

МЕТАЛУРГІЯ ВОЛЬФРАМУ

План лекції

- 1 Властивості, галузі застосування, мінерали та руди вольфраму.
- 2 Розкриття вольфрамових концентратів спіканням з содою.
- 3 Отримання триоксиду вольфраму.
- 4 Кислотний спосіб розкриття шеелітового концентрату

1 Властивості, галузі застосування, мінерали та руди вольфраму.

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).

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 карбиду вольфраму, стеліти (жароміцні і зносостійкі сплави вольфраму з кобальтом і хромом), інструментальні, магнітні, швидкорізальні сталі та ін.

Промислове значення мають тільки два мінерали – вольфраміт і шееліт.

Вольфраміт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ – ізоморфна суміш (твердий розчин) вольфраматів заліза FeWO_4 і мангану MnWO_4 змінного складу. Мінерал зі вмістом вольфраму заліза більш 80 % (від суми) називають ферберитом, а понад 80 % вольфраму мангану – гюбнеритом. Суміші проміжного складу називають вольфрами́тами. Мінерали групи вольфраміту мають чорне або

коричнєве забарвлення, високу щільність ($7,1...7,9 \text{ г/см}^3$) і твердість $5,0...5,5$ за мінералогічною шкалою. У мінералі міститься $76,3...76,8 \text{ \% WO}_3$.

Вольфраміт плавиться при $1050...1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $225 \text{ }^\circ\text{C}$, при спіканні з содою за температури понад $750 \text{ }^\circ\text{C}$ утворює розчинний у воді вольфрамат натрію. CaWO_4

Шеєліт – природний вольфрамат кальцію, містить $80,6 \text{ \%}$ триоксиду вольфраму WO_3 і досить часто домішку повеліту CaMoO_4 . Мінерал забарвлений в білий, сірий, жовтий або бурий кольори, має щільність близько $5,9...6,1 \text{ г/см}^3$ і твердість за мінералогічною шкалою близько $4,5...5,0$. При опромінюванні ультрафіолетовими променями флюоресценція шеєліту набуває синьо-блакитного кольору. Мінерал немагнітний.

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

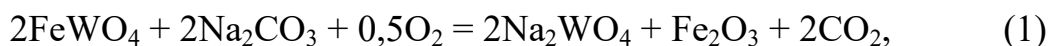
Мінімальний вміст WO_3 у рудах, при якому рентабельна їх розробка, складає $0,14...0,15 \text{ \%}$ для великих родовищ і $0,4...0,5 \text{ \%}$ для невеликих родовищ. Разом з мінералами вольфраму в рудах присутні і мінерали домішок: молібденіт, повеліт, каситерит, кварц, пірит, халькопірит, арсенопірит, танталіт або колумбіт та ін. Концентрати, отримані після збагачення руд, містять до $55...65 \text{ \% WO}_3$.

Вольфрамітові та шеєлітові концентрати – основна сировина для отримання вольфраму.

2 Розкриття вольфрамових концентратів спіканням з содою

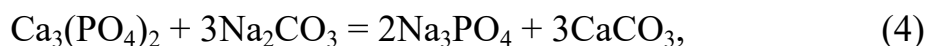
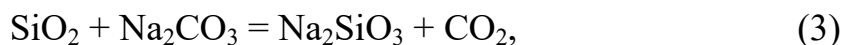
Для розкриття вольфрамових концентратів залежно від виду сировини та масштабів виробництва застосовують лужну або кислотну обробку. Найбільшого поширення набули лужні способи розкриття. Кислотне розкладання застосовують тільки для переробки багатих шеєлітових концентратів. Найбільш поширений промисловий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

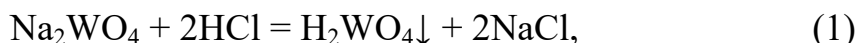


Для зниження витрати соди і запобігання утворенню вільного оксиду кальцію в шихту додають кварцовий пісок, а для забезпечення високого ступеня витягання вольфраму – надлишок соди (50...100 % від СНК). Спек складається з вольфрамату натрію, силікату кальцію, силікату натрію, натрієвих солей домішок (молібдену,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

3 Отримання триоксиду вольфраму

Триоксид вольфраму отримують прожарюванням вольфрамової кислоти H_2WO_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:



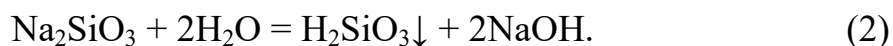
Осад, що утворюється, характеризується дисперсністю і схильністю до колоїдоутворення. Осаджену кислоту слід ретельно відмити від хлориду натрію та інших розчинних домішок. Оскільки вольфрамову кислоту, безпосередньо осаджену з розчинів вольфрамату кальцію, важко відмити від йонів натрію, це не дозволяє 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 шеєліт) 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 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 WO_3 , переробляють за багатостадійною схемою, що складається з наступних стадій:

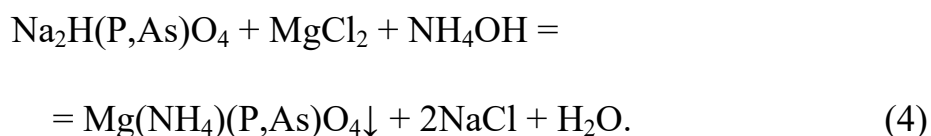
- очищення розчинів Na_2WO_4 від домішок Si, As, P, F, Mo;
- осадження вольфрамату кальцію (штучного шеєліту);
- розкладання вольфрамату кальцію кислотами з отриманням технічної вольфрамової кислоти;
- термічне розкладання H_2WO_4 з отриманням WO_3 .

