

МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

А. Н. ЗЕЛИКМАН, Г. В. САМСОНОВ и О. Е. КРЕЙН

МЕТАЛЛУРГИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

*Утверждено
Управлением учебных заведений
Министерства металлургической промышленности
в качестве учебного пособия для техникумов
металлургической промышленности*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1954

Рецензенты: *инж. И. С. СТЕПАНОВ, чл.-корр. АН СССР И. В. ТАНАНАЕВ, заслуженный деятель науки и техники проф. докт. С. А. ПОГОДИН, проф. докт. Е. Я. РОДЕ, доктора химических наук Н. Х. АБРИКОСОВ, Ф. И. ШАМРАЙ, В. Т. ТРОНЕВ, кандидаты химических наук И. С. МОРОЗОВ, Е. А. БООМ, Н. С. НИКОЛАЕВ, А. Я. ЗВОРЫКИН, Н. И. БАШИЛОВА.*

АННОТАЦИЯ

В книге дано описание металлургических процессов получения важнейших редких металлов — вольфрама, молибдена, тантала и ниобия, титана, циркония, бериллия, лития, галлия, индия, таллия и германия, а также ртути и сурьмы.

По каждому из этих металлов рассматриваются физико-химические свойства и области применения, основные способы получения химических соединений из различных видов сырья и технология производства чистых металлов.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для металлургических техникумов; может быть полезна инженерно-техническим работникам промышленности редких металлов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
<i>Раздел первый. Введение в металлургию</i>	
Глава I. Общие сведения о металлургии редких металлов	11
§ 1. Понятие о металлургии	11
§ 2. Понятие о редких металлах	12
§ 3. Классификация редких металлов	17
§ 4. Развитие промышленности редких металлов в СССР	20
Глава II. Обзор основных стадий переработки рудных концентратов редких металлов	23
§ 5. Особенности руд редких металлов	23
§ 6. Стадии переработки рудных концентратов	24
§ 7. Разложение рудных концентратов	25
Пирометаллургические процессы. Гидрометаллургические процессы.	
§ 8. Получение чистых химических соединений редких металлов	28
Осаждение малорастворимых химических соединений. Кристаллизация солей.	
§ 9. Получение металлов из химических соединений	32
<i>Раздел второй. Тугоплавкие редкие металлы</i>	
Глава III. Вольфрам	34
§ 10. Общие сведения о вольфраме	34
Краткие исторические сведения. Свойства вольфрама. Свойства соединений вольфрама. Области применения.	
§ 11. Минералы, руды и рудные концентраты	44
Минералы вольфрама. Руды и месторождения вольфрама. Обогащение вольфрамовых руд.	
§ 12. Обзор способов переработки вольфрамовых концентратов	49
§ 13. Переработка вольфрамитовых концентратов	50
Способ спекания с содой. Разложение вольфрамита растворами едкого натра. Очистка растворов от примесей. Выделение соединений вольфрама из растворов.	
§ 14. Переработка шеелитовых концентратов	62
Спекание с содой. Разложение шеелитовых концентратов водными растворами соды. Разложение шеелитовых концентратов кислотами.	
§ 15. Очистка вольфрамовой кислоты	69
§ 16. Получение триоксида вольфрама	73
Глава IV. Производство металлического вольфрама	75
§ 17. Восстановление триоксида вольфрама водородом	76
Печи для восстановления. Режим восстановления. Размер частиц вольфрамового порошка.	

§ 18. Восстановление трехокси вольфрама углеродом.....	81
Приготовление шихты. Печи для восстановления.	
§ 19. Производство компактного вольфрама	84
Прессование. Спекание. Механическая обработка спеченных штабиков.	
Глава V. Молибден	93
§ 20. Общие сведения о молибдене	93
Краткие исторические сведения. Свойства молибдена. Свойства соединений молибдена. Области применения.	
§ 21. Минералы, руды и рудные концентраты	102
Минералы молибдена. Руды и месторождения молибдена. Обогащение молибденовых руд.	
§ 22. Способы переработки молибденитовых концентратов	106
§ 23. Окислительный обжиг молибденитового концентрата	107
Обжиг в пламенных и муфельных печах. Обжиг во вращающихся трубчатых печах. Обжиг в многоподовых печах. Поведение рения при обжиге молибденита.	
§ 24. Производство чистой трехокси молибдена	116
Получение трехокси молибдена методом возгонки. Химические способы переработки огарка.	
§ 25. Переработка некондиционных концентратов и отходов производства.	124
§ 26. Производство металлического молибдена	127
Восстановление трехокси молибдена водородом. Получение ковкого молибдена.	
Глава VI. Тантал и ниобий	130
§ 27. Общие сведения о тантале и ниобии	130
Свойства тантала и ниобия. Свойства химических соединений. Области применения.	
§ 28. Минералы, руды и рудные концентраты	137
Минералы. Руды и концентраты.	
§ 29. Переработка рудных концентратов	140
§ 30. Способ сплавления с едким натром	140
§ 31. Разделение тантала и ниобия.....	145
§ 32. Разложение танталита-колумбита плавиковой кислотой.....	151
§ 33. Переработка титано-тантало-ниобиевых концентратов	152
Способ разложения серной кислотой. Способ хлорирования.	
§ 34. Способы производства металлических тантала и ниобия	156
§ 35. Общее понятие о металлотермии	158
§ 36. Получение металлического порошка тантала и ниобия восстановлением фторотанталата натрием	162
§ 37. Электролитическое получение танталового порошка	164
§ 38. Производство компактного тантала	165
Прессование. Спекание.	
§ 39. Регенерация металлических отходов тантала и ниобия	172
Глава VII. Титан	173
§ 40. Общие сведения о титане.....	173
Свойства титана. Свойства химических соединений. Области применения. Развитие титановой промышленности в СССР.	
§ 41. Титановые минералы, руды и рудные концентраты	182
§ 42. Продукты переработки титановых концентратов	185
§ 43. Производство двуокси титана из ильменита	185
Разложение ильменитового концентрата. Очистка растворов от железа. Гидролиз.	
§ 44. Производство четыреххлористого титана	197

Глава VIII. Цирконий	203
§ 45. Общие сведения о цирконии	203
Свойства циркония. Свойства химических соединений. Области применения.	
§ 46. Минералы, руды и рудные концентраты	212
§ 47. Продукты переработки цирконовых концентратов	214
§ 48. Способы разложения цирконовых концентратов	215
§ 49. Способ сплавления с едким натром	215
§ 50. Разложение циркона по способу спекания с известью	221
§ 51. Получение фтороцирконата калия	222
§ 52. Получение четыреххлористого циркония	223
Глава IX. Производство металлических титана и циркония	227
§ 53. Способы получения титана и циркония	227
§ 54. Восстановление хлоридов	228
Восстановление хлорида титана натрием. Восстановление хлорида титана магнием. Восстановление хлорида циркония магнием.	
§ 55. Восстановление фтороцирконата калия металлическим натрием.	239
§ 56. Восстановление окислов титана и циркония	241
Восстановление окислов металлическим кальцием. Восстановление окислов гидридом кальция.	
§ 57. Получение компактных титана и циркония	243
Способ порошковой металлургии. Способ плавки. Способ термической диссоциации иодидов.	
<i>Раздел третий. Легкие редкие металлы</i>	
Глава X. Бериллий	249
§ 58. Общие сведения о бериллии	249
Свойства бериллия. Свойства соединений бериллия. Области применения.	
§ 59. Минералы и руды бериллия	256
§ 60. Способы переработки бериллиевых концентратов	258
§ 61. Сульфатный способ извлечения бериллия	259
§ 62. Спекание бериллового концентрата с кремнефтористым натрием	262
§ 63. Переработка концентрата методом хлорирования	265
§ 64. Производство металлического бериллия	267
Способ электролиза хлорида бериллия. Способ электролиза оксифторида бериллия. Металлотермические методы производства бериллия.	
§ 65. Производство сплавов бериллия	272
Глава XI. Литий	276
§ 66. Общие сведения о литии	276
Свойства лития. Свойства соединений лития. Области применения.	
§ 67. Минералы и руды лития	285
§ 68. Обогащение литиевых руд	286
§ 69. Способы переработки лепидолитовых и сподуменовых концентратов	287
Кислотные способы. Щелочные способы. Солевые способы. Комбинированные способы.	
§ 70. Способы производства металлического лития	293
§ 71. Получение лития электролизом расплавленных сред.	294
§ 72. Металлотермические процессы получения лития	297
§ 73. Очистка лития	299

Раздел четвертый. Рассеянные редкие металлы

Глава XII. Галлий	301
§ 74. Общие сведения о галлии.....	301
Свойства галлия. Химические соединения галлия. Области применения.	
§ 75. Сырьевые источники галлия	305
§ 76. Извлечение галлия из отходов производства алюминия..	306
§ 77. Получение чистых соединений галлия	310
§ 78. Получение металлического галлия	311
Глава XIII. Индий	312
§ 79. Общие сведения об индии	312
Свойства индия. Свойства химических соединений. Области применения.	
§ 80. Сырьевые источники индия	314
§ 81. Извлечение индия из отходов пирометаллургического производства цинка	315
§ 82. Извлечение индия из отходов гидрометаллургического производства цинка	320
Извлечение индия из кадмиевой губки. Извлечение индия из отвалных кеков после выщелачивания цинковых огарков.	
Глава XIV. Таллий	326
§ 83. Общие сведения о таллии	326
Свойства таллия. Химические соединения таллия. Области применения.	
§ 84. Сырьевые источники и технология извлечения таллия	329
Извлечение таллия из отходов цинкового производства. Переработка технического хлорида таллия. Извлечение таллия из пылей от обжига колчеданов.	
Глава XV. Германий	336
§ 85. Общие сведения о германии	336
Свойства германия. Химические соединения германия. Области применения.	
§ 86. Источники сырья	340
§ 87. Технология извлечения германия из сырья	341
§ 88. Извлечение германия и галлия из отходов газовых заводов	342
§ 89. Получение металлического германия	345

Раздел пятый. Металлургия ртути и сурьмы

Глава XVI. Ртуть	346
§ 90. Общие сведения о ртути	346
Свойства ртути. Свойства соединений ртути. Области применения.	
§ 91. Минералы и руды ртути	355
§ 92. Обогащение ртутных руд	357
§ 93. Способы переработки ртутных концентратов	361
§ 94. Пирометаллургический способ извлечения ртути	361
Обжиг. Конденсация.	
§ 95. Гидрометаллургические методы извлечения ртути	376
Выщелачивание. Цементация. Электролиз.	
§ 96. Очистка ртути	379
§ 97. Мероприятия по охране труда и технике безопасности на ртутном производстве	380

Глава XVII. Сурьма	382
§ 98. Общие сведения о сурьме	382
Исторические сведения. Свойства сурьмы и ее соединений. Применение сурьмы и ее соединений.	
§ 99. Минералы и руды	386
Минералы сурьмы. Руды и месторождения.	
§ 100. Обогащение сурьмяных руд	387
§ 101. Обзор способов переработки сурьмяных руд и концентратов	388
Пирометаллургический метод. Гидрометаллургический метод. Электролитические методы.	
§ 102. Получение трехсернистой сурьмы (крудума) и трехокиси сурьмы.	391
Получение крудума. Получение трехокиси сурьмы.	
§ 103. Способы получения металлической сурьмы	396
Осадительная плавка. Восстановительная плавка. Прямая плавка в шахтных печах.	
§ 104. Рафинирование черновой сурьмы	401
Огневое рафинирование. Электролитическое рафинирование.	
§ 105. Гидрометаллургические методы переработки сурьмяных руд.	405
Процессы растворения. Осаждение сурьмы химическими методами. Осаждение сурьмы электролизом.	

ПРЕДИСЛОВИЕ

Директивами XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы предусмотрен дальнейший мощный подъем промышленности нашей страны.

Значительную роль в разрешении поставленных задач играют редкие металлы, определяющие развитие ряда важных отраслей промышленности: производства специальных сталей, твердых и жаростойких сплавов, электровакуумной техники и др.

Производство редких металлов, их сплавов и химических соединений, созданное и развитое в годы Советской власти, представляет в настоящее время важную отрасль металлургической промышленности, удовлетворяющую непрерывно возрастающий спрос различных областей техники на редкие металлы.

В связи с возникновением и развитием промышленности редких металлов была организована подготовка инженерно-технических кадров по металлургии и химической технологии этих металлов.

Имеющиеся в нашей литературе книги по редким металлам носят либо общеобзорный характер, либо касаются производства отдельных редких металлов.

Данная книга написана авторами в соответствии с программой курса «Металлургия редких и малых металлов», читаемого в техникумах цветной металлургии.

В книге рассматривается металлургия следующих редких металлов: вольфрама, молибдена, ниобия и тантала, титана, циркония, бериллия, лития, галлия, индия, таллия, германия, а также двух «малых металлов» — ртути и сурьмы.

При изложении металлургии отдельных металлов авторы основное внимание уделяли физико-химической сущности наиболее типичных технологических процессов получения химических соединений (окислов, солей) редких металлов из рудного сырья и производства чистых металлов.

На основе этого учащийся сумеет разобраться в различных других, не затронутых в книге, технологических процессах, с которыми он может встретиться в практической работе.

До изучения курса «Металлургия редких металлов» или параллельно с ним студенты техникума проходят курсы: «Физико-

химические основы металлургии», «Обогащение руд», «Металлургические печи», «Пылеулавливание», «Процессы и аппараты гидрометаллургии». Это позволило при изложении материала в данной книге опираться на уже известные студентам понятия, а также опустить описание стандартной гидрометаллургической аппаратуры (выщелачиватели, сгустители, фильтры и т. п.), машин для измельчения, принципа действия пылеулавливающих устройств и т. п.

Главы I, II, VI, VII, VIII, IX, XII, XIII, XIV и XV написаны А. Н. Зеликманом, главы III, IV и V — А. Н. Зеликманом и О. Е. Крейн, главы X, XI и XVI — Г. В. Самсоновым, глава XVII — О. Е. Крейн.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам, замечания которых были учтены при подготовке рукописи к печати.

Раздел первый
ВВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИЮ

Глава I

**ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ
МЕТАЛЛОВ**

§ 1. ПОНЯТИЕ О МЕТАЛЛУРГИИ

Металлургией называется наука о производственных процессах получения металлов из руд, химических соединений и отходов производства.

Металлургией называют также отрасль промышленности, занимающуюся извлечением металлов из различных исходных материалов.

Металлы и различные сплавы металлов служат основным конструкционным материалом современных машин и орудий труда. Поэтому металлургия является одной из ведущих отраслей промышленности. Развитие машиностроения, железнодорожного, автомобильного, морского и речного транспорта, авиации, электротехники, оборонной промышленности невозможно без крупной металлургической промышленности, обеспечивающей металлами все нужды народного хозяйства.

Металлургия зародилась в глубокой древности. Археологи, исследовавшие древнейшие поселения людей на территории нашей родины и других стран (Китай, Египта, Греции), находили оружие, хозяйственную утварь, украшения, сделанные из железа и бронзы.

Наука установила, что в «доисторические» времена люди получали железо, медь, золото, серебро, свинец, олово, ртуть и сурьму.

Эти металлы были ранее других использованы человеком потому, что большинство из них встречается в природе в самородном состоянии и легко выплавляется из руд. Впервые они могли быть получены случайно из кусков минералов, попавших в костер.

Одни народы раньше научились получать медь и олово и сплав этих металлов — бронзу (отсюда «бронзовый век»), а затем перешли к производству железа; другие народы перешли от каменного века к железнному, минуя бронзовый век.

В средние века стали получать мышьяк и висмут. Все остальные металлы, используемые в современной технике: алюминий, магний, никель, кобальт, хром, марганец, платиновые металлы и так называемые «редкие металлы» были получены много столетий спустя, в конце XVIII века, в XIX и XX веках, когда достигнутый уровень науки и техники позволил выделить эти металлы из руд и химических соединений.

Из известных в настоящее время 100 химических элементов (с учетом новых заурановых элементов), примерно, 80 представляют металлы. Из них по крайней мере 60 используют в настоящее время в промышленности.

Металлургию принято подразделять на черную, которая включает производство железа, чугуна, стали и ферросплавов (феррохрома, ферромарганца и др.), и цветную, к которой относят производство всех остальных металлов.

Большое число металлов, относящихся к цветной металлургии, вызвало необходимость группировки их исходя из общности способов получения, особенностей рудного сырья и других признаков.

Различают следующие отрасли цветной металлургии:

1) металлургию тяжелых цветных металлов — производство меди, никеля, кобальта, свинца, цинка, олова; к этим металлам примыкают также кадмий, ртуть, сурьма и висмут;

2) металлургию легких цветных металлов — производство алюминия, магния, кальция и других щелочноземельных и щелочных металлов;

3) металлургию благородных металлов — производство золота, серебра, платины и ее спутников (родия, иридия, палладия, рутения, осмия);

4) металлургию редких металлов — производство всех остальных (около 50) металлов.

§ 2. ПОНЯТИЕ О РЕДКИХ МЕТАЛЛАХ

С начала XX века в промышленности все более важную роль начинают играть химические элементы, ранее не находившие применения. Рассматривая в 1939 г. состояние использования в технике различных элементов периодической системы Д. И. Менделеева, акад. А. Е. Ферсман отметил, что из известных в то время 88 элементов не нашли применения только несколько (протактиний, криптон, ксенон, полоний).

За прошедшие с того времени годы в науке и технике были достигнуты новые успехи. В периодической системе Д. И. Менделеева заполнены все пустые места: открыты элементы № 43 — технеций, № 61 — прометий, № 85 — астатин, № 87 — франций. Синтезированы новые заурановые элементы. Расширилось использование в промышленности различных элементов периодической системы.

Из всех известных элементов больше половины принадлежит к так называемой группе «редких металлов». В состав этой группы входят металлы, отмеченные в периодической системе кружками (рис. 1).

В группу «редких» входят металлы всех групп периодической системы Д. И. Менделеева. Естественно, что они сильно отличаются по своим физико-химическим свойствам.

Чем же вызвано объединение столь различных по свойствам металлов в одну группу?

Такое объединение сложилось исторически. В группу редких вошли металлы, которые по ряду причин позже вступили в орбиту промышленного использования.

Это обусловлено прежде всего тем, что большинство редких металлов было открыто лишь в конце XVIII и в XIX веках и, естественно, прошел определенный период до начала их использования. При этом малая распространенность и рассеянность в земной коре многих редких металлов, а также трудности извлечения и получения в чистом виде некоторых из них были существенным препятствием для их освоения.

В табл. I, составленной акад. В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом, показано, как расширялся круг использования человеком химических элементов, начиная с древнейших времен. Как видно из табл. I, начало практического использования всех металлов, причисляемых к группе редких, относится к XIX и XX векам.

Таким образом, первоначально понятие «редкий металл» связывали с металлами редкими в промышленном отношении, т. е. мало или совсем не используемыми в технике. Однако в настоящее время многие из редких металлов стали обычными в современной технике. Существование ряда отраслей промышленности немислимо без использования редких металлов.

Следовательно, понятие «редкий металл» является условным и отражает исторически сложившуюся традицию.

Одной из распространенных ошибок является отождествление понятия «редкий металл» с понятием о малой распространенности в природе (т. е. «редкости» в геохимическом отношении).

Для того чтобы разобраться в этом, рассмотрим современные данные о распространенности элементов в земной коре.

Таблица I

Расширение круга использования химических элементов (учитывается использование не только элемента в свободном состоянии, но и его соединений)

Период	Элементы	Общее количество элементов
Древние века	N, Al, Fe, <u>Au</u> , K, Ca, O, Si, <u>Cu</u> , Na, <u>Sn</u> , <u>Hg</u> , S, <u>Pb</u> , <u>Ag</u> , C, Cl, Zn, <u>Sb</u>	19
До XVIII века	Кроме того, еще: As, Mg, Bi, Co, B, Ni, P	26
XVIII век	» » » H, Pt, Ir, J	30
XIX век	» » » Ba, Br, <u>V</u> , <u>W</u> , Cd, Mn, <u>Mo</u> , Os, Pd, <u>Ra</u> , Sr, <u>Ta</u> , F, <u>Th</u> , <u>U</u> , Cr, <u>Zr</u> и лантаноиды (15 элементов)	62
XX век до 1915 г.	» » » Ne, <u>Li</u> , He, <u>Ti</u> , <u>Ac</u> , Ru, Rh	69
XX век до 1932 г.	» » » <u>Be</u> , Ar, <u>Ga</u> , <u>Sc</u> , <u>Rb</u> , <u>Y</u> , <u>In</u> , <u>Tc</u> , <u>Nb</u> , <u>Hf</u> , <u>Re</u> , <u>Tl</u> , <u>Cs</u>	82

Примечание. Металлы, применявшиеся в древности, подчеркнуты; редкие металлы взяты в прямоугольники.

На основе обобщения многочисленных анализов различных горных пород ученые-геохимики подсчитали состав земной коры — верхнего слоя земли толщиной 16 км. Первые таблицы состава земной коры в весовых процентах были составлены в 1889 г. Ф. Кларком; в последующем они постепенно уточнялись.

Большой вклад в дело изучения распространенности элементов в земной коре внесли советские ученые акад. В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, В. Г. Хлопин и А. П. Виноградов.

По предложению акад. А. Е. Ферсмана средние цифры содержания отдельных элементов в земной коре называют «кларками».

В табл. 2 приведены данные о распространении химических элементов в земной коре (в весовых процентах). Элементы сгруп-

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H ¹ водород 1,008																	He ² гелий 4,003
2	(Li) ³ литий 6,940	(Be) ⁴ бериллий 9,013	B ⁵ бор 10,82											C ⁶ углерод 12,01	N ⁷ азот 14,008	O ⁸ кислород 16,00	F ⁹ фтор 19,00	Ne ¹⁰ неон 20,183
3	Na ¹¹ натрий 22,997	Mg ¹² магний 24,32	Al ¹³ алюминий 26,97											Si ¹⁴ кремний 28,06	P ¹⁵ фосфор 30,98	S ¹⁶ сера 32,066	Cl ¹⁷ хлор 35,457	Ar ¹⁸ аргон 39,994
4	K ¹⁹ калий 39,096	Ca ²⁰ кальций 40,08	(Sc) ²¹ скандий 45,10	(Ti) ²² титан 47,90	(V) ²³ ванадий 50,95	Cr ²⁴ хром 52,01	Mn ²⁵ марганец 54,93	Fe ²⁶ железо 55,85	Co ²⁷ кобальт 58,94	Ni ²⁸ никель 58,69	Cu ²⁹ медь 63,54	Zn ³⁰ цинк 65,38	(Ga) ³¹ галлий 69,72	(Ge) ³² германий 72,60	As ³³ мышьяк 74,91	(Se) ³⁴ селен 78,96	Br ³⁵ бром 79,916	Kr ³⁶ криптон 83,7
5	(Rb) ³⁷ рубидий 85,48	Sr ³⁸ стронций 87,63	(Y) ³⁹ иттрий 88,92	(Zr) ⁴⁰ цирконий 91,22	(Nb) ⁴¹ ниобий 92,91	(Mo) ⁴² молибден 95,95	Tc ⁴³ технеций	Ru ⁴⁴ рутений 101,7	Rh ⁴⁵ родий 102,91	Pd ⁴⁶ палладий 106,7	Ag ⁴⁷ серебро 107,88	Cd ⁴⁸ кадмий 112,41	(In) ⁴⁹ индий 114,76	Sn ⁵⁰ олово 118,70	Sb ⁵¹ сурьма 121,76	(Te) ⁵² теллур 127,61	I ⁵³ йод 126,92	Xe ⁵⁴ ксенон 131,3
6	(Cs) ⁵⁵ цезий 132,91	Ba ⁵⁶ барий 137,36	(La) ⁵⁷ лантан 138,92	(Hf) ⁷² гафний 178,6	(Ta) ⁷³ тантал 180,98	(W) ⁷⁴ вольфрам 183,92	(Re) ⁷⁵ рений 186,31	Os ⁷⁶ осмий 190,2	Ir ⁷⁷ иридий 193,1	Pt ⁷⁸ платина 195,23	Au ⁷⁹ золото 197,2	Hg ⁸⁰ ртуть 200,61	(Tl) ⁸¹ таллий 204,39	Pb ⁸² свинец 207,21	Bi ⁸³ висмут 208,98	(Po) ⁸⁴ полоний (209)	(At) ⁸⁵ астатин	Rn ⁸⁶ радон 222,0
7	(Fr) ⁸⁷ франций	(Ra) ⁸⁸ радий	(Ac) ⁸⁹ актиний															

Лантаноиды

(Ce) ⁵⁸ церий 140,13	(Pr) ⁵⁹ проектидий 140,92	(Nd) ⁶⁰ неодимий 144,27	(Sm) ⁶² самарий 150,43	(Eu) ⁶³ европий 152,0	(Gd) ⁶⁴ гадолиний 156,9	(Tb) ⁶⁵ тербий 158,9	(Dy) ⁶⁶ диспрозий 162,46	(Ho) ⁶⁷ holmий 164,94	(Er) ⁶⁸ эрбий 167,2	(Tm) ⁶⁹ тульбий 168,9	(Yb) ⁷⁰ ytterбий 173,04	(Lu) ⁷¹ лютеций 174,99

Актиноиды

(Th) ⁹⁰ торий 232,04	(Pa) ⁹¹ проактиний 231	(U) ⁹² уран 238,07	(Np) ⁹³ нептуний	(Pu) ⁹⁴ плутоний	(Am) ⁹⁵ америций	(Cm) ⁹⁶ курий	(Bk) ⁹⁷ берклий	(Cf) ⁹⁸ калфорний	(Es) ⁹⁹ эйнштейн	(Fm) ¹⁰⁰ фемий

Рис. 1. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева (кружками отмечены редкие металлы)

Таблица 2

Распространенность элементов в земной коре

[illegible]

пированы в таблице по декадам: в первой декаде расположены элементы с величиной кларка выше 10, во второй — с величиной кларков от 10 до 1, третьей — от 1 до 0,1 и т. д.

Данные табл. 2 показывают, что элементы весьма неравномерно распределены в земной коре. На долю наиболее распространенных 12 элементов приходится 99,29%. Следовательно, на долю остальных 80 элементов приходится только 0,71%.

Из этой таблицы видно также, что большинство редких металлов имеет малое распространение в земной коре. Однако многие из них значительно более распространены, чем давно известные человеку металлы. Так, например, титан стоит десятым в ряду распространенности; металлы цирконий, ванадий, литий, бериллий, церий и ряд других более распространены, чем такие обычные металлы, как свинец, мышьяк, олово, ртуть, серебро, золото.

Следует, кроме того, учитывать, что некоторые металлы причисляются к весьма редким в земной коре из-за их неспособности или весьма ограниченной способности образовывать самостоятельные минералы и месторождения. Так, например, содержание галлия в земной коре выше, чем олова, мышьяка и ртути. Однако галлий не образует самостоятельных минералов и находится в рассеянном состоянии в решетках других минералов, в то время как олово, ртуть и мышьяк образуют минералы и месторождения и поэтому представляются более распространенными в земной коре.

Из сказанного следует, что малая распространенность в земной коре не является общим признаком всех металлов группы редких, хотя и является характерной для многих из них.

§ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Для изучения металлургии редких металлов удобно подразделить их на ряд групп по некоторым общим признакам (общности технологических процессов получения металлов, совместно нахождению в рудном сырье и некоторым другим особенностям). При этом естественно, что в одну группу технической классификации большей частью попадают металлы, принадлежащие к одной и той же или смежным группам периодической системы, поскольку химические аналоги, как правило, имеют близкие технологические свойства.

Ниже дана краткая характеристика каждой из групп технической классификации, приведенной в табл. 3.

Легкие редкие металлы. В эту группу включены редкие металлы I и II групп периодической системы (кроме радия). Эти

Таблица 3

Техническая классификация редких металлов

Группа периодической системы	Элементы	Группа по технической классификации
I II	Литий, рубидий, цезий Бериллий	Легкие редкие металлы
IV V VI	Титан, цирконий, гафний Ванадий, ниобий, тантал Молибден, вольфрам Рений	Тугоплавкие редкие металлы
III IV VI	Галлий, индий, таллий Германий Селен, теллур	Рассеянные редкие металлы
III	Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды (14 элементов от церия до лютеция)	Редкоземельные редкие металлы
III V II	Актиний и актиноиды (торий, протактиний, уран и заурановые элементы) Полоний Радий	Радиоактивные редкие металлы

металлы характеризуются высокой химической активностью, что определяет способы их получения.

Подобно легким цветным металлам (магнию, алюминию), металлы этой группы получают электролизом расплавленных сред или металлотермическими способами. В процессах получения и рафинирования этих металлов важную роль играют методы вакуумной металлотермии и дистилляционной очистки.

Объединяющим признаком является малый удельный вес металлов данной группы ($\text{Li} - 0,57$, $\text{Be} - 1,85$, $\text{Rb} - 1,52$, $\text{Cs} - 1,87$). Однако это свойство не определяет технологических особенностей металлов.

Тугоплавкие редкие металлы. Включенные в эту группу металлы¹ являются элементами переходных IV, V, VI и VII групп пе-

¹ Рений и гафний часто включают в группу рассеянных металлов. Однако целесообразней отнести их к группе тугоплавких, поскольку они связаны только соответственно с молибденом и цирконием.

риодической системы, в которых происходит достройка ниже лежащих недостроенных электронных уровней. Это обстоятельство определяет прочность их кристаллических решеток, высокую температуру плавления (от 1725° у титана, до 3400° у вольфрама), высокую антикоррозионную устойчивость, способность к образованию весьма твердых и тугоплавких карбидов и некоторые другие свойства.

Высокая температура плавления металлов определяет общие особенности технологии их получения. Так, в результате различных процессов восстановления соединений тугоплавких металлов обычно получают порошкообразные металлы, которые затем превращают в компактные способами порошковой металлургии или плавкой (в атмосфере защитного газа или в вакууме) в печах, конструктивные особенности которых определяются высокой рабочей температурой (выше 1800°).

Следует отметить, что тугоплавкие металлы имеют общие или близкие области применения. Так, все они являются легирующими элементами в сталях; большая часть из них в виде карбидов входит в состав твердых сплавов.

Чистые металлы применяются в электротехнике и электровакуумной технике.

Рассеянные редкие металлы. Объединяющим признаком элементов этой группы является их рассеянность в земной коре. Большинство рассеянных металлов не образует собственных минералов (или эти минералы очень редки). Обычно рассеянные металлы находятся в виде изоморфной примеси в решетках других минералов.

Так, галлий встречается в бокситах, железных рудах, а также, вместе с индием, германием и таллием, в цинковых обманках и свинцовом блеске; селен и теллур рассеяны в пирите, халькопирите и других сульфидах, где замещают серу.

При переработке алюминиевого, цинкового, свинцового и других видов сырья содержащиеся в нем рассеянные редкие металлы концентрируются в различных отходах производства.

Пыли обжиговых печей, шламы медеплавильных заводов, пыли и кеки цинково-свинцового производства, илы сернокислотных заводов, золы углей и т. п. являются источниками получения рассеянных металлов. Технология получения этих металлов тесно связана с металлургией обычных цветных металлов. Малое содержание рассеянных металлов в исходных продуктах требует специфических приемов обработки.

