електроконтактний термометр; аналітичні ваги; нікелева пластина; вольфрамовий стержень; розчин галату натрію (містять 30...200 г/л Ga в 200 г/л NaOH); захисні окуляри; рукавиці.

### Порядок проведення роботи

Отримати розчин галату натрію певного складу (склад розчину задається викладачем) і залити його в електрохімічну комірку (рис. 7.1). Комірку встановити на електропіч та занурити електроконтактний термометр у розчин. Обмежувач на шкалі термометра встановити проти заданої температури електролізу (в межах 50...55 °С) та ввімкнути електропіч.

Нижній кінець вольфрамового катода (стержень діаметром 1,5...3 мм), що покритий галієм, встановити в комірку, заміряти довжина частини катода, яка занурена в розчин.

Виходячи із заданої викладачем щільності струму (0,3...1,5 А/см<sup>2</sup>) і поверхні катода, розрахувати силу струму за формулами:

$$I = i_k \cdot S, \quad (7.6)$$

де  $I$  – сила струму, А;

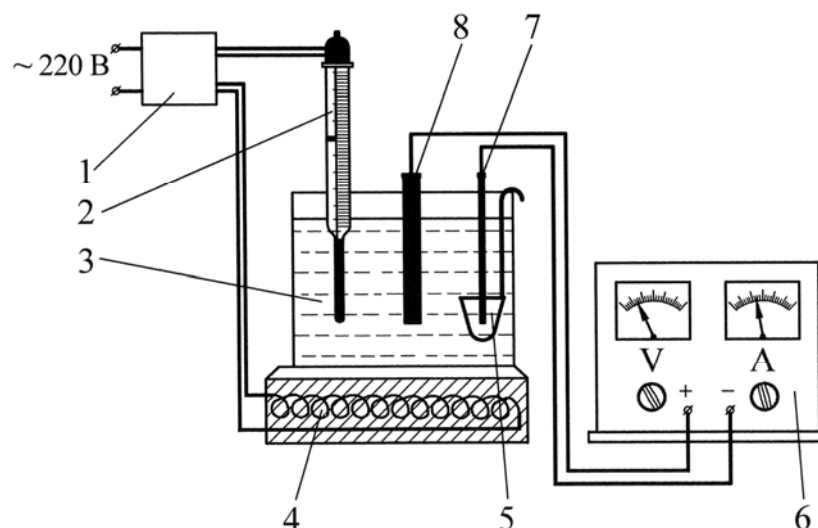
$i_k$  – катодна щільність струму, А/см<sup>2</sup>;

$S = \pi \cdot d \cdot L$  – площа поверхні катода, см<sup>2</sup>;

$L$  – довжина частини катода, яка занурен в розчин, см;

$d$  – діаметр катода, см.

Підключити анод і катод до джерела постійного струму, дотримуючи



1 – реле; 2 – електроконтактний термометр; 3 – електрохімічна комірка; 4 – електропіч; 5 – чашка для збирання галію; 6 – джерело постійного струму; 7 – катод (вольфрамовий стержень); 8 – анод (нікелева пластина)

Рисунок 7.1 – Схема установки для електролітичного отримання галію

полярності. Ввімкнути випрямляч і регулятором напруги встановити розраховану силу струму.

Через 30 хвилин вимкнути випрямляч. Галій, що залишився на катоді, змити в чашку для збирання галію.

Після твердіння галій ретельно промити холодною водою, висушити на фільтрувальному папері і зважити.

Вихід галію за струмом  $\eta$  (%) розрахувати за формулою:

$$\eta = \frac{m \cdot 100}{I \cdot \gamma \cdot \tau}, \quad (7.7)$$

де  $m$  – маса галію, що виділилася на катоді, г;

$\gamma$  – електрохімічний еквівалент галію, 0,867 г/(А·год.):

$$\gamma = M/(z \cdot 26,8), \quad (7.8)$$

$M$  – молекулярна маса галію, г;

26,8 – число Фарадея, А·год./г;

$z$  – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні одного моля галію;

$\tau$  – тривалість дослідження, години.

