



# Металлургия редких металлов

**Вольфрам. Технология производства вольфрама**

# План

## лекции

1. История открытия вольфрама, его свойства и соединения
2. Области применения
3. Минералы вольфрама
4. Переработка вольфрамовых концентратов
5. Переработка продуктов вскрытия
6. Выделение вольфрама из растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$
7. Получение  $\text{WO}_3$
8. Восстановление  $\text{WO}_3$
9. Методы порошковой металлургии
10. Плавка вольфрама

# ЭТАПЫ ЛЕКЦИИ



исторически  
й

информационный

практический

экспериментальный

# Вольфрам



# ЭТАПЫ ЛЕКЦИИ



экспериментальный

практический

информационный

исторически  
й

W – тугоплавкий металл, по внешнему виду похож на сталь

- **Атомный номер ..... 74**
- **Атомная масса .....184**
- **Плотность .....19,3 г/см<sup>3</sup>**
- **Температура плавления ....3400 °С**
- **Температура кипения.....5900 °С**

# взаимодействие с кислородом

- На воздухе стоек;
- При 400-500 °С W окисляется с образованием на поверхности металла пленок цвета побежалости;
- При  $t > 500$  °С окисляется интенсивно до желтой  $WO_3$

# *взаимодействие с водородом*

□ не взаимодействует до  
температуры плавления

# *взаимодействие с азотом*

□ взаимодействует при  $t > 2000$  °C  
образуя нитрид вольфрама  $WN_2$



# углеродом и углеродсодержащими газами

□ взаимодействует при  $t = 1000 - 1200$   
 $^{\circ}\text{C}$

с образованием карбидов  $\text{WC}$  и  
 $\text{W}_2\text{C}$

**Примечание:** Небольшие примеси карбидов  
в

металле                      сильно                      понижают                      его

Химические свойства вольфрама

электропроводности

# *взаимодействие с галогенидами*

- с фтором при комнатной температуре
- с хлором при  $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$
- с серой при  $t > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

# ***взаимодействие с кислотами***

- Хорошо растворяется в смеси HF и  $\text{HNO}_3$ ,**
- Разъедается в царской водке и  $\text{HNO}_3$  при нагревании**

# **Взаимодействие с щелочами**

- В растворах щелочей не растворяется;**
- Взаимодействует с расплавленными щелочами образуя вольфраматы**

# Соединения W и их свойства

В соединениях W проявляет  
С.О. +2; +3; +4; +5 и +6

Наиболее устойчивой  
степенью окисления  
является +6.

# Соединения с кислородом

## ● $WO_3$ – лимонно-желтого цвета

- $t_{пл.} = 1470\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{возг} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 7,3\text{ г/см}^3$ ,
- мало растворим в  $H_2O$ , кислотах
- хорошо растворим в  $HF$ ,  $NH_4OH$ ,  $NaOH_{(p-p)}$ ,  $Na_2CO_{3(p-p)}$
- восстанавливается водородом и окисью углерода при  $800 - 900\text{ }^\circ\text{C}$  до металла

## ● $WO_2$ – темно-коричневого цвета

- $t_{пл.} = 1270\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{возг} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 11\text{ г/см}^3$ ,
- не растворяется в  $H_2O$ , кислотах, щелочах
- окисляется  $HNO_3$  до  $WO_3$
- образуется при восстановлении  $WO_3$  водородом при  $575 - 600\text{ }^\circ\text{C}$

## ● $WO_{2,72}$ – темно-фиолетовый, $WO_{2,9}$ – синего цвета

- мало растворимы в  $H_2O$ , кислотах, щелочах
- образуются при восстановлении  $WO_3$  водородом при  $300 - 550\text{ }^\circ\text{C}$

# Кислоты

- $\text{H}_2\text{WO}_4$  – вольфрамовая кислота, существует **в твердом состоянии**



- мало растворима в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Растворяется в растворах едких щелочей, соды и аммиака с образованием нормальных *вольфраматов* – солей типа  $\text{Me}_2\text{WO}_4$

- $\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  - метавольфрамовая кислота

- растворима в  $\text{H}_2\text{O}$
- устойчива в слабокислых растворах
- при добавлении щелочи, при кипячении переходит в нормальные вольфраматы

# Изополикислоты

$x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – поликислота

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – соль поликислоты

$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – паравольфрамат  
аммония (ПВА)

## Соли вольфрамовой

Вольфраматы щелочных металлов:

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  растворимы в  
**кислоты**  
 $\text{H}_2\text{O}$ ;

Вольфраматы тяжелых металлов:  
 $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4$  не растворимы в  $\text{H}_2\text{O}$



# Соединения с серой

$WS_2$  - природный минерал  
тунгстенит

$WS_3$  - образуется при осаждении  
вольфрама из раствора  
сероводородом



# Области применения

- Для изготовления сталей спец. назначения .....(50%)
- Твердые сплавы на основе WC
- Жаропрочные, коррозионноустойчивые, износостойкие сплавы.....(30%)
- Радиоэлектроника
- Краски в текстильной промышленности ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )
- Как смазка ( $\text{WS}_2$ )

# Минералы вольфрама

Шеелит  $\text{CaWO}_4$



Вольфрамит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$



# Тунгстит $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



# ЭТАПЫ ЛЕКЦИИ



экспериментальный

практический

информационный

исторически  
й

В рудах содержание  $WO_3$  0,5 – 2 %

Руды обогащают:

Гравитационным методом,  
Флотацией,  
Магнитной сепарацией,  
Электростатической сепарацией,  
Химическим методом

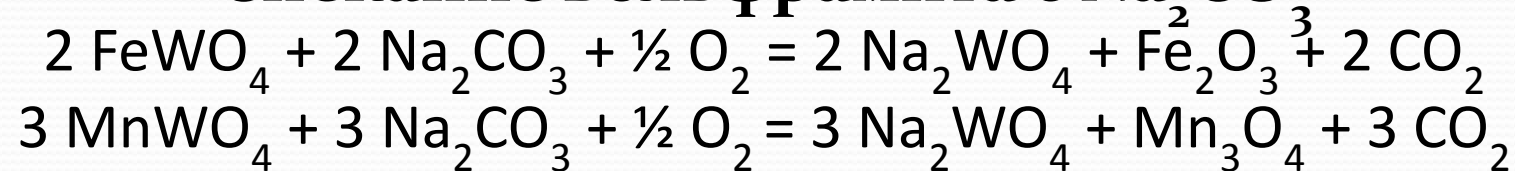
В концентратах содержание  $WO_3$  55 – 65 %

# Способы переработки вольфрамовых концентратов

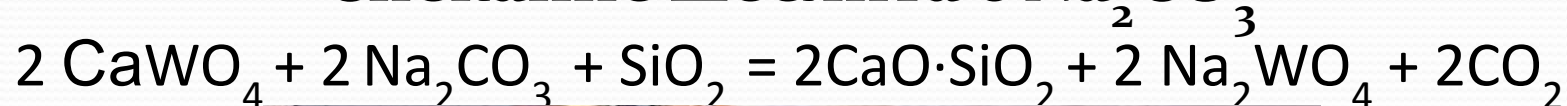
- Спекание с содой
- Автоклавно-содовое выщелачивание
- Разложение растворами едкого натра
- Разложение соляной кислотой

## Спекание с содой

### Спекание вольфрамита с $\text{Na}_2\text{CO}_3$



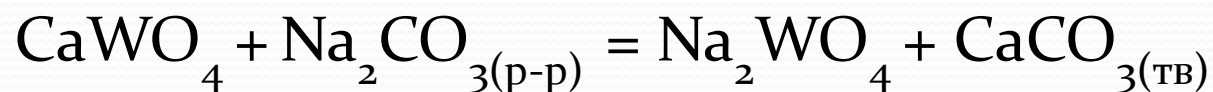
### Спекание шеелита с $\text{Na}_2\text{CO}_3$