Редкоземельные редкие металлы. Включенные в эту группу элементы третьей группы периодической системы: скандий, иттрий, лантан и лантаноиды (14 следующих за лантаном элементов от № 58 — церия, по № 71 — лютеция) весьма близки

по физико-химическим свойствам. Это объясняется одинаковым строением внешних оболочек атомов, поскольку у лантаноидов происходит дестройка глубоко лежащих электронных уровней.

В рудном сырье редкоземельные металлы сопутствуют друг другу и обычно на первых стадиях технологических процессов выделяются в виде смеси окислов или других соединений.

Радиоактивные редкие металлы. В этой группе объединены естественные (уран, торий, радий, полоний и др.) и искусственные (заурановые) радиоактивные элементы. Радиоактивные свойства в значительной степени определяют особенности технологии этих элементов, приемы работы с ними и области их использования.

§ 4. РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В СССР

До Великой Октябрьской социалистической революции промышленности редких металлов в России не существовало. Царское правительство, удерживавшее страну в полукOLONиальной экономической зависимости от иностранного капитала, не развивало отечественного производства редких металлов, начавших с начала XX века играть важную роль в разнообразных отраслях техники. Между тем передовые русские ученые предвидели широкие возможности нахождения и эксплуатации на громадной территории нашей страны месторождений различных редких металлов.

Под руководством акад. В. И. Вернадского в 1909—1915 гг. были проведены важные исследования по изучению распространённости в недрах нашей страны рассеянных редких металлов — индия, таллия, рубидия и цезия, что явилось ценным вкладом в геохимию этих элементов. В 1916 г. В. И. Вернадский указывал, что в России имеется сырье для получения ванадия, лития, лантана, церия, тория, бора, висмута, кадмия, молибдена, титана, олова, радия, селена, урана, цезия и циркония. Но ни один из этих металлов не добывался в России.

Созданная Д. И. Менделеевым периодическая система химических элементов сыграла важнейшую роль в развитии химии и металлургии редких металлов. Периодическая система позволила предсказать свойства еще не открытых элементов, что облегчило их поиски.

Так, свойства галлия, германия и скандия были блестяще предсказаны Д. И. Менделеевым в 1871 г. еще до открытия этих элементов.

Ряд новых металлургических процессов, нашедших применение в производстве редких металлов, был разработан отечественными учеными в дореволюционной России. К ним относится

способ порошковой металлургии (или металлокерамика), используемый для производства тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена, тантала и ниобия. Этот способ был разработан в 1826 г. русским металлургом П. Г. Соболевским применительно к получению изделий из платины.

Проф. Н. Н. Бекетов в 1860—1865 гг. заложил научные основы весьма важного способа получения металлов — металлотермии, открыл алюминотермический способ получения металлов и впервые получил этим способом барий, калий, рубидий и цезий. Способом металлотермии в настоящее время получают многие редкие металлы и их сплавы.

В 1896 г. под руководством проф. Липина на Путиловском заводе были выплавлены молибденовая и вольфрамовая стали и проведены новые исследования по изучению их свойств.

Основатель физико-химического анализа акад. Н. С. Курнаков в 1906 г. впервые исследовал сплавы таллия и индия с другими металлами.

Первые попытки организации в России производства редких металлов были предприняты только в период войны 1914—1918 гг. В этот период была начата разработка в небольших масштабах вольфрамовых руд Урала и Забайкалья и молибденовой руды Чикойского месторождения и организовано производство ферровольфрама на Обуховском заводе в Петрограде и Мотовилихском заводе в Перми. На Ижорском заводе начали выпускать специальные молибденовые стали.

В 1916 г. было организовано в небольшом масштабе получение соединений селена и металлического теллура из отходов сернокислотных заводов.

Под руководством В. Г. Хлопина была разработана технология получения литневых соединений из отечественных месторождений лепидолита.

В этот же период на заводе «Электросила» в Петрограде было поставлено опытное производство ферротитана и карбида титана.

Однако все эти попытки не получили широкого развития и ограничились мизерными масштабами.

Только после Великой Октябрьской революции были созданы условия для широкого развития геологических и технологических работ, послуживших основой для создания отечественной сырьевой базы и промышленности редких металлов.

В разрешении задачи, поставленной партией и правительством, о превращении нашей родины в индустриально-аграрную, экономически независимую, мощную в оборонном отношении страну важную роль должны были сыграть редкие металлы.

Еще в 1922 г., когда наша страна только что вышла из состояния гражданской войны, по заданию Всероссийского Совета

Народного Хозяйства (ВСНХ) были начаты геологоразведочные работы по изысканию редких металлов. Эти работы, особенно широко развернувшиеся в годы первых пятилеток, привели к полному обеспечению отечественным сырьем промышленности редких металлов.

В 1938 г., анализируя состояние разведанности сырья в нашей стране, акад. А. Е. Ферсман указал, что еще не выяснены условия концентрации только следующих элементов: скандия, галлия, германия, рения и таллия. В настоящее время и для этих элементов сырье найдено и изучено.

Вслед за успешными работами геологов и параллельно с ними быстро развивались работы советских горняков, обогатителей, химиков и металлургов.

В начале 1922 г. при научно-техническом управлении ВСНХ было организовано бюро редких элементов, в задачу которого входило исследование и разработка новых технологических процессов производства редких металлов и их соединений. В 1931 г. был организован Государственный институт редких металлов.

В результате политики партии и правительства, направленной на развитие отечественной промышленности редких металлов, усилиями советских ученых, инженеров и рабочих-новаторов уже в 1926—27 гг. было освоено производство вольфрама, в 1928 г. — молибдена, в 1929 г. — производство твердых сплавов, в 1931 г. — ферросплавов вольфрама и молибдена, в 1932 г. — бериллия, в 1933 г. — тантала и лития, в 1932—35 гг. — производство феррованадия.

Для характеристики темпов развития производства редких металлов в нашей стране достаточно указать, что в четвертом пятилетнем плане (1946—1950 гг.) было предусмотрено увеличение за пятилетие производства вольфрамовых концентратов в 4,4 раза, молибденовых концентратов в 2,1 раза.

В настоящее время в нашей стране освоено производство всех технически важных редких металлов, обеспечивающее потребности народного хозяйства в редких металлах, без которых невозможно развитие целого ряда важнейших отраслей техники, в особенности, производства специальных сталей, твердых сплавов, радиотехники и электротехники.

Глава II

ОБЗОР ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

§ 5. ОСОБЕННОСТИ РУД РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Руды редких металлов отличаются малым содержанием металла по сравнению с рудами наиболее распространенных цветных металлов.

Так, например, вольфрамовые руды содержат 0,2—1% W, молибденовые 0,1—1% Mo, ванадиевые 0,1—0,5% V. Еще более бедны тантало-ниобиевые руды и руды, содержащие рассеянные редкие металлы. Кроме того, руды редких металлов часто имеют сложный состав — являются комплексными (или полиметаллическими) рудами, содержащими не один, а несколько ценных металлов.

Так, некоторые ниобо-танталовые руды содержат титан, редкоземельные металлы и торий. Известны комплексные вольфрамо-молибденовые руды и урано-ванадиевые руды. В ряде случаев редкие металлы сочетаются с цветными металлами. Например, цинковые и свинцовые руды содержат индий и галлий, таллий и германий; некоторые медные руды содержат молибден. Известны комплексные вольфрамо-оловянные руды.

Извлечение из руды всех ценных металлов (комплексная переработка руды) является важной задачей металлургии.

В директивах XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1951—1955 годы поставлена задача: «повысить комплексное извлечение металлов из руд».

Вследствие низкого содержания редких металлов в рудах, первой стадией переработки руды обычно является обогащение. В результате обогащения получают рудные концентраты, в которых содержание металла часто в 100—200 раз выше, чем в исходной руде. Так, из вольфрамовых и молибденовых руд, содержащих 0,2—0,5% вольфрама или молибдена, получают концентраты, содержащие 50—55% металла.

Без обогащения извлечение металлов из бедных руд было бы сложной задачей, требующей весьма больших затрат.

Кроме рудных концентратов, являющихся основным исходным сырьем, источниками получения редких металлов служат различные отходы металлургических и химических производств, в которых концентрируются некоторые редкие металлы.

§ 6. СТАДИИ ПЕРЕРАБОТКИ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Переработка рудного концентрата состоит из ряда химических процессов, целью которых является получение химических соединений или металла. Эти процессы подразделяются на две группы: пирометаллургические, связанные с химическими реакциями, протекающими при высоких температурах, и гидрометаллургические, которые проводятся при сравнительно низкой температуре и состоят в обработке концентратов и продуктов их переработки водными растворами с последующим выделением из растворов химических соединений или металла.

Ни один редкий металл не выплавляют непосредственно из рудного концентрата. Первоначально из концентрата получают чистые химические соединения, служащие исходными материалами для получения редких металлов.

Процесс переработки рудного концентрата состоит из трех стадий:

1. Разложение или вскрытие концентрата.

2. Получение чистого химического соединения редкого металла (окисла или соли).

3. Получение металла из чистого химического соединения.

В первой стадии, целью которой является разрушение минерала и перевод металла в другие химические соединения, главную роль играют пирометаллургические процессы (обжиг, сплавление с реагентами), за которыми следуют гидрометаллургические операции (обработка материала водой или водными растворами кислых или щелочных реагентов). В результате этих операций извлекаемый металл отделяется от основной массы сопровождающих элементов.

Этой стадии переработки рудного концентрата предшествуют подготовительные операции: измельчение и (если необходимо) шихтование — получение смеси концентрата с применяемым для разложения химическим реагентом.

Во второй стадии (получение чистых химических соединений) основными являются гидрометаллургические процессы: перевод металла в раствор (выщелачивание), различные процессы очистки растворов и выделение из растворов химических соединений или металла.

Известны, однако, технологические процессы, в которых получение чистых химических соединений осуществляется только пирометаллургическими способами. К ним относятся, например,

процессы хлорирования концентратов редких металлов с возгонкой легко летучих хлоридов или процессы возгонки легко летучих оксидов.

Третья стадия — получение редкого металла из чистых соединений — большей частью основана на пирометаллургических операциях (восстановлении химических соединений до металлов при высокой температуре).

Однако некоторые редкие металлы (галлий, индий, таллий) получают из водных растворов их химических соединений.

Ниже кратко рассмотрены три основные стадии переработки концентратов редких металлов.

§ 7. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Пирометаллургические процессы

Применяемые при переработке рудных концентратов редких металлов пирометаллургические процессы разложения можно подразделить на две группы:

- а) обжиг без добавок химических реагентов;
- б) обжиг (или сплавление) концентрата с химическими реагентами.

Наиболее важным видом обжига без добавок химических реагентов является окислительный обжиг сульфидных концентратов. Примером обжига этого типа служит окислительный обжиг молибденовых сульфидных концентратов.

Реакции окисления сульфидов обычно являются экзотермичными. В ряде случаев необходимо только нагреть сульфид до определенной температуры, называемой температурой воспламенения, выше которой окисление протекает за счет теплоты реакции без дополнительного подведения тепла.

Кроме окисления сульфидов при обжиге происходит ряд побочных полезных процессов.

Так, при обжиге удаляется из концентрата примесь мышьяка в виде легко летучей трехокси As_2O_3 (температура кипения 457°) и выгорают органические примеси; окислы железа переходят в менее растворимую в кислотах форму, что уменьшает переход железа в раствор при кислотном выщелачивании. Ввиду этого обжигу подвергают не только сульфидные, но и другие концентраты.

Скорость реакций, протекающих при обжиге, зависит от степени измельчения концентрата, температуры, интенсивности перемешивания его в печи и количества поступающего в печь воздуха.

Второй тип разложения — обжиг или сплавление концентрата с добавками химических реагентов (сода, едкого натра, хлористого натрия, сульфата натрия, извести и др.) наиболее широко применяется для разложения концентратов редких металлов.

Если в процессе нагревания шихты материал не плавится и остается сыпучим, процесс называют обжигом или спеканием. В последнем случае в процессе нагревания образуются спекшиеся комки. Если шихта при нагревании расплавляется, процесс называют сплавлением.

В качестве реагента выбирают, по возможности, более дешевые химические соединения.

Наибольшее значение в процессах переработки концентратов редких металлов имеют сода и едкий натр. Из этих двух реагентов, производимых в больших масштабах химической промышленностью, сода дешевле едкого натра. Однако едкий натр более сильный щелочный реагент, чем сода, и не всегда может быть ею заменен.

Сода плавится при температуре 850° , а едкий натр при 322° . Поэтому с содой (в зависимости от температуры процесса) производят спекание или сплавление, а с едким натром во всех случаях производят сплавление концентрата.

При спекании или сплавлении концентрата с содой или едким натром растворимые в воде натриевые соли образуют вольфрамовая, молибденовая, ванадиевая кислоты (соли: Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , NaVO_3). Нерастворимые в воде соли образуют титановая и циркониевая кислоты (соли: Na_2TiO_3 , Na_2ZrO_3 и другого состава); малорастворимые натриевые соли образуют также танталовая и ниобиевая кислоты.

Кроме соды и едкого натра для разложения концентратов некоторых редких металлов используют поваренную соль, сульфат натрия, известь, фториды натрия и калия.

Дальнейшая обработка продуктов, получающихся после операций пирометаллургического вскрытия концентрата, состоит в обработке водой или водными растворами кислот или щелочей. В результате такой обработки металл переходит в раствор или остается в нерастворимом остатке, причем основные сопровождающие элементы отделяются от него.

Пирометаллургические процессы разложения проводятся при температуре 600 — 1200° и выше. Все они сопровождаются частичными потерями ценных металлов.

Потери вызваны как механическим уносом мелких частиц с печными газами, так и образованием летучих соединений (окислов, хлоридов).

Часто в пыли концентрируются ценные редкие металлы, содержащиеся в концентрате в виде незначительной примеси. Например, при обжиге молибденита (MoS_2) в пыли концентрируется иногда содержащийся в молибдените рассеянный металл рений (летит в виде окиси Re_2O_7).

Это требует хорошей организации пылеулавливания.

Гидрометаллургические процессы

Ряд способов разложения концентратов редких металлов состоит в обработке их жидкими растворителями, преимущественно водными растворами кислот или щелочей.

При выборе реагента для разложения учитывают скорость и полноту взаимодействия раствора данного реагента с соединениями извлекаемого металла, расход реагента и его стоимость, материал, необходимый для изготовления аппаратуры, санитарные условия работы с реагентом и условия его транспортирования.

Серная кислота применяется для разложения титановых концентратов (ильменита, перовскита,) титано-ниобиевых (коппит и др.), циркониевых (бадделсит), ванадиевых и некоторых других концентратов. В результате разложения обычно получают растворы сульфатов редких металлов. Серная кислота является наиболее дешевой минеральной кислотой и обладает рядом преимуществ. Высокая температура кипения концентрированной кислоты (98%-ная кислота кипит при 336°) позволяет вести процессы при температуре $250-300^{\circ}$.

Серная кислота концентрации выше 80% и олеум практически не действуют на чугун и сталь даже при повышенной температуре (нагревание до 400°). Это делает возможным при работе с концентрированной кислотой готовить аппаратуру из чугуна или стали, а транспортирование кислоты производить в стальных железнодорожных цистернах.

Для работы с серной кислотой концентрации ниже 75% применяют оцинкованную аппаратуру. Железные аппараты покрывают листовым свинцом (толщиной 2—5 мм) или применяют покрытие расплавленным свинцом (гомогенное оцинкование). Используют также футеровку из кислотоупорной плитки.

Для разбавленной кислоты (концентрация ниже 20%) можно применять деревянную аппаратуру (из сосны, лиственницы), или аппараты, выложенные резиной (гуммированные).

Другие минеральные кислоты используют для непосредственного разложения концентратов значительно реже, чем серную кислоту. Они преимущественно применяются для выщелачивания продуктов, полученных после подготовительных гидрометаллургических операций разложения.

Соляная кислота применяется для прямого разложения вольфрамовых концентратов (шеслита), циркониевых концентратов (эвдиалита) и некоторых других. Максимальной температурой кипения (110°) обладает кислота концентрации 20,2% HCl.

При работе с соляной кислотой подбор материала для изготовления аппаратуры представляет большие трудности. Лишь некоторые малодоступные металлы устойчивы против действия соляной кислоты (золото, платиновые металлы, тантал)

Единственным сравнительно доступным сплавом является молибденово-кремнистый чугун (14% Si, 3,5% Mo) — «антихлор», который все же мало используется из-за малой механической прочности.

Обычно применяют аппаратуру, покрытую кислотоупорной керамической плиткой или гуммированную, а также применяют различные синтетические смолы и пластмассы, устойчивые против действия соляной кислоты. К ним относится фаолит (изготавливается на основе фенолформальдегидной смолы — бакелита), асбовинил (изготавливается из отходов производства синтетического каучука), винидур (полихлорвиниловая смола) и ряд других.

Плавиковая кислота используется для разложения тантало-ниобиевых концентратов.

Плавиковая кислота растворяет почти все металлы, кроме платины. Техническую кислоту перевозят в свинцовых баллонах. Стойкость свинца обусловлена образованием защитной пленки фтористого свинца.

Против действия плавиковой кислоты устойчивы резина, эбонит и перечисленные выше синтетические смолы.

Газообразный фтористый водород и плавиковая кислота действуют на покровные ткани человека, слизистые оболочки, дыхательные пути. Поэтому при работе с кислотой большое внимание уделяют сантехнике и технике безопасности.

Азотная кислота применяется для разложения некоторых видов ванадиевых концентратов.

Максимальной температурой кипения (122°) обладает кислота концентрации 68,4%. При работе с азотной кислотой аппаратуру изготавливают из нержавеющей хромоникелевой стали (18% Cr, 8% Ni). Эта сталь устойчива на холоду и при нагревании до 100° против действия азотной кислоты любой концентрации.

Щелочные реагенты. Водные растворы щелочных реагентов (преимущественно соды, едкого натра и аммиака) используются в ряде процессов переработки вольфрамовых и молибденовых концентратов.

При этом вольфрам и молибден переходят в раствор в виде растворимых натриевых или аммониевых солей вольфрамовой и молибденовой кислот.

При работе с растворами щелочей применяют аппаратуру из железа или чугуна, которые устойчивы против действия щелочных растворов любой концентрации.

§ 8. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Как указывалось выше, редкие металлы получают из чистых химических соединений (окислов, солей), являющихся продуктами переработки рудных концентратов.

Чистые окислы и соли некоторых металлов (например, трехокись молибдена, хлориды титана и циркония) могут быть получены пирометаллургическими способами непосредственно из рудного концентрата или промежуточного продукта его переработки. Эти способы основаны обычно на низкой температуре кипения или возгонки химических соединений. Однако более распространенными являются гидрометаллургические способы, связанные с выделением соединений из водных растворов.

Выделению химического соединения редкого металла из раствора часто предшествуют операции очистки раствора от примесей. Первоначально выделенные из растворов осадки химических соединений обычно еще недостаточно чисты и представляют собой так называемые технические продукты.

Такие продукты подвергают дополнительной очистке, состоящей из ряда операций, включающих растворение и выделение из растворов и заканчивающихся получением окислов или солей, удовлетворяющих по чистоте и физическим свойствам установленным требованиям.

Применяемые в металлургии редких металлов способы выделения химических соединений из растворов можно подразделить на две группы: а) осаждение малорастворимых соединений, б) кристаллизация химических соединений.

Осаждение малорастворимых химических соединений

В ряде технологических процессов редкие металлы выделяют из растворов в виде малорастворимых солей, гидроокисей или кислот.

Полнота осаждения зависит прежде всего от растворимости соединения в воде и влияния на величину растворимости избытка осадителя, присутствующих в растворе посторонних ионов, концентрации водородных ионов и температуры.

Для более полного выделения металла из раствора в производстве часто применяют избыток осадителя, что, как известно, понижает растворимость осаждаемой малорастворимой соли.

Так, например, при добавлении в насыщенный раствор хлорида таллия (растворимость соли $1,22 \cdot 10^{-2}$ г-моля/л) 0,1 г-моля/л поваренной соли содержание таллия в растворе понижается в 8 раз, что позволяет более полно выделить таллий из раствора.

В ряде случаев, когда в растворе присутствуют примеси, также образующие нерастворимые соединения с осадителем, используя различие в растворимости солей, производят их фракционное осаждение путем регулирования количества добавляемого реактива.

Например, если в растворе молибдата натрия (Na_2MoO_4) при-

существуют в виде примеси ионы $(\text{SO}_4)^{2-}$, то при добавлении в раствор хлористого кальция в первую очередь будет осаждаться молибдат кальция CaMoO_4 (растворимость 0,058 г/л), а затем сульфат кальция (растворимость ~ 2 г/л).

В этом случае избыток осадителя может помешать получению достаточно чистого осадка соли.

Температура осаждения оказывает существенное влияние на характер осадка — величину и форму его частиц.

Как правило, из холодных растворов осаждаются мелкозернистые, аморфные, трудно фильтруемые осадки.

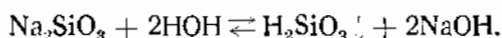
Так, при подкислении соляной кислотой холодного раствора вольфрамата натрия (Na_2WO_4) выпадает белая, коллоидная форма вольфрамовой кислоты, которая лишь при длительном кипячении раствора переходит в желтую, кристаллическую форму.

Для получения более крупнозернистых осадков практикуют нагревание в течение длительного времени осадка выделенной соли с маточным раствором.

Весьма важную роль в процессах выделения редких металлов из растворов играют гидролитические способы осаждения малорастворимых соединений: гидроокисей, кислот, основных или кислых солей. Ими пользуются для очистки растворов от примесей и для выделения редких металлов из растворов.

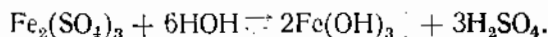
Рассмотрим несколько примеров.

В щелочных растворах примесь кремния обычно находится в виде силиката Na_2SiO_3 . Очистка растворов от кремния основана на выделении в результате гидролиза нерастворимой кремневой кислоты:



Для протекания гидролиза необходимо нейтрализовать раствор до определенного значения pH (8—9) и нагреть его до кипения, что содействует коагуляции осадка.

Из сернокислых растворов, содержащих в виде примеси сульфат железа, может быть выделена, в результате гидролиза, гидроокись трехвалентного железа. Гидроокись выпадает после нейтрализации кислого раствора щелочью до pH 2,5—3 и кипячения раствора:



Реакции гидролитического осаждения используют в гидрометаллургии титана и циркония (осаждение основных сульфатов этих металлов), ниобия и тантала, ванадия, вольфрама и молибдена (осаждение нерастворимых кислот), в гидрометаллургии рассеянных редких металлов (галлия, индия, германия).

Нерастворимые гидроокиси, кислоты или другие продукты гидролиза (основные или кислые соли) начинают осаждаться при определенной концентрации водородных ионов.

В табл. 4 приведены ориентировочные значения рН начала выделения нерастворимых продуктов гидролиза для различных металлов.

Таблица 4

Значения рН начала выделения нерастворимых продуктов гидролиза

Элемент	рН начала гидролитического выделения нерастворимого соединения	Характер соединений
Магний	11	Гидроокись
Кремний	8—9	Кислота
Церий (+3)	7,4—8	Гидроокись
Цинк	5,2	»
Железо (2-вал.)	5,5—7	»
Железо (3-вал.)	2,5—3	»
Алюминий-(3-вал.)	4,1—5	Гидроокись, основные соли
Галлий (3-вал.)	3,4—4,5	Гидроокись
Титан (4-вал.)	0,47—1	Основные соли или метатитановая кислота
Титан (3-вал.)	2,5—3	Гидроокись
Ниобий (5-вал.)	1,3—2	Гидратированная пятиокись ниобия
Цирконий (4-вал.) (из сернокислого раствора)	2	Основная соль
Вольфрам (6-вал.)	Ниже 2	Кислота
Молибден (6 вал.)	Ниже 3	»

Кристаллизация солей

Если концентрацию соли в растворе довести до насыщения (путем испарения части растворителя), то после охлаждения раствора или при дальнейшем испарении растворителя часть соли выделяется в виде кристаллов.

Способ выделения солей из растворов путем кристаллизации широко используется в металлургии редких металлов.

Этим способом получают наиболее чистые соединения вольфрама и молибдена — паравольфрамат и парамолибдат аммония, фтористые комплексные соли тантала, ниобия и циркония, служащие часто исходными соединениями для производства этих металлов, оксихлорид циркония, сульфат тантала и другие соли редких металлов.

Соли кристаллизуются из растворов безводными (т. е. не содержащими в своем составе молекул воды), или в виде кристал-

логидратов, содержащих определенное количество молекул воды. В зависимости от температуры, при которой происходит кристаллизация, количество присоединяющихся молекул воды может быть различно.

Например, при температуре ниже 6° из раствора кристаллизуется десятиводный вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, при температуре $6-100^{\circ}$ — дигидрат $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Безводные соли и кристаллогидраты отличаются друг от друга кристаллической структурой, иногда цветом кристаллов.

Пользуясь различием в растворимости солей, иногда производят фракционную кристаллизацию, создавая условия, при которых преимущественно кристаллизуется одна из солей, а другая остается в растворе. Для очистки проводят перекристаллизацию соли — растворяют выкристаллизованную соль в воде и снова проводят процесс кристаллизации.

Способы проведения кристаллизации разделяются на две группы: а) кристаллизация при охлаждении, б) кристаллизация при удалении растворителя.

Первый способ наиболее распространен в гидрометаллургии редких металлов; его выгодно применять для солей, растворимость которых сильно возрастает с повышением температуры.

В этом случае после охлаждения насыщенного при $80-100^{\circ}$ раствора можно выделить значительное количество соли. Так, например, комплексная соль циркония K_2ZrF_6 при 100° имеет растворимость в воде 316 г/л, при 20° — 7,6 г/л. Следовательно, при охлаждении со 100 до 20° можно выделять 308 г соли, что составляет 97%.

Если растворимость соли незначительно изменяется с повышением температуры, применяют кристаллизацию с удалением части растворителя путем кипячения раствора или испарения его при температуре ниже температуры кипения. По мере выпаривания из раствора выпадают кристаллы соли.

§ 9. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Способы получения редких металлов весьма разнообразны.

Применение того или иного способа определяется прочностью химических соединений металла, температурой его плавления и кипения и некоторыми другими индивидуальными свойствами. Кроме того, при выборе метода существенное значение имеют масштабы производства металла.

По способам получения редкие металлы могут быть подразделены на три группы (табл. 5).

Способы получения редких металлов

Таблица 5

Способ получения	Металлы
Выделение из водных растворов путем цементации или электролиза	Галлий, индий, таллий
Восстановление окислов или солей водородом или углеродом при высокой температуре	Вольфрам, молибден, германий, рений
Восстановление окислов или солей металлами (металлотермия) или электролиз расплавленных сред	Тантал, ниобий, ванадий, титан, цирконий, бериллий, литий, редкоземельные металлы, торий, уран

Как видно из таблицы, только три металла выделяют из водных растворов их солей путем электролиза или вытеснения из раствора (цементация) другими металлами (цинком, алюминием).

При получении всех других редких металлов исходят из твердых соединений (окислов или солей), восстанавливаемых пирометаллургическими способами.

Поскольку примеси сильно влияют на физико-механические свойства металлов, предъявляются высокие требования к чистоте исходных химических соединений.

Так, окислы вольфрама и молибдена, используемые для производства ковких металлов, должны содержать не более 0,1% примесей. Такой же степени чистоты должны быть окислы и соли тантала, титана и циркония.

Все тугоплавкие редкие металлы первоначально получают в виде порошков. В компактные металлы их превращают путем плавки или способом порошковой металлургии (металлокерамики). Последний состоит в прессовании порошка в заготовку, которую затем подвергают спеканию — нагреванию при температуре несколько ниже плавления металла.

В ряде случаев, кроме чистых металлов, из химических соединений получают сплавы редких металлов с цветными металлами, например, медно-циркониевые, медно-бериллиевые и титано-алюминиевые лигатурные сплавы и ряд других.

Раздел второй
ТУГОПЛАВКИЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

Глава III

ВОЛЬФРАМ

§ 10. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВОЛЬФРАМЕ

Краткие исторические сведения

Элемент вольфрам был открыт в 1781 г. К. В. Шееле при разложении кислотой минерала тунгстена («тяжелый камень»), впоследствии названного шеелитом. Через два года, в 1783 г., вольфрамовая кислота была получена из другого минерала вольфрама — вольфрамита.

Лишь сто лет спустя вольфрам приобрел широкое промышленное значение. В 50-х годах прошлого века было обнаружено влияние добавок вольфрама на свойства стали, но широко применять вольфрамовые стали начали в конце XIX — начале XX вв. В России вольфрамовая сталь была впервые выплавлена в 1865 г. на Мотовилихском заводе в Перми.

В 1896 г. вольфрамовая сталь была получена на Путиловском заводе. Исследование ряда ее механических свойств было описано В. Н. Липиным (1897 г.).

Изобретение быстрорежущей стали, которая впервые демонстрировалась на всемирной выставке в 1900 г., вызвало большой прогресс в области повышения производительности обработки металлов резанием.

Вольфрам стал одним из важнейших легирующих металлов. С этого времени начинается интенсивное развитие вольфрамодобывающей промышленности.

Применение вольфрама для изготовления вольфрамовых нитей в электрических лампочках накаливания было впервые предложено и осуществлено русским изобретателем А. Н. Ладыгиным (1900 г.). Применение вольфрама в электротехнике получило развитие после разработки в 1909 г. промышленного способа производства ковкого металла.

В 1927—1928 гг. были получены металллокерамические твердые сплавы, основным компонентом которых является карбид вольфрама. Эти сплавы, превосходящие по производительности лучшие инструментальные стали, играют важную роль в современной технике.

Металлургия вольфрама создана у нас при советской власти. Широкое развитие добычи и переработки вольфрамовых руд, освоение производства металлического вольфрама, ферровольфрама и твердых сплавов относятся к годам первого пятилетнего плана.

Свойства вольфрама

Вольфрам относится в VI побочной группе периодической системы Д. И. Менделеева. Его атомный вес 184, удельный вес 19,1—19,3. По внешнему виду компактный вольфрам похож на сталь. Температура плавления вольфрама 3400°, выше температуры плавления всех металлов; температура кипения около 5900°.

Механические свойства вольфрама в значительной степени зависят от предшествующей механической и термической обработки.

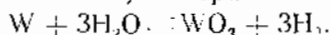
Некоторые физические постоянные вольфрама приведены ниже.

Свойства вольфрама

Твердость вольфрама НВ, кг/мм²:	
спеченный штабик	200—250
кованный штабик	350—400
Временное сопротивление разрыву, кг/мм²:	
кованный штабик	35—150
проволока	180—415
	(в зависимости от диаметра)
Предел текучести отожженной проволоки, кг/мм²	70—80
Теплопроводность, кал/см. сек. град.:	
при 20°	0,38
» 736°	1,34
» 1730°	4,60
Удельная теплоемкость, кал/г. град.:	
при 18°	0,034
» 1400°	0,043
» 2100°	0,048
Теплота плавления, кал/г	
Теплота парообразования, кал/г	—60
Электросопротивление, ом. см.:	—1150
при 20°	$3,5 \cdot 10^{-8}$
» 1200°	$40,3 \cdot 10^{-6}$
» 2400°	$82,0 \cdot 10^{-6}$
Плотность энергии, излучаемой поверхностью вольфрама, вт/см²:	
при 800°	0,9
» 1600°	18
» 2200°	64
» 2700°	153

Вольфрам на воздухе устойчив. Заметное окисление его начинается при 400—500° (на поверхности металла появляются цвета побежалости), при более высокой температуре вольфрам интенсивно окисляется до желтой трехокиси. С водородом вольфрам не взаимодействует. Азот реагирует с вольфрамом лишь выше 2000°, образуя нитрид вольфрама WN_2 .