### Вказівки з техніки безпеки

Електролітичне отримання галію проводити під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

Лабораторна установка для електролітичного отримання галію може включатися тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

При роботі з апаратурою не чіпати руками електропроводи і струмопідводи. Забороняється піднімати кришку електрохімічної комірки, катод і анод при працюючій установці.

Дотримувати запобіжні засоби при роботі з лужним розчином галату натрію, уникати його потрапляння на руки і обличчя.

Після закінчення роботи вимити руки.

### **Вимоги до звіту по роботі**

Звіт по роботі повинний містити:

- мету роботи, короткий опис теоретичних основ процесу електролітичного отримання галію з лужних розчинів галату натрію;
- схеми установок, використаних в роботі;
- вихідні дані (склад розчину галату натрію);
- порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення електролітичного отримання галію з лужних розчинів галату натрію;
- розрахунки площі поверхні катода та сили струму;
- розрахунок розрахунок виходу галію за струмом, опис зовнішнього вигляду отриманого галію;
- висновки.

### **Контрольні запитання**

1. Що є сировиною для отримання галію? Які продукти переробки алюмінієвої сировини є джерелом отримання галію?
2. В яких мінералах в природі знаходиться галій? Надайте характеристику таким мінералам.
3. В яких галузях промисловості застосовують галій?
4. Які властивості мають галій та його хімічні сполуки?
5. Якими електрохімічними способами отримують технічний галій?
6. Які недоліки характерні для електролітичного отримання галію на ртутному катоді?
7. Які основні електродні реакції відбуваються при електролітичному отриманні галію з лужних розчинів галату натрію?
8. Як технологічні чинники впливають на вихід за струмом при електролітичному отриманні галію?

## Лабораторна робота № 8

### ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ОСАДЖЕННЯМ ІЗ РОЗЧИНІВ

#### **Мета роботи:**

- вивчення хімізму і технології гідрометалургійної переробки монацитових і лопаритових концентратів та отримання порошків оксидів рідкісноземельних металів (РЗМ);
- отримати навички проведення в лабораторних умовах процесу осадження карбонатів РЗМ та їх прожарювання для отримання порошків оксидів РЗМ;
- опанувати технологічними розрахунками.

#### **Теоретична частина**

До групи рідкісноземельних металів (РЗМ) належить родина з 14 елементів з порядковими номерами від 58 (церій) до 71 (лютецій), розташованих в VI періоді системи Д. І. Менделєєва за лантаном і схожих з ним по властивостях. Тому зазвичай в цю групу включають і лантан, а елементи називають лантанідами  $L_n$  (тобто подібні до лантану). Крім того, до лантанідів відносять хімічні аналоги лантану – елементи третьої групи скандій і ітрій.

Лантаніди (рідкісноземельні елементи) поділяють на дві підгрупи:

- церієву (лантан La, церій Ce, празеодим Pr, неодим Nd, прометій Pm, самарій Sm, європій Eu);
- ітрієву (гадоліній Gd, тербій Tb, диспрозій Dy, гольмій Ho, ербій Er, тулій Tm, ітербій Yb, лютецій Lu, ітрій Y).

Сумарний вміст лантанідів в земній корі дорівнює 0,01 %, що вище, ніж вміст бору, міді, кобальту, цинку і нікелю. Елементи з непарним атомним номером містяться в земній корі в менших кількостях, ніж їх найближчі сусіди з парними номерами. Для індивідуальних РЗМ кларки знаходяться в межах  $n \cdot 10^{-3} \dots n \cdot 10^{-4}$  і лише для тулію він рівний  $8 \cdot 10^{-5}$ .

Відомо понад 250 мінералів, що містять РЗМ. До власних мінералів з них можна віднести 60...65, в яких вміст суми оксидів РЗМ вищий 5...8 %. За хімічною природою мінерали є головним чином фосфатами, фторидами або фторкарбонатами, силікатами і силікотитанатами, ніоботанталатами, титаноніобатами. Мінерали зазвичай містять деяку кількість торію, іноді урану.