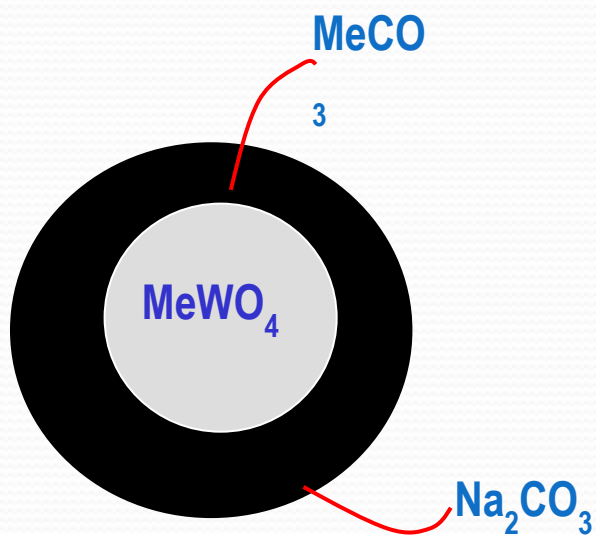
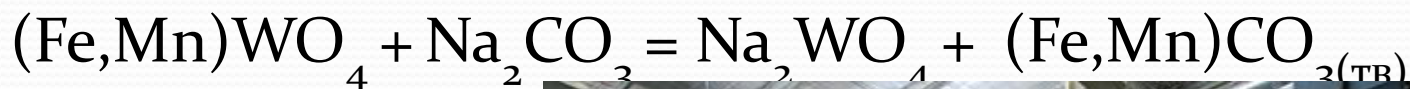


# Автоклавно-содовое выщелачивание

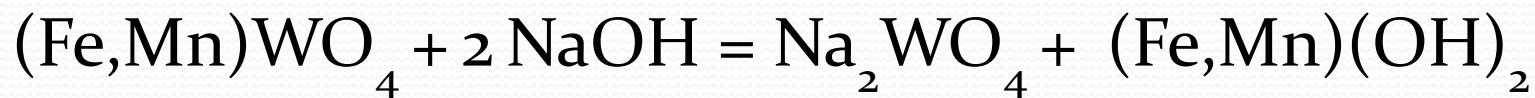
## Шеелит



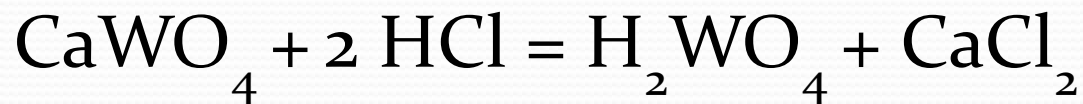
## Вольфрамит



## Разложение растворами едкого натра



## Разложение соляной кислотой



# Переработка продуктов вскрытия

## Переработка спеков

- Водное выщелачивание
- Температура 80 – 90 °С
- Процесс ведут в стальной аппаратуре (периодический режим) или в барабанных вращающихся выщелачивателях (непрерывный режим)
- Продукты: раствор (W) и нерастворимый остаток – хвосты выщелачивания.
- Выход хвостов выщелачивания 30 – 40 %, содержание в них  $WO_3$  1,5 – 2 %.

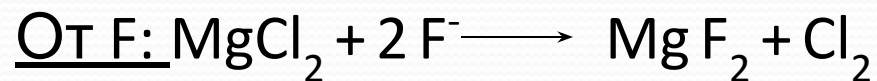
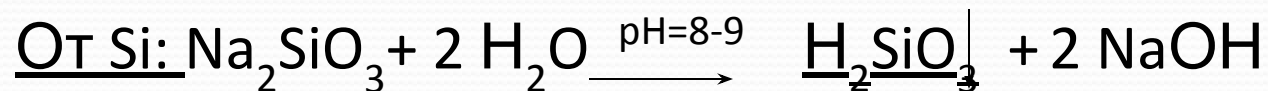
## Переработка растворов

1 стадия – очистка от примесей (Si, P, As, F, Mo)

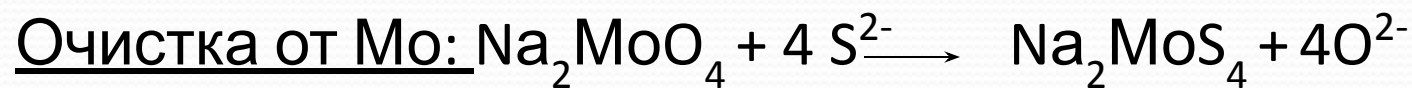
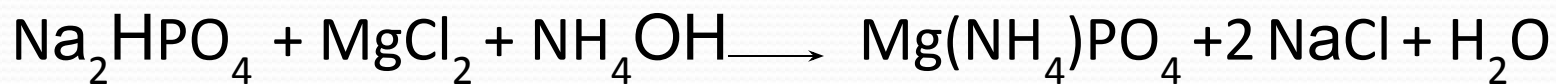
2 стадия – осаждение искусственного шеелита и получение вольфрамовой кислоты

3 стадия – растворение вольфрамовой кислоты в аммиачной воде с последующим получением ПВА выпаркой или нейтрализацией

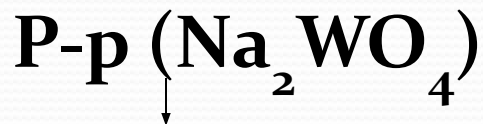
## Очистка от примесей (Si, P, As, F, Mo)



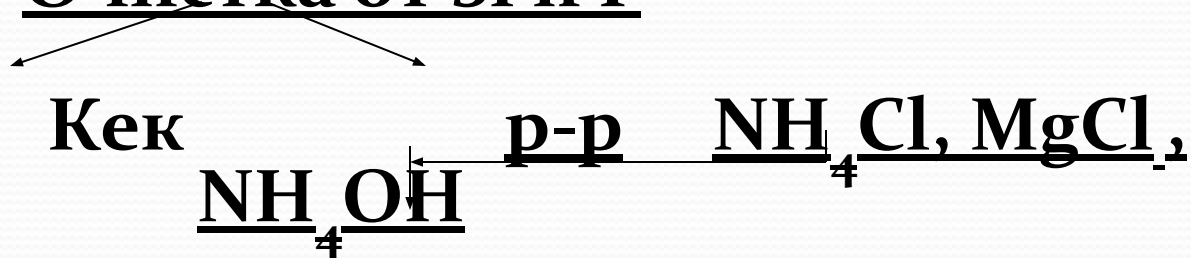
От P и As:



# Технологическая схема очистки растворов вольфрамата натрия от примесей



Очистка от Si и F



Очистка от As и P

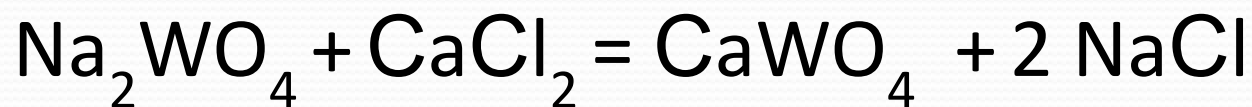
р-р кек

очистка от Mo

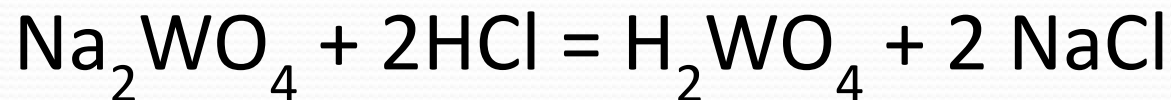
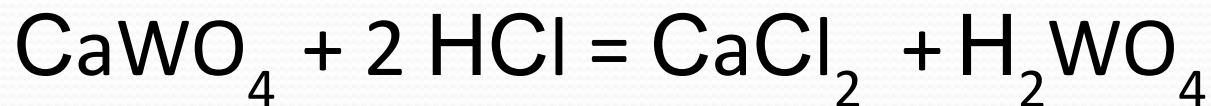


чистый р-р  
( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )

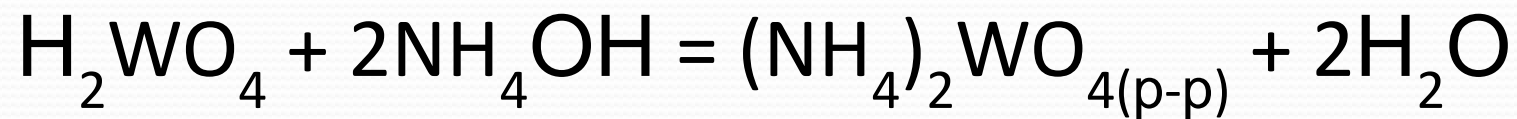
# Осаждение искусственного шеелита



Получение  $\text{H}_2\text{WO}_4$

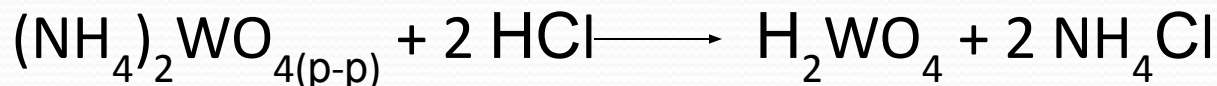


# Растворение вольфрамовой кислоты в аммиачной воде



# Выделение вольфрама из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$

## 1 метод: осаждение $\text{H}_2\text{WO}_4$



При разложении поддерживают высокую кислотность (90 - 100 г/л HCl), что обеспечивает отделение от



примесей P, As, и частично Mo.