Пары воды интенсивно окисляют вольфрам при температуре красного каления (600—700°) с образованием WO_3 по реакции:



Твердый углерод и углеродсодержащие газы (CO , CH_4 , C_2H_2 и др.) при температуре 800—1000° реагируют с вольфрамом, образуя карбиды вольфрама WC и W_2C .

Даже небольшие примеси карбидов в металле вызывают его хрупкость и сильно понижают электропроводность.

Вольфрам — коррозионноустойчивый металл. На холоду он устойчив против действия соляной, серной, азотной и плавиковой кислот всех концентраций, а также царской водки. При нагревании до 80—100° металл устойчив в плавиковой кислоте, весьма слабо взаимодействует с соляной и серной кислотами, несколько заметнее он разлагается азотной кислотой и царской водкой. В смеси плавиковой и азотной кислот вольфрам быстро растворяется.

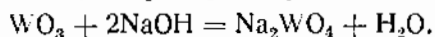
Растворы щелочей на холоду не действуют на вольфрам, расплавленные щелочи при доступе воздуха окисляют его, образуя вольфраматы. В присутствии окислителей (KNO_3 , KNO_2 , $KClO_3$, PbO_2) этот процесс протекает весьма интенсивно.

Свойства соединений вольфрама

Вольфрам образует три устойчивых окисла: WO_3 — трехокись вольфрама, или вольфрамовый ангидрид, лимонно-желтого цвета; WO_2 — двуокись вольфрама шоколадно-коричневого цвета; W_4O_{11} — промежуточный окисел сине-фиолетового цвета.

Трехокись вольфрама WO_3 мало растворима в воде и обычных минеральных кислотах, кроме плавиковой кислоты. Растворимость в воде составляет 0,02 г/л.

В растворах едких щелочей, аммиака или соды вольфрамовый ангидрид растворяется с образованием солей вольфрамовой кислоты — вольфраматов, например, по реакции:



Удельный вес WO_3 — 7,4. Температура плавления приблизительно равна 1470°. При 850° трехокись вольфрама начинает заметно возгоняться. При 1357° упругость паров WO_3 достигает одной атмосферы.

Теплота образования WO_3 — 195,7 ккал/моль.

Трехокись вольфрама при температуре 800—900° восстанавливается водородом и окисью углерода до металла.

Двуокись вольфрама WO_2 образуется при восстановлении трехоксида вольфрама водородом при температуре 575—600°. Выше 1000° окисел заметно возгоняется.

Теплота образования WO_2 — 130,5 ккал/моль.

Температура плавления двуокиси вольфрама около 1270°, температура кипения приблизительно равна 1700°. Двуокись не растворима в воде, растворах щелочей и разбавленных кислотах. Удельный вес WO_2 — 12,1.

Промежуточный окисел W_2O_5 получается при восстановлении трехоксида вольфрама водородом в пределах температур 300—550°. Окисел также может быть получен окислением двуокиси вольфрама или осторожным нагреванием паравольфрамата аммония.

Вольфрамовая кислота осаждается кислотами из водных растворов ее солей. Различают две формы вольфрамовой кислоты — желтую кислоту, осаждающуюся из нагретых растворов вольфрамов, и белую коллоидную форму, осаждающуюся на холоду. Желтая кислота соответствует формуле H_2WO_4 . Белая форма представляет собой гидратированную трехокись вольфрама $WO_3 \cdot x H_2O$. Белая форма переходит в желтую при длительном кипячении.

Вольфрамовая кислота растворяется в растворах едких щелочей, соды, аммиака с образованием вольфрамов.

При этом, кроме солей нормального состава, например Na_2WO_4 (или $Na_2O \cdot WO_3$), образуются (в зависимости от pH раствора) также соли с другим соотношением окисла щелочного металла и трехоксида вольфрама. Известны следующие типы солей:

- $Me_2O \cdot WO_3$ — нормальные вольфраматы,
- $5Me_2O \cdot 12WO_3$ — паравольфраматы,
- $3Me_2O \cdot 7WO_3$ — паравольфраматы,
- $Me_2O \cdot 2WO_3$ — дивольфраматы,
- $Me_2O \cdot 3WO_3$ — тривольфраматы,
- $Me_2O \cdot 4WO_3$ — метавольфраматы.

Все соли вольфрамовой кислоты, за исключением солей аммония, натрия, калия и магния не растворимы в воде.

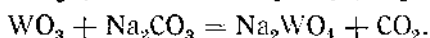
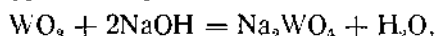
Метавольфрамовая кислота $H_2W_4O_{13} \cdot 9H_2O$ в противоположность вольфрамовой кислоте хорошо растворима в воде, так же как и большинство ее солей, в том числе соли кальция, железа, меди и др. Растворимость метавольфрамовой кислоты при 0°—41,46 г в 100 мл воды; при 22°—88,57 г, а при 43,5°—111,8 г. Удельный вес метавольфрамовой кислоты 3,93.

При подкислении раствора нормального вольфрамата натрия

до $\text{pH} = 4$ или при длительном кипячении его с осадком желтой вольфрамовой кислоты в растворе образуется метавольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$). Возможность образования метавольфраматов приходится учитывать в производственных процессах, так как они могут привести к неполному осаждению вольфрамовой кислоты.

При длительном кипячении щелочного раствора метавольфраматы переходят в нормальные соли.

Нормальный вольфрамат натрия Na_2WO_4 является одной из технически важных солей вольфрамовой кислоты. Эта соль образуется при взаимодействии едкого натра или соды с трехокисью вольфрама по реакциям:



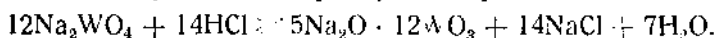
Из растворов, имеющих температуру выше 6° , вольфрамат натрия кристаллизуется с двумя молекулами воды ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при температуре ниже 6° — с 10 молекулами воды.

Растворимость вольфрамата натрия
в воде

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость (в пересчете на безводную соль), %
-5	30,6
0	35,4
5	41,0
10	41,9
20	42,2
40	43,8
80	47,4
100	49,2

Температура плавления безводного Na_2WO_4 700° , удельный вес при 18° —4,18.

Паравольфрамат натрия — $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — кристаллизуется из растворов нормальных вольфраматов при их осторожной нейтрализации примерно до $\text{pH} = 5,5$ —6.



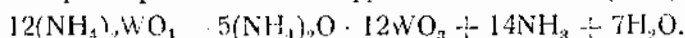
При кристаллизации на холоду выпадает соль с 28 молекулами воды, при 60 — 80° — с 25 молекулами.

Растворимость паравольфрамата в воде сильно зависит от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	12,4	39,6	101,8
Растворимость (в пересчете на безводную соль) % . . .	5,52	17,94	70,6

Температура плавления безводной соли $705,8^\circ$, удельный вес—5,49.

Паравольфрамат аммония $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ может быть получен при нейтрализации или выпаривании раствора нормального вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$:



Из холодных растворов (ниже 50°) выпадают игольчатые кристаллы с 11 молекулами воды; из нагретых растворов — пластинчатая модификация с 5 молекулами воды.

Соль мало растворима в воде. Растворимость сильно зависит от температуры.

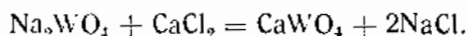
Температура, $^\circ\text{C}$	17	29	45	49	52	70
Растворимость (в пересчете на безводную соль), %	0,064	2,014	3,467	4,341	3,280	7,971
	при $x = 11 \text{ H}_2\text{O}$				при $x = 5 \text{ H}_2\text{O}$	

Вольфрамат кальция CaWO_4 представляет собой белый мелкокристаллический порошок, мало растворимый в воде, причем с повышением температуры растворимость падает.

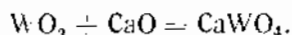
Температура, $^\circ\text{C}$	15	50	100
Растворимость CaWO_4 , г/л	0,0064	0,0032	0,0012

Удельный вес вольфрамата кальция — 5,98.

Вольфрамат кальция может быть получен осаждением хлористым кальцием или известью из растворов щелочных вольфраматов:



Кроме того, вольфрамат кальция получается при непосредственном взаимодействии в твердом состоянии окиси кальция с вольфрамовым ангидридом при $600\text{--}800^\circ$.



Вольфрамат кальция разлагается кислотами с образованием вольфрамовой кислоты:



Гетерополиокислоты и их соли. Вольфрам образует с кремнием, фосфором, мышьяком и рядом других элементов комплексные гетерополиокислоты и соответствующие им соли.

Так, например, известны калиевые и натриевые соли кремневольфрамовой кислоты $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, калиевая соль имеет состав $\text{K}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 12$ или 20), а натриевая соль — $\text{Na}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 10$ или 18). Известны соли, являющиеся производными фосфоровольфрамовой кислоты $\text{H}_7\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные соединения образует мышьяк.

Гетерополисоединения образуются при подкислении раствора вольфрамата натрия, загрязненного примесями кремния, мышьяка и фосфора.

Вольфрамовые бронзы. При восстановлении вольфрамовых натрия, калия или лития водородом или другими восстановителями, а также при электролизе расплавов этих солей, при сплавлении нормальных вольфрамов с WO_2 в отсутствии воздуха, образуются своеобразные соединения, называемые вольфрамовыми бронзами. Они обладают металлическим блеском, металлической электропроводностью и значительной коррозионной устойчивостью.

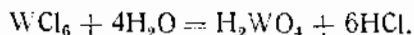
Вольфрамовым бронзам приписывается формула $Me_2O \cdot WO_2 \cdot nWO_3$, где n изменяется от 1 до 4. При $n = 1$ цвет соединения золотистый, при $n = 2$ — красный, при $n = 3$ — фиолетовый и при $n = 4$ — синий.

Хлориды вольфрама. Вольфрам образует ряд хлоридов: WCl_2 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 .

Гексахлорид WCl_6 получается при пропускании сухого хлора над порошком вольфрама при температуре $700-800^\circ$ в виде темнофиолетового конденсата.

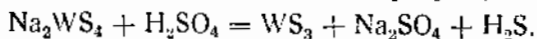
Гексахлорид плавится при 271° , кипит при 347° . Гексахлорид склонен к образованию оксихлоридов WO_2Cl_2 (сублимирует при 264°) и $WOCl_4$. Последний плавится при 209° и кипит при 232° .

Водой гексахлорид разлагается с образованием вольфрамовой кислоты:



При действии хлора на WO_3 или смесь WO_3 с углем образуются оксихлориды вольфрама. Низшие хлориды получают при восстановлении WCl_6 водородом.

Сульфиды вольфрама. Вольфрам образует два сульфида: WS_2 , встречающийся в природе в виде минерала тунгстениита, и WS_3 . Последний растворяется в щелочах с образованием сульфосолей. При подкислении раствора, содержащего сульфосоль, выпадает темнокоричневый осадок трисульфида вольфрама:



Карбиды вольфрама. Вольфрам образует два карбида— WC и W_2C . Они представляют собой весьма твердые и тугоплавкие соединения. Температура плавления W_2C — 2750° ; WC — 2900° *. Наиболее распространенным способом получения карбидов является прокаливание смеси порошкообразного вольфрама с углеродом, взятым в виде сажи, в интервале температур $1000-1500^\circ$.

* Плавится с разложением.

Области применения

Вольфрам находит широкое применение в современной технике в виде чистого металла (главным образом в электротехнике) и в ряде сплавов, из которых наиболее важными являются легированные стали, твердые сплавы на основе карбида вольфрама, наплавочные твердые сплавы и контактные сплавы. Кроме того, некоторые химические соединения вольфрама находят применение в различных областях техники.

Вольфрам в сталях. До 90% добываемого вольфрама используется в производстве специальных сталей. Наиболее важными являются быстрорежущие инструментальные стали, в состав которых вводится от 8 до 20% W, 2—7% Cr, 0—2,5% V, 1—5% Co. Содержание углерода варьирует от 0,5 до 1%.

Отличительной особенностью быстрорежущей стали является ее способность самозакаливаться на воздухе и высокая температура упрочняющего отпуска (700—800°), благодаря которой сталь сохраняет высокую твердость и износостойчивость до температур 600—650°. Для сравнения напомним, что отпуск углеродистой инструментальной стали наступает при 200—250°.

Эти свойства, обусловленные присутствием в стали вольфрама и хрома, позволили повысить скорости резания при механической обработке сталей от нескольких метров в минуту до десятков метров, что привело к значительному росту производительности.

Кроме быстрорежущих сталей, находят широкое применение другие вольфрамовые и хромовольфрамовые стали различного состава.

Различные марки хромовольфрамовых сталей с содержанием от 1 до 6% W и 0,4—2% Cr применяются для изготовления инструмента: пил, фрез, фильер, штампов, деталей пневматических инструментов и др.

Вольфрам является компонентом магнитных сталей. Различают вольфрамовые и вольфрамокобальтовые магнитные стали. В первых содержание вольфрама 5—6%, углерода 0,6—0,75%. Они обладают по сравнению с нелегированной магнитной сталью повышенной интенсивностью намагничивания и коэрцитивной силой. Еще более высокими магнитными свойствами обладают вольфрамокобальтовые стали, содержащие 5—9% W и 30—40% Co. Они отличаются весьма высокой коэрцитивной силой (200—250 эрстед).

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама. Карбид вольфрама WC обладает весьма высокой твердостью, износостойчивостью и тугоплавкостью. На основе карбида вольфрама созданы самые производительные инструменталь-

ные твердые сплавы. В состав этих сплавов входит 85—95% карбида вольфрама и 5—15% кобальта или никеля, в виде цементирующей присадки. Некоторые сорта сплавов, предназначенные преимущественно для обработки сталей, содержат, кроме карбида вольфрама, карбид титана и карбиды тантала и ниобия. Все эти сплавы изготовляют методами порошковой металлургии.

Твердые сплавы не теряют высокой твердости и износостойчивости при нагревании до температуры 1000—1100°. Это позволило увеличить скорость резания до 150—250 м/мин и превзойти производительности резания, достигнутые ранее лучшими быстрорежущими сталями. В последние годы новаторы-скоростники. П. Ю. Быков и Г. С. Борткевич, применяя твердые сплавы, добились скоростей резания 1500—2000 м/мин.

Области применения твердых сплавов разнообразны. Они применяются для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов, фильер для протяжки проволоки и в других случаях, где требуется высокая износостойчивость и твердость.

Кроме спеченных твердых сплавов, содержащих цементирующую присадку (кобальт, никель), для некоторых целей (буровые инструменты, фильеры) применяют литые карбиды вольфрама.

Наплавочные твердые сплавы (стеллиты). Стеллиты представляют собой сплавы вольфрама, хрома и кобальта (3—15% W, 25—35% Cr, 45—65% Co, 0,5—2,75% C). Они обладают высокой твердостью и износостойкостью, высокой коррозионной устойчивостью и жаростойкостью. Сплавы этого типа применяются для покрытий (путем наплавки) сильно изнашивающихся деталей машин (например, клапанов авиадвигателей, рабочих частей ножниц для горячей резки, покрытий штампов, лопастей турбин, экскаваторного оборудования, лемехов плугов и др.).

Контактные сплавы. В сплавах вольфрама с медью (10—40% Cu) и вольфрама с серебром, приготовленных методом металлокерамики¹, сочетается высокая электро- и теплопроводность меди и серебра с износостойкостью вольфрама. Вследствие этого они оказались весьма эффективными контактными материалами для изготовления рабочих частей рубильников, выключателей, электродов для точечной сварки и др.

К этой же группе сплавов относится сплав вольфрам-никель-медь высокого удельного веса, нашедший применение в радиотерапии для защиты от γ -лучей. Как известно, адсорбция лучей

¹ Вольфрам практически не взаимодействует с медью и серебром как в жидком, так и в твердом состоянии.

пропорциональна атомному номеру металла. Для защиты и сохранения радиоактивных препаратов обычно применяют свинец (уд. вес 11,35). Сплавы W—Ni—Cu (85—95% W, 3—10% Ni, 2—5% Cu) имеют плотность 16,8—18. Высокий удельный вес позволяет уменьшить толщину защитных экранов.

Кроме описанных выше, в технике применяют сплавы вольфрама с молибденом, кобальтом и рядом других металлов.

Металлический вольфрам. Металлический вольфрам в виде проволоки, жести и различных кованных деталей применяют в производстве электроламп, в радиотехнике и рентгенотехнике. Вольфрам является лучшим материалом для изготовления нитей и спиралей в лампах накаливания. Высокая рабочая температура (2200—2500°) обеспечивает высокую светоотдачу, а малая скорость испарения — длительный срок службы нитей.

Вольфрам применяют для изготовления антикатодов и катодов рентгеновских трубок, различных деталей высоковакуумных усилителей, эмиссионных трубок, выпрямителей высокого напряжения и газоразрядных трубок.

Из вольфрама изготавливают контакты для электроаппаратуры и электроды горелок для атомноводородной сварки.

Вольфрамовая проволока применяется в качестве электронагревателя для высокотемпературных печей (до 3000°). Вольфрамовые нагреватели работают в атмосфере водорода или инертного газа.

Химические соединения вольфрама. Вольфрамат натрия используется в производстве некоторых типов лаков и пигментов, устойчивых против действия света (фосфоровольфрамовые пигменты). Эти пигменты применяются в полиграфической, резиновой и других отраслях промышленности.

Кроме того, вольфрамат натрия применяют в текстильной промышленности для утяжеления тканей и в смеси с сульфатом и фосфатом аммония для изготовления огнестойких и водоустойчивых тканей.

Вольфрамовая кислота применяется (одна или в смеси с силикагелем) в качестве адсорбента, как протрава и краситель в текстильной промышленности и в качестве катализатора при получении высокооктанового бензина в химической промышленности.

Используются и некоторые другие соли вольфрама. Так, вольфраматы свинца, цинка и бария применяют в качестве наполнителя свинцовых белил. Дисульфид вольфрама (WS_2) находит применение как катализатор при получении синтетического бензина из бурых углей.

§ 11. МИНЕРАЛЫ, РУДЫ И РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Минералы вольфрама

В природе найдено около 15 различных минералов вольфрама. Большая часть из них представляет собой вольфраматы — соли вольфрамовой кислоты. Практическое значение имеют только два минерала: вольфрамит и шеелит.

Вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ представляет собой изоморфную смесь (твёрдый раствор) вольфрамата железа (FeWO_4) и вольфрамата марганца (MnWO_4) . Эти соли имеют однотипную кристаллическую решетку с близкими параметрами и поэтому кристаллизуются совместно в одной кристаллической решетке, причем атомы железа и марганца замещают друг друга в узлах решетки.

Подобные смеси называются изоморфными смесями, или твёрдыми растворами. В том случае, когда в минерале вольфрамата марганца меньше 20% и преобладает вольфрамат железа, минерал называется ферберитом; в противоположном случае, когда преобладает вольфрамат марганца (более 80%), — гюбнеритом.

Смеси, лежащие по составу между этими пределами, называются вольфрамитам. Минералы группы вольфрамита окрашены в черный, коричневый или красновато-коричневый цвет и обладают высоким удельным весом — 7,1—7,9.

Твердость по минералогической шкале 5—5,55. Содержание WO_3 в минерале колеблется от 76,3 до 76,6%. Вольфрамит слабо магнитен.

Шеелит CaWO_4 представляет собой почти чистый вольфрамат кальция. Цвет минерала белый, желтый, серый или бурый. Удельный вес шеелита — 5,9—6,1, твердость его по минералогической шкале 4,5—5. Шеелит часто содержит примесь повеллита — CaMoO_4 .

При облучении ультрафиолетовыми лучами шеелит флюоресцирует сине-голубым светом.

К другим минералам вольфрама, не имеющим промышленного значения, относятся: тунгстит, или вольфрамовая охра $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, купротунгстит $\text{CuWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, штольцит PbWO_4 , чиллагит — $3\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$, ферритунгстит — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тунгстенит WS_2 .

Руды и месторождения вольфрама

Среднее весовое содержание вольфрама в земной коре составляет 0,007%. Вольфрамовые руды обычно бедны по содержанию вольфрама. Наиболее богатые из них содержат 2—3% W.

Вместе с минералами вольфрама в рудах встречаются молибденит, касситерит, пирит, арсенопирит, халькопирит и другие минералы. Особенно часто вольфрамит ассоциируется с оловом.

По минералогическому составу Н. А. Смольянинов различает два типа месторождений — вольфрамитовые и шеелитовые, а по форме рудных образований — жильный и контактовый типы.

В жильных месторождениях вольфрамовые минералы большей частью залегают в кварцевых жилах небольшой мощности (0,3—1 м). Содержание WO_3 в рудах этого типа колеблется от 0,4 до 2%.

Контактовый тип месторождений связан с зонами контакта гранитных пород с известняками. Характерными являются залежи шеелитоносного скарна (окварцованные известняки).

Часто вместе с шеелитом присутствуют минералы молибдена — молибденит (MoS_2) и повеллит ($CaMoO_4$). Руды этого типа широко распространены в СССР, США и Канаде. При выветривании жильных месторождений вольфрамит и шеелит, являющиеся устойчивыми минералами, накапливаются, образуя россыпи. В последних вольфрамит часто сочетается с касситеритом. Месторождения вольфрама образуют прерывистое кольцо вокруг побережья Тихого океана: Бирма, Китай, Корея, США, Мексика, Боливия, Аргентина, Австралия. Наиболее крупные месторождения в Западной Европе расположены в Португалии и Испании. В СССР имеются и эксплуатируются месторождения в ряде районов Урала, Алтая, Кавказа, Средней Азии, Забайкалья и Дальнего востока.

Мировое производство (без СССР) вольфрамовых концентратов с содержанием 60% WO_3 в 1941—1944 гг. составляло примерно 47—50 тыс. т.

Обогащение вольфрамовых руд

Задачей обогащения является получение рудных концентратов, поступающих затем на выплавку ферровольфрама или химико-металлургическую переработку.

Стандартные концентраты содержат 60—70% WO_3 и определенный минимум примесей. Содержание кремнезема, фосфора, серы, мышьяка, олова, меди строго лимитируется.

Степень концентрации при обогащении, т. е. отношение содержания вольфрама в концентрате к содержанию его в руде, колеблется (в зависимости от содержания вольфрама в руде) от 30 до 120.

При обогащении вольфрамовых руд применяют различные способы: гравитационное обогащение, флотацию, магнитную и электростатическую сепарацию и методы химического обогащения.

В случае месторождений жильного типа обогащение начинается с крупного дробления, грохочения и последующей ручной рудоразборки. Свойство шеелита флюоресцировать голубым светом при его облучении ультрафиолетовыми лучами используется для предварительной рудоразборки, производимой в темном помещении. Для этого проф. Г. Ф. Комовским сконструированы специальные лампы.

После дробления и измельчения материал поступает на дальнейшую обработку, зависящую от принятой схемы обогащения.

Гравитационные методы являлись до последнего времени основными методами обогащения как вольфрамитовых, так и шешелитовых руд. Высокие удельные веса вольфрамита (7,1—7,9) и шешелита (5,9—6,1) обуславливают возможность отделения минералов вольфрама от кварца (уд. вес 2,6) и других минералов низкого удельного веса путем мокрой отсадки и применения концентрации на столах и шлюзах.

Однако гравитационное обогащение не обеспечивает отделения касситерита (уд. вес 6,8—7), а также сульфидных минералов от вольфрамита и шешелита.

При крупной вкрапленности минералов отделение вольфрамита от касситерита успешно осуществляется электромагнитной сепарацией в магнитном поле высокой интенсивности (вольфрамит слабо магнитен, касситерит — немагнитен). Магнитной сепарации иногда предшествует обжиг с целью перевода пирита в магнитную закись-окись Fe_3O_4 , которая отделяется от вольфрамита при сепарации в магнитном поле слабой интенсивности.

Полный обжиг «намертво» применяется для удаления остатков серы и мышьяка.

Если касситерит покрыт пленками окиси железа, отделение вольфрамита от касситерита магнитной сепарацией затрудняется. В этом случае для растворения окислов железа применяют предварительную обработку вольфрамито-касситеритового концентрата нагретыми растворами серной или соляной кислоты.

Шешелит в отличие от вольфрамита немагнитен и не отделяется от касситерита магнитной сепарацией. Для разделения шешелита и касситерита применяют флотацию или электростатическую сепарацию, основанную на различной электропроводности минералов. Иногда используются химические методы разделения.

Гравитационные способы обеспечивают удовлетворительное извлечение вольфрама из вольфрамитовых руд и до настоящего времени остаются основными методами обогащения последних. Однако склонность шешелита к переизмельчению приводит к образованию тонких шламов и значительным потерям вольфрама в хвостах концентрационных столов. Извлечение из руды обычно не превышает 70%.

Для повышения извлечения шеелита, особенно из тонковкрапленных и низкосортных руд, широко используют флотацию, которая в последнее время стала основным методом обогащения этих руд. Сравнительно легко обогащаются флотацией простые шеелитовые руды. Флотация шеелита осложняется в присутствии других легко флотирующихся минералов пустой породы — кальцита, доломита, флюорита, талька, барита, апатита и др.

Сульфиды обычно удаляются до флотации шеелита. При флотации шеелитовых руд в качестве регуляторов среды и депрессоров применяют соду, жидкое стекло, танин; в качестве коллекторов — олеиновую кислоту, олеат натрия, жидкое мыло; в качестве вспенивателей — сосновое масло, терпинеоль, технический крезол и другие реагенты. Флотацию проводят в щелочной среде при $\text{pH} = 9-10$.

Добавка сернистых солей меди и железа к жидкому стеклу способствует лучшей депрессии кальцита, флюорита и апатита.

Иногда применяют комбинированный способ обогащения шеелитовых руд, сочетающий флотацию и гравитационное обогащение с химической обработкой.

Так, по одной из схем обогащения первоначально в результате флотации получают низкосортный шеелитовый концентрат ($10-15\% \text{WO}_3$), который затем доводится на столах до стандартного содержания WO_3 (60%). Богатые хвосты, содержащие $4-5\% \text{WO}_3$, поступают на химическую переработку с целью получения искусственного шеелита по методу, разработанному в СССР В. С. Сырокомским и И. С. Масленицким. Хвосты обрабатывают растворами соды в автоклавах. Вольфрам переходит в раствор в виде вольфрамата натрия, затем из раствора осаждают вольфрамат кальция.

Отделение молибденита и других сульфидов от вольфрамовых минералов производится флотацией. Однако отделить минерал повеллит (CaMoO_4) от шеелита не всегда удается. Поэтому шеелитовые концентраты часто содержат молибден. Отделение последнего возможно путем перевода вольфрама и молибдена в раствор и последующего выделения молибдена в виде MoS_4 (см. стр. 58). Для доводки шеелитовых концентратов до установленного содержания примесей применяют различные методы химической обработки. Так, доводка шеелитового концентрата по фосфору до допустимого содержания достигается обработкой концентрата на холоду соляной кислотой. При этом одновременно удаляется кальцит и доломит. Для удаления меди, мышьяка, висмута применяют обжиг с последующей обработкой кислотами.

В табл. 6 приведены технические условия на вольфрамовые концентраты, выпускаемые в СССР.

Соответствие содержания примесей установленному пределу особенно важно для концентратов, поступающих на выплавку

Таблица 6

Технические условия на вольфрамовые концентраты согласно ГОСТ 243—49

Обозначение марки концентрата	Наименование концентрата	Химический состав, %									Примерное назначение
		вольфрамовый ангидрид, не более	кремнезем	Примеси, не более							
				зольная марганца	фосфор	сера	мышьяк	олово	медь	молибден	
КВГ ₁	Вольфрамитовый и гюбнеритовый	63	5	18	0,03	0,6	0,10	0,10	0,18	—	Для производства ферровольфрама: марки В1 » В2 » В3
КВГ ₂	То же	60	5	18	0,04	0,8	0,10	0,15	0,22	—	
КВГ ₃	»	60	5	18	0,05	0,8	0,20	0,20	0,22	—	
КШ ₁	Шеелитовый	55	10	4	0,04	0,6	0,05	0,08	0,17	—	» В1
КШ ₂	»	50	10	4	0,08	0,8	0,08	0,15	0,19	—	» В2
КШ ₃	»	50	10	4	0,11	0,8	0,20	0,20	0,20	—	» В3
КШМ ₁	Молибдено-шеелитовый	65	1,5	0,10	0,04	0,3	0,04	0,05	0,10	2—1,5	Для алюмотермического ферровольфрама: марки В1а » В2а
КШМ ₂	»	60	3,0	0,10	0,08	0,5	0,05	0,05	0,10	2—1,5	
ВВН ₁	Вольфрамитовый и гюбнеритовый	60	5	—	0,2	3	0,10	1,5	—	0,06	Для вольфрамового ангидрида
ВВН ₂	То же	60	5	—	0,1	3	0,10	1,5	—	0,01	Для вольфрамовой кислоты
КШТ ₁	Шеелитовый	50	—	—	—	3	0,10	1,5	—	0,05	Для вольфрамового ангидрида
КШТ ₂	»	40	—	—	0,2	3	0,10	1,5	—	—	То же
КШТ ₃	»	40	—	—	—	3	0,10	1,5	—	0,25	»

ферровольфрама. Для химической переработки концентрата с целью выделения вольфрама, предназначенного для получения твердых сплавов, иногда применяют концентраты с повышенным содержанием некоторых примесей (фосфора, мышьяка и других элементов).

§ 12. ОБЗОР СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Вольфрамовые концентраты перерабатывают на следующие продукты:

1. Ферровольфрам — сплав, содержащий 50—70% W, непосредственно выплавляемый из рудных концентратов и служащий для введения вольфрама в сталь.

2. Тревокись вольфрама и другие химические соединения (паравольфрамат аммония, вольфрамат кальция), которые получают в результате гидрометаллургической переработки концентрата.

Тревокись вольфрама служит исходным продуктом для производства металлического вольфрама и карбида вольфрама, являющегося основной составляющей твердых сплавов.

Ниже рассматриваются производственные процессы переработки вольфрамовых концентратов на тревокись вольфрама и некоторые другие его соединения.

В промышленности применяют несколько способов переработки концентратов. Выбор того или иного способа зависит от типа сырья (вольфрамитовый или шеелитовый концентрат), масштабов производства, технических требований к чистоте тревокиси вольфрама и ее физическим качествам (величина частиц порошка) и стоимости переработки сырья. Во всех технологических схемах можно различить следующие стадии:

1. Разложение концентрата, целью которого является перевод вольфрама в такие соединения, которые последующими операциями могут быть отделены от основных сопровождающих элементов.

2. Получение технической вольфрамовой кислоты.

3. Очистка технической кислоты от примесей и получение необходимого товарного продукта.

Существующие технологические схемы переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов отличаются преимущественно операцией разложения. Последующие операции выделения вольфрамовой кислоты и ее очистки более или менее однотипны.

Наиболее важными промышленными способами разложения концентратов являются:

Для вольфрамитовых концентратов

1. Спекание или сплавление с содой с последующим выщелачиванием продукта водой
2. Обработка водными растворами едкого натра

Для шеелитовых концентратов

1. Спекание или сплавление с содой с последующим выщелачиванием водой
2. Обработка водными растворами соды
3. Разложение кислотами

При всех способах разложения, в которых применяются щелочные реагенты (сода, едкий натр), получают водные растворы вольфрамата натрия, из которых в дальнейшем осаждаются вольфрамовая кислота или другие соединения вольфрама.