Найбільше промислове значення мають:

- монацит  $(Ce, La \dots) PO_4$  містить 50...60 %  $L_n_2O_3$  і 4...12 %  $ThO_2$ ;
- бастнезит  $(Ce, La \dots) FCO_3$  містить 73...77 %  $L_n_2O_3$ ;
- лопарит  $(Na, Ca, Ce \dots)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_6$  містить 39,2...40 %  $TiO_2$ , 32...34 %



$(\text{Ce,La...})_2\text{O}_3$ , 8...10 %  $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ ;

– паразит  $\text{Ca}(\text{Ce,La...})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$  містить 53...64,5 %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , від слідів до 8 %  $\text{Y}$  (ітропаразит);

– евксеніт  $(\text{Y,Ce,Ca...})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$  містить 18,2...27,7 %  $(\text{Y,Er...})_2\text{O}_3$ , 0,2...4,3 %  $(\text{Ce,La...})_2\text{O}_3$ , 16...30 %  $\text{TiO}_2$ , 4,3...41,4 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 1,3...23 %  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ;

– ксенотим  $\text{YPO}_4$  містить 52...62,6 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і домішки лантаноїдів.

Рідкісноземельні елементи застосовують в різних галузях техніки: чорній металургії, виробництві скла і кераміки, атомній, електроосвітлювальній, телевізійній і лазерній техніці, хімічній промисловості, медицині, сільському господарстві та ін.

Одним з крупних споживачів РЗМ є скляна промисловість. Для виготовлення захисних окулярів, що використовуються під час складуваних і зварювальних робіт, в скло додають 2...4 %  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Оксиди деяких лантаноїдів використовують у виробництві оптичного скла, а також для знебарвлення скла і його забарвлення.

Оксиди РЗМ в кераміці використовують для забарвлення фарфору, глазурі і емалей, додання ним непрозорості.

Як абразив для полірування скла в оптичній промисловості широко застосовують оксиди лантаноїдів. Для цієї мети переважно використовують порошки діоксиду церію  $\text{CeO}_2$  (під назвою “полірит”), розмір яких регулюється температурою прожарювання.

Основну масу скла полірують синтетичними поліруючими матеріалами, серед яких найбільш відомі крокус (тонкодисперсний порошок безводного оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), порошки на основі оксидів церію, цирконію, торію. Значно рідше застосовують оксиди хрому, олова, цинку. Кращі поліруючі властивості має оксид торію, потім йдуть діоксид церію і порошки, що містить церій. Крокус, а також оксиди цирконію, хрому, олова і цинку полірують значно гірше. Якщо прийняти поліруючу здатність оксиду церію  $\text{CeO}_2$  за 10, тоді для оксидів легких РЗМ, що містять 70 %  $\text{CeO}_2$ , вона дорівнює 9,0; для крокусу – 5,0; для оксиду цирконію – 4,5.

Поліруючі порошки на основі оксиду церію майже повністю витіснили крокус, що широко застосовувався для полірування. Пояснюється це значно (у 2...3 рази) вищою поліруючою здатністю порошоків оксидів РЗМ, кращою якістю відполірованої поверхні, збереженням якості поверхні протягом тривалого часу, інертністю порошку оксидів РЗМ і легкістю, з якою вони видаляються з поверхні скла, а також можливістю багаторазового використання суспензій з порошком оксидів РЗМ.

В світі використовують різноманітні поліруючі порошки на основі діоксиду церію або його твердого розчину, що містить від 5 до 50 % оксидів інших РЗМ (табл. 8.1).

Таблиця 8.1 – Деякі технічні характеристики поліруючих порошків

Назва порошку	Виробник	Вміст, %		Розмір часточок, мкм	Поліруюча здатність, мг/ 30 хв.
		Σ оксидів РЗМ	CeO <sub>2</sub>		
Церокс	Франція	98...99	90...95	1...3	50...60
Реджипол	Великобританія	88...90	45...71	2...3	35...55
Ополін	Великобританія	понад 90	понад 85	1...10	40
Вітрокс R	США	98...100	45...55	80 % до 2	Визначено експериментально
Вітрокс С	США	85...100	92...95	0,5...5	
Тецеполь	Австрія	99	70...85	1,5...3	35...50
Вітрополь	Швейцарія	89	60	0,1...3	50...56
Полірит	Росія	97...99	45...55	1,5...3	30...40
Церит	Росія	98...100	98...100	2...3	40...50