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



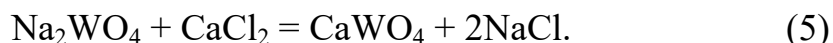
При додаванні в нейтральний розчин MgCl_2 відбувається очищення від фтор-йона, який зв'язується в нерозчинний фторид магнію.

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

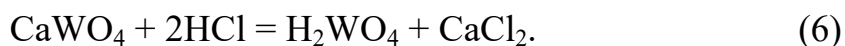


При значному вмісті молібдену розчини вольфрамату натрію очищають від молібдену, осаджуючи його у вигляді трисульфиду MoS_3 .

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 $60 \dots 65^\circ\text{C}$ за реакцією:



При розкладанні підтримують високу залишкову кислотність ($90 \dots 100$ 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°C за реакцією:



В результаті прожарювання отримують триоксид вольфраму (вольфрамовий ангідрид) – дрібнокристалевий порошок лимонно-жовтого кольору, що містить не менше $99,8\%$ WO_3 .

4 Кислотний спосіб розкриття шеєлітового концентрату

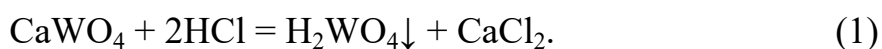
Шеєліт – найважливіший природний вольфрамат кальцію, містить 80,6 % триоксиду вольфраму WO_3 і досить часто ізоморфну домішку повеліту CaMoO_4 . Мінерал забарвлений в білий, сірий, жовтий або бурий кольори, має щільність близько 5,9...6,1 г/см³ і твердість за мінералогічною шкалою близько 4,5...5,0. При опромінюванні ультрафіолетовими променями флюоресценція шеєліту набуває синьо-блакитного кольору. Якщо мінерал містить понад 1 % молібдену, тоді флюоресценція набуває жовтого кольору. Він немагнітний.

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

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

У промисловій практиці шеєлітові концентрати безпосередньо розкладають соляною кислотою з отриманням вольфрамової кислоти, без стадії розчинення вольфраму в розчині у вигляді вольфраму натрію за реакцією (7). Кислотний спосіб відрізняється від лужного меншим числом технологічних операцій. Проте при кислотному розкладанні значно забруднених концентратів з невисоким вмістом WO_3 (50...55 %) спосіб стає неекономічним через необхідність дво- або триразового переочищення вольфрамової кислоти.

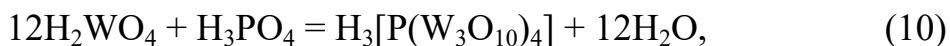
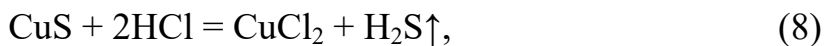
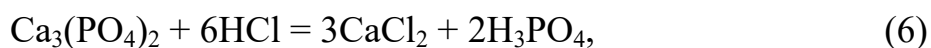
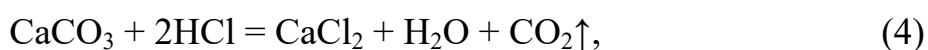
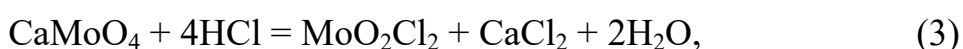
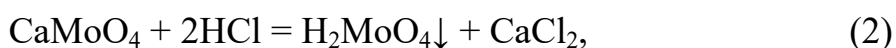
Безпосереднє розкладання високосортних шеєлітових концентратів (70...75 % WO_3) кислотним способом полягає в обробці вихідного матеріалу концентрованою соляною кислотою з отриманням відразу технічної вольфрамової кислоти. Розкладання шеєліту за цим способом відбувається за необоротною реакцією:



Проте для забезпечення повного розкладання шееліту застосовують 2,5...3-разовий надлишок кислоти від СНК, оскільки перебіг реакції (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 обігріваємих 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 WOCl_3 , $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ є водо- і кислоторозчинними.

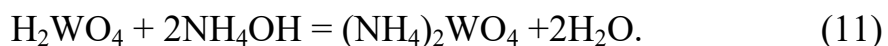
В процесі розкладання соляною кислотою може відбутися часткове відновлення вольфрамової кислоти до сполук нижчої валентності сірководнем, що виділяється під час розкладання домішок сульфідів. Для запобігання цього і

зменшення комплексоутворення в солянокислий розчин додають 0,2...0,5 % азотної кислоти.

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

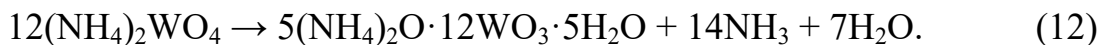
Кислотне розкладання природного шеєліту доцільно для розкладання концентратів з високим вмістом молібдену (4...5 %). При достатньому надлишку соляної кислоти більша частина молібдену переходить в розчин, а вольфрамова кислота утворює осад. Технічна вольфрамова кислота, особливо отримана кислотним способом, 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 шестітових концентратів, який дозволяє легко утилізувати маточні розчини, отримуючи азотнокислі солі.