При разложении концентрата кислотами получают осадок технической (загрязненной примесями) вольфрамовой кислоты, которая подвергается дальнейшим операциям очистки от примесей.

Практика переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов излагается далее отдельно.

Технологические операции, являющиеся общими для того и другого вида концентратов, например переработка растворов вольфрамата натрия, подробно рассматриваются только при описании производства триоксида вольфрама из вольфрамита.

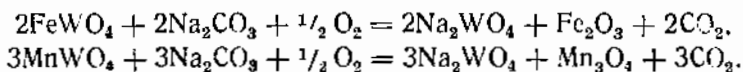
§ 13. ПЕРЕРАБОТКА ВОЛЬФРАМИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Способ спекания с содой

Спекание с содой — наиболее распространенный промышленный способ разложения вольфрамита. Принципиальная технологическая схема получения щелоков вольфрамата натрия по этому способу приведена на рис. 2.

Рассмотрим сущность и осуществление отдельных стадий этой схемы.

Спекание. Взаимодействие вольфрамита с кальцинированной содой в присутствии воздуха может быть выражено следующими реакциями:



Процесс протекает при температуре 800—900° практически необратимо. Избыток соды, равный 10—15% сверх теоретически необходимого количества, обеспечивает полное разложение концентрата.

Обычные примеси в вольфрамитовом концентрате — кремний, фосфор, мышьяк, молибден и др., — содержание которых зависит

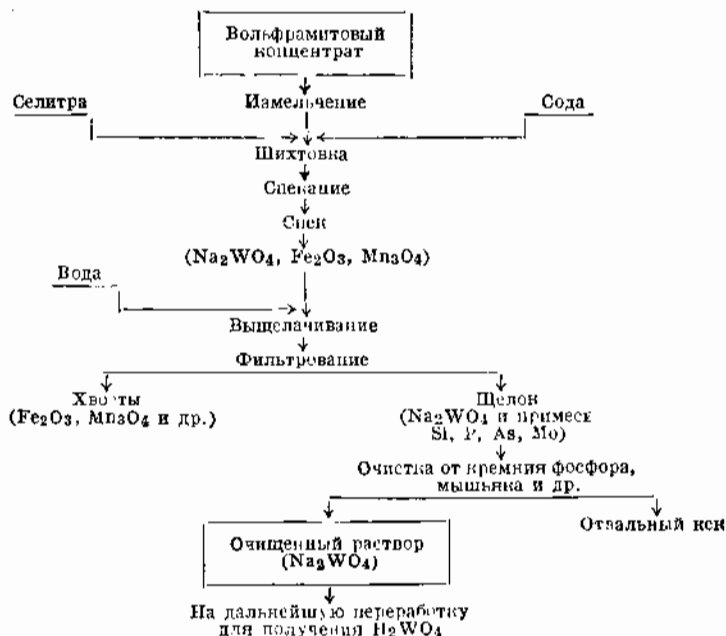
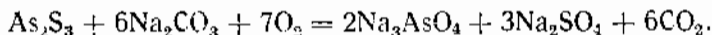
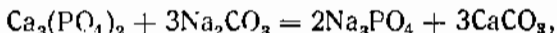
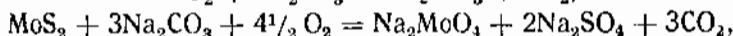
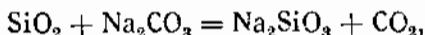


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки вольфрамитового концентрата по способу спекания с содой

от природы перерабатываемого сырья, при спекании с содой образуют растворимые натриевые соли:



Минерал олова SnO_2 (касситерит) взаимодействует с содой в незначительной степени. Образование станната натрия практически не происходит.

При температуре 800—850° материал представляет собой спекшуюся или полурасплавленную тестообразную массу, а при температуре 900—1000° — жидкий расплав.

Для обеспечения окисления железа и марганца в шихту обычно добавляют окислитель — селитру.

Шихта для спекания состоит из измельченного концентрата, соды, взятой с избытком 10—15% по отношению к теоретически необходимому количеству, и селитры в количестве 1—4% от веса шихты.

В результате спекания (сплавления) получается продукт (спек), в состав которого входят: вольфрамат натрия, окислы железа и марганца, натриевые соли примесей, избыточная сода и непрореагировавший минерал вольфрамит.

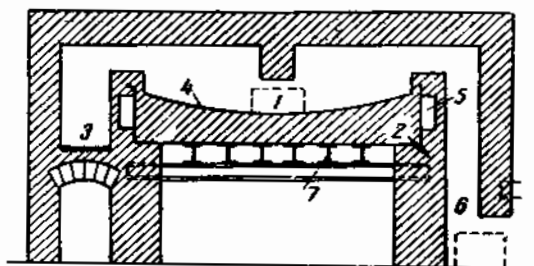


Рис. 3. Отражательная печь:

1 — рабочее окно; 2 — железный ящик; 3 — топка; 4 — под печи;
5 — воздушное охлаждение; 6 — боров; 7 — опорные балки

Обычно непрореагировавшая часть вольфрамита составляет 0,5—2% (степень разложения 98—99,5%).

В производственных условиях спекание вольфрамитового концентрата осуществляется в печах периодического или непрерывного действия. Периодический процесс целесообразен при относительно небольшом масштабе производства. При этом спекание шихты производится в небольших отражательных печах с площадью пода 6—8 м². Схематический разрез такой печи представлен на рис. 3.

Шихтование в этом случае производится в барабанных, конусных или лопастных смесителях с периодической загрузкой и выгрузкой. Вольфрамит, поступающий на шихтование, измельчают до крупности 0,12—0,15 мм.

Шихту загружают равномерным слоем непосредственно на подпечи (70—100 кг на 1 м² пода).

Подпечи рекомендуется изготовлять из огнеупорного основного кирпича. Можно применять также и шамотный кирпич.

Обычно процесс ведут при температуре 800—850°. В этом случае шихта находится в полурасплавленном состоянии. Повышение температуры до 900° несколько повышает степень разложения, однако приводит к более быстрому разрушению пода печи.

Продолжительность процесса спекания составляет 2—3 часа, в течение которых должно производиться частое перегревание шихты, для обеспечения доступа к ней кислорода. Спек после дробления поступает на водное выщелачивание.

При больших масштабах производства экономичен непрерывный процесс.

Один из вариантов непрерывного производственного процесса приведен на рис. 4.

Шихта, состоящая из тонко измельченного вольфрамита (зерна меньше 0,05 мм), соды (избыток 10% по отношению к теоретическому эквиваленту) и селитры (40% от веса шихты), непрерывно поступает из бункера через питатель в наклонно вращающуюся печь. Печь состоит из вращающейся трубы (наклон 6°), изготовленной из сплава железа с хромом. В трубе, обогреваемой спаружи, поддерживается температура 980—1000°. При этой температуре шихта плавится, плав медленно стекает вдоль трубы и, достигая разгрузочного отверстия, падает в выщелачиватель. При диаметре трубы 350 мм, длине 4,5 м и скорости вращения 4 об/мин шихта проходит через печь со скоростью 126 кг в час, что соответствует производительности 1500 кг WO_3 в сутки.

Железный выщелачиватель (диаметр 1800 мм, высота 850 мм), установленный под выгрузочным отверстием трубы, снабжен мешалкой (40 об/мин) и патрубками для спуска пульпы, расположенными на различной высоте.

Извлечение выщелачиваемого вольфрама в описываемом процессе составляет 99,3%. Основным затруднением при осуществлении процесса является быстрое разъедание трубы печи щелочным плавом. Наибольшую стойкость показали трубы из сплава железа с хромом: при толщине стенки 25 мм труба служит до 1000 часов.

Вторым затруднением является необходимость поддерживать температуру 980—1000° вдоль трубы печи вплоть до выгрузочного отверстия для предотвращения застывания плава в отдельных зонах.

Выщелачивание. При выщелачивании спека водой в раствор переходит вольфрамат натрия и растворимые соли примесей: силикат натрия Na_2SiO_3 , молибдат натрия Na_2MoO_4 , фосфат и арсенат натрия $Na_2HPO_4^*$ и Na_2HAsO_4 , сульфат натрия Na_2SO_4 и др.

В хвостах остаются нерастворимые соединения: Fe_2O_3 , Mn_2O_3 и др.

Выщелачивание проводится при температуре 80—90° (с целью ускорения процесса извлечения вольфрамата натрия в раствор) в железных чанах с мешалками или в барабанных выщелачивателях периодического или непрерывного действия.

Нагрев осуществляется глухим (через паровую рубашку или паровые змеевики) или острым паром. Последнее неудобно, так как растворы разбавляются конденсатом.

Барабанные вращающиеся выщелачиватели непрерывного действия подобны паровым мельницам для непрерывного мокрого измельчения. Для лучшего перемешивания и размола кусков

* В слабощелочных растворах фосфор и мышьяк присутствуют в виде ионов $(HPO_4)^{2-}$ и $(HAsO_4)^{2-}$, а не $(PO_4)^{3-}$ и $(AsO_4)^{3-}$.

спека, поступающего непосредственно из печи, в выпелачиватель загружают стальные шары.

После выпелачивания спека в течение 3—4 час. достигается достаточно полное извлечение в раствор воднорастворимого вольфрама. Хвосты должны содержать не более 0,02—0,03% растворимого вольфрама.

Крепкие щелока в зависимости от принятого производственного режима имеют удельный вес от 1,26 до 1,40. Это приблизительно отвечает содержанию в растворе 190—270 г/л WO_3 .

Вес сухих хвостов после выпелачивания составляет примерно 30—40% от веса взятого концентрата. Содержание общего WO_3 в хвостах колеблется от 2 до 6%.

При периодическом процессе после выпелачивания производится фильтрование на нутч-фильтрах, на рамных фильтрпрессах с чугунными или деревянными рамами или фильтрах другого типа. При непрерывном процессе применяют барабанные, дисковые, ленточные и другие вакуумные фильтры.

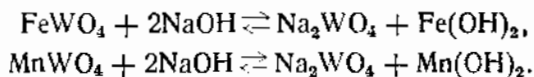
Разложение вольфрамита растворами едкого натра

Наряду со способами сплавления (спекания) с содой в производственной практике применяется также разложение вольфрамитового концентрата растворами едкого натра. Преимущество этого способа по сравнению со способом спекания заключается в сокращении числа операций технологической схемы. Спекание и выпелачивание заменяют одной операцией выпелачивания, устраняющей затраты, связанные с печным оборудованием и ведением процесса при высоких температурах. Кроме того, получаемые растворы вольфрамата натрия содержат меньше примесей.

Недостатком этого способа является необходимость применения для достижения удовлетворительного извлечения тонкоизмельченного концентрата и значительного избытка едкого натра.

Достаточно полное разложение тонкоизмельченного вольфрамитового концентрата (величина частиц 0,03—0,04 мм) достигается обработкой его растворами едкого натра при нормальном давлении и при нагревании до 100—110°.

В основе процесса лежат реакции:



Частичное окисление гидроакисей железа и марганца в гидроокиси за счет растворенного в воде кислорода содействует более полному протеканию реакций в сторону образования Na_2WO_4 .

Для того, чтобы реакция практически доходила до конца, необходим избыток едкого натра 50% и выше.

Величина избытка зависит от степени измельчения и состава концентрата.

Разложение осуществляется растворами едкого натра концентрацией 35—40% в стальных чанах, снабженных мешалками. Предварительно измельченный концентрат смешивается в чане с водой или разбавленным раствором едкого натра. Затем полученная пульпа подается насосом в реактор для разложения, где к ней добавляется необходимое количество щелочи. Раствор нагревают до кипения глухим паром. Разложение заканчивается в течение 4—5 час., после чего растворы разбавляются до удельного веса 1,3 и отстаиваются в течение 8—14 час. Осветленные растворы сливают в сборники. Осадок промывают водой в реакторе до содержания в промывной воде 2—5 г/л NaOH и не более 5 г/л WO_3 . Промывные воды используются для приготовления исходной пульпы. Осадок, отфильтрованный на барабанном вакуум-фильтре или фильтр-прессе, не должен содержать более 4% WO_3 .

Очистка растворов от примесей

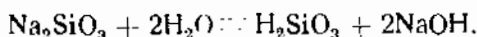
Примесями в растворах вольфрамата натрия являются растворимые натриевые соли кислот кремния, фосфора, мышьяка, молибдена и серы, содержание которых зависит от характера перерабатываемого сырья. Эти примеси могут загрязнять получаемую впоследствии из растворов вольфрамовую кислоту. Предварительная очистка растворов от примесей часто позволяет получить вольфрамовую кислоту достаточной степени чистоты. В некоторых отраслях промышленности, например для производства твердых сплавов, применяется вольфрамовая кислота без дополнительной очистки.

Отдельные примеси, например соединения фосфора и мышьяка, затрудняют отстаивание осажденной вольфрамовой кислоты и увеличивают потери вольфрама.

Очистка от кремнекислоты. При содержании кремнекислоты в растворе, превышающем 0,1% от содержания WO_3 , необходима его очистка, так как в противном случае конечный продукт — вольфрамовая кислота — будет сильно загрязнен кремнекислотой. Наиболее распространенным способом очистки от кремнекислоты является способ, основанный на осаждении кремнекислоты в определенном интервале pH.

Сущность процесса состоит в том, что при нейтрализации раствора до pH = 9—8 (слабо щелочная среда) силикат натрия под-

вергается гидролизу, в результате которого образуется кремневая кислота:



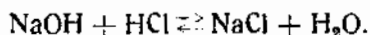
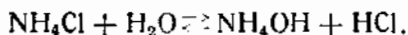
При кипячении раствора кремневая кислота коагулирует и выпадает в виде объемистого осадка.

Для нейтрализации щелоков обычно применяют соляную кислоту. Условия осаждения установлены исследованиями Е. П. Богомильской и Ш. И. Матусевич.

Осаждение ведется из растворов, содержащих 130—150 г/л WO_3 (уд. вес раствора 1,12—1,17). Соляная кислота добавляется к нагретым до кипения щелокам. Во избежание местных пересыщений кислотой (что может вызвать образование кремневольфраматов и метавольфраматов, понижающих извлечение вольфрама из растворов на последующих операциях) кислота вводится медленно, тонкими струйками, при постоянном перемешивании. Контроль нейтрализации осуществляется титрованием пробы раствора соляной кислотой по фенолфталеину. После нейтрализации растворы содержат от 1 до 0,1 г/л свободной щелочи.

Из нейтрализованных щелоков после кипячения выпадает кремневая кислота, а осветленный раствор передается на следующую операцию.

Вместо соляной кислоты для нейтрализации растворов используют иногда хлористый аммоний. Хлористый аммоний в водном растворе подвергается гидролизу с образованием соляной кислоты, которая нейтрализует щелочь:



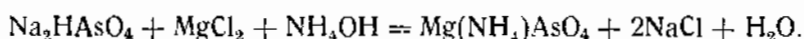
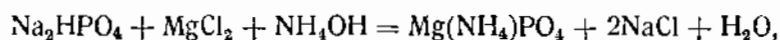
При этом устраняется опасность местных пересыщений кислотой. Применение NH_4Cl особенно целесообразно в том случае, если растворы после нейтрализации подвергают очистке от мышьяка и фосфора, так как присутствие NH_4Cl создает благоприятные условия для осаждения фосфата и арсената магния.

Очистка от фосфора и мышьяка. Мышьяк и фосфор при значительном их содержании в растворах могут, подобно кремнию, вызвать потери вольфрама на операциях получения вольфрамовой кислоты благодаря образованию фосфоровольфраматов и арсеновольфраматов (см. стр. 39). Замечено, что в присутствии этих соединений вольфрамовая кислота плохо отстаивается, что вызывает дополнительные потери. Мышьяк и фосфор могут быть осаждены из растворов в виде фосфатов и арсенатов магния.

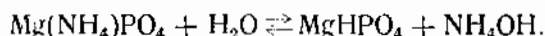
Наиболее совершенной является «аммонийномагниева очистка», основанная на осаждении из раствора малорастворимых аммонийномагневых фосфата и арсената: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость этих солей в воде при 0° составляет соответственно 0,023 и 0,034%. В присутствии избытка ионов Mg^{2+} и $(\text{NH}_4)^+$ растворимость понижается.

Реакции осаждения выражаются уравнениями:



Аммонийномагниевые соли могут подвергаться гидролизу с образованием более растворимых кислых фосфатов и арсенатов:



Как видно из написанной реакции, для предотвращения протекания гидролиза необходимо, чтобы в растворе был некоторый избыток аммиака. Кроме того, необходимо присутствие хлористого аммония который предотвращает выпадение гидроокиси магния, так как NH_4Cl понижает концентрацию ионов $(\text{OH})^-$ в растворе до такой степени, что не достигается величина произведения растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

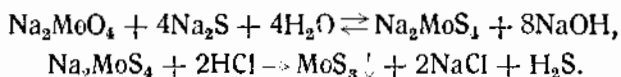
Аммонийномагниевые фосфаты и арсенат осаждают на холоду. В растворе создают необходимую концентрацию аммиака, хлористого аммония и добавляют хлористый магний с некоторым избытком против теоретически необходимого количества. При определенном соотношении добавленных в раствор реагентов после длительного стояния раствора (до 48 часов) выпадает кристаллический осадок аммонийномагневых солей.

Наряду с аммонийными солями частично осаждаются студнеобразные нормальные фосфат и арсенат $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Очистка от молибдена. Наиболее удовлетворительным промышленным способом отделения молибдена от вольфрама является осаждение молибдена в виде трисульфида — MoS_3 .

При добавлении сульфида натрия (Na_2S) в щелочной или нейтральный раствор, содержащий вольфрамат и молибдат натрия, молибден и вольфрам образуют сульфосоли (Na_2MoS_4 , Na_2WS_4), которые при подкислении раствора разлагаются с образованием нерастворимых сульфидов. Однако если в раствор добавить небольшое количество Na_2S , достаточное лишь для образования сульфосоли молибдена, то после подкисления раствора осаждается весь молибден в виде сульфида и только небольшое количество вольфрама (не более 1-2% от содержания в растворе).

В основе метода лежат реакции:



Подкисление раствора производится по индикатору конго-красный ($\text{pH} = 4-3$). После нагревания раствора в течение 2—3 час. осаждается коричневый осадок трисульфида молибдена — MoS_3 .

В слабокислых растворах после очистки от молибдена могут частично содержаться метавольфраматы натрия, что может привести к неполному осаждению вольфрама из растворов при последующих операциях. Для разрушения метасолей растворы подщелачивают едким натром и кипятят. В щелочной среде метасоли разрушаются.

Очистка шелоков от кремния, фосфора и мышьяка проводится в железных или деревянных чанах с мешалками. Каждый чан должен быть снабжен мерниками для растворов хлористого магния, соляной кислоты и др.

Очистка от молибдена может производиться в деревянных чанах или железных, выложенных кислотоупорной плиткой, или гуммированных чанах.

Выделение соединений вольфрама из растворов

Известны три способа выделения вольфрама из шелоков, содержащих вольфрамат натрия:

1. Непосредственное осаждение вольфрамовой кислоты.
2. Осаждение вольфрамата кальция с последующим его разложением кислотами с целью получения вольфрамовой кислоты.
3. Кристаллизация вольфрамата или паравольфрамата натрия, которые затем разлагаются кислотами.

Каждый из этих способов находит применение в промышленности, причем наиболее распространены первые два, которые описаны ниже.

Осаждение вольфрамовой кислоты. Непосредственное осаждение из растворов вольфрамовой кислоты сводится к обработке раствора вольфрамата натрия соляной, азотной или серной кислотами:



Обычно для разложения применяется соляная кислота с небольшой примесью азотной кислоты. Добавки азотной кислоты предотвращают частичное восстановление вольфрамовой кислоты ионами хлора до низших соединений, окрашенных в синий цвет, что понижает извлечение вольфрама в осадок.

Процесс осложняется склонностью вольфрамовой кислоты переходить в коллоидное состояние в виде белой вольфрамовой кислоты, что затрудняет фильтрование и отмывку осадка от ионов хлора и ведет к увеличенным потерям. Более грубозернистые осадки желтой вольфрамовой кислоты получаются при вливании концентрированных растворов вольфрамата натрия в кипящую соляную кислоту при энергичном перемешивании. Осаждение вольфрамовой кислоты производится в керамических чанах или железных чанах, гуммированных или выложенных изнутри кислотоупорными плитками.

Выпавший осадок вольфрамовой кислоты многократно промывают для удаления хлористого натрия и других растворимых примесей.

Среднее время отстаивания кислоты после каждой промывки, за исключением первой из них, составляет около 10 час. Обычно необходимо 6—8 промывок. Промывка производится горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Потери вольфрама, связанные с операцией промывки вольфрамовой кислоты, составляют значительную часть общего баланса производственных потерь. Извлечение на операции 98—99%.

Прямое осаждение вольфрамовой кислоты применяют в том случае, когда необходимо получить весьма тонкодисперсную вольфрамовую кислоту.

Осаждение вольфрамата кальция. Осаждение в виде вольфрамата кальция является наиболее распространенным методом выделения соединений вольфрама из растворов.

Преимуществом способа является получение (после разложения кислотой вольфрамата кальция) более грубодисперсной вольфрамовой кислоты, менее склонной к коллоидообразованию по сравнению с кислотой, непосредственно осажденной из растворов.

Малая растворимость вольфрамата кальция, понижающаяся с повышением температуры (см. стр. 39), обеспечивает достаточно полное его осаждение. Можно выделить 99,5% W, содержащегося в растворе.

Осаждение обычно осуществляют хлористым кальцием, водный раствор которого вливают в раствор вольфрамата натрия. При этом выпадает CaWO_4 в виде кристаллического, легко отстаивающегося осадка:

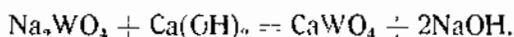


Рекомендуется вести осаждение из растворов, нагретых до кипения, содержащих 120—150 г/л WO_3 (уд. вес растворов 1,15—1,2) при содержании щелочи от 0,3 до 0,7%. Вместе с вольфраматом кальция выпадают другие нерастворимые кальциевые со-

ли: CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaMoO_4 , CaSO_4 . Путем предварительной очистки растворов можно значительно снизить содержание примесей кремния, фосфора, мышьяка и молибдена в осадке CaWO_4 .

Содержание CaSO_4 в осадке зависит от первоначального содержания Na_2SO_4 в растворе и применяемого для осаждения избытка хлористого кальция. Ввиду значительной растворимости CaSO_4 в воде (2 г/л) в случае необходимости возможно отмыть сульфат, промывая CaWO_4 горячей водой.

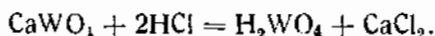
Осаждать вольфрамат кальция можно также гидроокисью кальция, применяемой в виде «известкового молока».



Однако в этом случае осадок получается с меньшим содержанием WO_3 .

Полученный вольфрамат кальция промывают водой, затем в виде пасты или пульпы он поступает на разложение.

Разложение вольфрамата кальция производится горячей концентрированной соляной кислотой:



Для предотвращения частичного восстановления вольфрамовой кислоты ионами хлора до синих соединений вольфрама низших валентностей к соляной кислоте добавляют до 1% HNO_3 .

Разложение осуществляется в железных чанах с кислотопорной футеровкой из керамических плиток или в гуммированных чанах. При этом вольфрамат кальция в виде пульпы или пасты постепенно подается в чан с нагретой до 90° соляной кислотой. Нагревание кислоты осуществляется острым паром.

Разложение длится 3—4 часа при постоянном нагреве. В процессе разложения растворяются содержащиеся в осадке примеси фосфора, мышьяка, частично молибдена и кремния.

Полученная вольфрамовая кислота тщательно отмывается декантацией от ионов кальция и хлора, как описано выше. Промытая вольфрамовая кислота фильтруется на нугч-фильтре, а затем на центрифуге. Для фильтрования применяют стеклянное полотно или перхлорвиниловую ткань.

Отфильтрованная и высушенная вольфрамовая кислота имеет следующий примерный состав: 99,53% H_2WO_4 , 0,02% FeO , 0,05% Al_2O_3 , 0,2% CaO , 0,2% SiO_2 .

Кислота такого состава является техническим продуктом, поэтому необходимо ее очищать. Предварительная очистка растворов снижает суммарное содержание примесей в ней до 0,1—0,2%.

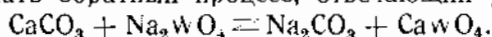
Для получения вольфрамового ангидрида вольфрамовую ки-

слоту прокаливают при температуре 600—650° на поду муфельных печей или во вращающихся печах.

§ 14. ПЕРЕРАБОТКА ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Спекание с содой

В отличие от вольфрамита при спекании шеелита с содой нельзя получить удовлетворительный выход выщелачиваемого вольфрама даже при значительном избытке соды в шихте. Это объясняется тем, что при последующей обработке сплава водой может протекать обратный процесс, отвечающий реакции:



По данным А. Н. Зеликмана и В. И. Рябовой, константа равновесия этой реакции, выраженная отношением весовых концентраций $\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{WO}_4]}$ в растворе при 90°, равна 0,78.

Из величины константы равновесия можно вычислить, какое минимальное количество соды по сравнению с требуемым по написанной выше реакции необходимо взять, чтобы перевести весь вольфрам в раствор.

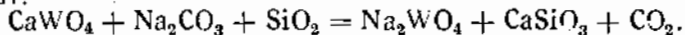
По реакции для образования 294 г Na_2WO_4 потребуется 106 г Na_2CO_3 (294 — молекулярный вес Na_2WO_4 , 106 — молекулярный вес соды).

Для того, чтобы вольфрамат натрия удерживался в растворе, необходимо, чтобы в растворе оставалось определенное количество соды, которое может быть подсчитано из величины константы равновесия:

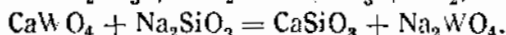
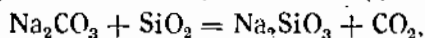
$$\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{294} = 0,78; \quad [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 294 \cdot 0,78 = 230 \text{ г.}$$

Общее количество соды, которое должно быть взято: $230 + 106 = 336$ г, что в 3,17 раза больше необходимого по реакции. Это минимально необходимое количество соды. Практически потребуется взять еще больший избыток.

Для обеспечения необратимости процесса разложения шеелита в шихту для спекания добавляют кварцевый песок в количестве, необходимом для связывания кальция в нерастворимый силикат:



По всей вероятности, первоначально протекает взаимодействие между содой и песком с образованием силиката натрия, который реагирует в свою очередь с вольфраматом кальция.



Таким образом, при переработке шеелита шихта состоит из измельченного шеелитового концентрата, соды (количество

которой берется с избытком 50—100% против теоретически необходимого количества) и кварцевого песка.

Спекание шихты проводится в печах того же типа, что и спекание шихты вольфрамита с содой.

Спек состоит из вольфрамата натрия, силиката кальция, силиката натрия, натриевых солей примесей (молибдена, мышьяка, фосфора и др.) и неразложившегося минерала шеелита. Дальнейшую обработку спека проводят аналогично обработке спека, полученного из вольфрамитового концентрата. Обобщенная схема переработки концентратов обоих типов представлена на схеме рис. 5.

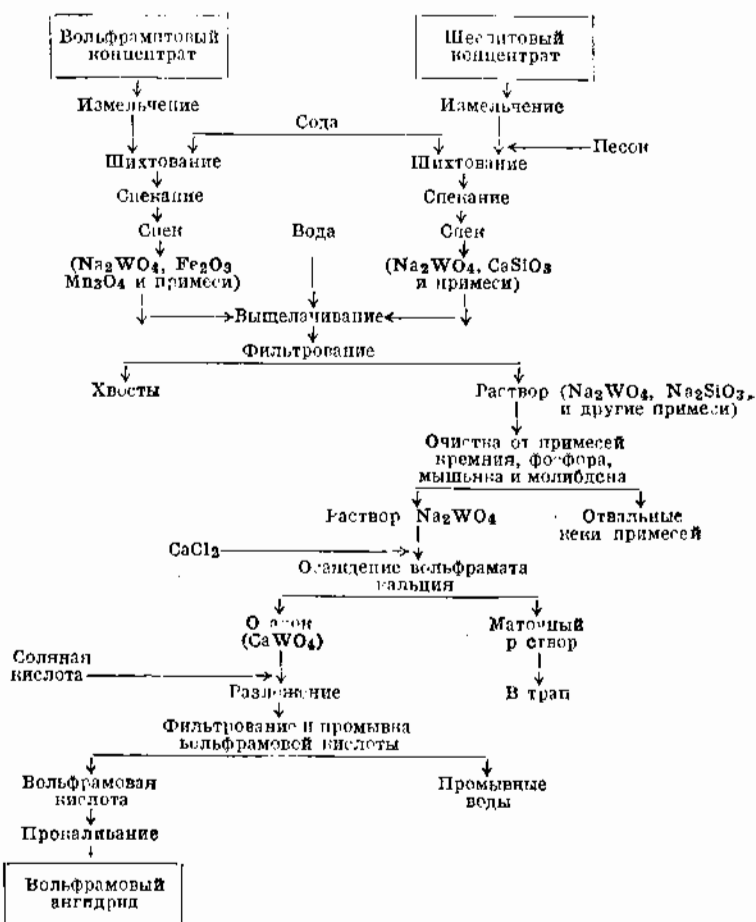
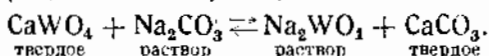


Рис. 5. Схема переработки вольфрамовых концентратов по способу спекания с содой

Разложение шеелитовых концентратов водными растворами соды

В основе процесса лежит реакция:



Константа равновесия и скорость протекания реакции сильно зависят от температуры. При температуре до 100° не достигается удовлетворительного извлечения вольфрама в раствор. Исследования И. С. Масленицкого показали, что при температуре 180—200° реакция протекает с достаточной скоростью и полнотой. Так, при обработке шеелита раствором соды, взятой с избытком 250—300% против теоретического количества при температуре 180—200°, в раствор переходит 95—98% вольфрама (рис. 6).

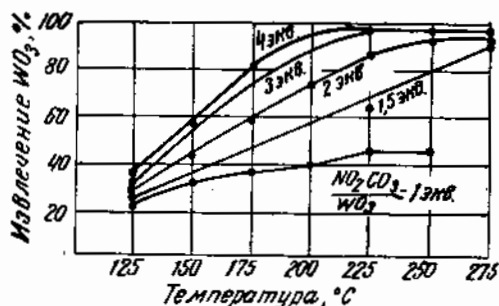


Рис. 6. Зависимость извлечения вольфрама от температуры при обработке шеелитового концентрата растворами соды (по И. Н. Масленицкому)

Когда требуется поднять температуру раствора выше его температуры кипения при атмосферном давлении, нагрев в открытых сосудах заменяют нагревом в автоклавах, представляющих собой герметически закрытые сосуды.

При нагревании в автоклаве водного раствора до температуры 200° давление паров воды в нем достигает 15 атм.

Разложение шеелита растворами соды в автоклавах было впервые разработано в СССР. Процесс был предложен проф. В. С. Сырокомским в 1930 г. Позже условия проведения процесса были детально изучены И. Н. Масленицким.