У Росії виготовляють поліруючий порошок “Полірит”, що містить, %: 45...55 CeO<sub>2</sub>; 25...28 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13...15 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4...5 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. В даний час полірит виготовляють двох сортів:

– технічний (з поліруючою здатністю понад 30 мг/30 хв.) для полірування технічного і оптичного скла III і IV класів;

– оптичний (з поліруючою здатністю понад 40 мг/30 хв.) для полірування очкових лінз, телевізійних кінескопів, деталей для електронної промисловості.

Чисті оксиди лантану і неодиму не мають поліруючих властивостей. Механічна суміш оксидів церію і легких РЗМ має малу поліруючу здатність, тому порошки, що полірують, отримують шляхом сумісного осадження і прожарювання оксалатів, гідроксидів або карбонатів цих металів із вмістом CeO<sub>2</sub> не менше 45 %.

Нерідкісноземельні домішки негативно впливають на поліруючі властивості поліритів, тому осадки карбонатів та інших сполук РЗМ слід ретельно промивати від домішок кальцію, мангану, хлору та інших елементів, а також проводити осадження не більше, ніж на 90...95 %, що дозволяє різко зменшити вміст кальцію в осаді.

Одним з компонентів, що позитивно впливає на властивості поліруючих матеріалів, є фтор. Фтор перешкоджає входженню діоксиду церію в тверді розчини оксидів легкої групи, що підвищує поліруючі характеристики отриманого продукту.

При розкладанні карбонатів суміші РЗМ церієвої підгрупи, що містять понад 45 % церію, отримують твердий розчин оксидів РЗМ на основі діоксиду

церію з кристалічною ґраткою флюориту.

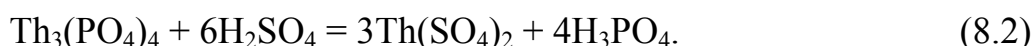
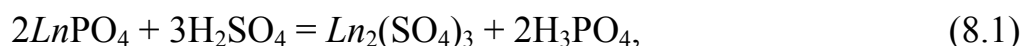
На поліруючі властивості порошоків, окрім хімічного складу, істотно впливають його фізико-хімічні і фізичні властивості: гранулометричний склад (середній розмір часточок порошку і розподіл їх за розмірами); питома поверхня, твердість і механічна міцність часточок, тривалість коагуляції водної суспензії, рН водної витяжки.

Для виробництва поліруючих матеріалів на основі оксидів РЗМ в основному використовують руди, що містять мінерали монацит, бастнезит і лопарит, тобто мінерали церієвої групи.

У промисловій практиці для розкладання монацитових концентратів використовують сірчаноокислотний і лужний способи.

Лужний спосіб застосовують для виробництва поліруючих порошоків “Вітрокс”.

*Сірчаноокислотний спосіб* переробки монациту полягає в розкладанні концентрату 93 %-ною сірчаною кислотою за температури 180...210 °С з подальшим вилуговуванням водою сульфатів РЗМ і торію водою. Розкладання засновано на реакціях:

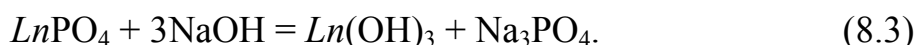


Мінерали титану (ільменіт, рутил) також розкладаються сірчаною кислотою з утворенням сульфатів титану.

Для розчинення сульфатів РЗМ і торію реакційну масу вилуговують холодною водою при Т:Р = 1:(9...12). Після вилуговування розчини містять РЗМ, торій, фосфорну кислоту, надлишкову сірчану кислоту, домішки титану, заліза, мезоторій (ізопоп радію). Для виділення мезоторію в розчин додають хлорид барію. Осад BaSO<sub>4</sub>, що утворюється, є носієм, з яким співосаджується ізоморфний з ним сульфат радію.

Перевагою сірчаноокислотного способу є його економічність і застосовність до монацитових концентратів різного походження.