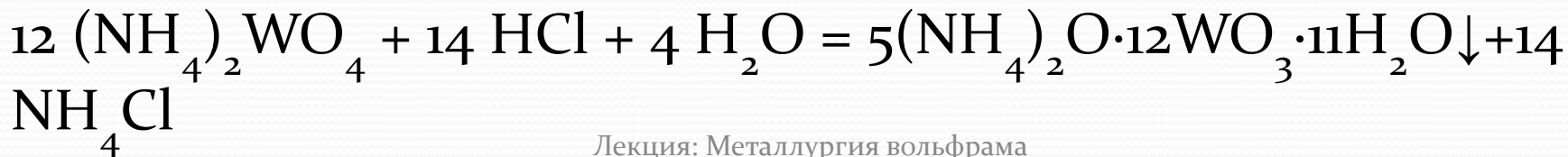
## 2 метод: выделение ПВА - $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Можно проводить двумя способами

- упаривание с последующей кристаллизацией

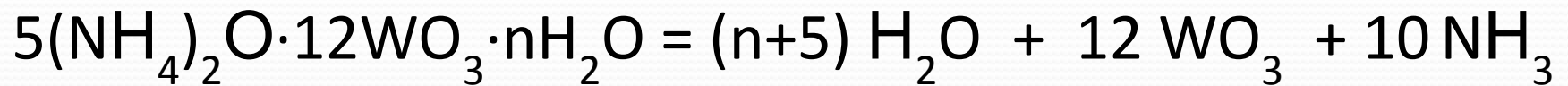
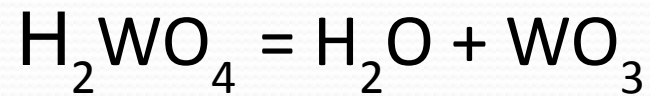


- нейтрализация

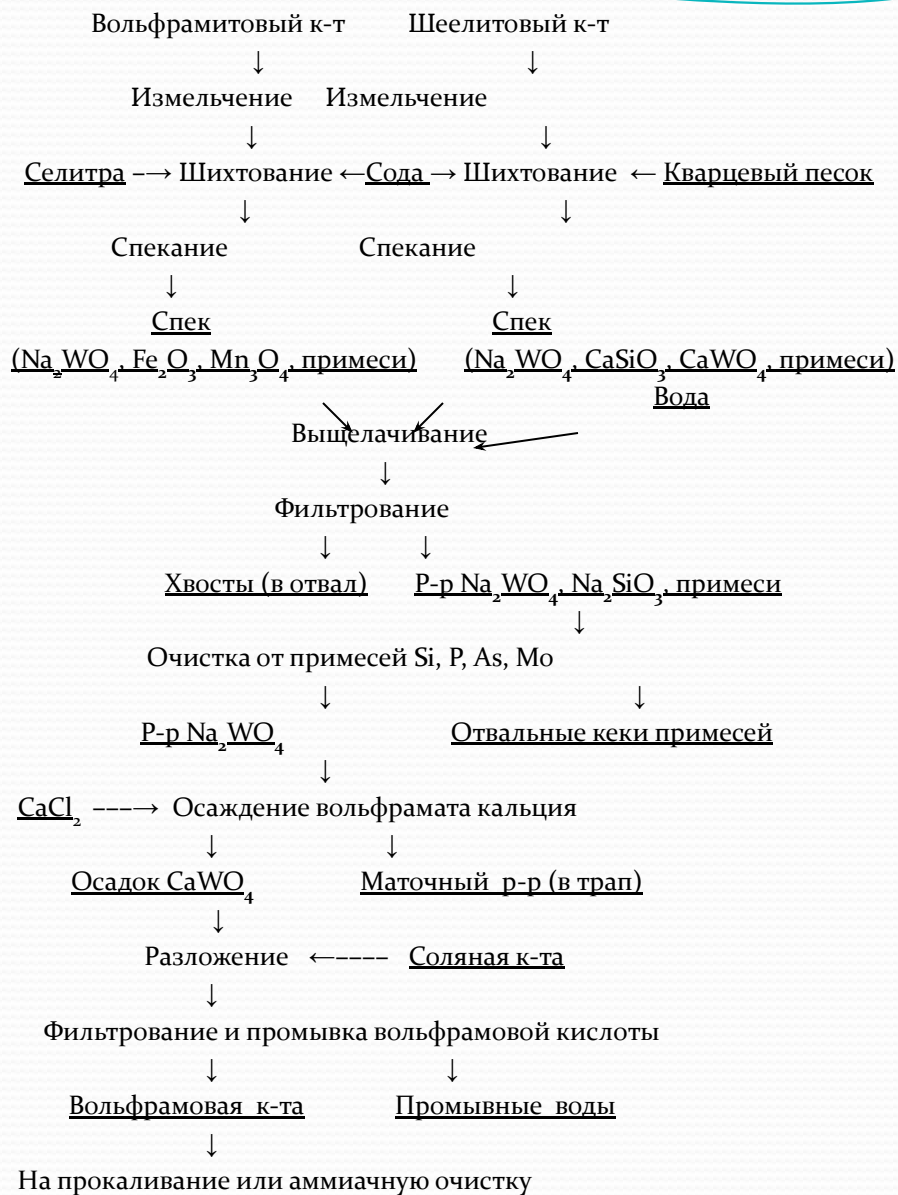




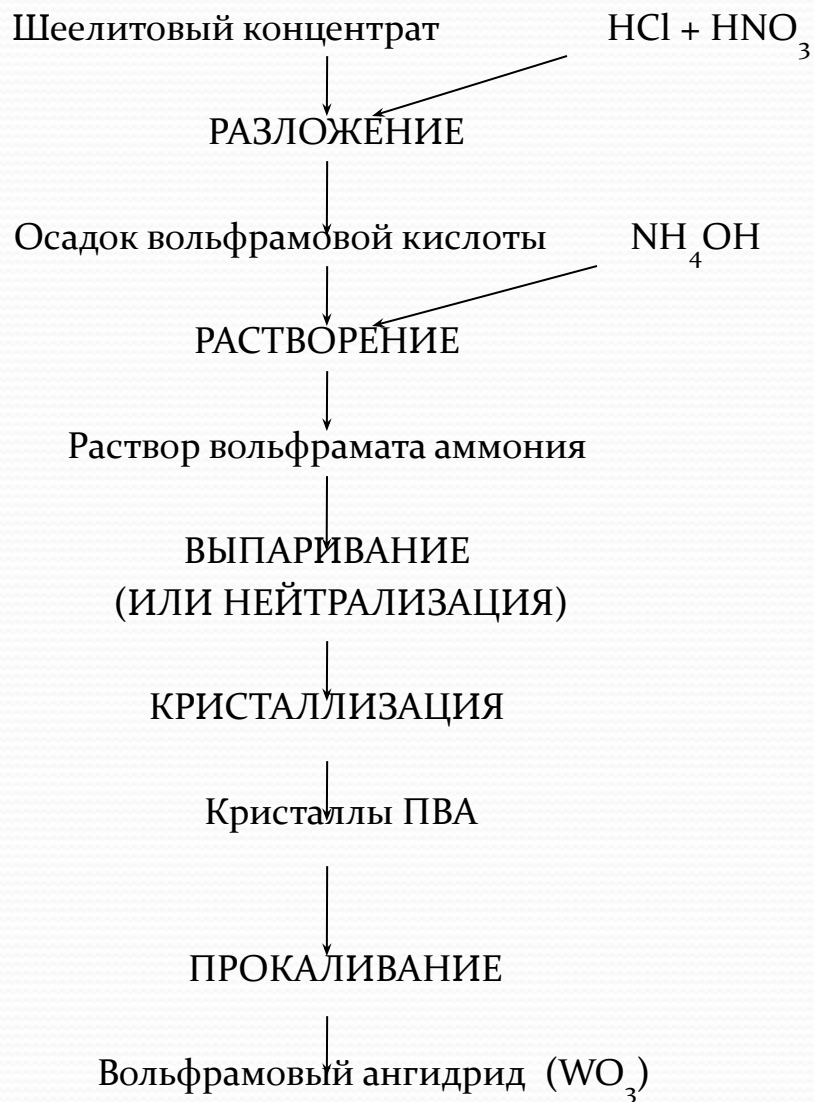
Получение  $WO_3$   
 $WO_3$  получают из ПВА или  $H_2WO_4$