Этим способом целесообразно обрабатывать низкосортные (содержащие до 20% WO_3) шеелитовые концентраты и богатые (до 5% WO_3) хвосты обогатительных фабрик.

Разложение шеелитового концентрата растворами соды имеет несомненные преимущества перед способом сплавления с содой

и песком в применении к низкосортному сырью. Сплавление в этом случае вызвало бы необходимость пропускания через печь большого количества пустой породы, что экономически менее выгодно.

Количество соды, необходимое для полного разложения шеелитового концентрата, зависит от содержания WO_3 в концентрате. Так, по данным И. Н. Масленицкого, для разложения богатых концентратов необходимо тройное количество соды по отношению к теоретическому эквиваленту. Для бедных концентратов количество соды превышает в 4—4,5 раза теоретический эквивалент (рис. 7).

Процесс может осуществляться в автоклавах с механической мешалкой и обогревом глухим паром (рубашка, змеевик) или с обогревом острым паром.

В последнем случае перемешивание осуществляется за счет «барботаж» (всплывание пузырьков пара на поверхность пульпы).

Бвиду того, что в автоклаве развивается большое давление при высокой температуре (до 200°), необходима достаточная механическая прочность автоклава и коррозионная устойчивость материала по отношению к содовым растворам. Этим условиям отвечают никелевые стали и углеродистая сталь марки Ст. 3. Кроме того, в автоклаве должен быть обеспечен быстрый подогрев пульпы и эффективное перемешивание.

На рис. 8 показана конструкция автоклава с механической мешалкой и змеевиковым нагревателем. Одной из важных деталей автоклава этого типа является сальниковое уплотнение вала мешалки, которое должно выдерживать развиваемое в автоклаве давление.

Смесь соды и измельченного до 0,05—0,06 мм шеелитового концентрата в виде водной пульпы периодически подается из смесителей в автоклав при помощи насоса.

Автоклавная пульпа после определенного времени выщелачивания в автоклаве первоначально подается в так называемый «самонспаритель» — аппарат, находящийся под более низким давлением, чем автоклав, например под давлением 1,5—2 атм. Благодаря разности давлений пульпа из автоклава передавли-

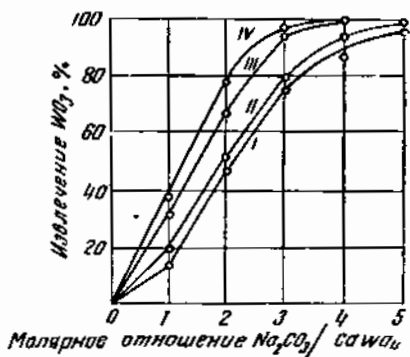


Рис. 7. Зависимость извлечения вольфрама от содержания WO_3 в обрабатываемом шеелитовом концентрате (по И. Н. Масленицкому).

Концентрат с содержанием:
I — 2,8% WO_3 ; II — 5,6% WO_3 ; III — 9,75% WO_3 ; IV — 19,85% WO_3 .

вается в самоиспаритель, в котором происходит интенсивное испарение (вскипание) и за счет этого быстрое охлаждение пульпы.

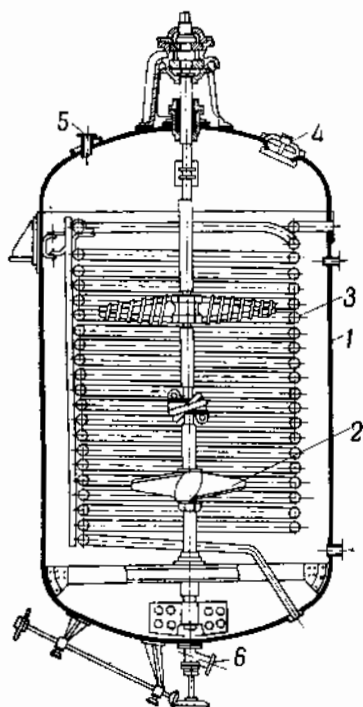


Рис. 8. Автоклав с мешалкой и змеевиком:

1 — корпус; 2 — мешалка; 3 — змеевик; 4 — ремонтный лаз; 5 — патрубок для загрузки; 6 — патрубок для выгрузки

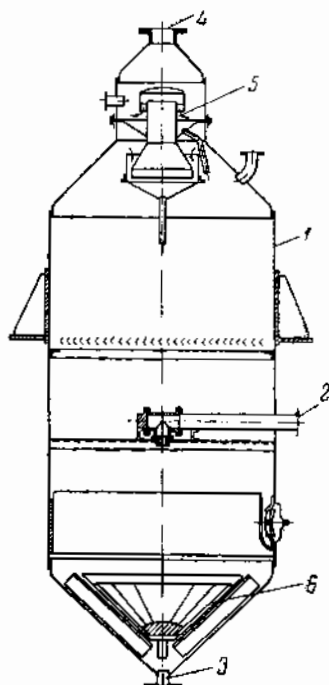


Рис. 9. Самоиспаритель для автоклавной пульпы

Эскиз самоиспарителя приведен на рис. 9. Он представляет собой цилиндрический стальной сосуд 1 с коническими верхним и нижним днищами. Пульпа из автоклава поступает в центральную часть испарителя по трубе 2. Образующийся пар (один объем пульпы, нагретой до 200°, выделяет в самоиспарителе до 100 объемов пара) выпускают через патрубок 4, предварительно пропуская его через каплеотделитель 5. Выпуск пульпы производится через нижний патрубок 3.

Нижнее днище предохраняется от разрушительной силы поступающей струи пульпы отбойниками из броневых плит 6.

Пульпа из испарителя перекачивается в сборники и далее поступает на фильтрацию и промывку.

Из полученных щелоков после их очистки осаждают вольфрамат кальция (см. стр. 60).

Разложение шеелитовых концентратов кислотами

Помимо описанных выше способов разложения, шеелитовые концентраты подвергают непосредственному разложению соляной кислотой. Схема переработки приведена на рис. 10. Процесс разложения протекает по реакции

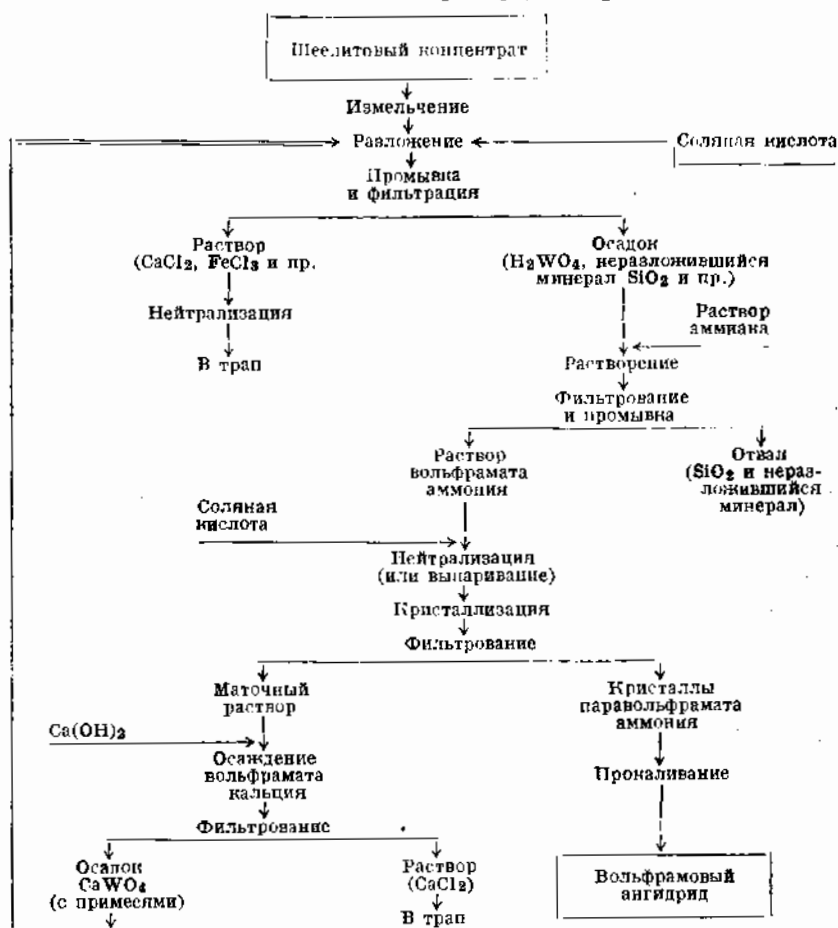
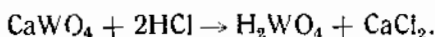


Рис. 10. Технологическая схема переработки шеелитового концентрата кислотным способом

В результате разложения хлористый кальций и другие растворимые примеси переходят в раствор, а вольфрамовая кислота с примесями кремнезема и неразложившегося шеелита остается в осадке.

В процессе разложения соляной кислотой может произойти частичное восстановление вольфрамовой кислоты до соединений низшей валентности.

Для предотвращения этого прибавляют 0,2—0,5% HNO_3 .

Примесь синих соединений к желтой вольфрамовой кислоте обуславливает зеленую окраску осадка. В присутствии азотной кислоты получают однородные желтые осадки.

Разложение производится в железных чанах, выложенных твердой резиной или кислотоупорной плиткой и снабженных мешалками.

Шеелитовый концентрат предварительно измельчают до крупности 0,1—0,04 мм. В реактор загружают концентрированную соляную кислоту, взятую из расчета 100% избытка сверх теоретического количества, и добавляют азотную кислоту. Затем загружают концентрат. Процесс ведется при нагревании до 70—80° в течение 6—8 часов.

По окончании процесса разложения осадок, состоящий из вольфрамовой кислоты, неразложившегося минерала и кремнезема, тщательно промывают 5—6 раз горячей водой. Для предотвращения перехода вольфрамовой кислоты в коллоидную форму к промывным водам, начиная с третьей промывки, добавляют соляную кислоту до содержания 1% HCl . Тщательная промывка необходима для удаления хлористого кальция, образовавшегося в процессе разложения. При последующих операциях, связанных с переводом вольфрамовой кислоты в раствор, оставшийся хлористый кальций будет осаждать вольфрамат кальция, что повлечет к уменьшению извлечения вольфрама в раствор.

Промытый осадок технической вольфрамовой кислоты, содержащей 2—3% примесей, поступает на очистку (см. схему на рис. 10) по аммиачному способу, описанному в § 15.

Часто шеелитовые концентраты содержат примесь молибдена в виде повеллита.

Содержание молибдена в шеелитовых концентратах иногда достигает 5%, а среднее его содержание составляет 0,5—1%.

При разложении концентрата кислотой наряду с вольфрамовой образуется молибденовая кислота, которая частично растворяется в избытке соляной кислоты.

В технической вольфрамовой кислоте остается 50—25% молибдена от первоначального количества. Таким образом, при разложении шеелита соляной кислотой происходит частичное

отделение молибдена от вольфрама. Это в равной мере относится к разложению осадка вольфрамата кальция (см. стр. 61). Более полное отделение молибдена достигается, если разложение шеелитового концентрата кислотой производится в присутствии восстановителя.

Так, при добавлении ферросилиция (75% Si, остальное железо) к шеелиту в процессе разложения происходит медленное растворение ферросилиция с выделением водорода. Последний восстанавливает шестивалентный молибден до низших соединений синего цвета, которые переходят в раствор.

Вольфрамовая кислота при этом восстанавливается в незначительной степени.

§ 15. ОЧИСТКА ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Техническая вольфрамовая кислота, полученная одним из описанных выше методов, может содержать от 0,2 до 3% примесей в виде солей кальция и натрия, не удаленных при промывке, кремнекислоты, молибденовой кислоты, адсорбированных солей железа, марганца и алюминия, соединений фосфора, мышьяка и др. и неразложившегося шеелита (в случае кислоты, полученной после разложения шеелитового концентрата).

Суммарное содержание SiO_2 , щелочных и щелочноземельных металлов, обычно составляющих основную массу примесей, характеризуется «остатком от хлорирования». Последний представляет собой результат хлорирования точной навески вольфрамовой кислоты (или вольфрамового ангидрида) сухим хлором или хлористым водородом при температуре 800° . При хлорировании удаляются летучие хлориды вольфрама, железа, марганца, алюминия, фосфора и др. Остаток, состоящий из SiO_2 и хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, характеризует суммарное содержание этих примесей в вольфрамовой кислоте. Обычно величина «остатка от хлорирования» является одним из основных показателей в технических условиях на чистоту продукта. Так, в вольфрамовой кислоте или ангидриде, применяемых для производства вольфрамовой проволоки, остаток от хлорирования не превышает 0,1%, а в ангидриде, применяемом для производства карбида вольфрама, — 0,1--0,15%.

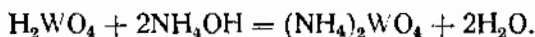
Общепринятым является аммиачный метод очистки вольфрамовой кислоты. Последняя легко растворяется в аммиаке с образованием раствора вольфрамата аммония. При этом большая часть примесей остается в осадке: SiO_2 , гидроокиси железа и марганца и кальций в виде CaWO_4 .

Из аммиачного раствора вольфрам осаждается в виде вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония.

Растворение H_2WO_4 в аммиаке. Вольфрамовая кислота, высушенная при температуре не выше 170° , легко растворяется в водном растворе аммиака. Высушенная при этой температуре, она содержит 7—8% H_2O , что практически соответствует формуле H_2WO_4 .

При более высокой температуре высушивания теряется конституционная вода и понижается способность к растворению в аммиаке. Прокаливание H_2WO_4 при 500° приводит к полной потере воды и образованию вольфрамового ангидрида, трудно растворимого в аммиаке.

Растворение протекает согласно уравнению

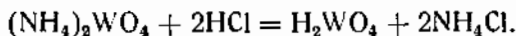


Процесс растворения осуществляется в чанах из нержавеющей стали либо в железных гуммированных или фарфоровых чанах, снабженных мешалками. В некоторых случаях вольфрамовая кислота поступает на растворение в виде предварительно приготовленной суспензии (1,5 л воды на 1 кг WO_3), нагретой до 80 — 85° . Суспензия вливается в реактор, содержащий раствор 25%-ного аммиака (на 100 кг WO_3 затрачивается 115 л аммиака уд. веса 0,91). После отстаивания в течение 8—12 час. аммиачные растворы отделяются от осадка декантацией. Растворы имеют уд. вес 1,29—1,30, что соответствует концентрации 320—330 г/л WO_3 .

Аммиачные растворы свободны от основной массы примесей, содержавшихся в технической вольфрамовой кислоте. Однако они могут содержать молибден, соли натрия, магния и примесь железа. Растворение в аммиаке является совершенным методом очистки от кремнекислоты.

Из аммиачных растворов вольфрам выделяется в виде вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония.

Осаждение в виде H_2WO_4 . Реакция осаждения вольфрамовой кислоты из аммиачных растворов выражается уравнением:



Процесс осуществляется аналогично процессу осаждения кислоты из растворов Na_2WO_4 . Нагретые аммиачные растворы быстро вливают в кипящую соляную кислоту. При таком способе осаждения предотвращается коллоидообразование и выпадает гидратированная H_2WO_4 яркожелтого цвета.

Осаждение проводится в железных гуммированных или выложенных кислотоупорной плиткой чанах.

Осадки H_2WO_4 склонны адсорбировать растворимые примеси из раствора, которые частично удаляются промывкой осадка во-

дой, подкисленной 5% HCl. Коллоидообразование все же всегда имеет место при длительной промывке осадка.

Промытый осадок кислоты фильтруют на нутч-филтре, затем отжимают на центрифуге, сушат при температуре 100—150° и прокаливают с целью получения вольфрамового ангидрида.

Для получения более чистой H_2WO_4 производится повторное растворение в аммиаке и пересаживание кислоты.

Осаждение паравольфрамата аммония. Аммиачные растворы вольфрамовой кислоты неустойчивы. При стоянии, по мере испарения аммиака, из растворов кристаллизуется малорастворимая соль — паравольфраMAT аммония, имеющий формулу: $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$. При кристаллизации на холоду соль выпадает в виде тонких белых игл с 11 молекулами воды. Из кипящих растворов выпадает пластинчатый паравольфраMAT с 5 молекулами воды. Растворимость паравольфрамата сильно зависит от температуры: при 17° растворимость соли составляет 0,064 г безводной соли на 100 г раствора, при 70° — 7,97 г соли на 100 г раствора.

Для выделения паравольфрамата из аммиачного раствора пользуются методом выпаривания или методом нейтрализации раствора. По методу выпаривания аммиачный раствор, разбавленный до удельного веса 1,12, выпаривают примерно до одной пятой своего объема в чугунных эмалированных чашах, снабженных паровой рубашкой. После охлаждения из раствора выпадают кристаллы пластинчатой модификации, которые отжимают на фильтре, промывают холодной водой и сушат. При этом из каждых 100 кг исходного WO_3 получают 100 кг безводной соли, что примерно отвечает выходу 88%. Более глубокую кристаллизацию проводить нежелательно во избежание загрязнения кристаллов примесями.

Выпаривание может быть ускорено пропусканием в раствор воздуха.

Из маточного раствора, обогащенного примесями, вольфрам осаждается в виде $CaWO_4$ или H_2WO_4 , которые возвращают на соответствующие стадии производства.

Если в исходном растворе вольфрамата аммония присутствует молибден, то вместе с паравольфраMATом аммония кристаллизуется парамолибдат аммония. Однако паравольфраMAT — менее растворимая соль, чем парамолибдат. Поэтому путем применения фракционной кристаллизации возможно отделить молибден от вольфрама.

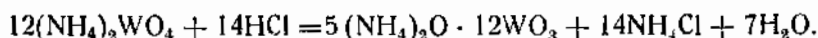
На рис. 11 показана зависимость количества выпавших кристаллов паравольфрамата и парамолибдата аммония от степени выпаривания раствора.

Например, при испарении 60% жидкости выпадает в осадок 55% вольфрама, находившегося в растворе, и только 12% молибдена. Таким образом, первые фракции кристаллов паравольфрамата аммония могут содержать лишь следы молибдена, что позволяет использовать их для производства чистого металлического вольфрама.

Следующая фракция соли, выделенная из маточного раствора, содержит повышенное количество молибдена. Она может быть использована, например, для получения сплава вольфрама с молибденом.

Методом нейтрализации выделяют из холодных аммиачных растворов игольчатый паравольфрамат аммония (с 11 молекулами H_2O).

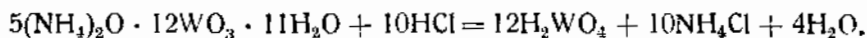
Реакция протекает согласно уравнению



Нейтрализация раствора производится медленным, осторожным добавлением HCl при постоянном перемешивании во избежание местного пересыщения кислотой, которое может привести к образованию метавольфраматов. Нейтрализацию производят до $pH = 7-8$.

После 24 часов стояния раствора кристаллы паравольфрамата выделяются почти количественно.

Обычно соль имеет высокую степень чистоты. Для получения H_2WO_4 паравольфрамат прокалывают или разлагают соляной кислотой по реакции.



Для этого соль небольшими порциями загружают в реактор, содержащий концентрированную HCl , после чего раствор доводится до кипения. Реакция разложения длится 2 часа. На разложение 100 кг паравольфрамата затрачивается примерно 120 л концентрированной соляной кислоты (что соответствует примерно четырехкратному избытку).

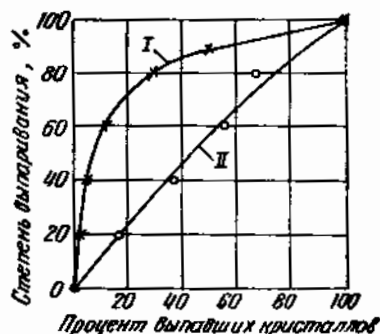
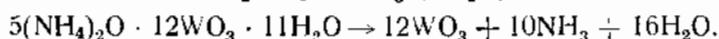
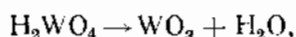


Рис. 11. Зависимость количества выпавших кристаллов парамольбдата (I) и паравольфрамата аммония (II) от степени выпаривания раствора

§ 16. ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА

Трехокись вольфрама получают прокаливанием вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония:



Вольфрамовая кислота полностью теряет воду при температуре 500°, паравольфрамат аммония разлагается нацело при температуре выше 250°.

Для получения металлического вольфрама, а также карбида вольфрама важную роль, помимо чистоты вольфрамового ангидрида, играет величина его частиц, которая зависит от условий получения вольфрамовой кислоты и от температуры прокаливания. Величину зерен любого порошка можно косвенно характеризовать величиной насыпного веса. Насыпным весом порошка называется вес единицы объема свободно насыпанного порошка. Обычно насыпной вес выражается в г/см³.

Мелкозернистые (тонкие) порошки имеют меньший насыпной вес, чем грубозернистые. Это объясняется тем, что «тонкие» порошки обладают большей общей поверхностью и, следовательно, силы сцепления (силы трения) между частицами проявляются в них в большей степени, чем в крупнозернистых порошках. Эти силы препятствуют уплотнению порошка, поэтому мелкозернистый порошок занимает больший объем, чем грубозернистый.

Величина насыпного веса вольфрамового ангидрида в зависимости от температуры прокаливания приведена в табл. 7.

Таблица 7
Насыпной вес вольфрамового ангидрида

Температура прокаливания, °С	Насыпной вес, г/см ³
550	0,40
600	0,46
700	0,52
800	0,76

Прокаливание вольфрамовой кислоты или паравольфрамата аммония производится в электрических муфельных печах. Муфель изготавливается из нержавеющей стали или при получении особо чистого продукта из кварца. Температура прокаливания изменяется в пределах 600—800°.

Выбор температуры прокаливания зависит от требований, предъявляемых к зернистости порошка.

Следует учитывать, что при 800—850° возможны заметные потери вследствие улетучивания вольфрамового ангидрида.

Технические условия на вольфрамовый ангидрид приведены ниже.

Технические условия на вольфрамовый ангидрид

	Для про- мышлен- ности твердых сплавов	Для ален- тропромы- шленности
Трехокись вольфрама, не менее, %	99,9	99,95
Мышьяк, не более, %	0,015	0,02
Фосфор, не более, %	0,025	0,01
Сера, не более, %	0,015	0,02
Полуторные окислы, не более, %	0,04	0,01
Окись кальция	не норм.	0,01
Молибден	0,10	0,02
Остаток после гидрохлорирования, не более, %	0,10	0,10
Насыпной вес, г/см ³	0,7—1,0	—

Глава IV

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Производство компактного металлического вольфрама основано на способе порошковой металлургии (или металлокерамики), который в 1826 г. был впервые разработан русским исследователем П. Н. Соболевским применительно к производству изделий из платины.

Способ порошковой металлургии позволяет получить компактный металл из порошкообразного металла без его расплавления.

Это особенно важно для производства такого тугоплавкого металла, как вольфрам (температура плавления 3400°), плавление которого затруднительно.

Получение компактного металла из металлического порошка состоит из операций прессования порошка в заготовку, последующего спекания заготовок (нагревание сжатой заготовки при определенной температуре) и механической обработки заготовок после спекания.

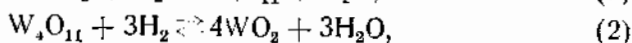
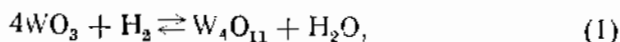
Порошкообразный вольфрам может быть получен восстановлением соединений вольфрама (триоксида вольфрама, вольфрамовой кислоты и ее солей) различными восстановителями при сравнительно низкой температуре $800\text{--}1200^{\circ}$. В зависимости от чистоты исходных материалов и применяемого восстановителя получаются порошки различной чистоты и зернистости. Наиболее высокие требования предъявляются к порошкам, предназначенным для производства ковкого вольфрама.

Восстановление может осуществляться водородом, углеродом, металлами (алюминием, кремнием, натрием и др.), а также с помощью электролиза.

Наибольшее практическое значение имеют процессы восстановления триоксида вольфрама водородом и углеродом, причем при водородном восстановлении получается наиболее чистый металл.

§ 17. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРЕХОКСИ ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ

Восстановление вольфрамового ангидрида водородом протекает в три стадии:



Эти реакции обратимы, и условия протекания их определяются значением константы равновесия. Константа равновесия написанных выше реакций выражается отношением парциальных давлений паров воды и водорода:

$$K_p = -\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Величина константы равновесия изменяется с изменением температуры. Зависимость константы равновесия от температуры для реакций восстановления оксидов вольфрама выражается уравнениями:

для реакции (1)

$$\lg K_{p_1} = -\frac{2462}{T} + 3,15,$$

для реакции (2)

$$\lg K_{p_2} = -\frac{817}{T} + 0,88,$$

для реакции (3)

$$\lg K_{p_3} = -\frac{111}{T} + 0,845.$$

Если эту зависимость выразить графически, откладывая по ординате значения $\lg K_p$, а по абсциссе $\frac{1}{T}$, то получим прямые линии (рис. 12).

Знание величин констант равновесия при различных температурах дает возможность найти наиболее благоприятные условия восстановления оксидов вольфрама.

Каждой величине $\lg K_p$, откладываемой на ординате, соответствует определенное соотношение паров воды и водорода в газах. Пусть при температуре 850° состав газов отвечает точке А. В этом случае восстановление WO_3 протекать не будет, так как содержание паров воды в газах выше равновесного. Чтобы восстановление протекало, необходимо снизить содержание паров воды в водороде, осушить водород. При 850° восстановление до вольфрама произойдет только при условии, что значение $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ будет меньше, чем значение, соответствующее точ-

ке В. Если оно будет несколько выше, то восстановление произойдет только до WO_2 . Следовательно, при каждой температуре в зависимости от состава газовой фазы (соотношения паров воды и водорода в газах) в устойчивом состоянии может находиться вольфрам или какой-либо из его окислов (рис. 13).

Так, при 700° при содержании в газах меньше 23% H_2 устойчив окисел WO_3 (его восстановление в этих условиях невозможно); при

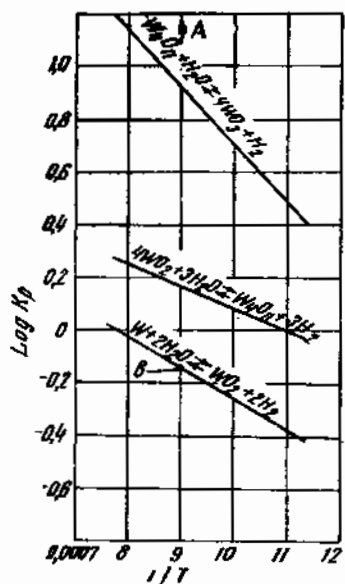


Рис. 12. Зависимость константы равновесия от температуры для реакций восстановления окислов вольфрама водородом

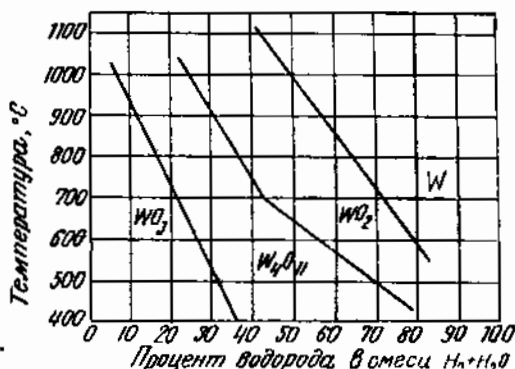


Рис. 13. Области устойчивого состояния окислов вольфрама в смеси $H_2 + H_2O$ при различных температурах

содержании в газах от 23 до 45% H_2 устойчив окисел W_4O_{11} ; от 45 до 73% H_2 устойчив окисел WO_2 , при содержании в газах выше 73% H_2 устойчив металлический вольфрам.

Чем меньше влаги содержит водород, тем ниже предельная температура восстановления. Наиболее успешно восстановление протекает при тщательной осушке водорода, подаваемого в печь. На содержание влаги в смеси оказывает большое влияние скорость пропускания водорода через печь. Чем больше скорость пропускания водорода, тем меньше содержание влаги.

Печи для восстановления

Восстановление вольфрамового ангидрида водородом производится в многотрубных печах с непрерывным или периодическим продвижением восстанавливаемого материала вдоль трубы. Печь состоит из горизонтально расположенных стальных

труб диаметром 50—100 мм, заключенных в железный кожух, заполненный теплоизоляционным материалом. В одном кожухе монтируют от 2 до 18 труб. Нагрев осуществляется газом или с помощью электроспирали. Наибольшее распространение получили электрические печи. Нагреватель в виде нихромовой проволоки или ленты наматывают на покрытую слоем изоляции трубу, после чего пространство между трубами и кожухом заполняют теплоизолирующей засыпкой (рис. 14).

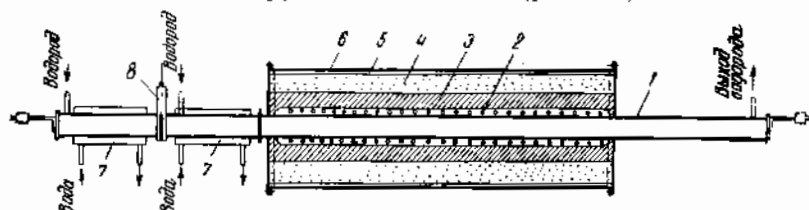


Рис. 14. Электрическая печь для восстановления окислов вольфрама водородом:

1 — железная труба; 2 — нихромовая обмотка по слою асбеста, промазанного шамотом; 3 — фасонный шамотный кирпич; 4 — тепловая изоляция из шамотной крупки; 5 — асбестовая теплоизоляция; 6 — железный кожух; 7 — холодильники; 8 — шлюз, закрывающийся при выгрузке

Более удобными в эксплуатации являются печи, в которых спирали из нихромовой проволоки или нихромовой ленты монтированы в пазах фасонного кирпича, образующего камеру вокруг стальных труб.

Зона нагрева в трубчатых печах имеет длину 1,5—2 м, причем спираль уложена так, чтобы обеспечить плавное повышение температуры по длине трубы.

Один конец трубы снабжен холодильником. Вольфрамовый ангидрид насыпается тонким слоем в никелевые лодочки, которые постепенно продвигаются через печь навстречу току водорода.

Питание печей водородом. Водород, поступающий в печь, должен быть хорошо осушен и очищен от примесей кислорода и двуокиси углерода.

Для получения чистого вольфрамового порошка предпочитают применять электролитический водород, т. е. водород, полученный при разложении водных растворов едкого натра электрическим током.

В этом случае необходима только очистка от кислорода и осушка. Водород, поступающий из электролизера, собирается в газгольдеры, из которых подается по газопроводу к печам, проходя предварительно систему очистки. Принципиальная схема очистки водорода приведена на рис. 15.

Очистка от кислорода достигается пропусканием газа через нагретую до $700-800^{\circ}$ медную стружку. Поверхность меди играет роль катализатора при реакции взаимодействия кислорода с водородом. Пары воды удаляются при пропускании водорода через осушительную систему, состоящую из колонок, наполненных веществами, поглощающими влагу (едким натром, хлористым кальцием, силикагелем, фосфорным ангидридом).

