

УДК 669.583.9

DOI 10.17073/0021-3438-2015-3-22-26

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА МЕТАЛЛОТЕРМИЕЙ ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2015 г. **В.В. Гостищев**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, г. Хабаровск

*Статья поступила в редакцию 23.07.13 г., доработана 11.10.13 г., подписана в печать 20.10.13 г.*

Изучены условия получения порошка вольфрама разложением шеелитового концентрата в среде солевых расплавов  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF}$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  и восстановлением образующегося вольфрамата натрия алюминием при температуре 1123–1273 К. Установлено, что выход порошка составляет ~93 мас.%, чистота вольфрама – 97%. Определены гранулометрические характеристики порошков. Показано, что удельная поверхность порошков достигает величины  $14,6 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** порошки вольфрама, шеелитовый концентрат, ионные расплавы, алюминотермия, гранулометрические характеристики, удельная поверхность.

Preparation conditions of tungsten powder by the decomposition of the scheelite concentrate in the medium of  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF}$ , and  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  salt melts and reduction of formed sodium tungstate with aluminum at 1123–1273 K are investigated. It is established that the powder yield is ~93 wt.%, the of tungsten is 97%. Granulometric characteristics of powders are determined. It is shown that the specific surface of powders reaches  $14,6 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ .

**Keywords:** tungsten powders, scheelite concentrate, ion melts, aluminothermy, granulometric characteristics, specific surface.

### Введение

Создание твердых сплавов и других материалов, работающих в сложных условиях эксплуатации, основано на использовании металлических порошков, в частности вольфрама, на долю которого приходится значительный объем производства в мире. Растущее потребление вольфрама в производстве твердых сплавов и других материалов диктует необходимость совершенствования технологий его получения, в том числе их первого этапа — переработки вольфрамового минерального сырья. Важной задачей в этой области является упрощение технологий селективного извлечения вольфрама из минеральных концентратов и получение металлического порошка вольфрама на стадии пирометаллургического передела сырья. О применении солевых рас-

плавов для извлечения вольфрама из минеральных концентратов известно достаточно давно [1–3].

Пирометаллургические способы разложения вольфрамовых концентратов солевыми расплавами, как правило, сочетаются с гидрометаллургической переработкой полученных продуктов [4, 5]. Такие технологии имеют целью перевод вольфрама из концентрата в раствор в виде вольфрамата натрия и являются промежуточным этапом в общей схеме, за которым следует получение металлического порошка восстановлением соединений вольфрама водородом или углеводородсодержащей газовой фазой.

Традиционный процесс восстановления оксида вольфрама водородом характеризуется относительно низкой производительностью, периодичностью

*Гостищев В.В. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: v-gostishev@mail.ru.*

работы печей, большими затратами. Методы получения порошка вольфрама восстановлением вышедших галогенидов в высокотемпературных газовых потоках требуют нагрева выше 2273 К и отличаются повышенной коррозионной активностью среды при высокой температуре процесса, а также сложностью аппаратного оформления. Особенность плазмохимического метода получения порошков, основанного на испарении и конденсации исходного сырья в плазме, — повышенная энергоемкость (для испарения  $WO_3$  необходим нагрев выше 4273 К). Общим недостатком большинства известных методов получения порошкового вольфрама является высокая стоимость целевого продукта, обусловленная использованием дорогостоящего исходного сырья и сложного оборудования [6–8].

Возможности упрощения традиционной технологии связаны с созданием физико-химических основ новых методов восстановления соединений вольфрама. Один из вариантов успешного решения этого вопроса может заключаться в получении вольфрама на стадии пирометаллургического передела путем вскрытия концентрата ионными расплавами и осаждения вольфрама из расплава алюминием, как это показано в работе [9]. Вместе с тем исследования процессов, в которых высокотемпературное вскрытие вольфрамового концентрата завершается получением порошкового вольфрама или его тугоплавких соединений, за исключением электролиза расплавов, крайне редки. Так, в работе [10] предложен процесс получения порошка вольфрама путем восстановления его соединений в ионных расплавах.