*Лужний спосіб* оснований на взаємодії монациту з 45 %-им розчином гідроксиду натрію при температурі 140 °С за реакцією:

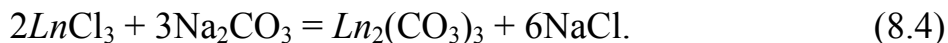


Осад гідроксидів РЗМ і торію розчиняють в концентрованій соляній кислоті. Отриманий солянокислий розчин розбавляють і нейтралізують гідроксидом натрію до рН = 5,8 для осадження торію у вигляді гідроксиду. Після осадження торію лужним розчином осаджують суміш гідроксидів РЗМ.

Основним недоліком лужного методу розкриття монациту є висока витрата гідроксиду натрію. Перевага методу – відокремлення від торію і лантаноїдів вже на першій стадії фосфору у вигляді тринатрійфосфату (корисного побічного продукту).

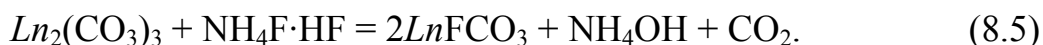
*Карбонатний спосіб.* При виробництві поліруючих порошків з *лопариту* вихідною сировиною є плав хлоридів РЗМ, отриманий під час хлорування лопаритового концентрату. Плав хлоридів РЗМ вилуговують водою за температури 60...70°C. До складу лопариту входить торій і радіонукліди торієвого ряду. Тому при переробці плаву хлоридів РЗМ після його розчинення проводять операцію зняття радіоактивності: при рН = 3,5...4,5 осаджують торій, мезаторій, залізо та інші елементи. З очищеного від радіоактивних домішок розчину екстракцією Д2ЕГФК вилучають елементи ітрієвої групи. З рафіната (водного розчину) осаджують карбонати легких РЗМ, що містять 45...55 % CeO<sub>2</sub> та використовуються для отримання поліритів термообробкою.

Карбонати осаджують содовим розчином за реакцією:

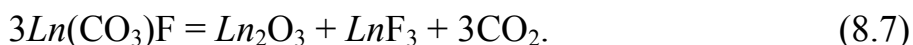
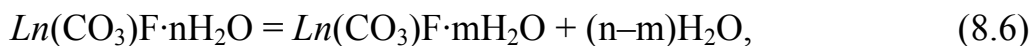


Для додаткового очищення карбонатів від кальцію осадження проводять на 90...95 % при рН = 4,8...4,9. Температура розчину підтримують на рівні 20...40 °С, оскільки за вищою температурою карбонати гідролізуються з перетворенням в основні карбонати.

Як фторуєчий реагент використовують фтористокислий амоній – біфторид амонію. Осадження фторкарбонатів РЗМ відбувається за реакцією:



Вологий осад просушують для видалення вільної вологи. Одночасно для відведення парогазової суміші, що утворюється, осад прожарюють. Процес може бути описаний наступними рівняннями:



Отриманий у такий спосіб полірит марки “Фторопол” – це тонкодисперсний кристалевий порошок коричневого кольору різних відтінків, що має високі поліруючі властивості.

Якість поліриту залежить від дотримання умов проведення процесу осадження карбонатів: концентрації РЗМ і осаджувача, температури процесу, тривалості кристалізації карбонатів, умов відмивання карбонатів, природи осаджувача та ін. Як осаджувач використовують в основному карбонат натрію – найбільш доступний і дешевий реагент.

Якість поліриту і його властивості залежать також і від умов проведення термічного розкладання: температури, часу витримки при оптимальній температурі, швидкості розігрівання.

Оптимальна температура прожарювання карбонатів дорівнює 950...1000 °С. Отримані в цих умовах поліруючі порошки характеризуються досконалістю структури кристалів, однорідним гранулометричним складом (90...92 % часточок порошку мають розміри 1,4...4,2 мкм), а отже, високою поліруючою здатністю

Найкращі властивості мають оксалатний і карбонатний полірити, які характеризуються достатньо високою поліруючою здатністю і великим виходом полірованих придатних деталей. Виробництво поліритів з карбонатів значно дешевше, тому в промисловості застосовується в основному карбонатний спосіб.