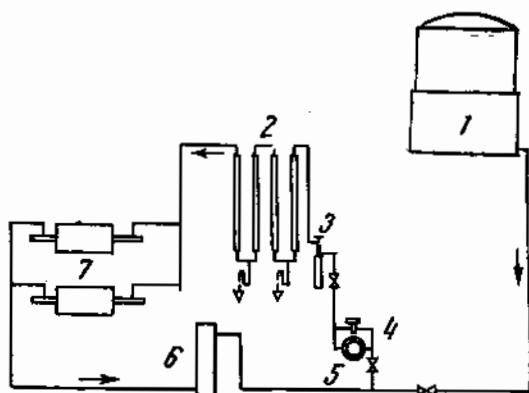


Рис. 15. Схема питания печей водородом:

1 — газодержатель; 2 — осушительные колонки; 3 — печь для очистки от кислорода; 4 — регулирующий вентиль; 5 — циркуляционный насос; 6 — холодильник; 7 — печи

Наиболее удобно на первых стадиях осушки применять силикагель (гранулированную высушенную кремневую кислоту), обладающий высокой поглощательной способностью. Регенерация этого осушителя с целью повторного его использования производится простым нагреванием до 180° . При нагревании из силикагеля удаляется поглощенная им влага. Нагреватель может быть помещен в самую колонку с силикагелем. После определенного времени работы колонки она переключается на регенерацию. После регенерации колонка снова включается в систему осушки.

Для удаления следов влаги газ пропускают через поглотитель с фосфорным ангидридом.

Режим восстановления

Практически восстановление вольфрамового ангидрида ведут в две стадии.

Первоначально проводится восстановление при температуре $720-730^{\circ}$ до образования коричневой двуокиси WO_2 . Затем полученная двуокись смешивается с равным количеством вольфра-

мового ангидрида, и смесь восстанавливается до вольфрама при температуре 800—860°.

Такой режим обеспечивает получение порошка необходимой степени дисперсности, обладающего наивыгоднейшим набором зерен. Для производства вольфрамовой проволоки применяют порошки со средней величиной частиц от 2 до 3 μ при наборе зерен от 0,5 до 6 μ .

На первой стадии восстановления температура вдоль трубы печи постепенно повышается от 520 до 720°, скорость продвижения лодочек составляет примерно 112 см/час, время пребывания лодочки в горячей зоне печи около 1,5 часа при скорости пропускания водорода 600—700 л/час.

На второй стадии восстановления температура вдоль трубы печи постепенно повышается от 600 до 850°, скорость продвижения лодочек составляет примерно 50 см/час при времени пребывания лодочки в горячей зоне 3,5 часа и скорости тока водорода 800—1000 л/час.

Размер частиц вольфрамового порошка

Размер частиц получаемого порошкообразного металлического вольфрама зависит от ряда факторов, из которых наиболее важными являются температурный режим восстановления, величина частиц исходных окислов и скорость пропускания водорода через трубу печи.

Влияние температуры и величины частиц исходных окислов взаимосвязаны.

Из крупнозернистого вольфрамового ангидрида нельзя получить мелкий порошок, но из мелкой окиси может получиться крупнозернистый вольфрамовый порошок. Это обусловлено ростом частиц окислов, скорость которого увеличивается с повышением температуры. Наибольшую тенденцию к росту проявляют частицы WO_3 ; наименьшую — WO_2 .

Кроме того, тонкодисперсные окислы обнаруживают большую скорость роста, чем грубодисперсные.

Так, например, частицы WO_3 крупностью до 1 μ заметно растут уже при 400° и быстро — при 850°. При величине частиц от 1 до 5 μ рост частиц WO_3 проявляется при 600—800°.

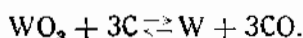
Чтобы избежать значительного роста частиц, необходимо восстанавливать WO_3 при возможно более низкой температуре (в низкотемпературной зоне печи) с тем, чтобы в высокотемпературной зоне происходило восстановление только окисла WO_2 . Это достигается в производстве путем медленного продвижения лодочек из зон печи с низкой температурой к высокотемпературной зоне печи.

Увеличение скорости пропускания водорода способствует получению мелких порошков. Это объясняется ускорением реакции восстановления, что обеспечивает восстановление WO_3 в низкотемпературной зоне печи.

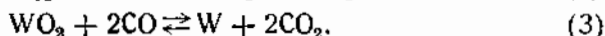
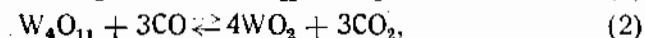
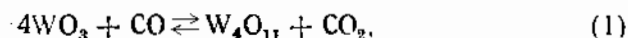
§ 18. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА УГЛЕРОДОМ

Порошкообразный вольфрам, полученный восстановлением его окислов углеродом, применяется в производстве твердых сплавов для получения карбида вольфрама. Такой вольфрам всегда содержит примесь углерода.

Суммарная реакция восстановления вольфрамового ангидрида углеродом выражается уравнением



В действительности восстановление идет через промежуточные стадии образования низших окислов подобно восстановлению водородом. Основную роль в процессе восстановления играет не углерод, а окись углерода — CO , которая восстанавливает окислы вольфрама по реакциям:



Образующаяся двуокись углерода при температуре реакции взаимодействует с углеродом шихты согласно реакции



Константа равновесия всех четырех реакций выражается отношением парциальных давлений газов CO и CO_2

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}.$$

Зависимость $\lg K_p$ от температуры выражается уравнениями:

$$\lg K_{p_1} = \frac{1555,5}{T} - 1,1427,$$

$$\lg K_{p_2} = \frac{1029}{T} - 0,7884,$$

$$\lg K_{p_3} = \frac{321,6}{T} - 0,0647.$$

На рис. 16 приведен равновесный состав газовой фазы (содержание CO в %) в зависимости от температуры для написанных выше четырех реакций. Кривая равновесного давления CO для реакции $WO_2 \rightarrow W$ пересекается с кривой равновесного давления CO над углеродом примерно при 750° . При этой температуре равновесное давление CO для обеих реакций (3, 4) одинаково.

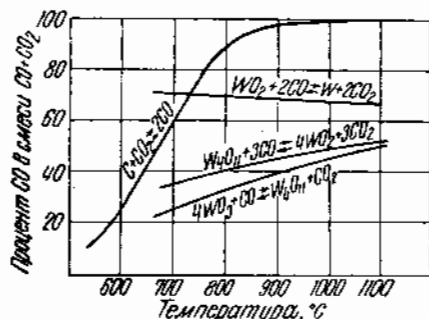


Рис. 16. Области устойчивого состояния оксидов вольфрама в атмосфере окиси углерода в зависимости от температуры

Ниже 750° восстановление WO_2 до W не может протекать, так как равновесное давление окиси углерода над углеродом меньше, чем равновесное давление для реакции восстановления WO_2 .

При температуре выше 750° восстановление возможно, потому что равновесное давление окиси углерода над углеродом выше, чем для реакции восстановления WO_2 .

При температуре выше 750° восстановление возможно, потому что равновесное давление окиси углерода над углеродом выше, чем для реакции восстановления WO_2 .

Приготовление шихты

Для восстановления трехоксида вольфрама применяются различные малозольные углеродсодержащие материалы. Древесный уголь и лучшие сорта каменноугольного кокса здесь не применимы из-за высокого содержания в них минеральных солей (зола). Наиболее часто употребляются ламповая и газовая сажа или сахарный кокс, содержащие сотые доли процента зола.

Восстановление ведут либо в одну, либо в две стадии (предварительное восстановление до WO_2).

Количество углерода, вводимого в шихту, несколько меньше теоретически необходимого по реакции: вместо 13,4% C (отвечающих стехиометрическому соотношению) берется 12—12,5% C. Это позволяет обеспечить невысокое (не более 0,5%) содержание углерода в восстановленном порошке. Недостаток углерода в шихте восполняется окисью углерода, находящейся в атмосфере печи.

Вольфрамовый ангидрид и ламповая сажа смешиваются в шаровых мельницах, шнековых смесителях или других видах смесителей для сыпучих тел.

Печи для восстановления

Восстановление может осуществляться в высокотемпературных печах различного типа. Наиболее удобно вести восстановле-

ние в угольно-трубчатых печах (рис. 17). Телом накала печи является угольная или графитовая труба, служащая одновременно печным пространством. Длина трубы 1000—1500 мм, диаметр 75—100 мм.

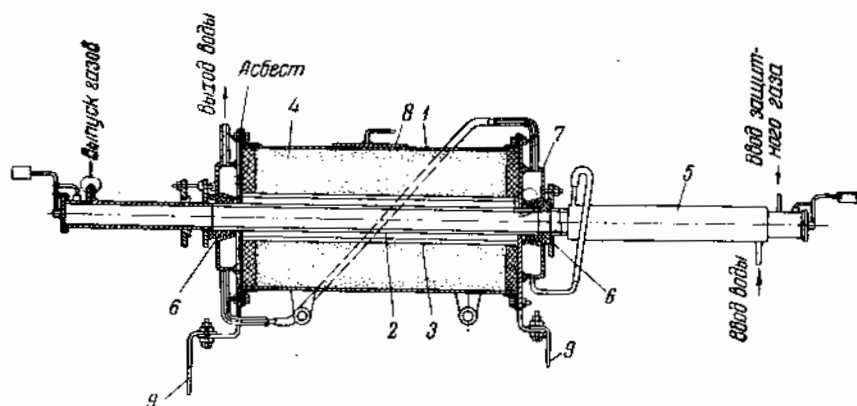


Рис. 17. Угольно-трубчатая печь:

1 — кожух; 2 — угольные или графитовые трубы накала; 3 — экранирующая труба; 4 — сажевая засыпка; 5 — холодильник; 6 — контактные конусы; 7 — головки, подводящие ток; 8 — люк для загрузки сажи; 9 — шины, подводящие ток

Нагрев печи осуществляется за счет пропускания тока низкого напряжения (от 16 до 25 в) через трубу. Ток подается медными шинами к охлаждаемым водой головкам печи, имеющим в центре конусные отверстия. Плотный контакт между угольной трубой печи и токоподводящими головками осуществляется с помощью графитовых, медных или чугунных зажимных конусов различной конструкции.

В качестве теплоизоляции служит сажа или угольная крупка.

Печь заключена в железный кожух, снабженный люками для загрузки и выгрузки теплоизоляционной засыпки. Непосредственно к графитовой трубе примыкают холодильники.

В печи такой конструкции может быть достигнута температура 2000° и выше при потребляемой мощности 20—50 кВт. Шихта для восстановления насыпается в графитовые лодочки или плотно набивается в бумажные или графитовые патроны (трубки), которые продвигаются через печь. Иногда применяется брикетирование шихты, что позволяет увеличить производительность печи.

Восстановление проводится при температуре 1450—1550°, причем одна лодочка или патрон проходит горячую зону печи за

40 мин. — 1 час. В результате восстановления получают рыхлые блоки серого цвета, подвергающиеся размолу и просеву.

Содержание углерода в вольфраме колеблется от 0,1 до 0,5%.

§ 19. ПРОИЗВОДСТВО КОМПАКТНОГО ВОЛЬФРАМА

Компактный вольфрам получают способом порошковой металлургии, включающим:

- 1) прессование порошка в заготовки («штабики»);
- 2) предварительное спекание штабиков;
- 3) высокотемпературное спекание («сварку»);
- 4) механическую обработку давлением (ковку, протяжку и т. д.).

Для того чтобы из порошка получить компактный металл, необходимо создать условия, при которых возможно перемещение атомов от одной частицы порошка к другой.

Эти условия создаются процессами прессования и спекания. Первые ведут к увеличению поверхности контакта между частицами, вторые — к увеличению подвижности атомов.

Прессование

Первой стадией получения компактного вольфрама является прессование порошка в штабики обычно квадратного сечения (10×10 мм), достигающие длины 400—600 мм.

Прессование производится на гидравлическом прессе в стальных разъемных прессформах (рис. 18). Удельное давление прессования составляет примерно $2-2,5$ т/см².

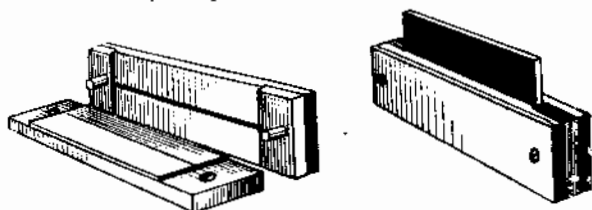


Рис. 18. Прессформа для прессования вольфрамового порошка в штабики

Рассмотрим процессы, протекающие при прессовании.

Свободно насыпанный в прессформу порошок не находится в состоянии максимального уплотнения. Этому препятствуют силы сцепления между частицами (а также чисто механическое зацепление между ними), действие которых пропорционально величине поверхности контакта между частицами. Именно поэтому тонкие порошки занимают больший объем (имеет мень-

ший насыпной вес), чем грубозернистые: они обладают большой поверхностью контакта, и силы сцепления проявляются в них в большей степени. В процессе прессования происходит взаимное перемещение частиц, заполнение свободных промежутков между ними, что ведет к дальнейшему увеличению поверхности контакта между частицами.

Давление, производимое на порошок при прессовании, распределяется неравномерно, падая по высоте прессуемой заготовки. Более плотными являются верхние слои, плотность центральных и периферийных слоев, лежащих у стенок прессформы, также различна.

Неравномерное распределение давления в прессуемой заготовке связано с потерей давления на внешнее трение частиц порошка о стенки прессформы.

Для достижения более однородного распределения давления прессуют заготовки небольшой высоты и, кроме того, для уменьшения трения частиц порошка о стенки прессформы применяют смазки.

При получении компактного вольфрама в качестве смазки обычно применяют раствор глицерина в спирте (30—50% глицерина) или раствор парафина в бензине (4—5% парафина).

Порошкообразный вольфрам смачивается этим раствором из пульверизатора.

Плотность спрессованного штабика составляет 12—13 г/см³, что соответствует пористости 30—40%.

Спекание

Спекание вольфрамовых штабиков производят в две стадии: первое — низкотемпературное и второе — высокотемпературное спекание («сварка»).

Низкотемпературное спекание. Первое спекание проводится с целью повышения прочности спрессованных штабиков для обеспечения возможности оперировать с ними при последующем высокотемпературном спекании.

Спекание ведется в диапазоне температур 850—1300° в атмосфере водорода в одну или две стадии. В последнем случае штабики сначала нагревают в электропечах с шамотным муфелем при температуре 850—900° в течение 20 мин. в атмосфере водорода, после чего выталкивают в холодильник. Затем спекание повторяют при 1300° в течение 40 мин. в электропечах с алуंदовой трубой¹ и электронагревателем из молибденовой проволоки. Для защиты последней от окисления кожу х печи заполняют водо-

¹ Алунд — огнеупорный материал, состоящий в основном из окиси алюминия.

родом. Эскиз печи дан на рис. 19. Штабики укладываются на плоские молибденовые пластинки. В результате первого спекания прочность штабиков заметно возрастает. Упрочнение обусловлено началом роста частиц и увеличением сцепления между частями вследствие восстановления пленок окислов, обычно присутствующих на поверхности каждой частицы.

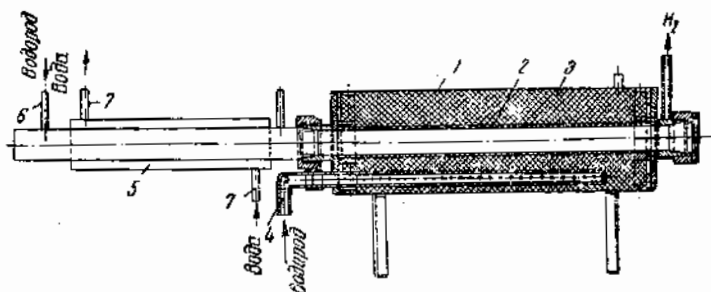


Рис. 19. Печь для первого спекания вольфрамовых штабиков:

1 — железный кожух; 2 — алуидовая труба с молибденовым нагревателем; 3 — теплоизоляционная засыпка из алуидового порошка; 4 — труба для подачи водорода в кожух; 5 — холодильник; 6 — труба для подачи водорода в печное пространство; 7 — трубы для подачи и выхода воды

Высокотемпературное спекание («сварка»). Высокотемпературное спекание, называемое в производстве «сваркой», проводится при температуре несколько ниже температуры плавления вольфрама (примерно при $3000-3100^\circ$). Нагревание штабика до таких высоких температур осуществляется при непосредственном пропускании тока через штабик в специальном «сварочном» аппарате, эскиз которого приведен на рис. 20. Штабик зажимается между двумя полыми, охлаждаемыми водой медными контактами, которые служат для подвода тока. Нижний контакт делается подвижным, так как в процессе спекания изменяется длина штабика. Подводящие ток трубки проходят через стальную плиту, имеющую по периферии кольцевой паз. В паз, на резиновое кольцо, устанавливается массивный металлический колпак с двойными стенками для охлаждающей воды. Под колпак в процессе спекания непрерывно поступает сухой водород со скоростью $300-500$ л/час. Зажим штабика между медными контактами осуществляется щипцами с вольфрамовыми или молибденовыми наконечниками. К контактам подводится ток низкого напряжения ($10-15$ в).

Режим спекания в производственных условиях контролируется обычно не путем измерения температуры штабика, а по величине тока. Для этого первоначально на нескольких образцах определяется ток, необходимый для переплавки штабика. Для

штабиков размером $9 \times 9 \times 400$ мм ток переплавки составляет 2400—2500 а.

При спекании через штабик пропускают ток, примерно равный 90% от тока переплавки, который обеспечивает нагревание штабика до температуры 3000—3100°.

Примерный производственный режим процесса сварки состоит в плавном повышении силы тока за 5—6 мин. до 80% от тока переплавки, выдержке при данной температуре в течение 10 мин., последующем быстром подъеме силы тока (в течение нескольких секунд) до 90% от тока переплавки с выдержкой при максимальной температуре в течение 12 мин. Затем силу тока постепенно (за 1—2 мин.) снижают и ток выключают.

Сокращение размеров сваренного штабика в процессе спекания (линейная усадка) составляет 15—17%, плотность повышается от 12 г/см³ (для штабика после первого спекания) до 17,5—18,5 г/см³. Однако остаточная пористость все же составляет в среднем 10—15%. На рис. 21 показан внешний вид спрессованного и спеченного штабика.

Механизм спекания. В результате спекания («сварки») получают вольфрам, обладающий характерной для компактных металлов полиэдрической структурой (рис. 22). В отличие от металла, полученного плавлением, он все же обладает некоторой остаточной пористостью, которая уничтожается только после механической обработки штабика (ковка, протяжка). Процессы, протекающие при спекании (усадка и рост частиц), обусловлены повышенной подвижностью атомов при температуре спекания.

Как известно, атомы в твердом теле не являются неподвижными. Они совершают колебания, амплитуда которых увеличивается с температурой. Выше определенной температуры, характерной для каждого твердого тела, амплитуда колебаний увеличивается настолько, что положение атомов в кристаллической решетке становится менее устойчивым, они приобретают подвижность и способны переходить от одной частицы к другой, находящейся с ней в контакте. Эта минимальная температура, выше которой возможны процессы роста частиц, составляет для тел,

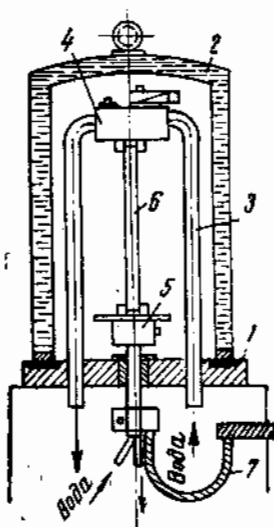


Рис. 20. Схема аппарата для сварки вольфрамовых штабиков:

1 — стальная плита; 2 — охлаждаемый водой кожух; 3 — медные трубы, подводящие ток; 4 — верхний неподвижный контакт; 5 — нижний подвижный контакт; 6 — вольфрамовый штабик; 7 — гибкая шина

спрессованных из металлических порошков, $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ от абсолютной температуры плавления металла.

Особой подвижностью обладают атомы, расположенные на поверхности частиц, вследствие ненасыщенности их силовых полей, что ясно из рис. 23.

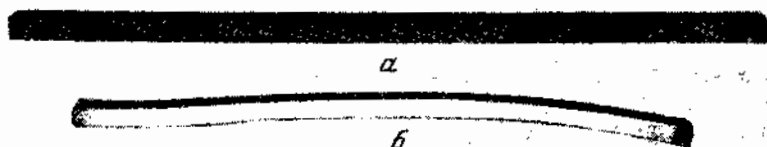


Рис. 21. Штабики вольфрама:

a — спрессованный; *b* — спекенный



Рис. 22. Структура спекеного вольфрамового штабика

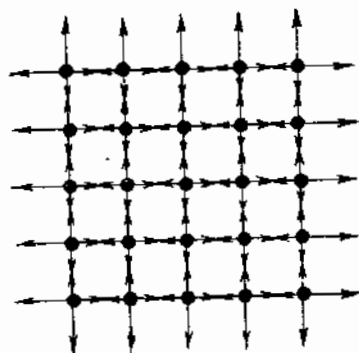


Рис. 23. Схема, иллюстрирующая ненасыщенность силовых полей поверхностных атомов

Состояние подвижности поверхностных атомов при повышенной температуре можно уподобить полужидкому или жидкому состоянию, причем атомы в местах контакта частиц менее подвижны, чем на свободных участках поверхности.

В процессе спекания происходит перемещение поверхностных атомов от свободных, не контактируемых участков к местам контакта частиц, в которых положение поверхностных атомов более устойчиво. Схематически этот процесс показан на рис. 24.

Подвижные поверхностные слои частиц, перейдя в узкую пору, заполняют определенный ее объем подобно капиллярному всасыванию жидкостей. Благодаря этому происходит сфероидизация пор и увеличивается поверхность контакта между частицами. Под действием сил поверхностного натяжения при повы-

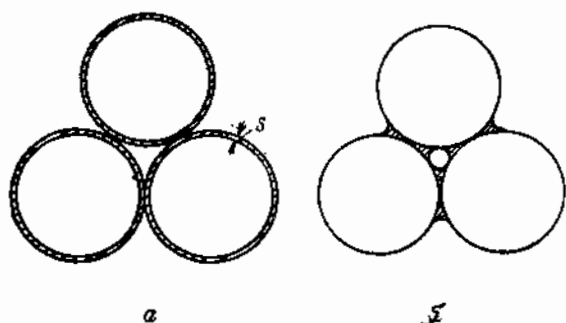


Рис. 24. Схема процесса усадки и увеличения контактной поверхности при спекании:

a — частицы до спекания; *б* — частицы после спекания; *S* — слой поверхностных атомов

шенных температурах происходит объемная деформация частиц и усадка тела, что приводит к еще большему увеличению контактных поверхностей. Все это создает благоприятные условия для рекристаллизации (роста одних частиц за счет других), в свою очередь способствующей усадке тела.

Структура спекенных штабиков. Спеченные (сваренные) штабики должны обладать мелкозернистой однородной структурой. Получение такой структуры зависит от ряда факторов: от температурного режима спекания, от набора зерен исходного вольфрамового порошка и добавляемых в вольфрам специальных присадок.

Во время спекания (сварки) вольфрамовый штабик нагревается неравномерно. Имеется некоторый температурный перепад между центральной и наружной частями, а также между концами и серединой штабика. Поверхность штабика охлаждается за счет теплоизлучения, а концы штабика охлаждаются благодаря контакту с холодными зажимными приспособлениями аппарата.

Перепад температуры является причиной усиленного роста кристаллов. Изменяя скорость нагревания штабика, можно регулировать его структуру. Быстрый подъем температуры в зоне усиленного роста кристаллов (2600—2800°) позволяет получить штабик с мелкозернистой структурой.

На формирование структуры штабика влияет, кроме того, зернистость исходного порошка. Грубые порошки с средней величиной частиц 8—10 μ непригодны для производства компактного вольфрама, так же как и чрезмерно тонкие. У последних тенденция к росту частиц выражена в большей степени, чем у крупных порошков.

Для получения однородной мелкозернистой структуры применяют порошки с набором зерен от 0,5 до 6—7 μ и средней величиной зерна 2—3 μ .

Для достижения необходимой структуры проволоки к вольфраму добавляют в небольшом количестве присадки (кремнещелочные в виде силикатов натрия и калия, двуокись тория, окись алюминия и др.); их вводят обычно в исходную трехокись вольфрама.

Присадки влияют на рекристаллизацию зерен металла как во время спекания, так и во время механической обработки и протяжки проволоки. Часть присадок (Na_2O , K_2O , SiO_2) испаряется во время спекания и мало влияет на рост кристаллов в штабике. Нелетучие присадки (ThO_2) оказывают различное влияние в зависимости от их количества.

Механическая обработка спеченных штабиков

После спекания вольфрамовые штабики хрупки и при комнатной температуре практически не могут быть подвергнуты деформации. Они обладают весьма низким сопротивлением разрыву, удлинение практически равно нулю. В противоположность обычным закономерностям для других металлов мелкокристаллические штабики вольфрама (10 000—12 000 зерен/ мм^2) более хрупки, чем штабики с более крупными кристаллами (1000—5000 зерен/ мм^2).

В нагретом состоянии штабики могут быть подвергнуты ковке, а затем волочению. По мере увеличения степени деформации, перемежающейся с промежуточным отжигом, пластические свойства вольфрама возрастают. В конечном счете могут быть протянуты нити диаметром 0,01—0,015 мм. Изменение структуры вольфрама в процессе механической обработки показано на рис. 25. Полиэдрическая структура превращается в волокнистую.

Процессковки осуществляется на ротационной ковочной машине особой конструкции (рис. 26). Принцип ее действия состоит в том, что нагретый штабик получает большое число ударов (10 000—12 000 ударов в минуту), осуществляемых двумя ковочными плашками, вращающимися с большой скоростью вокруг оси вольфрамового прутка. Ковочная машина состоит из чугунной неподвижной станины 1, внутри которой на обойме находятся расположенные по окружности ролики 3. В пространстве между роликами вращается вал 2, имеющий центральный канал, через ко-

торый проходит штабик в момент ковки, и прорезь, в которой свободно сидят две ковочные плашки. При вращении вала благодаря центробежной силе плашки отбрасываются и, ударяясь о выступающие ролики, откидываются к центру, производя удар по штабику.

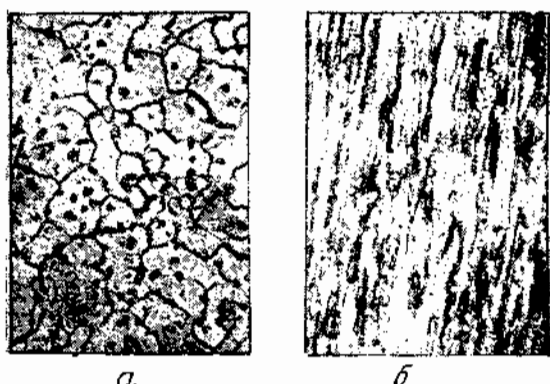


Рис. 25. Изменение структуры вольфрамового штабика после механической обработки:

а — структура после спекания; б — структура после механической обработки

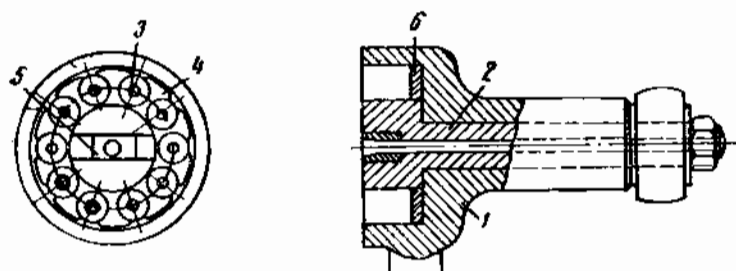


Рис. 26. Схематический чертеж ротационной ковочной машины:

1 — станина; 2 — фасонный вал; 3 — ролики; 4 — стальная обойма; 5 — ковочные плашки; 6 — стальные кольца для крепления обоймы

На рабочей части ковочных плашек сделаны выемки, отвечающие диаметру обрабатываемого стержня. Плашки изготавливаются из быстрорежущей стали. Число ударов в минуту зависит от количества роликов и числа оборотов вала. При скорости вала 1000 об/мин и 10 роликах число ударов составляет 10 000 в минуту.

Штабики перед ковкой нагревают в печи с молибденовой обмоткой в атмосфере водорода. Температураковки снижается с

1350 до 1200° по мере уменьшения диаметра прутка. Подача прутков в ковочную машину при ковке с диаметра от 9 до 5 мм производится вручную, причем по мере обжатия прутки поступают в следующую машину с меньшим диаметром плашек.

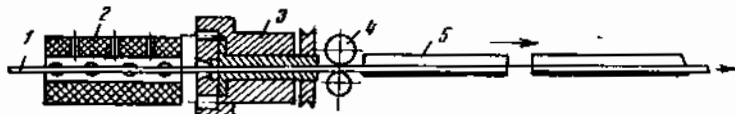


Рис. 27. Схема расположения агрегатов при ковке вольфрама.

1 — проковываемый прутки; 2 — нагревательная печь; 3 — ковочная машина; 4 — транспортер; 5 — направляющий стол

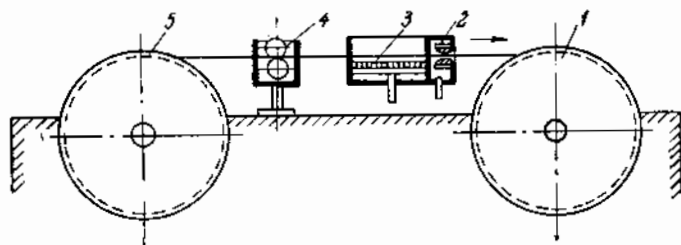


Рис. 28. Схема установки для волочения вольфрамовой проволоки:

1 — ведущий барабан; 2 — фильера; 3 — газовая печь; 4 — смазочная коробка; 5 — спусковой барабан

Дальнейшая ковка с диаметра от 5 до 2 мм производится путем механической подачи прутка в ковочную машину транспортером. Пруток первоначально проходит через газовую печь, где нагревается до 1300° (рис. 27). Для предотвращения окисления и уменьшения износа плашек прутки перед поступлением в газовую печь покрываются акводагом (смесь тонкого графита с аммиачной водой и добавкой сахара).

Начиная с диаметра 2 мм, прутки подвергают волочению в нагретом состоянии сначала на крупных волочильных станах с применением фильер из твердого сплава (диаметром от 2 до 0,5 мм), затем на машинах среднего и тончайшего волочения (0,5—0,01 мм). Для волочения проволоки тоньше 0,3 мм применяют алмазные фильеры. Схема волочения вольфрамовой проволоки приведена на рис. 28.

Проволока последовательно проходит через коробку 4, содержащую смазку (акводаг), затем через газовую печь для нагрева проволоки и далее протаскивается через нагретую фильеру 2 и наматывается на ведущий барабан 1.

Температура протяжки изменяется в зависимости от диаметра проволоки от 800 до 550°.

Глава V

МОЛИБДЕН

§ 20. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МОЛИБДЕНЕ

Краткие исторические сведения

Наиболее распространенный молибденовый минерал — молибденит — был известен еще в средние века, однако его считали разновидностью графита, на который он похож по внешнему виду. В XVI в. молибденит использовали, подобно графиту, в качестве карандаша.

Элемент молибден был открыт в 1778 г. К. В. Шееле. Разлагая молибденит азотной кислотой, он выделил молибденовую кислоту и затем получил некоторые соли молибдена.

Десятью годами позднее, в 1788—1792 гг., был получен металлический молибден путем восстановления молибденой кислоты углеродом. В начале XIX в. получили более чистый молибден, используя в качестве восстановителя водород.

В конце XIX в. было открыто влияние на свойства стали присадок молибдена, придающих ей высокую прочность и способность самозакаливаться.