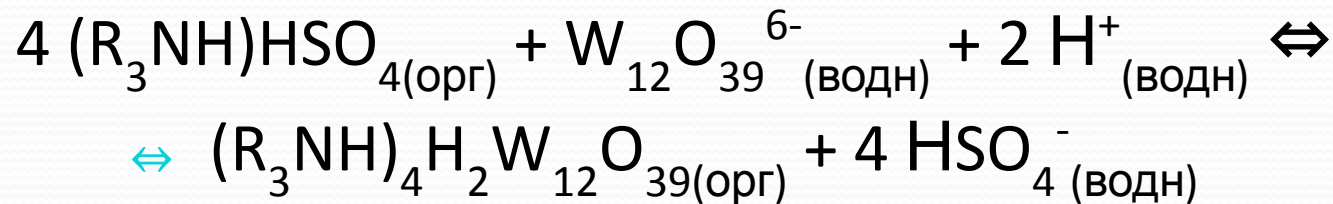
# Схема переработки вольфрамовых концентратов по способу спекания



# Схема переработки шеелитовых концентратов по способу разложения соляной кислотой



# Экстракционный способ переработки растворов вольфрамата натрия



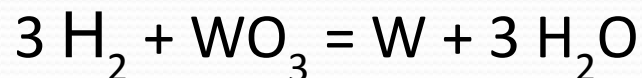
Экстрагент – амины (ТОВА), соли ЧАО

Реэкстракция – аммиачной водой (2 – 4 %)

Продукт процесса – раствор вольфрамата аммония

# Восстановление $WO_3$

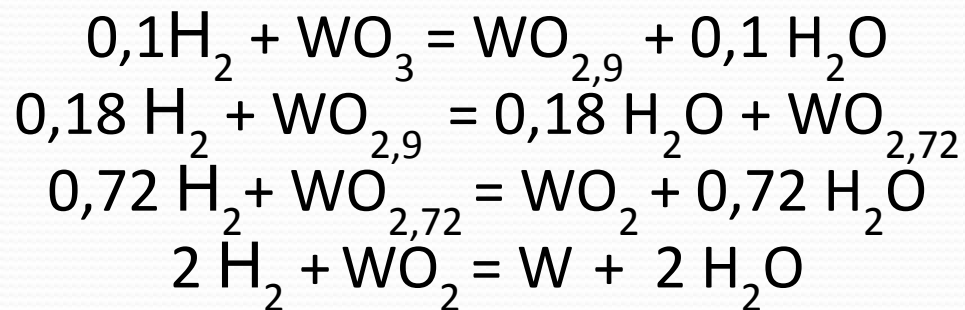
Водородом:



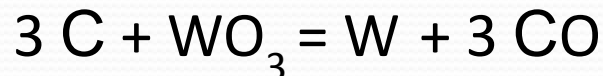
В системе W-O имеется 4 оксида:

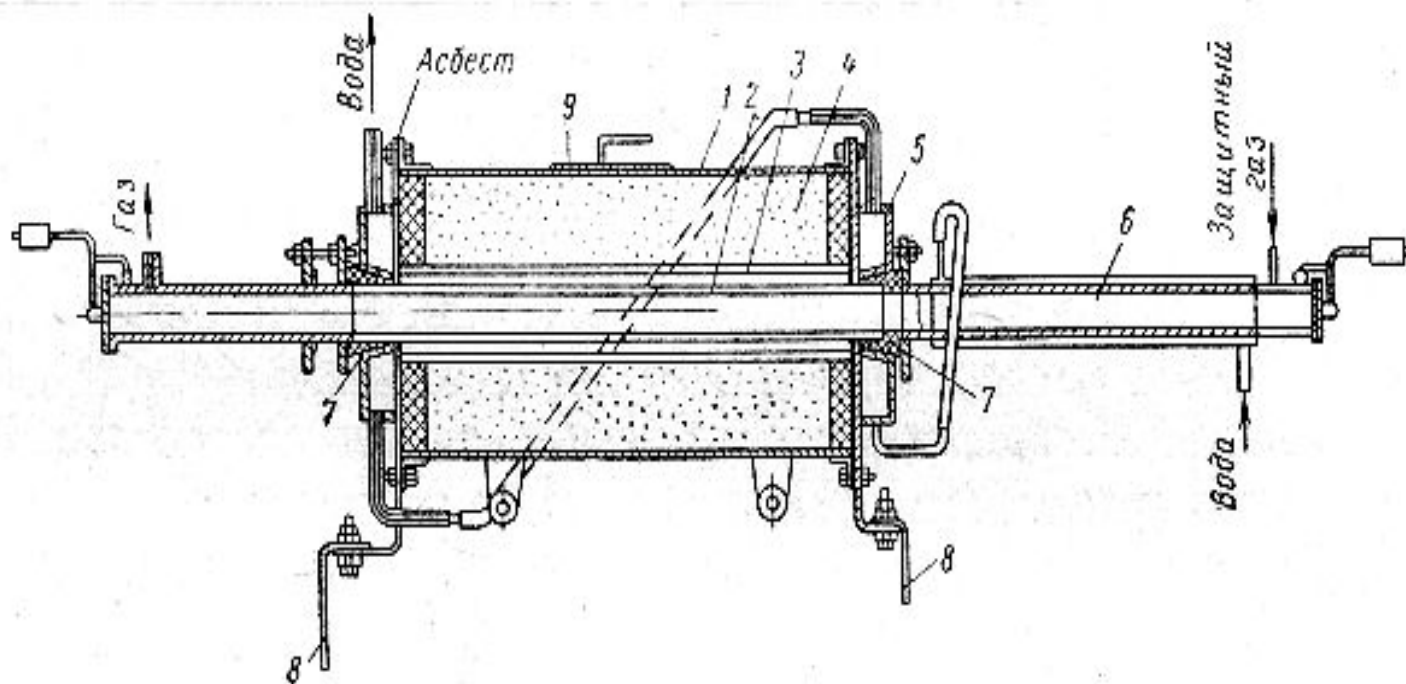


Соответственно восстановление протекает в 4 стадии:



Углеродом:





# Методы порошковой металлургии

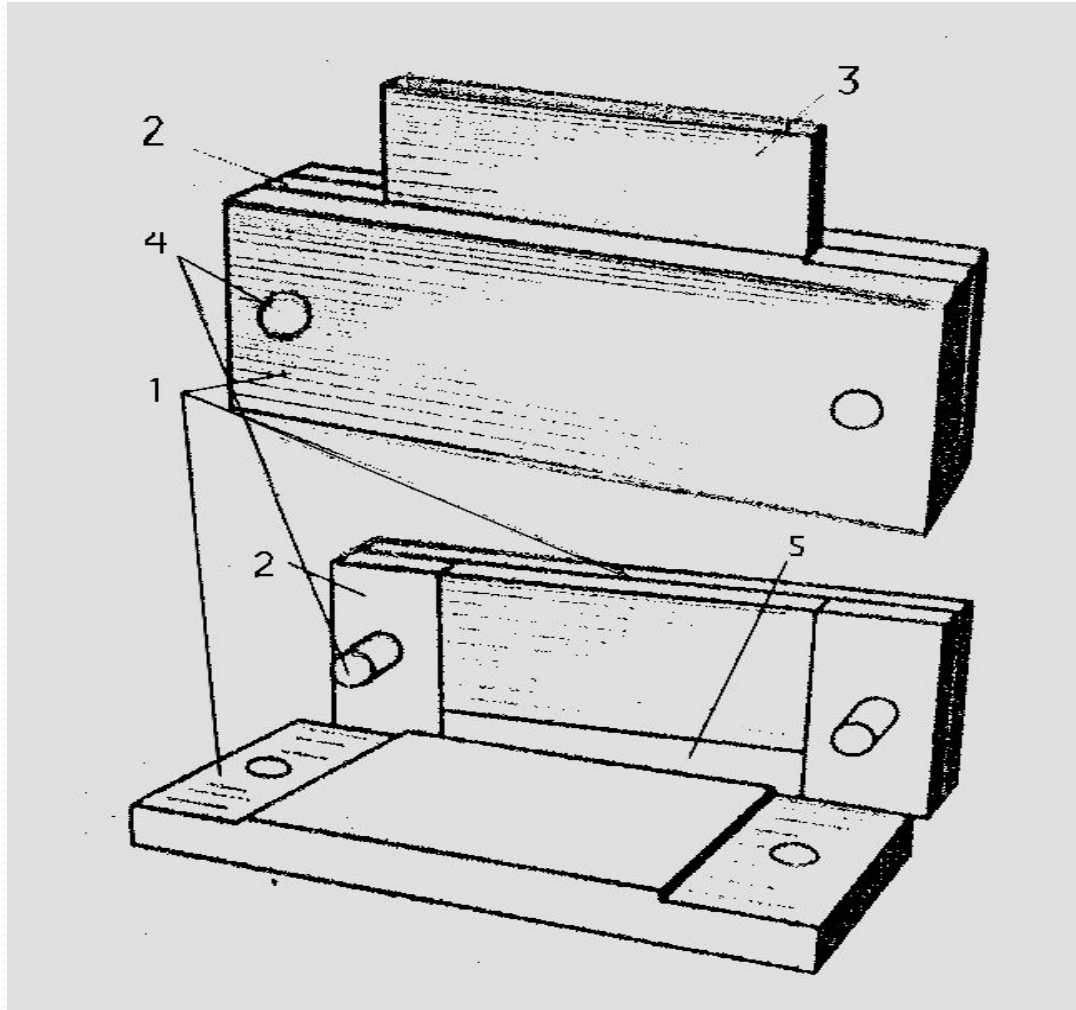
1. Прессование заготовок из порошков
  - 1.1 Прессование штабиков в прессформах
  - 1.2 Гидростатическое прессование

2. Спекание штабиков
  - 2.1 Низкотемпературное спекание
  - 2.2 Высокотемпературное спекание



2. Спекание крупных заготовок
3. Механическая обработка спеченных заготовок с получением изделий (проволоки, ленты)