### Експериментальна частина

**Прилади і матеріали:** магнітна мішалка; електроконтактний термометр; електропіч; муфельна електропіч; аналітичні ваги; ареометри для розчинів з густинами в межах від 1,0 до 1,5 г/см<sup>3</sup>; реакційний стакан місткістю 500 мл; мірний циліндр на 100 мл; піпетки; колба Бунзена; лійка Бюхнера; фільтрувальна тканина; затискне кільце; вакуум-насос; трійник із двома кранами; алундовий тигель; розчин хлоридів РЗМ (50 % церію, 50 % інших лантаноїдів легкої групи, якщо сумарна концентрація РЗМ близько 70...75 г/л в 0,1 н. розчині НСl); розчин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (концентрація 70 г/л); розчин біфториду амонію (концентрація 150 г/л); захисні окуляри; рукавиці.

### Порядок проведення роботи

Отримати розчин хлоридів РЗМ певного складу (склад розчину задається викладачем) і заміряти його об'єм.

За допомогою ареометра визначити густину вихідного розчину хлоридів РЗМ. Для визначеної густини вихідного розчину хлоридів РЗМ, використовуючи табл. 8.2, визначити концентрацію хлоридів РЗМ в розчині.

Таблиця 8.2 – Залежність густини розчину хлоридів РЗМ від концентрації

Розчин	Густина розчину (г/см <sup>3</sup> ) за концентрації, г/л						
	0	1	2	3	4	5	6
LnCl <sub>3</sub>	1,00	1,004	1,027	1,055	1,082	1,109	1,136

Оскільки об'єм розчину відомий, для визначеної концентрації розчину розрахувати кількість хлоридів РЗМ в розчині за формулою:

$$m = C \cdot V, \quad (8.8)$$

$m$  – маса хлоридів РЗМ у вихідному розчині, г;

$C$  – концентрація розчину, г/л;

$V$  – об'єм розчину, л.

Витрату соди  $m_1$ , необхідну для осадження 90 % РЗМ у вигляді карбонату, розрахувати за реакцією (8.4).

Для обчисленої маси  $m_1$  соди і содового розчину відомої концентрації  $C_1$  згідно формули (8.8) визначити об'єм  $V_1$  содового розчину, необхідний для осадження карбонатів РЗМ.

Повільно влити содовий розчин в реакційний стакан з розчином хлоридів РЗМ. Потім поставити стакан на столик магнітної мішалки і ввімкнути перемішування. Осадження карбонатів РЗМ проводити без підігріву протягом 30 хвилин, підтримуючи рН = 4,8...5,0.

Отриманий осад відфільтрувати і кілька разів промити на фільтрі дистильованою водою. Потім осад перенести в реакційний стакан і розпулювати водою до співвідношення Т:Р = 1:(2...3).

Розрахувати витрату  $m_2$  біфториду амонію, необхідного для зв'язування у фториди тільки полуторних оксидів РЗМ, за рівнянням (8.5). Необхідний об'єм  $V_2$  розчину біфториду амонію відомої концентрації  $C_2$  знайти за формулою (8.8).

Розчин біфториду амонію залити в стакан з пульпою карбонатів РЗМ і перемішувати протягом 15...20 хв. Після відстоювання осад відфільтрувати, промити на фільтрі від йона фтору.

Заздалегідь зваживши алундовий тигель, перенести в нього вологий осад фторкарбонатів РЗМ і поставити в муфельну піч. Осад прожарити при температурі 900 °С протягом 1 години.

Після охолодження зважити тигель з осадом і розрахувати вилучення РЗМ з вихідного розчину в кінцевий продукт.

### **Вказівки з техніки безпеки**

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Роботу з розчином біфториду амонію проводи у витяжній шафі.

При фільтрування під вакуумом колбу Бюхнера закривати захисним екраном витяжної шафи або накривати тканиною (рушником).

Операцію прожарювання осаду слід проводити в справній муфельній електропечі, вмикати вентиляцію і закривати установку захисним екраном витяжної шафи.

## Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ гідрометалургійної переробки плаву хлоридів РЗМ, отриманого під час хлорування лопаритового концентрату, для виготовлення порошків оксидів РЗМ;
- схеми установок для осаджування, фільтрування, прожарювання;
- вихідні дані (хімічний склад і об'єм розчину хлоридів РЗМ);
- порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення осадження карбонатів та фторкарбонатів РЗМ, їх прожарювання для отримання оксидів РЗМ;
- результати виміру густини та визначення концентрації розчину хлоридів РЗМ, обчислення кількості хлоридів РЗМ в розчині;
- розрахунок кількості і об'єму розчину соди, потрібної для осадження карбонатів РЗМ;
- розрахунок кількості води, потрібної для розпульповування осаду карбонатів РЗМ;
- розрахунок кількості і об'єму розчину біфториду амонію, потрібного для осадження фторкарбонатів РЗМ;
- розрахунок вилучення РЗМ з вихідного розчину в кінцевий продукт;
- висновки.

## Контрольні запитання

1. Які метали належить до групи рідкісноземельних? На які дві підгрупи поділяють лантаноїди?
2. В яких мінералах в природі знаходяться РЗМ? Які мінерали мають промислове значення для отримання РЗМ? Надайте характеристику таким мінералам.
3. В яких галузях промисловості застосовують РЗМ та їх сполуки?
4. Які матеріали використовуються для виробництва поліруючих порошків?
5. Яке місце займають РЗМ у виробництві поліритів? Де і як використовуються полірити?
6. Що є сировиною для виробництва поліруючих матеріалів на основі оксидів РЗМ?
7. Які основні способи розкладання монацитових концентратів використовують у промисловій практиці? Які вони мають особливості та в чому їх відмінність?

8. Які хімічні реакції відбуваються при сірчаноокислотному способі розкладання монацитового концентрату? Як окремо виділяють торій і РЗМ із сульфатних розчинів?
9. Які реакції відбуваються при лужному способі розкладання монацитового концентрату? Як окремо виділяють торій і РЗМ із хлоридних розчинів?
10. В чому сутність карбонатного способу отримання порошків оксидів РЗМ з плаву хлоридів? Чому не можна провести отримання фторкарбонатів в одну операцію? Як впливає дотримання технологічних режимів на якість поліритів?
11. Навіщо в карбонати вводиться йон фтору?
12. Чому за прийнятою технологією не можна отримати високе вилучення РЗМ в кінцевий продукт?



## ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов [Текст]: учебник / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – 2 изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с. – ISBN 5–229–00743–5.
2. Зеликман, А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов [Текст]: учебник / А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
3. Коленкова, М. А. Металлургия рассеянных и легких редких металлов / М. А. Колесова, О. Е. Крейн. – М.: Металлургия, 1977. – 360 с.
4. Колобов, Г. А. Титан вторичный. Ч.1 [Текст]: Монография / Г. А. Колобов, В. И. Пожуев, В. В. Тэлин. – Запорожье: ЗГИА, 2006. – 124 с. – ISBN 966–7101–81–9.
5. Колобов, Г. А. Титан вторичный. Ч.2 [Текст]: Монография / Г. А. Колобов, В. И. Пожуев, В. В. Тэлин. – Запорожье: ЗГИА, 2007. – 126 с. – ISBN 978–966–7101–88–6.
6. Тарасов, А. В. Металлургия титана [Текст]: учеб. пос. / А. В. Тарасов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003. – 328 с. – ISBN 5–94628–041–4.
7. Тарасов, А. В. Производство цветных металлов и сплавов [Текст]. Т.1. Общие вопросы металлургии: справочник / А. В. Тарасов. – М.: Металлургия, 2001. – 344 с. – ISBN 5–229–01265–9.
8. Тарасов, А. В. Производство цветных металлов и сплавов [Текст]. Т.2. Кн.2. Производство легких, редких цветных и драгоценных металлов: справочник / А. В. Тарасов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – 316 с. – ISBN 978–5–94628–290–1.