В 1885 г. молибденовую сталь с содержанием 3,72% Mo и 0,52% C выплавляли на Путиловском заводе в Петербурге. Сопоставление ее свойств со свойствами вольфрамовой стали, проведенное В. Липиным, показало, что действие молибдена на сталь аналогично действию вольфрама. Особенно благоприятные результаты были достигнуты при легировании оружейных сталей, что вызвало сильный спрос на молибден в годы первой мировой войны.

В дальнейшем молибден занял прочное место как добавка к конструкционным легированным сталям и сплавам с особыми физическими свойствами.

Промышленное производство металлического молибдена и применение его в электротехнике началось примерно в те же годы, что и производство вольфрама (1909—1910 гг.), когда был разработан металлокерамический процесс получения этих металлов в компактном виде.

Мировое производство молибдена в зарубежных странах, начиная с 1912 г., неуклонно возрастало. За десятилетие с 1933 по 1943 г. оно увеличилось в десять раз, достигнув 30 000 т металла в рудных концентратах.

Молибденовая промышленность в нашей стране создана в годы советской власти. В 1928 г. было организовано производство металлического молибдена, а в 30-х годах освоена выплавка ферромolibдена из отечественного сырья.

В результате интенсивной геологической разведки открыт ряд месторождений, обеспечивающих отечественную молибденовую промышленность рудным сырьем.

Свойства молибдена

Молибден относится к VI группе периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный вес молибдена — 95,95; удельный вес — 10,3; температура плавления — 2622°. Температура кипения 4700°.

Компактный металлический молибден — серостального цвета; порошкообразный — металл темносерого цвета. Молибден кристаллизуется в решетке объемноцентрированного куба (параметр решетки 3,1438 Å). Основные физико-механические свойства молибдена приведены ниже.

По механическим свойствам молибден близок к вольфраму, однако он легче поддается механической обработке давлением.

Металлический молибден устойчив на воздухе до температуры 400°, при более высокой температуре он заметно окисляется. Выше 600° образует окись молибдена — MoO_3 .

Свойства молибдена

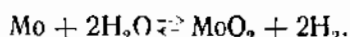
Твердость молибдена, кг/мм ² :	
спеченный штабик	150—160
кованый штабик	200—230
лист толщиной 2 мм	240—250
Временное сопротивление разрыву, кг/мм ² :	
проволока	140—250 (в зависимости от диаметра)
отожженная проволока	80—120
Модуль упругости для проволоки диаметром 0,5—1 мм, кг/мм ²	28 500—30 000
Предел текучести, кг/мм ²	41—61
Теплопроводность, кал/см. сек. град:	
при 20°	0,35
» 1000°	0,236
Теплоемкость кал/г. град:	
при 100°	0,062
» 1400°	0,080
Теплота плавления, кал/г	—504
Теплота парообразования, кал/г	—1600

Температурный коэффициент расширения (при 20—300°)	5,3 · 10 ⁻⁶
Электросопротивление, ом · см.:	
при 0°	5,14 · 10 ⁻⁶
» 627°	23,9 · 10 ⁻⁶
» 1327°	41,1 · 10 ⁻⁶
» 2127°	65,5 · 10 ⁻⁶

Мощность, излучаемая раскаленной поверхностью, вт/см²:

при 730°	0,55
» 1330°	6,3
» 1730°	19,2

Пары воды при температуре 700° интенсивно окисляют молибден до двуокиси молибдена — MoO₂.



С водородом молибден не взаимодействует; с азотом при температурах выше 1500° образует нитрид.

Углерод, углеводороды и окись углерода при температуре выше 800° взаимодействуют с молибденом с образованием карбида молибдена — Mo₂C.

Молибден менее устойчив против действия кислот, чем вольфрам.

Разбавленная азотная кислота быстро растворяет молибден. Концентрированная азотная кислота действует менее интенсивно, так как на поверхности молибдена образуется пленка MoO₃, затрудняющая растворение металла.

Царская водка растворяет молибден быстро при нагревании и медленно на холоду.

Молибден устойчив в разбавленной серной кислоте до температуры ее кипения. Холодная концентрированная серная кислота слабо действует на металл, но быстро растворяет при температуре 200—250°.

Кипящая соляная кислота растворяет молибден, причем разбавленная кислота действует интенсивней, чем концентрированная. Плавиковая кислота не растворяет молибден, но смесь ее с азотной кислотой быстро растворяет его. Хорошим растворителем молибдена является смесь пяти объемов азотной кислоты, трех объемов серной кислоты и двух объемов воды.

В холодных растворах щелочей молибден устойчив, но несколько разъедается горячими растворами.

Металл интенсивно окисляется расплавленными щелочами, особенно в присутствии окислителей, образуя соли молибденовой кислоты.

Свойства соединений молибдена

Молибден образует три окисла: трехокись молибдена — MoO_3 (или молибденовый ангидрид), двуокись молибдена — MoO_2 и промежуточный окисел, которому приписывают формулу Mo_4O_{11} .

Трехокись молибдена образуется при окислении металлического молибдена или низших его окислов, а также при окислительном обжиге минерала молибденита — MoS_2 .

Молибденовый ангидрид представляет собой белый порошок с легким зеленоватым оттенком. При нагревании MoO_3 приобретает яркую желтую окраску. Удельный вес MoO_3 — 4,4—4,5. Температура плавления 795° .

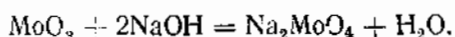
Трехокись молибдена заметно возгоняется при температуре выше $600\text{—}650^\circ$. Температура кипения MoO_3 1155° . Теплота образования MoO_3 180,4 ккал/моль.

Трехокись молибдена восстанавливается водородом при $450\text{—}470^\circ$ до MoO_2 , при температуре $800\text{—}900^\circ$ до металла.

Трехокись молибдена мало растворима в воде. При 20° растворимость приблизительно составляет 0,4 г/л.

Непрокаленная трехокись молибдена в значительной степени растворима в минеральных кислотах, но после прокаливания она растворяется только в серной и плавиковой кислотах.

Трехокись молибдена легко растворяется в водных растворах щелочей и аммиака с образованием солей молибденовой кислоты — молибдатов:



Двуокись молибдена (MoO_2) — порошок темнокоричневого цвета, получаемый при восстановлении трехокиси молибдена водородом.

Удельный вес MoO_2 — 6,34, теплота образования — 131 ккал/моль.

Двуокись молибдена не растворима в воде, водных растворах щелочей и кислот.

Азотная кислота окисляет MoO_2 до MoO_3 .

Молибденовая кислота. При действии кислот на растворы молибдатов осаждаются белые объемистые осадки гидратов трехокиси молибдена. В интервале температур $18\text{—}61^\circ$ получают осадки, отвечающие дигидрату $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); в интервале температур $61\text{—}120^\circ$ устойчив моногидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или H_2MoO_4). Молибденовая кислота мало растворима в воде.

Растворимость H_2MoO_4 в воде	
Температура °C	Растворимость в 1 л MoO_3
15,2	2,126
25,6	2,684
36	3,075
45	3,648
60	4,665
80	5,185

Молибдаты. Молибдаты щелочных металлов получают при растворении трехокси молибдена или молибденовой кислоты в растворах щелочей. В зависимости от соотношения в растворе Me_2O и MoO_3 (где Me_2O — окисел одновалентного металла) из раствора кристаллизуются соли различного состава.

Известны следующие типы солей:

$\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— нормальные молибдаты
$\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— димолибдаты
$3\text{Me}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	} — парамолибдаты
$5\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	} — метамолибдаты
$\text{Me}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Me}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— декамолибдаты и ряд других

Молибдаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

Молибдаты щелочно-земельных металлов, свинца, железа, меди, цинка и других металлов мало растворимы в воде.

Ниже рассмотрены свойства молибдатов, используемых в процессах переработки молибденовых руд.

Нормальный молибдат натрия Na_2MoO_4 . В интервале температур 10—100° из растворов кристаллизуется соль с двумя молекулами воды — $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ниже 10° — с десятью молекулами воды.

Температура плавления безводного Na_2MoO_4 — 627°.

Растворимость молибдата натрия в воде

Температура °C	Растворимость Na_2MoO_4 , %
0	30,63
6	35,58
10	39,28
15,5	39,27
32	39,82
51,5	41,27
100	45,57

Удельный вес растворов Na_2MoO_4

Концентрация Na_2MoO_4 , %	Уд. вес 15°/4°
0,31	1,0555
11,84	1,1085
12,91	1,1928
22,18	1,2194

Парамолибдат натрия — $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ — кристаллизуется из растворов, в которых отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{MoO}_3$ меньше 1, но больше $1/3$. При 30° растворимость кристаллогидрата составляет 157 г в 100 г воды. Обезвоженная соль мало растворима в воде.

Нормальный молибдат аммония кристаллизуется из концентрированных аммиачных растворов в виде моноклинных призматических пластинок. На воздухе неустойчив, отщепляет аммиак, превращаясь в полимолибдаты.

Парамолибдат аммония — $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является распространенным товарным продуктом и полуфабрикатом в производстве чистой трехокиси молибдена.

Парамолибдат аммония кристаллизуется из аммиачных растворов, в которых молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{MoO}_3$ равно или несколько выше 10 : 12. Это соотношение достигается выпариванием раствора (удаление аммиака) или его нейтрализацией (связывание части аммиака).

Парамолибдат аммония устойчив на воздухе. Водные растворы его имеют слабокислую реакцию.

Удельный вес растворов парамолибдата аммония в зависимости от концентрации приведен в табл. 8.

Таблица 8

Удельный вес водных растворов парамолибдата аммония

Удельный вес	Концентрация, г/л	Удельный вес	Концентрация, г/л	Удельный вес	Концентрация, г/л	Удельный вес	Концентрация, г/л	Удельный вес	Концентрация, г/л
1,01	16	1,07	100	1,13	190	1,19	278	1,25	371
1,02	32	1,08	120	1,14	206	1,20	294*	1,26	386
1,03	48	1,09	138	1,15	220	1,21	310	1,27	402
1,04	57	1,10	150	1,16	234	1,22	326	1,28	420
1,05	80	1,11	164	1,17	248	1,23	342	1,29	442
1,06	98	1,12	174	1,18	264	1,24	356	1,30	445
								1,39	500**

* Концентрация насыщения при 20° .

** Концентрация, близкая к насыщению при $80-90^\circ$.

При температуре 150° парамолибдат аммония начинает разлагаться с выделением аммиака, превращаясь в тетрамолибдат $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$. При 350° весь аммиак удаляется и остается молибденовый ангидрид.

Молибдат кальция — CaMoO_4 . В природе встречается в виде минерала повеллита. Соль в виде белого осадка осаж-

дается из водных растворов молибдатов хлористым кальцием.

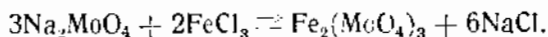
Молибдат кальция может быть получен непосредственным взаимодействием окиси кальция и молибденового ангидрида при температурах выше 450°. Удельный вес соли 4,28. Температура плавления 1520°.

По данным В. И. Спицына, И. А. Савича и А. Н. Несмеянова, растворимость молибдата кальция в воде (в г на 100 г раствора) составляет:

при 20°	0,0058 г
» 80°	0,0235 г

Молибдат кальция представляет собой технически важный продукт, применяемый для введения молибдена в сталь и для выплавки ферромolibдена.

Молибдат железа — $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ осаждается в виде желтого осадка из растворов молибдата натрия при действии хлорного или сернистого железа.

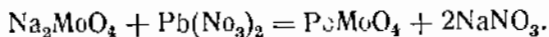


Осадки, отвечающие по составу вышеуказанной формуле, получаются лишь в определенном интервале рН раствора (примерно при $\text{pH} = 3,5$). При более высоком значении рН осадок содержит гидроокись железа и окрашен в коричневый цвет; при более низком значении рН осадок содержит молибденовую кислоту.

Молибдат трехвалентного железа встречается в природе в виде минерала молибдита.

Молибдат двухвалентного железа не осаждается из растворов, так как ионы Fe^{2+} восстанавливают ионы $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

Молибдат свинца — PbMoO_4 представляет собой белую, мало растворимую соль. Встречается в природе в виде минерала вульфенита. Соль может быть получена осаждением из растворов молибдатов щелочных металлов при действии растворимыми солями свинца:



Удельный вес молибдата свинца 6,92, температура плавления: 1065°.

Гетерополикислоты и их соли. Молибден, подобно вольфраму, склонен к образованию комплексных соединений с фосфорной, мышьяковой, кремневой и борной кислотами (см. стр. 39).

Одной из распространенных солей, относящихся к соединениям такого типа, является фосформолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Эта малорастворимая соль выпадает при вливании азотно-кислого раствора молибдата аммония в раствор фосфата, содержащего HNO_3 . Реакцией широко пользуются для качественного и количественного определения фосфорной кислоты.

Молибденовая синь. При действии восстановителей (SO_2 , H_2S , Zn , глюкозы и др.) на молибденовую кислоту или кислые растворы молибдатов появляется темно-голубое окрашивание раствора, которое связано с образованием так называемой молибденовой сини. Состав этого соединения подвержен колебаниям.

Молибденовая синь представляет собой соединение, близко отвечающее формуле $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или, по другим данным, $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

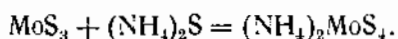
Молибденовая синь большей частью находится в растворе в коллоидном состоянии и легко адсорбируется поверхностно-активными веществами, например растительными и животными волокнами, окрашивая их в синий цвет.

Реакция образования молибденовой сини широко применяется в аналитической химии.

Сульфиды молибдена. Молибден образует три сульфида — MoS_3 , MoS_2 и Mo_2S_3 . Практическое значение имеют только два первых сульфида.

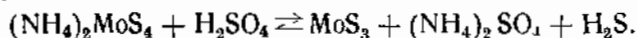
MoS_2 встречается в природе в виде минерала молибденита. Теплота образования MoS_2 56,0 ккал/моль.

MoS_3 получается при пропускании сероводорода в нагретые подкисленные растворы молибдатов. В растворах сернистого аммония или сернистого натрия трисульфид молибдена растворяется с образованием сульфосоли молибдена:



Сульфомолибдаты хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из растворов в виде ярко-красных кристаллов.

Кислотами они разлагаются с выделением трисульфида молибдена:



Соединения молибдена с хлором. При действии хлора на трехокись молибдена образуются оксихлориды молибдена: MoO_2Cl_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ и др., представляющие собой легко летучие продукты.

При нагревании металла в токе сухого хлора образуется пятихлористый молибден MoCl_5 в виде темно-красных паров, конденсирующихся в черную кристаллическую массу. Температура плавления MoCl_5 194°, температура кипения 268°. В воде MoCl_5 гидролизуетсся с образованием MoOCl_3 .

Известны также низшие хлориды: MoCl_4 , MoCl_3 и MoCl_2 . Шестихлористый молибден MoCl_6 неизвестен.

Области применения

Черная металлургия. Основной областью применения молибдена является черная металлургия. До 90% добываемого в мире молибдена применяется в качестве легирующей добавки к сталям.

В стали молибден находится частично в виде твердого раствора (растворимость молибдена в железе составляет около 8%) и частично в виде сложного карбида молибдена и железа.

Обычно молибден вводится в сталь совместно с другими легирующими добавками — хромом, никелем и ванадием, причем в конструкционных сталях его количество не превышает 0,5%, а в быстрорежущих сталях, где он заменяет вольфрам, содержание его доходит до 7,5—8,5%.

Молибден существенно улучшает свойства стали, придавая ей однородную, мелкокристаллическую структуру. Понижая температуру эвтектоидного распада стали, молибден расширяет температурный интервал закалки и отпуска и влияет на глубину прокаливаемости стали. Молибден повышает механические свойства стали — предел упругости, сопротивление износу и удару. Одним из наиболее ценных свойств молибдена является его способность устранять отпускную хрупкость хромоникелевой стали.

Для введения молибдена в сталь пользуются обычно ферромолибденом, содержащим от 40 до 80% Мо. Для введения небольших добавок молибдена применяют молибдат кальция, стоимость которого ниже ферромолибдена.

Молибдат кальция хорошо усваивается железной ванной. При этом молибден восстанавливается железом и растворяется в нем, а окись кальция переходит в шлак.

Молибден применяется для легирования чугуна. Он уменьшает размер зерна серого чугуна, улучшает его свойства при высоких температурах и износоустойчивость. Из кремнемолибденового чугуна изготавливается кислотоустойчивая аппаратура.

Жаростойкие и кислотоупорные сплавы. Молибден входит в состав ряда кислотоупорных и жаростойких сплавов, в которых он сочетается главным образом с никелем, кобальтом и хромом.

Основной составляющей жаростойких сплавов являются никель и кобальт, содержание которых достигает 50—60%. Большинство жаростойких сплавов, являющихся одновременно и коррозионноустойчивыми, содержат 20—30% Cr и 1—7% Мо.

В наиболее кислотоупорных сплавах, сопротивляющихся действию всех минеральных кислот, кроме плавиковой кислоты, содержание молибдена достигает 15—20%; остальные компоненты — никель, кобальт, хром, железо.

Электроконтактные сплавы, представляющие собой металлочерamicеские сплавы молибдена с медью и серебром, применяются для изготовления электротехнических контактов. Сплавы сочетают высокую электропроводность с износостойчивостью. Они аналогичны описанным выше контактными сплавам вольфрама.

Электротехника и электровакуумная техника. Высокая температура плавления молибдена — 2620° и прочность, сохраняемая при нагревании до 1000° , обуславливают применение молибдена для изготовления деталей «горячей арматуры» в электровакуумных приборах.

Из молибденовой проволоки делают крючки, поддерживающие нить накала в электролампах и сетки электронных ламп. Молибденовые прутки, впаиваемые в специальное стекло, служат для ввода тока в электровакуумные приборы.

Молибден хорошо прокатывается в тонкие листы толщиной 0,1—0,2 мм, которые применяются для изготовления анодов генераторных ламп и кенотронов. Пластины молибдена служат также для изготовления рентгеновских трубок.

Молибденовая проволока и лента применяются в качестве нагревателя в высокотемпературных электрических печах.

Молибденовая проволока в паре с вольфрамовой применяется для изготовления термпар, пригодных для измерения температуры в интервале $1200-2000^{\circ}$ в инертной или восстановительной среде.

Применение химических соединений. В производстве красок и лаков широко используется молибдат натрия. Соединения молибдена служат для окраски шелка, шерсти, хлопчатобумажных тканей, мехов. В зависимости от требуемого цвета применяется один молибдат натрия или вместе с вольфрамом натрия. Применение их основано на образовании молибденовой сини.

Оксиды молибдена MoO_3 и MoO_2 используют в качестве катализаторов в химической и нефтяной промышленности.

§ 21. МИНЕРАЛЫ, РУДЫ И РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Минералы молибдена

Известно около 20 минералов молибдена, из которых промышленное значение имеют четыре: молибденит — MoS_2 ; повеллит — CaMoO_4 ; молибдит — $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и вольфенит — PbMoO_4 .

За исключением молибденита все они являются вторичными минералами, образовавшимися вследствие выветривания первичного минерала — молибденита.

В рассеянном состоянии (в виде примеси) молибденит присутствует в лимоните и некоторых сульфидных минералах, особенно в халькопирите.

Молибденит — MoS_2 — наиболее распространенный и наиболее промышленно важный минерал молибдена.

Молибденит — мягкий, свинцово-серый минерал с металлическим блеском. По внешнему виду он напоминает графит. Удельный вес MoS_2 — 4,7—4,8; твердость по минералогической шкале 1—1,5.

При нагревании до 500—600° он легко окисляется до MoO_3 . Минерал окисляется азотной кислотой и царской водкой.

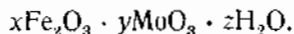
Молибденит залегает большей частью в кварцевых жилах, часто ассоциируется с шеелитом, вольфрамитом, касситеритом, пиритом (FeS_2), халькопиритом (CuFeS_2), арсенопиритом (FeAsS), висмутовым блеском (Bi_2S_3) и другими минералами.

В результате выветривания в верхних зонах рудных жил молибден окисляется, образуя молибденовые охры, молибдит, повеллит и вульфенит.

Нахождение этих минералов в зонах окисления указывает на присутствие молибденита в нижних частях жил. Часто в состав молибденита входит в виде изоморфной примеси рассеянный редкий металл рений.

Повеллит — CaMoO_4 в основном является вторичным минералом — продуктом окисления молибденита. Поэтому он встречается в виде тонких пленок на молибдените. Реже повеллит встречается и как первичный минерал. Цвет повеллита варьирует от белого до серого, удельный вес — 4,35—4,52, твердость — 3,5. Повеллит часто содержит примесь вольфрама, так как повеллит и шеелит изоморфны.

Молибдит — $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, образующийся при выветривании молибденита, часто встречается вместе с последним в зонах окисления месторождений молибденита. Состав молибдита непостоянен. Некоторые авторы считают более правильным выражать состав минерала общей формулой:



Молибдит может служить значительным источником получения молибдена. Так, например, в наиболее крупном зарубежном месторождении молибдена (Клаймакс в Колорадо) около 25% молибдена в верхних зонах присутствует в виде молибдита.

Вульфенит — PbMoO_4 встречается в зонах окисления свинцовых месторождений. В зависимости от наличия примесей

минерал может быть окрашен в желтый, яркокрасный, оливково-зеленый или сероватый цвет.

Удельный вес минерала 6,7—7,0, твердость 2,5—3, температура плавления 1065°.

До первой мировой войны вульфенит являлся важным источником молибдена. В настоящее время промышленное значение этого минерала невелико.

Руды и месторождения молибдена

Молибден принадлежит к мало распространенным элементам. Среднее содержание его в земной коре составляет около 0,001%. Концентрация молибдена в рудах незначительна. Эксплуатируются руды, содержащие десятые и даже сотые доли процента молибдена.

Различают несколько типов молибденовых руд:

1. Кварцево-молибденовые, отличающиеся высоким содержанием молибдена (до 1%) и простотой минералогического состава. Содержат пирит, иногда сульфиды меди, свинца, цинка; вмещающей породой являются граниты.

В рудах этого типа молибден встречается в виде повеллита, молибдита и молибденсодержащего лимонита.

2. Кварцево-молибдено-вольфрамитовые руды. Содержат наряду с молибденитом вольфрамит. Из других рудных минералов обычно присутствует пирит. Вмещающей породой является гранит.

3. Скарновые руды. В рудах этого типа молибденит часто вместе с шеелитом и некоторыми сульфидами (пирит, халькопирит) залегает в кварцевых жилах, заполняющих трещины в скарнах (окремненных известняках).

4. Штокверково-вкрапленные руды. В рудах этого типа молибденит сочетается с сульфидами меди и железа. В некоторых рудах содержание меди невелико, в других превалирует медь, а содержание молибдена незначительно. В медных рудах вкрапленного типа содержание молибдена составляет сотые и тысячные доли процента. Молибден извлекают из этих руд попутно с медью.

Наиболее значительные месторождения молибденовых руд в зарубежных странах сосредоточены в западной части США, Мексике, юго-восточной части Канады, южной Норвегии и восточных штатах Австралии.

В Советском Союзе имеется ряд месторождений молибденовых руд, обеспечивающих потребность отечественной промышленности в молибдене.

Обогащение молибденовых руд

В настоящее время для обогащения молибденсодержащих руд применяется почти исключительно флотационный способ, который дает возможность вполне удовлетворительно отделить молибденит от минералов пустой породы и сопутствующих минералов.

Гравитационное обогащение находит ограниченное применение. Магнитное обогащение применяется иногда как доводочная операция для отделения железа.

Молибденит принадлежит к легко флотируемым минералам. Обогащение простых кварцево-молибденовых руд несложно. Из руды, содержащей десятки и сотни доли процента молибденита, получают концентраты с содержанием 85—95% MoS_2 при общем извлечении минерала из руды, достигающем 90%.

Вначале обычно производится коллективная флотация сульфидов. Затем флотируют молибденит при депрессировании сульфидов меди и железа сернистым натрием или цианидами натрия или калия в щелочной среде ($\text{pH} = 8-8,4$). После нескольких перемешиваний получают стандартный молибденитовый концентрат.

В качестве реагентов применяют сосновое масло (пенообразователь) и масла тяжелых фракций нефти (коллекторы).

При обогащении сульфидных медно-молибденовых руд флотацией первоначально получают коллективный медно-молибденитовый концентрат.

Разделение меди и молибдена затем осуществляется по различным схемам:

а) флотируют молибденит при депрессировании сульфидов меди сернистым натрием или цианидами калия или натрия;

б) флотируют сульфиды меди, депрессируя молибденит крахмалом.

При обогащении кварцево-вольфрамо-молибденовых руд сочетаются методы гравитации (для получения вольфрамитовых концентратов) и флотации (для получения молибденитовых концентратов).

При обогащении скарновых шеелитово-молибденитовых руд вначале извлекают молибденит флотацией, а затем из хвостов молибденовой флотации флотируют шеелит при помощи жирных кислот с применением жидкого стекла. Повеллит при этом переходит в шеелитовый концентрат.

Обогащение руд, содержащих окисленные минералы молибдена (повеллит и молибдит), представляет значительные трудности. В настоящее время разработаны способы получения повеллитовых концентратов, однако проблема обогащения руд, содержащих молибдит, до сих пор не решена.

При обогащении медно-молибденовых и окисленных руд часто в результате флотационных методов обогащения получают некондиционные, бедные по содержанию молибдена концентраты, которые затем подвергают гидрометаллургической переработке с целью получения «искусственного концентрата» в виде химического соединения молибдена.

В табл. 9 приведены технические условия на молибденовые концентраты, выпускаемые в СССР.

Таблица 9

Технические условия на молибденовые концентраты по ГОСТ 212—48

Марка	Молибдена не менее, %	Химический состав примесей, % не более						Примечание
		P	As	Cu	SiO ₂	Sn	влага	
КМ1	50	0,07	0,07	0,5	5,0	0,07	4,0	Для ферромolibдена марки МО1 и производства чистых солей
КМ2	48	0,07	0,07	1,0	7,0	0,07	4,0	То же
КМ3	47	0,15	0,07	2,0	9,0	0,07	4,0	Для ферромolibдена марки МО2 и МО3 и для молибдата кальция

§ 22. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Молибденитовые концентраты служат исходным сырьем для производства ферромolibдена и химических соединений различной степени чистоты, главными из которых являются: трехокись молибдена, парамolibдат аммония, молибдат натрия и молибдат кальция.

Независимо от того, на какой вид продукта перерабатывают молибденитовый концентрат, первоначальной стадией его обработки является окислительный обжиг, в результате которого получают огарок, состоящий из трехокиси молибдена, загрязненной рядом примесей. Огарок затем поступает на выплавку ферромolibдена или на переработку с целью получения чистых соединений молибдена. Для получения чистой окиси молибдена применяют способ возгонки трехокиси молибдена или гидрометаллургическую (химическую) переработку огарка.

Последняя состоит в выщелачивании огарка растворами аммиака, соды или едкого натра. При этом молибден переходит

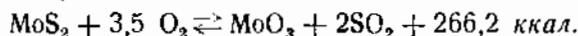
в раствор (в виде натриевых или аммониевых солей), из которого затем осаждают молибденовую кислоту, молибдат кальция или парамолибдат аммония.

§ 23. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Молибденитовый концентрат содержит, помимо молибденита, примеси других минералов: пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), халькозин (Cu_2S), ковеллин (CuS), аурипигмент (As_2S_3) и ряд других.

В процессе обжига протекают реакции окисления сульфидов с образованием соответствующих окислов, а также частично сульфатов.

Окисление молибденита при температуре $550-650^\circ$ протекает согласно реакции:



При рациональном осуществлении процесса высокий тепловой эффект реакции обеспечивает самопроизвольное (без подведения тепла) ее протекание. Подогрев необходим только в начальной стадии для зажигания сульфидов. Температура воспламенения молибденита и других сульфидов приведена в табл. 10.

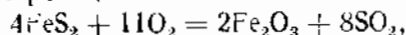
Таблица 10

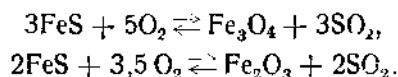
Теплоты реакций окисления и температуры воспламенения сульфидов

Сульфид	Реакции окисления сульфида	Тепловой эффект ккал	Температура воспламенения, $^\circ\text{C}$ при величине ветра	
			0,1 м	>0,2 м
FeS_2	$2\text{FeS}_2 + 5,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	404,5	325	472
FeS	$\text{FeS} + 1,5\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$	111,4	430	590
—	$2\text{FeS} + 3,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$	292,4	—	—
Cu_2S	$\text{Cu}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	91,8	430	679
As_2S_3	$\text{As}_2\text{S}_3 + 4,5\text{O}_2 = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$	332,4	—	—
MoS_2	$\text{MoS}_2 + 3,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$	266,2	240	508

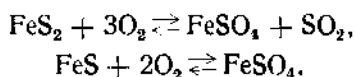
Сульфиды меди и железа окисляются с образованием окислов и сульфатов.

При нагревании выше $300-500^\circ$ сульфиды железа окисляются по следующим реакциям:

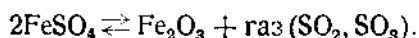




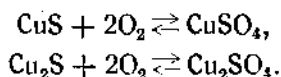
При низких температурах, ниже 350—400°, сульфиды железа окисляются непосредственно до сульфатов по реакциям:



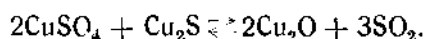
При температурах выше 450—550° сульфат разлагается, образуя окислы:



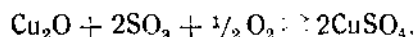
Сульфиды меди при низких температурах окисляются непосредственно в сульфаты:



При 300—400° интенсивно протекает реакция образования окислов:

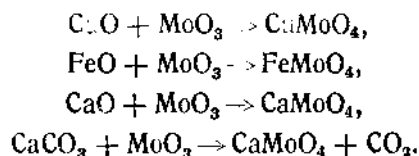


В зависимости от состава печных газов закись меди будет сульфатизироваться в той или иной мере



Диссоциация сульфата меди заметно проходит выше 600—650°.

Помимо описанных выше процессов, при температурах 500—600° происходит взаимодействие в твердом состоянии окислов меди, железа и кальция, а также карбоната кальция с окисью молибдена с образованием молибдатов меди, железа и кальция:



Кварц практически не взаимодействует с трехокисью молибдена.

Образующаяся при обжиге окись мышьяка возгоняется и удаляется с печными газами.

Из поведения при окислительном обжиге молибденита и примесей, содержащихся в концентрате, можно заключить, что огарок обычно содержит: трехокись молибдена, окислы и частично

сульфаты железа и меди и молибдаты кальция, меди и железа.

Обжиг концентрата проводится при температуре 600—700°. Выше этой температуры трехокись молибдена заметно улетучивается (возгоняется). Повышение температуры до 795° недопустимо, так как при этой температуре трехокись молибдена плавится.

При окислении молибденита в токе воздуха теоретическое содержание SO_2 в отходящих газах должно составлять 13,2%. Для более полного окисления обычно применяют значительный избыток воздуха (100% и выше), вследствие чего содержание SO_2 в отходящих газах не превышает 5%.

Выбор типа печи для обжига молибденитового концентрата определяется в значительной степени масштабами производства и составом концентрата.

Применяют пламенные и муфельные печи периодического действия с ручным перегребанием, трубчатые вращающиеся печи и многоподовые печи непрерывного действия.