# Прессование штабиков в пресс-формах



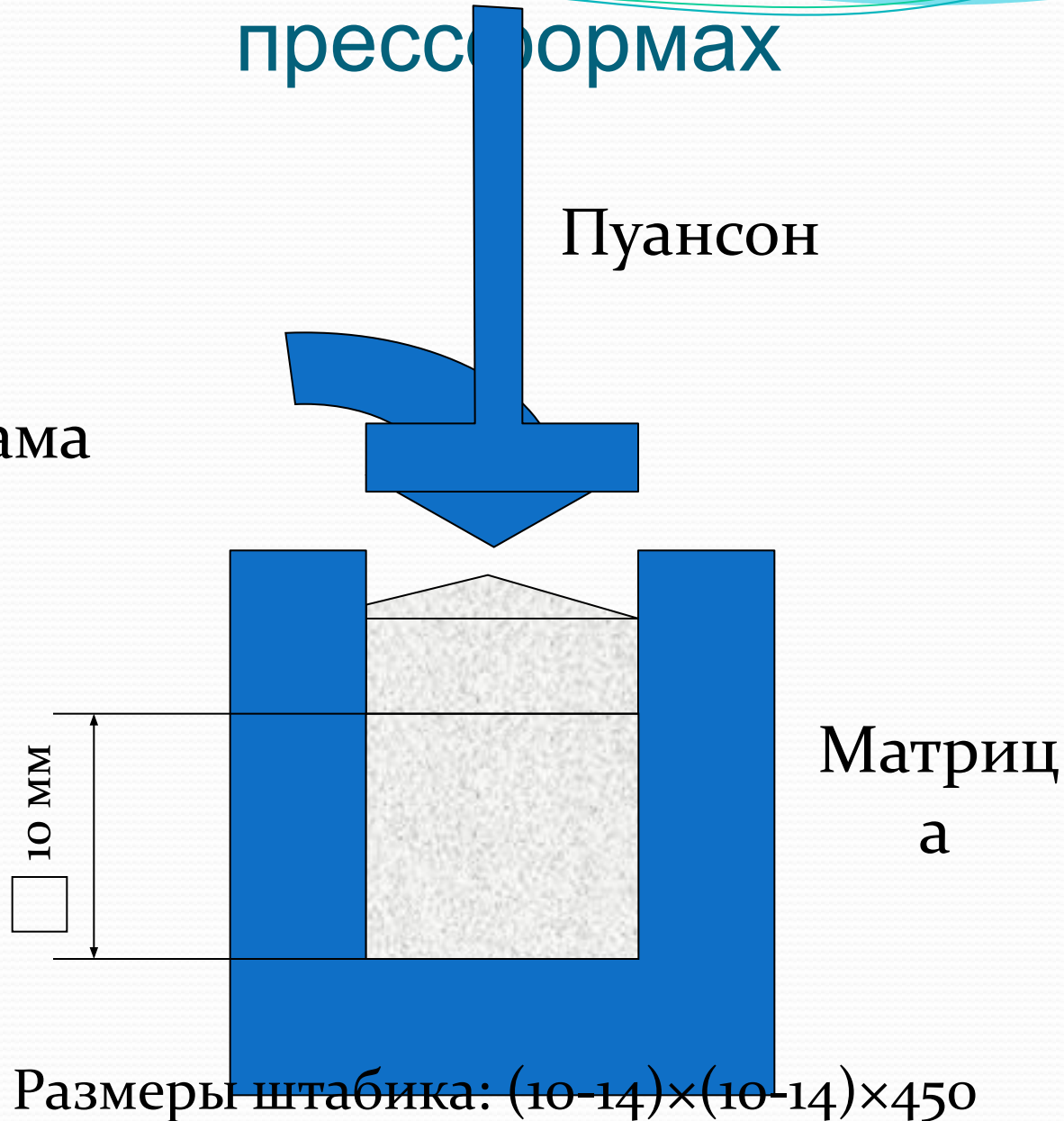


# Прессование штабиков из порошка в прессформах

прессформах

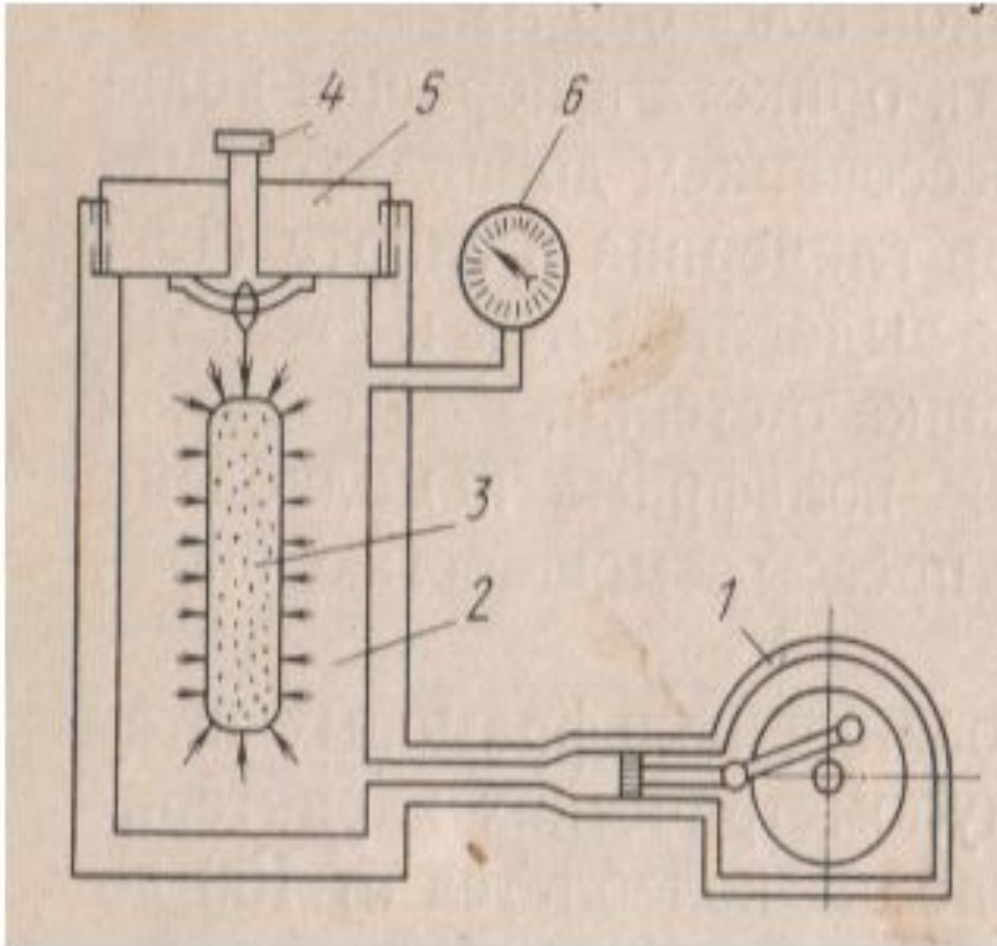
Пуансон

Порошок  
вольфрама



Размеры штабика:  $(10-14) \times (10-14) \times 450$

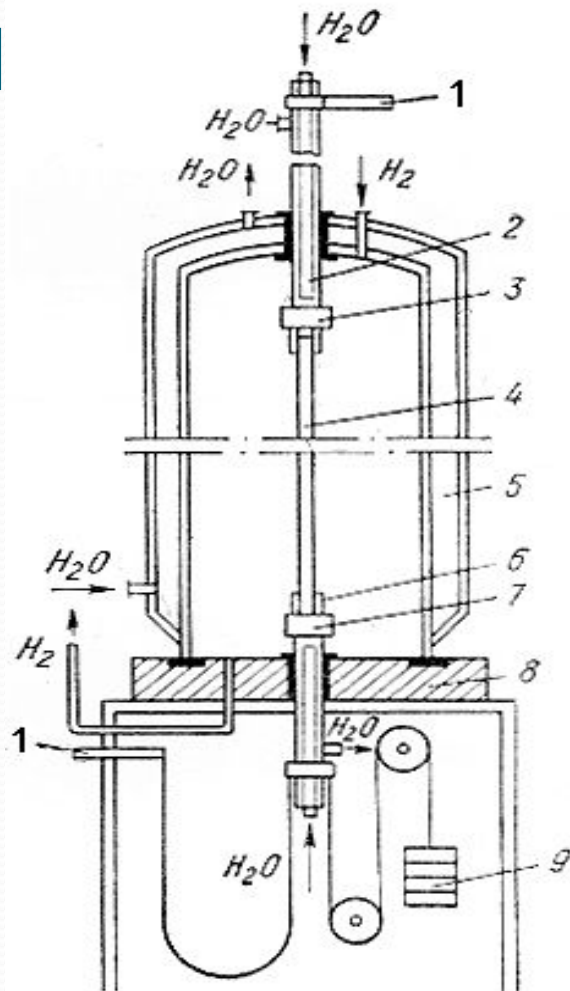
# Гидростатическое прессование



- 1- насос высокого давления
- 2- камера высокого давления
- 3- прессуемая заготовка в эластичной оболочке
- 4- вентиль для спуска давления
- 5- затвор
- 6- манометр

# Высокотемпературное

СП

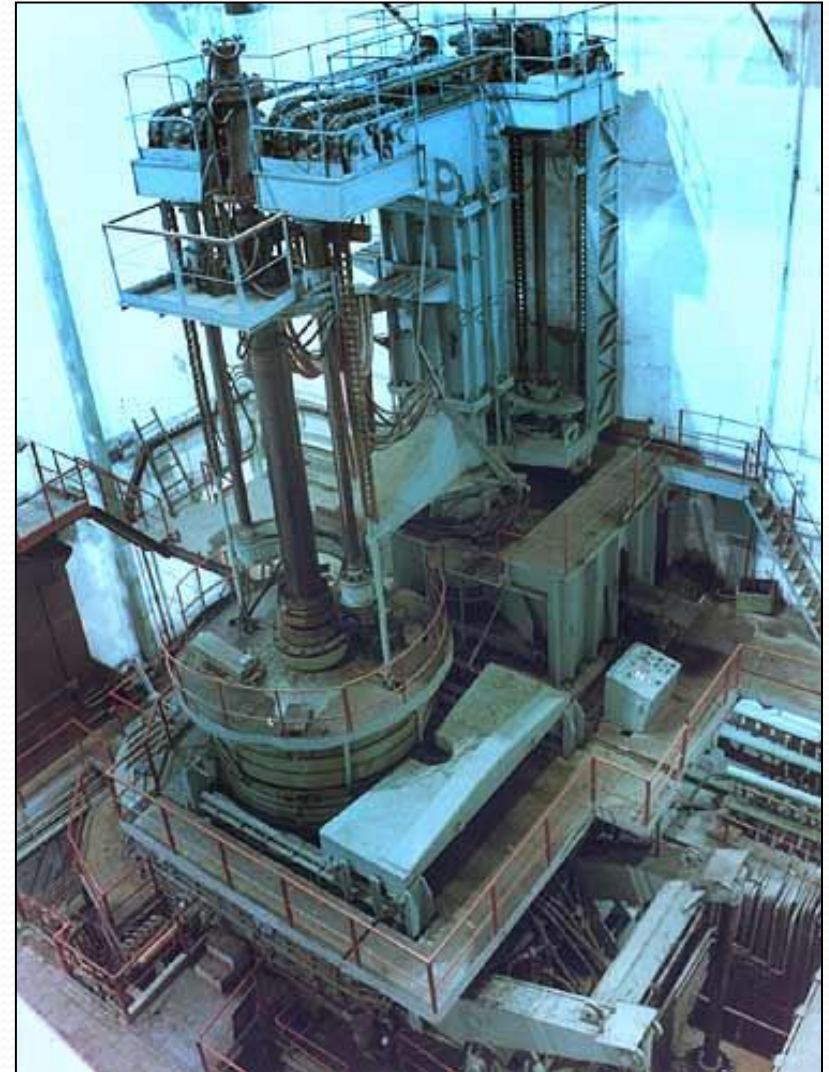


- 1 – шины;
- 2 – токоподвод;
- 3 – верхний неподвижный контакт;
- 4 – штабик;
- 5 – колпак;
- 6 – контактные вольфрамовые зажимы;
- 7 – нижний подвижный контакт;
- 8 – плита;
- 9 – противовоз.