## Додаток

### МЕТОДИКИ АНАЛІЗУ РОЗЧИНІВ

#### Фотоколориметричне визначення вольфраму

Аліквотную частину розчину  $a$  відібрати в мірну колбу місткістю 50 мл ( $V_1$ ) і довести дистильованою водою до мітки, ретельно перемішати. Відібрати з розбавленого розчину 1 мл ( $V_2$ ) в мірну колбу місткістю 50 мл для аналізу.

У колбу додати розчини реактивів: 2 мл 20 %-ого розчину NaOH, 2 мл 50 %-ого розчину KCNS, до 20 мл дистильованої води, близько 20 мл розчину HCl (2:1), 8 крапель 15 %-ого розчину  $TiCl_3$  та до мітки розчин HCl (2:1).

Розчину дати відстоятися протягом 10 хвилин.

Заміряти оптичну густина розчину на фотоколориметрі, використовуючи фільтр  $\lambda = 400$  нм.

Визначити концентрацію  $WO_3$  в розчині, що досліджується, за формулою:

$$C_{WO_3} = \frac{D \cdot V_1 \cdot k}{a \cdot V_2},$$

де  $C_{WO_3}$  – концентрація триоксиду вольфраму в розчині, г/л;

$D$  – оптична густина розчину;

$a$  – аліквотна частина розчину, мл;

$k$  – коефіцієнт перерахунку оптичної густини розчину в масу  $WO_3$  (мг) у пробі (визначається за калібрувальним графіком, побудованим в координатах оптична густина – концентрація триоксиду вольфраму з використанням стандартного розчину  $WO_3$  з концентрацією 0,1 мг/мл; кількість  $WO_3$  відповідає 0,02...0,14 мг).

#### Фотоколориметричне визначення молібдену в розчині

Аліквотную частину розчину  $a$  довести дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 100 мл ( $V_1$ ) і ретельно перемішати. Відібрати з цього розчину пробу об'ємом  $V_2$  в мірну колбу місткістю 50 мл.

У колбу додати розчини реактивів: 12,5 мл розчину  $H_2SO_4$  (1:2), якщо в розчині присутній вольфрам, тоді також додати 5 мл розчину лимонної

кислоти; 1,8 мл 3 %-ого розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ; 3 мл 2 %-ого розчину  $\text{CuSO}_4$ ; 10 мл 10 %-ого розчину тіосечовини та через 5 хвилин 2 мл 25 %-ого розчину  $\text{KCNS}$ . Довести об'єм розчину до мітки дистильованою водою, перемішати та через 15 хвилин провести колориметрування.

Заміряти оптичну густина розчину на фотоколориметрі, використовуючи фільтр  $\lambda = 440$  нм.

Визначити концентрацію молібдену в розчині за формулою:

$$C_{Mo} = \frac{D \cdot V_1 \cdot k}{a \cdot V_2},$$

де  $C_{Mo}$  – концентрація молібдену в розчині, г/л;

$D$  – оптична густина розчину;

$a$  – аліквотна частина розчину, мл;

$k$  – коефіцієнт перерахунку оптичної густини розчину у масу молібдену (мг) у пробі (визначається за калібрувальним графіком, побудованим у координатах оптична густина – концентрація молібдену з використанням стандартного розчину молібдену з концентрацією 0,1 мг/мл; кількість молібдену відповідає 0,01...0,07 мг).

*Методичне видання*

**Т. М. Нестеренко**

*к.т.н., доцент*

**Г. О. Колобов**

*к.т.н., професор*

**Г. В. Карпенко**

*асистент*

## **МЕТАЛУРГІЯ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ**

### **Методичні вказівки до лабораторних занять**

*для студентів ЗДІА*

*напряму навчання 6.050401 «Металургія»*

*(«Металургія кольорових металів»),*

*денної та заочної форм навчання*

Підписано до друку .04.2014 р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.

Умовн. друк. арк. 3,3. Наклад 50 прим.

Замовлення №

Запорізька державна інженерна академія  
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів  
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

Віддруковано друкарнею  
Запорізької державної інженерної академії  
з оригінал-макету авторів

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226

ЗДІА