Целью данной работы являлось исследование условий получения порошка вольфрама из шеелитового концентрата в расплавах солей щелочных металлов.

## Методика и материалы

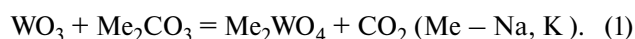
Исходным сырьем служили триоксид вольфрама, полученный кислотной обработкой шеелитового концентрата (чистота оксида — 98 %, остальное Si, Ca, Fe), и шеелитовый концентрат (55 %  $WO_3$ ). В качестве реагентов использовали фтористый натрий, хлористый натрий, углекислый натрий, алюминофтористый натрий — химически чистые. Порошок алюминия — 99,8 % чистоты.

Фазовый состав продуктов восстановления исследован на дифрактометре ДРОН-7. Эlemen-

тный анализ полученных порошков выполнен на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Размер частиц порошков определен с помощью лазерного анализатора «Analizette 22». Состав шеелитового концентрата, мас. %:  $WO_3$  — 55,  $MoO_3$  — 1,  $Fe_2O_3$  — 5,  $TiO_2$  — 0,23,  $MnO$  — 0,2,  $CaO$  — 19,  $MgO$  — 2,4,  $Al_2O_3$  — 0,8,  $SiO_2$  — 8.

## Результаты и их обсуждение

В нашем случае процесс получения порошков вольфрама состоит из двух ступеней: высокотемпературного растворения исходного кислородного соединения вольфрама (например,  $WO_3$ ) в расплавах солей щелочных металлов и восстановления соединений вольфрама путем введения порошка алюминия в солевой расплав. Высокотемпературному растворению оксида вольфрама в расплавах карбонатов отвечает реакция



Определены термодинамические параметры реакций (1), результаты оценки температурной зависимости которых показали, что реакции эндотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов и, соответственно, с повышением температуры эта тенденция усиливается (табл. 1).

Реакции образования вольфрама из его высшего оксида при восстановлении алюминием в среде расплавов карбонатов с определенной долей вероятности описываются уравнениями



Таблица 1  
Термодинамические характеристики высокотемпературного растворения  $WO_3$  в расплавах карбонатов натрия и калия

T, К	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\lg K_p$
$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2$			
298	35,4	-12,1	2,1
898	59,5	-102,8	5,9
1198	40,1	-159,7	7,0
$WO_3 + K_2CO_3 = K_2WO_4 + CO_2$			
298	18,3	-29,1	5,1
898	21,6	-125,3	7,3
1198	10,1	-171,8	7,5

Таблица 2  
Термодинамические характеристики восстановления  $WO_3$  в расплавах карбонатов натрия и калия

T, К	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\lg K_p$
298	-797,7	-656,1	132,5
898	-956,9	-596,8	34,7
1198	-1071,2	-473,2	21,8

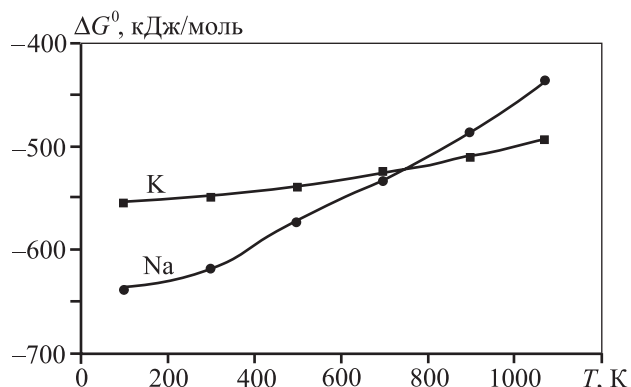


Рис. 1. Зависимость изобарного потенциала ( $\Delta G^0$ ) от температуры для реакции  $Me_2WO_4 + 2Al = W + 2MeAlO_2$  (Me – Na, K)

Очевидно, что процесс восстановления протекает по более сложной схеме в силу специфических особенностей свойств ионных расплавов. Термодинамические характеристики реакций (2) представлены в табл. 2. Из полученных данных следует, что восстановление сопровождается значительной убылью величины изобарного потенциала и осуществимо в широком температурном интервале. Реакции протекают при весьма больших значениях константы равновесия  $K_p$ . Они экзотермичны и, соответственно, абсолютные величины  $\Delta G^0$  и  $K_p$  уменьшаются с повышением температуры (см. табл. 2, рис. 1).