# Плавка вольфрама

## Дуговая

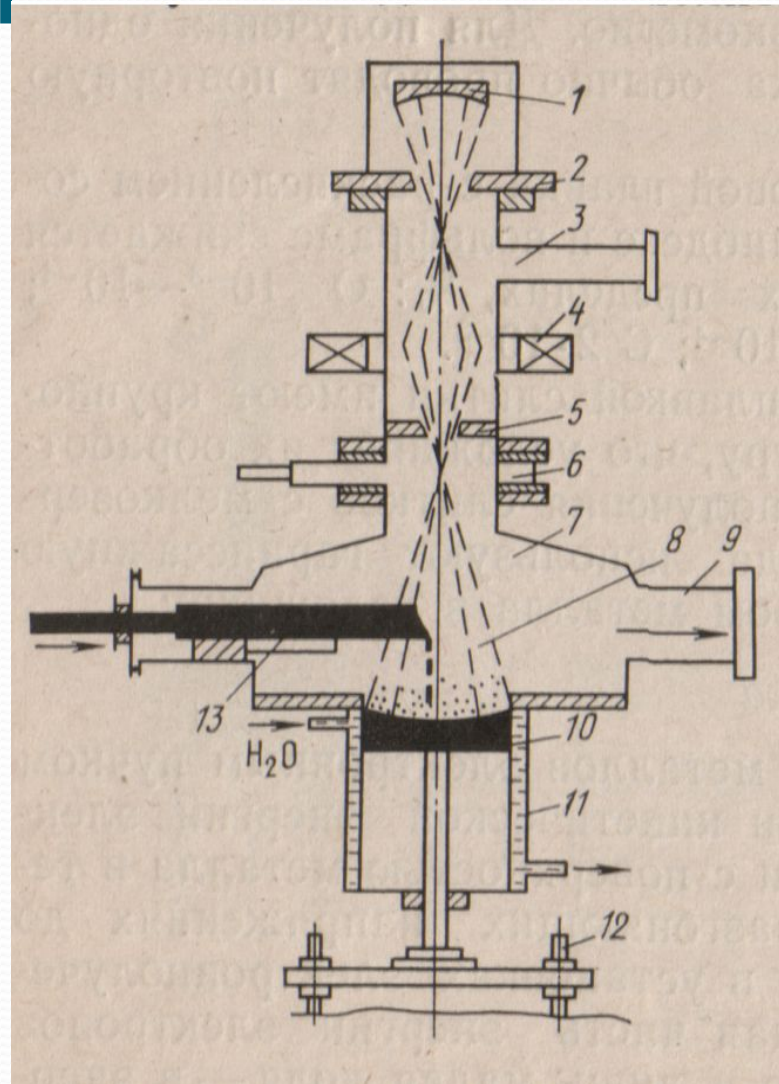
- 1- вакуумное уплотнение штока
- 2- камера для расходоуемого электрода
- 3- подвижный шток
- 4- держатель электрода
- 5- корпус печи
- 6- патрубок к вакуумному насосу
- 7- расходоуемый электрод
- 8- медный кристаллизатор охлаждаемый водой
- 9- подвижный поддон
- 10- шток
- 11- вакуумное уплотнение
- 12- токоподвод
- 13- соленоид
- 14- окошко для наблюдения
- 15 токоподвод к электроду



# Плавка вольфрама

## Электронно-лучевая

- 1- катод электронной пушки
- 2- полый анод
- 3- патрубок к вакуумной системе
- 4- электромагнитная катушка
- 5- диафрагма
- 6- шиббер
- 7- плавильная камера
- 8- электронный пучок
- 9- патрубок к вакуумной системе
- 10- слиток
- 11- медный кристаллизатор
- 12- механизм вытягивания слитка
- 13- переплавляемая заготовка



# ЭТАПЫ ЛЕКЦИИ



**экспериментальный**

**практический**

**информационный**

**исторически  
й**

# 1. ГРУППА ПО КЛАССИФИКАЦИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ВОЛЬФРАМ ... .

- а) рассеянные
- б) тугоплавкие
- в) легкие
- г) редкоземельные
- д) радиоактивные

## 2. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА СОСТАВЛЯЕТ ... °С.

- а) 820
- б) 1670
- в) 2620
- г) 3400
- д) 4200



# 3. ПЛОТНОСТЬ ВОЛЬФРАМА ...

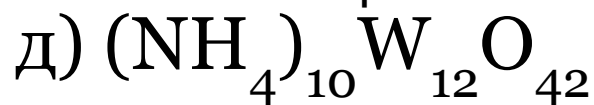
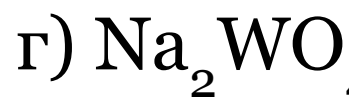
Г/СМ<sup>3</sup>

- а) 5,6
- б) 7,2
- в) 10,7
- г) 15,4
- д) 19,3

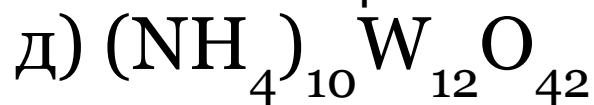
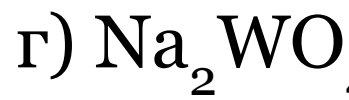
# 4. ВАЛЕНТНОСТЬ ВОЛЬФРАМА В НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ....

- а) 2
- б) 3
- в) 4
- г) 5
- д) 6

# 5. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ВОЛЬФРАМИТА - ....



# 6. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ШЕЕЛИТА - ....



# 7. СОДЕРЖАНИЕ $WO_3$ В СТАНДАРТНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ ...%.

- а) 20-30
- б) 30-50
- в) 50-60
- г) 60-70
- д) 70-80

# 8. СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ: ...

- а) спекание с содой
- б) автоклавно-содовое выщелачивание
- в) разложение  $\text{NaOH}$
- г) разложение  $\text{HCl}$
- д) разложение  $\text{HF}$

# 9. СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ: ...

- а) спекание с содой
- б) автоклавно-содовое выщелачивание
- в) разложение NaOH
- г) разложение HCl
- д) разложение  $\text{NH}_4\text{OH}$

# 10. ТЕМПЕРАТУРА СПЕКАНИЯ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ С СОДОЙ ... °С.

- а) 300-400
- б) 400-600
- в) 600-800
- г) 800-900
- д) 900-1000



# 11. ТЕМПЕРАТУРА АВТОКЛАВНОГО-СОДОВОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ... °C

- а) 150-200
- б) 200-250
- в) 250-300
- г) 300-350
- д) 350-400

# 12. ДОБАВКИ В ШИХТУ ПРИ СПЕКЕНИИ ШЕЕЛИТА С СОДОЙ: ... .

- а) CaO
- б) SiO<sub>2</sub>
- в) ХВОСТЫ
- г) NaNO<sub>3</sub>
- д) FeO

# 13. ДОБАВКИ В ШИХТУ ПРИ СПЕКЕНИИ ВОЛЬФРАМИТА С СОДОЙ ... .

- а) CaO
- б) SiO<sub>2</sub>
- в) ХВОСТЫ
- г) NaNO<sub>3</sub>
- д) FeO

# 14. КОЛИЧЕСТВО ДОБАВЛЯЕМОГО ОКИСЛИТЕЛЯ - НАТРИЕВОЙ СЕЛИТРЫ ДЛЯ СПЕКАНИЯ ВОЛЬФРАМИТА С СОДОЙ ...%.

- а) 1 – 4
- б) 5 – 10
- в) 10 – 20
- г) 20 – 50
- д) 50 – 60

# 15. НАЗНАЧЕНИЕ НАТРИЕВОЙ СЕЛИТРЫ ПРИ СПЕКАНИИ ВОЛЬФРАМИТА С СОДОЙ ... .

- а) образование комплексов
- б) выделение газовой фазы
- в) ускорение процесса
- г) снижение температуры спекания
- д) увеличение производительности аппарата

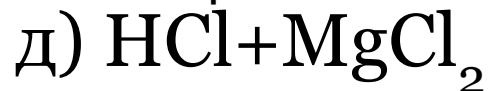
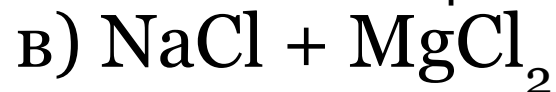
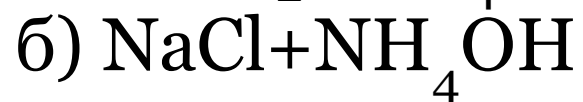
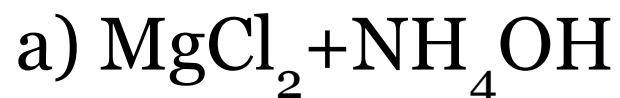
# 16. ФОРМУЛА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ОТ КРЕМНИЯ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ - ... .

- а)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
- б)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$
- в)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$
- г)  $\text{SiO}_2$
- д)  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$

# 17. СОЕДИНЕНИЯ, ОСАЖДАЕМЫЕ ПРИ ОЧИСТКЕ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ ОТ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА: ...

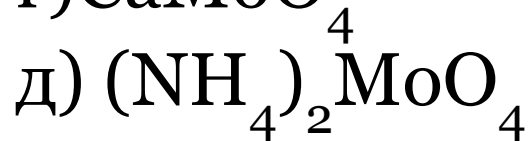
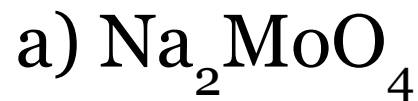
- а) гидроксид фосфора и мышьяка
- б) фосфат и арсенат магния
- в) аммонийно-магниевый фосфат и арсенат
- г) двойной сульфат фосфора и мышьяка
- д) хлорид фосфора и мышьяка

# 18. СМЕСЬ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ОТ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА - ... .