Тенденции к сдвигу равновесия реакций в сторону исходных продуктов практически не наблюдаются, так как процесс протекает с высокой скоростью и вольфрам в виде твердой фазы удаляется из среды реакции, что характерно для необратимых реакций, протекающих до полного исчерпания исходных веществ.

Металлотермическое восстановление оксида вольфрама на воздухе и в среде расплава охарактеризовано методом дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Определены температурные интервалы превращений в системах  $WO_3-Al$ ,  $WO_3-Al-NaCl$ ,  $WO_3-Al-Na_2CO_3$ ,

Взаимодействию оксида вольфрама с алюминием предшествует плавление алюминия при температурах 923—933 К. Далее наблюдается интенсивное развитие взаимодействия расплавленного алюминия с оксидом вольфрама в интервале 1073—1223 К. Прирост массы, по данным ТГ, соответствует полноте окисления алюминия. Взаимодействие оксида вольфрама с алюминием в среде расплава (например, NaCl) протекает менее интенсивно, чем на воздухе, и температура его начала понижена на 373—423 К.

В ходе экспериментального определения параметров получения порошка вольфрама установлено, что восстановление исходных соединений вольфрама в относительно разбавленном растворе (соотношения  $WO_3 : NaCl$ ,  $WO_3 : Na_2CO_3$  равны 1 : 10) по реакции (2) при стехиометрическом соотношении  $WO_3 : Al$  обеспечивает выход 85—87 мас.% порошка вольфрама. Его выход повышается в результате введения в расплав избытка алюминия относительно расчетного и достигает 97 % при использовании 30 %-ного избытка восстановителя. Необходимость избытка алюминия, вероятно, обусловлена прохождением побочных реакций в среде разбавленного

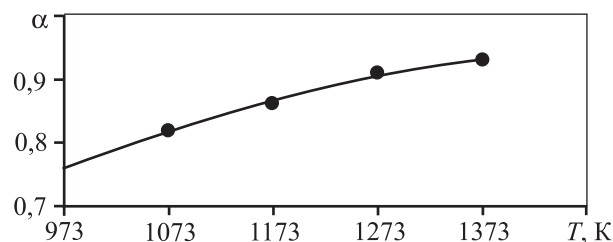


Рис. 2. Зависимость степени восстановления ( $\alpha$ ) оксида  $WO_3$  алюминием от температуры в расплаве NaCl (дозировка алюминия составляет 100 мас.% от расчетного)

Таблица 3  
Условия получения порошков вольфрама восстановлением оксида  $WO_3$  ( $T = 1160$  К)

Состав расплава, г			Дозировка алюминия в расплаве		Выход вольфрама, мас.%
$WO_3$	$Na_2CO_3$	NaCl	г	мас.% от расчетного	
5	50		1,2	100	85
5	50		1,56	130	97
5		50	1,2	100	87
5		50	1,56	130	98
5	20		1,38	115	95
5		20	1,38	115	97

раствора. Наряду с этим эксперименты показали, что с увеличением концентрации оксида вольфрама в расплаве за счет изменения соотношений  $WO_3 : NaCl$ ,  $WO_3 : Na_2CO_3$  от 1 : 10 до 1 : 3 для обеспечения максимального выхода порошка требуется меньший избыток алюминия — 15 % (табл. 3).