# 19. СОЕДИНЕНИЕ МОЛИБДЕНА ПРИ ОЧИСТКЕ ОТ НЕГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ - ... .



# 20. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ

- ...

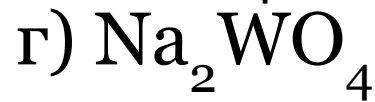
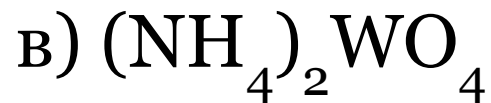
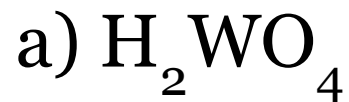
- а)  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$   
б)  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
в)  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
г)  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

# 21. КОНЕЧНЫЙ ОБЪЕМ РАСТВОРА ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ПВА УПАРИВАНИЕМ ОТ ПЕРВОНАЧАЛЬНОГО ... .

- а)  $1/3$
- б)  $1/2$
- в)  $2/3$
- г)  $3/4$
- д)  $4/4$

# 22. СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ $WO_3$ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ

....



# 23. ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

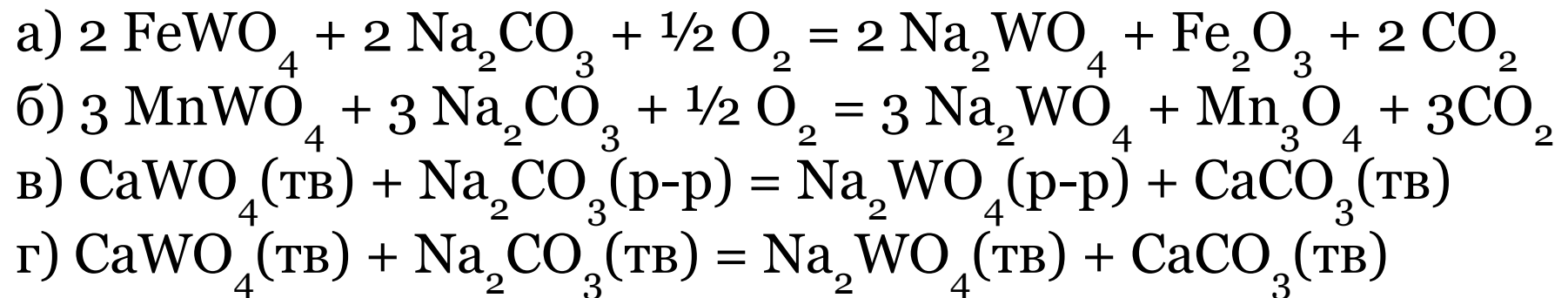
....

- а)  $\text{H}_2\text{WO}_4$
- б)  $\text{WO}_3$
- в) ПВА
- г)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$
- д)  $\text{CaWO}_4$

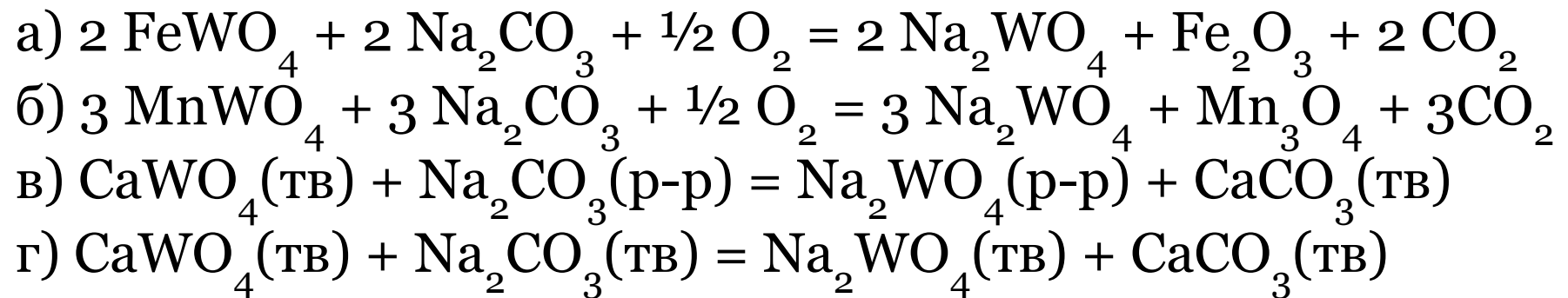
# 24. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА: ...

- а) восстановление водородом
- б) металлотермия
- в) восстановление углеродом
- г) цементация
- д) плавка

## 25. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ШЕЕЛИТА С СОДОЙ -....

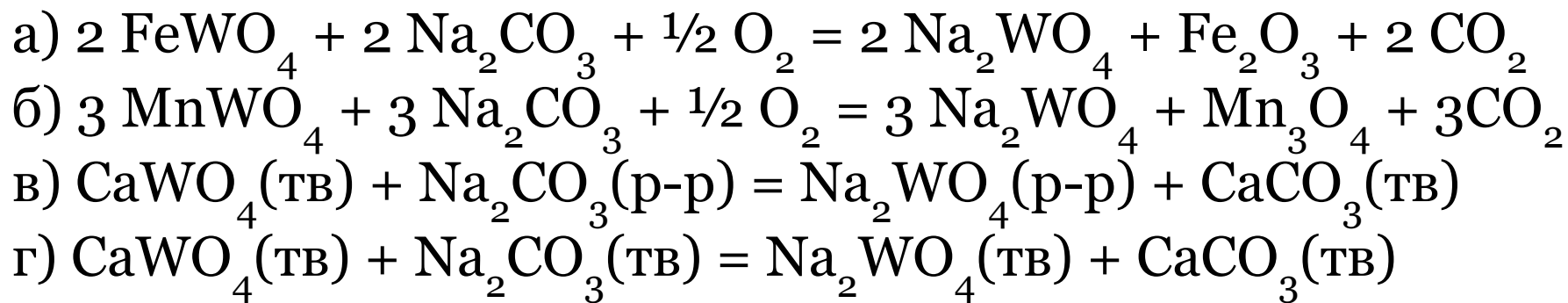


## 26. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ВОЛЬФРАМИТА С СОДОЙ:....





# 27. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА АВТОКЛАВНО-СОДОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ШЕЕЛИТА -... .



# 28. ДОБАВКА В ШИХТУ ДЛЯ ИЗБЕЖАНИЯ РАСПЛАВЛЕНИЯ В ПЕЧИ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С СОДОЙ ...

- а) CaO
- б) SiO<sub>2</sub>
- в) ХВОСТЫ
- г) NaNO<sub>3</sub>
- д) FeO

# 29. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПВА: ...

- а) нейтрализация
- б) выпарка
- в) спекание
- г) восстановление
- д) плавка

# 30. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО ВОЛЬФРАМА: ...

- а) порошковая металлургия
- б) восстановление водородом
- в) плавка
- г) восстановление углеродом
- д) восстановление натрием

# 31. СООТВЕТСТВИЕ НАЗВАНИЯ МИНЕРАЛА И ЕГО ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ:

- 1) Шеелит
- 2) Вольфрамит

# 32. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С СОДОЙ И КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ:

- а) шихтовка
- б) водное выщелачивание
- в) спекание
- г) переработка раствора

# 33. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАЗЛОЖЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ:

- а) выщелачивание соляной кислотой
- б) аммиачное выщелачивание вольфрамовой кислоты
- в) прокалка ПВА
- г) нейтрализация растворов

# 34. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ И ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ СПЕКНИЕМ С СОДОЙ:

- а) очистка раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  от примесей
- б) выпарка и кристаллизация с получением ПВА
- в) выщелачивание с получением  $\text{Na}_2\text{WO}_4$
- г) осаждение искусственного шеелита
- д) спекание с содой



# 35. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ):

- а) очистка от молибдена
- б) очистка от фтора и кремния
- в) очистка от мышьяка и фосфора
- г) осаждение искусственного шеелита
- д) разложение  $\text{HCl}$  с получением технической вольфрамовой кислоты