Существенное влияние на выход порошка вольфрама оказывает температура расплава. Степень восстановления  $WO_3$ , найденная по массе выделенных из расплава  $NaCl$  порошков вольфрама, составляет  $\alpha = 0,82$  при  $T = 1100$  К. Наблюдается тенденция к возрастанию величины  $\alpha$  с повышением температуры. Так, в расплаве  $NaCl$  степень восстановления возрастает до 0,91 при  $T = 1273$  К и до 0,96 при  $T = 1373$  К (рис. 2).

Исследована принципиальная возможность получения порошка вольфрама на стадии пирометаллургического передела шеелитового концентрата в среде ионных расплавов. Процесс состоит из высокотемпературного разложения концентрата в солевом расплаве и алюминотермического восстановления кислородного соединения вольфрама в расплаве.

Очевидно, что солевые расплавы, используемые для разложения вольфрамового концентрата, должны обладать растворяющей способностью по отношению к соединениям вольфрама. По данным работ [3—9] расплавы хлоридов, фторидов и карбонатов щелочных металлов хорошо растворяют оксид вольфрама, что обуславливает их пригодность для вскрытия шеелитового концентрата и селективного извлечения вольфрама. Эксперименты по восстановлению оксида вольфрама в расплавах карбонатов и хлоридов щелочных металлов подтверждают это, а также позволяют определить дозировку алюминия для обеспечения полноты выхода целевого продукта. Вместе с тем эксперименты по разложению шеелитового концентрата показали, что расплавы

отдельных солей ( $Na_2CO_3$  — 1123 К,  $NaF$  — 1268 К,  $NaCl$  — 1073 К) обеспечивают извлечение 60—80 % вольфрама. Это связано с устойчивостью шеелита ( $CaWO_4$ ) по отношению к расплавам отдельных солей и сложностью состава концентрата. В то же время при применении трехкомпонентных солевых систем с высокой реакционной способностью достигается наибольшая полнота вскрытия концентрата и извлечения вольфрама в расплав. Так, сплавление концентрата с тройной солевой системой  $NaCl-Na_2CO_3-Na_3AlF_6$  при  $T = 1123-1273$  К в течение 1 ч приводит к образованию расплава, в который переходит 92—96 % вольфрама в форме вольфрамата натрия. При этом часть концентрата (~20 мас.%) остается нерастворенной, она содержит главным образом  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ . Верхний соле-

Таблица 4  
Условия получения порошков вольфрама из шеелитового концентрата

Состав расплава		T, К	Извлечение вольфрама в расплав, мас. %	Дозировка алюминия в расплаве, г	Выход порошка вольфрама, мас. %
Компонент	Масса, г				
NaCl	50	1123	92	2,5	89
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50				
Концентрат	15				
NaCl	50	1173—1273	93	2,5	91
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25				
NaF	25				
Концентрат	15	1173—1273	96	2,5	93
NaCl	50				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25				
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	25	Концентрат	15		

Таблица 5  
Гранулометрические характеристики порошков вольфрама

Исходное соединение	Состав расплава	Диаметр, мкм			Удельная поверхность, $10^5 \text{ м}^{-1}$
		Средний	Модальный	Максимальный	
WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	38,5	38,1	130,0	4,5
WO <sub>3</sub>	NaCl	5,1	9,3	16,3	29,0
Шеелитовый концентрат	NaCl Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,7	12,81	80,9	14,6
Шеелитовый концентрат	NaCl Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	19,2	22,4	98,5	7,2

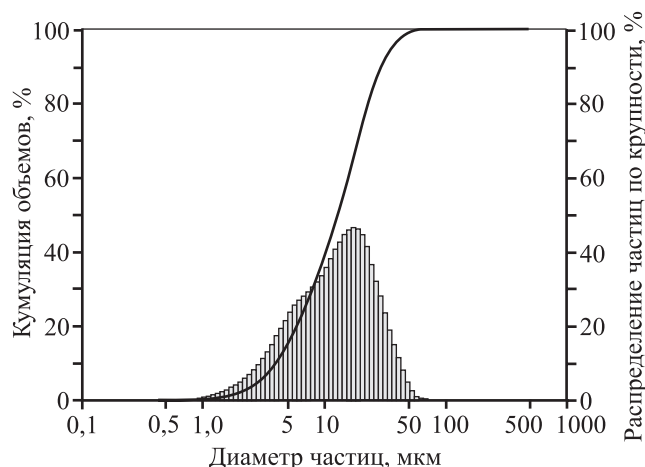


Рис. 3. Гистограмма крупности порошка вольфрама, полученного из шеелитового концентрата в расплаве  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$

вой расплав сливают с твердого остатка. Порошок вольфрама получают восстановлением вольфрамата натрия алюминием в солевом расплаве по методике [9]. Следует учитывать, что наряду с восстановлением вольфрамата натрия имеется вероятность прохождения побочных реакций восстановления компонентов концентрата, например  $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} = \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Это может явиться причиной повышенного содержания примесей в конечном продукте. Результаты получения порошка вольфрама из шеелитового концентрата приведены в табл. 4.

Полученные порошки, по данным рентгенофазового анализа, представляют собой вольфрам в металлической фазе. Элементный анализ показал, что порошки из оксида вольфрама, по усредненным данным, содержат, мас. %: 98–99 W, 0,4–0,5 Fe, 0,3–0,4 Cu, остальное — неметаллические примеси. Состав порошка из шеелитового концентрата, мас. %: 96–97 W, 0,5–0,6 Fe, 0,4–0,5 Cu, 0,8–1,2 неметаллические примеси.

Выполнен гранулометрический анализ порошков вольфрама, полученных из оксида в расплавах отдельных солей, а также вольфрама, извлеченного из шеелитового концентрата в расплавах солевых систем (табл. 5, рис. 3).

Результаты показывают, что порошки вольфрама, полученные из шеелитового концентрата в рас-

плаве двойной солевой системы ( $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ ) при пониженной температуре (1123 К), имеют большую удельную поверхность, чем порошки из тройных систем при  $T=1273$  К (см. табл. 4, 5).

## Заключение

Обобщая результаты выполненных экспериментов, можно заключить, что применение ионных расплавов позволяет в рамках одностадийного процесса произвести вскрытие шеелитового концентрата с извлечением вольфрама в расплав и последующее восстановление соединений вольфрама алюминием в расплаве. Предлагаемый метод обеспечивает получение порошков вольфрама с большой удельной поверхностью на стадии пирометаллургического передела шеелитового концентрата, минуя гидрометаллургию.

## Литература

1. *Gomes Y., Uchida K., Baker D.* // *Bus. Mines Pest. Invest.* 1968. № 7106. P. 18.
2. *Малышев В.В., Ускова И.И., Габ А.И.* // *Журн. неорганической химии.* 2002. Т. 47, № 11. С. 1770.
3. *Gomes Y., Raddatz A., Garnham T.* // *J. Metals.* 1985. Vol. 37, № 12. P. 29.
4. *Алагузов А.Х., Коробанов Е.Е., Монобаева С.К.* // *Комплекс. использ. минер. сырья.* 1989. № 10. С. 29.
5. *Резниченко Р.А., Палант А.А., Соловьев В.И.* *Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов.* М.: Наука, 1968.
6. *Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А.* *Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена.* М.: *Металлургия,* 1988.
7. *Панов В.С., Чувиллин А.М.* *Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них.* М.: *МИСИС,* 2001.
8. *Leo V.M. Antony, Ramana G.Reddy* // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2003. Vol. 55, № 3. P. 14.
9. *Гостищев В.В., Бойко В.Ф., Климова Л.А., Метлицкая Л.П.* // *Теорет. основы хим. технологии.* 2006. Т. 40, № 5. С. 584.
10. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H.* // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2010. Vol. 14, № 3–4. P. 53–68.