Обжиг в пламенных и муфельных печах

Схематический чертеж пламенной печи приведен на рис. 29. Молибденовый концентрат крупностью 50—60 меш загружается слоем в 60—70 мм на шамотный под печи; на 1 м² пода загружают 30—40 кг концентрата. Концентрат постепенно передви-

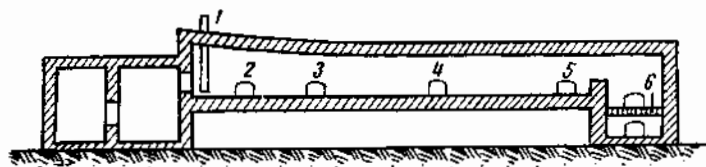


Рис. 29. Схема пламенной печи для обжига молибденита:

1 — загрузочная труба; 2, 3, 4, 5 — окна; 6 — топка

гается от зоны первого окна, где температура около 450°, к зоне четвертого окна с температурой 680—700°. В зоне температур до 450° преимущественно удаляется влага из концентрата и выгорают органические вещества, внесенные при обогащении. Основная масса серы выгорает в зоне температур 600—700°.

На рис. 30 представлена зависимость содержания серы в огарке от температуры обжига. Конечное содержание серы в огарке составляет 0,1—0,2%.

Окисление начинается с поверхностных слоев и распространяется к внутренним слоям концентрата. При этом, вследствие того, что процесс протекает с выделением тепла, возможен пере-

грев верхних слоев вплоть до оплавления (температура плавления MoO_3 795°) и образования корочки. Для ускорения окисления и предотвращения образования корки во время обжига производится периодическое перегревание концентрата. Потери молибдена при обжиге достигают 2—3% (за счет улетучивания молибдена). Для улавливания пыли применяются пылевые камеры, мешочные фильтры и электрофильтры.

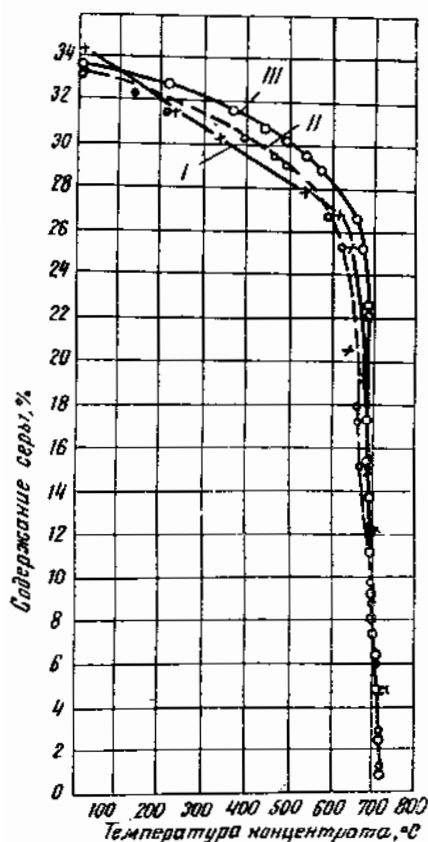


Рис. 30. Содержание серы в огарке в зависимости от температур обжига молибденитового концентрата:

I — концентрат содержит 53.92% Mo, 31.8% S; II — концентрат содержит 46.21% Mo, 33.1% S; III — концентрат содержит 48.21% Mo, 33.2% S

Обжиг в муфельных печах аналогичен описанному выше. Топочные газы омывают муфель, не смешиваясь с обжиговыми газами. Это устраняет загрязнение огарка и пыли золой и несгоревшими частицами топлива.

Обжиг в муфельных печах аналогичен описанному выше. Топочные газы омывают муфель, не смешиваясь с обжиговыми газами. Это устраняет загрязнение огарка и пыли золой и несгоревшими частицами топлива.

Применение пламенных и муфельных печей целесообразно при сравнительно небольших масштабах производства, так как они мало производительны и требуют значительных затрат ручного труда. Кроме того, механические потери, связанные с периодической ручной загрузкой и разгрузкой материала, велики.

Обжиг во вращающихся трубчатых печах

Вращающаяся печь (рис. 31) представляет собой железный барабан длиной от 20 до 50 м, склепанный или сваренный из отдельных обечаек, футерованный огнеупорным кирпичом и опирающийся на ролики. Футеровка обычно применяется из магнезитового или шамотного

кирпича. Диаметр барабана колеблется от 2,0 до 3,8 м. Барабан установлен с некоторым наклоном в сторону выгрузочного отверстия печи. Уклон печи составляет от 2 до 5° к горизонту. По-

скольку вес барабана составляет от 120 до 600 т, опорным устройствам приходится нести большую нагрузку.

Опорные устройства состоят из роликов, на которые барабан опирается при помощи бандажей (рис. 32). Бандаж

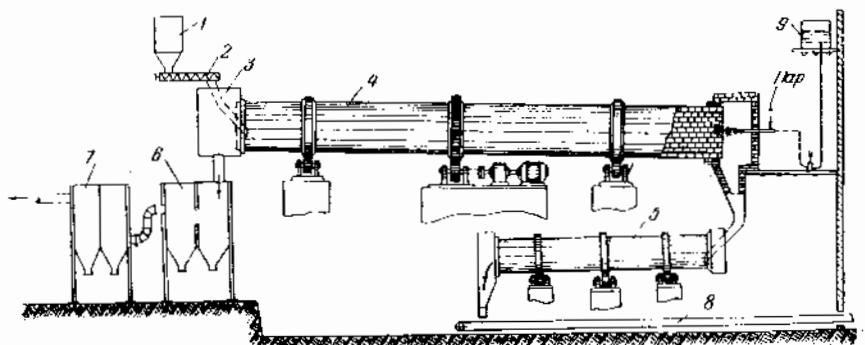


Рис. 31. Схема вращающейся печи:

1 — бункер; 2 — питатель; 3 — загрузочная труба; 4 — барабан печи; 5 — холодильник; 6 — пылевая камера; 7 — электрофильтр; 8 — транспортер; 9 — бачок с мазутом

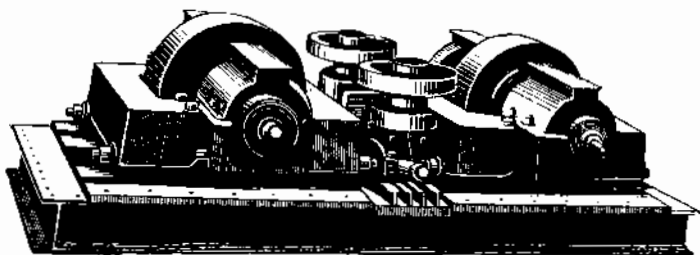


Рис. 32. Опорные и упорные ролики вращающейся печи

ваются на корпус барабана в местах опор, и нагрузка от корпуса передается на них с помощью специальных башмаков. Ширина бандаж 400—600 мм. Каждый бандаж опирается на два опорных ролика и во избежание соскальзывания с них по обеим сторонам одного из бандажей устанавливаются упорные ролики.

Привод печи состоит из набора шестерен, передающих вращение от мотора к барабану (рис. 33). Число оборотов вращающейся печи зависит от необходимого времени пребывания шихты в печи и определяется расчетом. Оно колеблется от 0,5 до 2 оборотов в минуту. Регулировка числа оборотов печи производится путем изменения числа оборотов мотора с помощью специального контроллера.

Верхний и нижний концы печного барабана входят в головки печи. Головка печи представляет собой камеру, выложенную изнутри футеровкой из огнеупорного кирпича. В зазоре между ба-

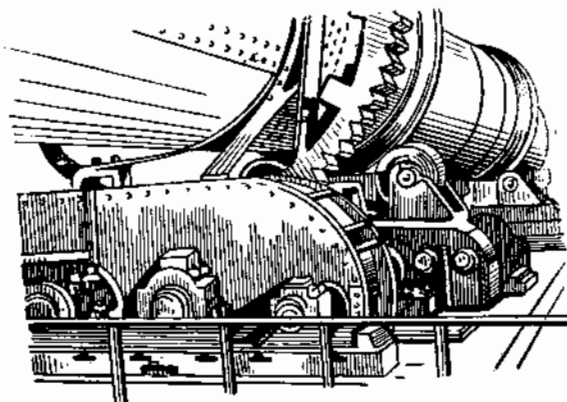


Рис. 33. Привод вращающейся печи

рабаном и загрузочной головкой имеется уплотнение, препятствующее подосу воздуха в печь. Часто головка печи делается откатывающейся. Загрузка печи производится через верхнюю головку либо с помощью загрузочной трубы, либо загрузочного шнека. Выгрузка опека производится через специальную течку, находящуюся в нижней головке печи. Печь отопляется пылевидным топливом (угольная пыль), мазутом или генераторным газом, поступающим через особые горелки или форсунки, вставленные в нижнюю головку печи. Температура регулируется скоростью подачи горючего и воздуха в горелку или форсунку.

Применение вращающейся печи дает возможность осуществить непрерывный процесс и увеличить производительность обжига. Вращающаяся барабанная печь с внутренним диаметром 1,5 м и длиной 20 м при скорости вращения $\frac{1}{2}$ об/мин и угле наклона $1,5^\circ$ обжигает 4—5 т концентрата в сутки.

Обжиг производится при температуре 600—700°. При среднем составе обжигаемого концентрата (89—90% MoS_2 ; 4—5% FeS ; 1—2% CuS , 5—10% SiO_2) получающийся огарок имеет примерно следующий состав: 84—89% MoO_3 ; 3—4% Fe_2O_3 ; 0,5—2% CuO ; 7—11% SiO_2 и 0,05% S.

Во вращающихся печах механические потери сведены к минимуму, однако пылеунос в них сказывается в большей степени, чем в печах периодического действия, так как во время вращения печи часть концентрата находится во взвешенном состоянии и мо-

жет быть унесена с печными газами. Поэтому при работе с вращающимися печами необходимы хорошо налаженные пылеулавливающие устройства. Схема обжига во вращающейся печи с пылеулавливанием показана на рис. 31. Из бункера 1 концентрат подается питателем 2 через загрузочную трубу 3 в печь 4.

Пройдя через печь, огарок поступает в холодильник 5 и далее подается транспортом 8 на выщелачивание.

Пыль улавливается в пылевой камере 6 и в электрофилтрах 7. Продукты горения, пройдя пылеулавливающие устройства, выбрасываются в атмосферу дымососом.

Топливо — мазут — из напорного бачка 9 насосом нагнетается в форсунку. Распыление мазута производится паром.

Обжиг в многоподовых печах

Помимо трубчатых вращающихся печей, для обжига молибдена применяют многоподовые печи с механическим перемешиванием. Печи этого типа широко используются для обжига медных и цинковых сульфидных концентратов. Хорошее перемешивание, осуществление противотока материала и газов и интенсивное окисление во взвешенном состоянии в моменты пересыпания материала с пода на под являются преимуществом печей этого типа. Благодаря противотоку материала и газов в многоподовых печах наиболее полно используется тепло, и процесс протекает за счет теплоты реакции окисления. Богатые концентраты, содержащие не менее 40% Mo, не требуют дополнительного подвода тепла.

Обжиг производится в 8, 12 и 16-подовых печах диаметром 4—5,4 м. Вертикальный разрез печи с восемью подами, из которых семь подов рабочих и восьмой подсушивающий, представлен на рис. 34. Печь представляет собой вертикальный цилиндр, изготовленный из 12-миллиметровой листовой стали, покоящийся на колоннах высотой 2—3 м. Изнутри печь футеруется огнеупорным (шамотным) кирпичом. Цилиндр разделен на семь этажей сводами из огнеупорного кирпича, которые и образуют восемь подов. Расстояние между центрами подов 0,894 м. В центре печи проходит стальной вал диаметром 1,29—1,52 м, футерованный снаружи огнеупорным кирпичом. На каждом поду центральный вал имеет два перегребателя, которые закрепляются внутри центрального вала в особых гнездах. К каждому перегребателю прикреплены восемь гребков, с помощью которых и производится передвижение материала. Гребки отливаются из чугуна или специального сплава. Они имеют фигурные головки, посредством которых гребок закрепляется в держателях. Центральный вал и перегребатели охлаждаются изнутри воздухом.

Вал приводится в движение от мотора с помощью конической передачи.

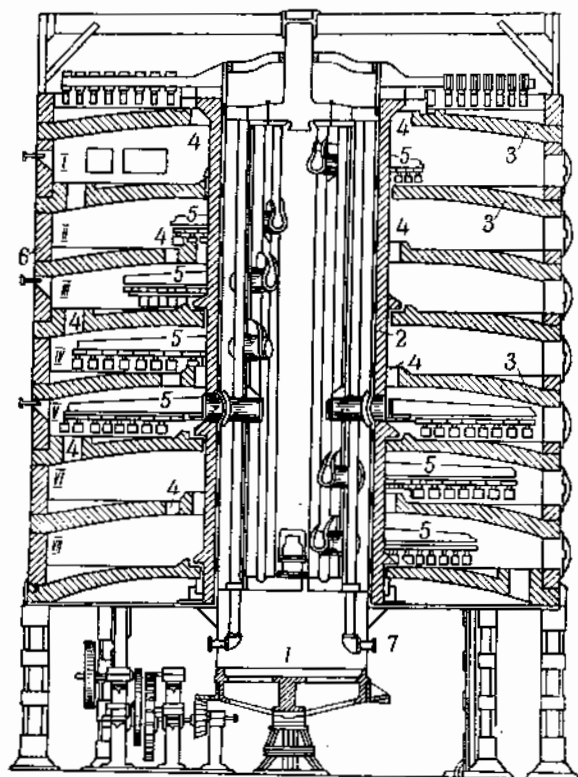


Рис. 34. Вертикальный разрез многоподовой печи:

1 — опора для вала; 2 — центральный вал; 3 — своды печи; 4 — отверстия в подах; 5 — перегреватели; 6 — кожух печи; 7 — воздушные трубы

На подах имеются отверстия для прохода материала и газов, расположенные на различных подах или на периферии или в центре. Так, на 1, 3, 5 и 7-м поду отверстия расположены у периферии, а на остальных подах — у вала. Такое расположение отверстий обеспечивает прохождение материала по всей поверхности подов. Благодаря тому, что грелки расположены на разных подах под противоположными углами к направлению перегревателя, материал передвигается то от периферии к центру, то от центра к периферии и таким образом пересыпается с пода на под. Готовый огарок высыпается с нижнего пода в тележку.

Для обеспечения полного выгорания серы на нижних подах печи устанавливают форсунки. Кроме того, на нескольких, например четных, подах установлены форсунки для запуска печи. После разогрева печи работа их прекращается. Температура на подах не должна превышать 600—650°. Нагревание до 800° совершенно недопустимо, так как при этой температуре MoO_3 плавится. Это вызывает зарастание отверстий и быстрый износ пребков.

Регулирование температуры на подах печи может производиться путем подачи воздуха на каждый под печи.

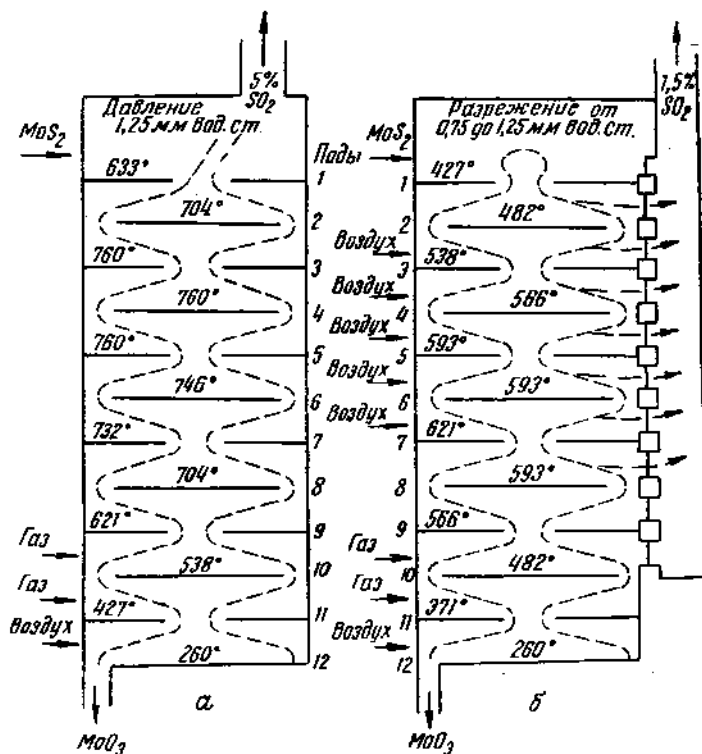


Рис. 35. Распределение температуры по подам многоподовой печи для обжига молибденита:

а — подвод воздуха на нижние поды, отвод газа сверху; б — подвод воздуха на каждый под, отвод газа с каждого пода в общий газоток

На рис. 35 показано распределение температуры по подам в 12-подовой печи в случае впуска воздуха снизу и выпуска газов только через верхнее отверстие и в случае подвода воздуха

и отвода газов с каждого пода. Во втором случае исключается перегрев.

При работе по второму способу производительность печи достигает 60—70 кг/м² пода в сутки вместо 25—40 кг/м² с пода печи в сутки при работе по первому способу.

Правда, в случае подачи воздуха на каждый под пылеунос достигает 18%, однако пыль состоит в основном из молибденита, и в ней только 5% MoO₃. Пыль улавливается и снова подается на обжиг.

Поведение рения при обжиге молибденита

В молибдените часто содержится примесь рассеянного редко-го металла — рения. Рений принадлежит к весьма мало распространенным металлам. Содержание его в земной коре составляет 10⁻⁷%.

Содержание рения в молибденитовых концентратах составляет от $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ %. При обжиге молибденитового концентрата рений полностью возгоняется в виде Re₂O₇ (температура кипения 363°) и концентрируется в улавливаемой пыли. Содержание Re₂O₇ в пыли составляет от сотых до десятых долей процента.

Процесс извлечения рения из пыли несложен. Пыль подвергают повторному обжигу, затем рений извлекается водой. Из водного раствора, содержащего рениевую кислоту, осаждают хлористым калием перренат калия — KReO₄.

§ 24. ПРОИЗВОДСТВО ЧИСТОЙ ТРЕХОКИСИ МОЛИБДЕНА

Чистую трехокись молибдена получают из огарка путем возгонки или путем химической переработки огарка. Последняя включает также производство других важных химических соединений молибдена — парамолибдата аммония, молибдата кальция и молибдата натрия.

Получение трехокиси молибдена методом возгонки

В табл. 11 приведены упругости пара трехокиси молибдена в зависимости от температуры.

Молибденовый ангидрид начинает заметно испаряться еще до плавления. Однако заметное увеличение упругости паров наступает выше температуры плавления (795°).

Процесс испарения протекает с достаточной скоростью при температурах 900—1100°. При этом испарение ускоряется, если

Таблица 11

Упругость пара

Температура, °C	Давление мм рт. ст.	Температура, °C	Давление мм рт. ст.
600	0,000	850	23,4
610	0,009	900	53,9
625	0,018	950	105,1
650	0,05	1000	198,8
720	0,60	1050	288,3
750	1,75	1100	476,2
800	10,1	1155	760,0

пары трехокси молибдена непрерывно удалять струей воздуха. Скорость испарения может быть также увеличена применением вакуума. Большая часть примесей, содержащихся в огарке (окислы железа, меди, алюминия, кремния), не возгоняются при температуре 900—1000°. Молибдат свинца (PbMoO_4) начинает заметно улетучиваться при температуре 1050° (температура плавления соли). Поэтому в присутствии молибдата свинца во избежание загрязнения возгонов свинцом процесс следует проводить при температуре ниже 1000°. Кварц практически не взаимодействует с трехокисью молибдена и не влияет на процесс возгонки.

На рис. 36 представлена схема одного из вариантов осуществления процесса возгонки. Обоженный молибденитовый концентрат помещается в кварцевый тигель вращающейся электрической печи. Печь расположена наклонно под углом 35°. Наклонное положение позволяет увеличить поверхность испарения трехокси молибдена. Тигель нагревается электрической спиралью до температуры 900—1000°. При этой температуре огарок находится в расплавленном состоянии. В тигель непрерывно подается воздух, струя которого уносит пары трехокси молибдена. Над печью установлен зонтик, через который с помощью вентилятора пары трехокси постулают в мешочный фильтр.

Полученная в результате возгонки трехокись содержит 99,95% MoO_3 и весьма дисперсна. «Вес утряски» ангидрида около 0,5 г/см³.

Процесс возгонки можно также вести в печи непрерывного действия с движущимся подом.

В процессе возгонки испаряется 60—70% трехокси молибдена, находящейся в исходном огарке, остальная часть молибдена извлекается из остатка после возгонки гидрометаллургическим путем.

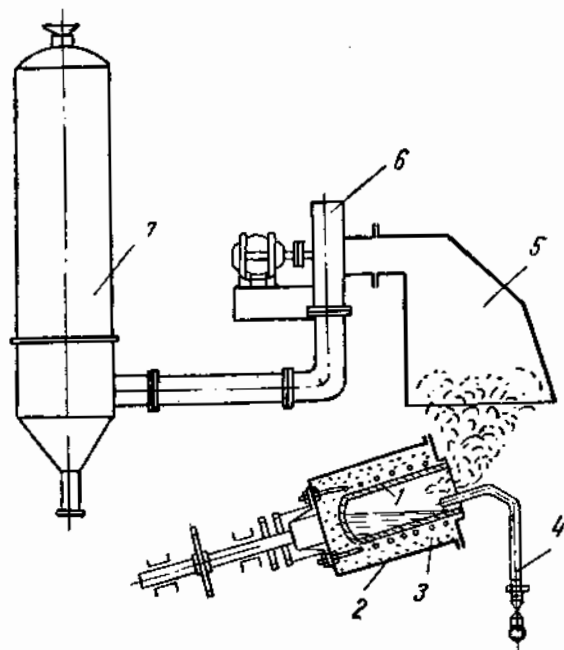


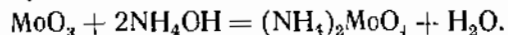
Рис. 36. Схема установки для возгонки MoO_3 :

1 — кварцевый тигель; 2 — кожух; 3 — электроннагреватель; 4 — подача сжатого воздуха; 5 — вытяжной коллектор; 6 — пентилитор; 7 — мешочный фильтр

Химические способы переработки огарка

Наиболее распространенным является аммиачный способ переработки огарка, принципиальная схема которого показана на рис. 37.

Выщелачивание аммиаком. При выщелачивании огарка аммиаком молибденовый ангидрид, содержащийся в огарке, переходит в раствор в виде молибдата аммония соответственно реакции:



Вместе с молибденом в раствор переходит большая часть меди в виде аммиачного комплекса состава: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и небольшое количество двухвалентного железа в виде железо-аммиачных комплексов $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

В хвостах от выщелачивания остаются кварц, окись железа, молибдат кальция, частично молибдат железа, неокислившийся молибденит и другие нерастворимые примеси.

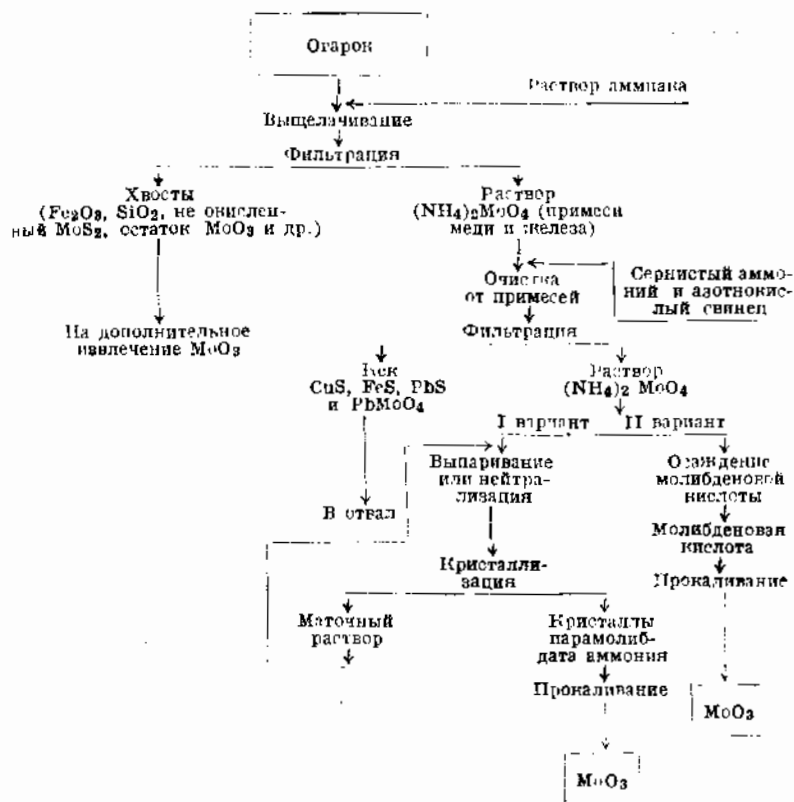


Рис. 37. Схема переработки молибденитового концентрата аммиачным способом

Для понижения степени перехода примесей в аммиачный раствор иногда перед аммиачной обработкой практикуется промывка огарка водой. При этом в водный раствор переходят сульфаты меди и соли щелочных металлов.

Выщелачивание огарка производится 8—9%-ным аммиаком на холоду или при нагревании до 70° в железных выщелачивателях. Используют барабанные вращающиеся выщелачиватели или чаны с механическими мешалками. Необходимо обеспечить герметичность выщелачивателя и хорошую вентиляцию для того, чтобы не было значительного количества паров аммиака в производственном помещении.

Однократная обработка обычно недостаточна для извлечения всего выщелачиваемого из огарка молибдена. Применяют трех-

четырёхкратную обработку по принципу противотока, например по схеме, показанной на рис. 38.

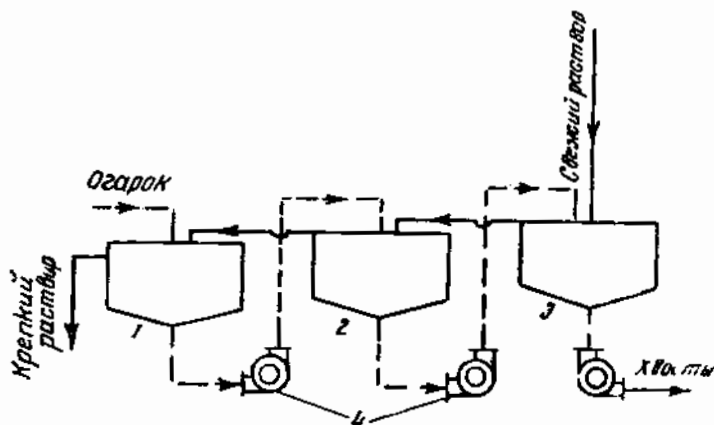


Рис. 38: Схема противоточного выщелачивания:

1, 2, 3 — чаны; 4 — насосы

Огарок подается в чан 1, а свежий раствор аммиака для выщелачивания — в чан 3. После выщелачивания в чане 1 частично выщелоченный твердый материал после отстаивания в виде густой пульпы перекачивается насосом в чан 2 и далее в чан 3, из которого обедненный материал (хвосты) выводится в отвал. Свежий раствор поступает в чан 3, где выщелачивается наиболее бедный материал, далее раствор поступает в чан 2 для выщелачивания менее обедненного материала и далее в чан 1, где выщелачиванию подвергается свежезагружаемый огарок.

Таким образом, движение выщелачиваемого материала прямо противоположно движению выщелачивающего раствора.

Содержание молибдена в хвостах после выщелачивания составляет 5—15%, а иногда бывает и выше. Степень выщелачивания молибдена из огарка зависит от содержащихся в концентрате примесей (железо, кальций), а также полноты окисления молибденита.

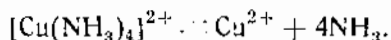
Хвосты от выщелачивания перерабатывают способами, описанными в § 32.

Аммиачные шлоки после выщелачивания содержат 140—190 г/л MoO_3 (удельный вес растворов 1,12—1,16). Они поступают на операцию очистки от примесей.

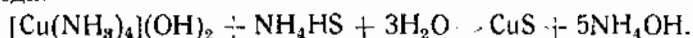
Очистка аммиачных растворов от примесей. Основными примесями являются медь и железо. Эти примеси удаляются осаждением сернистым аммонием, так как сульфиды этих металлов

практически не растворимы (растворимость $\text{CuS} - 9,1 \cdot 10^{-23}$ моль/л, $\text{FeS} - 6 \cdot 10^{-10}$ моль/л).

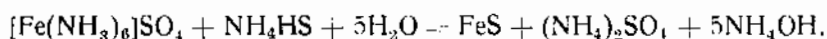
Несмотря на то, что медь связана в прочный комплекс, в растворе всегда имеется некоторое количество ионов меди, соответствующее равновесию диссоциации:



Благодаря связыванию ионов меди (Cu^{2+}) в сульфид равновесие смещается до тех пор, пока не произойдет полного осаждения меди.



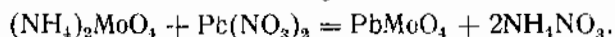
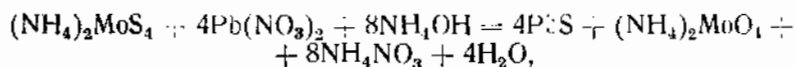
Так же происходит осаждение сульфида железа.



Для полноты осаждения сульфидов меди и железа в раствор вводится небольшой избыток сернистого аммония. Вследствие этого в растворе частично образуются сульфосоли молибдена:



После проверки полноты осаждения меди и железа для удаления из раствора сульфидной серы добавляется азотнокислый свинец. При этом сера из раствора выводится в виде сульфида свинца. Избыточный азотнокислый свинец осаждается в виде молибдата свинца:



Во избежание потерь молибдена в виде PbMoO_4 операцию очистки тщательно контролируют и применяют минимальные избытки реагентов.

Очистка производится в деревянных или железных гуммированных чанах при перемешивании. Раствор сернистого аммония вливают в аммиачный раствор небольшими порциями. После очередной добавки реагента производят качественную пробу на полноту осаждения. Затем небольшими порциями добавляют раствор азотнокислого свинца. Добавление прекращается, когда качественная проба показывает отсутствие избытка сернистого аммония (выпадает белый осадок PbMoO_4). После очистки от примесей отфильтрованный раствор поступает либо на операцию осаждения молибденовой кислоты, либо на операцию выпаривания с последующей кристаллизацией парамолибдата аммония.

Осадок сульфидов, содержащий молибден, перерабатывают вместе с хвостами от выщелачивания.

Выделение соединений молибдена из раствора. Осаждение молибденовой кислоты. При нейтрализации нагретого раствора молибдата аммония и его подкислении примерно до $\text{pH} = 3$ (индикатор конго-красный) выпадает белый осадок молибденовой кислоты:



Осадок обычно содержит аммиак, так как при нейтрализации раствора одновременно образуются мало растворимые кислые молибдаты аммония различного состава.

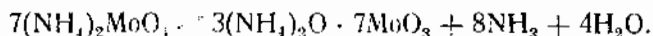
Осаждение производится при температуре 70° в гумированном чане. Растворимость молибденовой кислоты в воде составляет 4,21 г/л MoO_3 . Поэтому маточник после осветления поступает на дополнительное осаждение молибдена в виде молибдата кальция.

Для получения молибденовой кислоты высокой чистоты промытый осадок вновь растворяют в аммиаке и из полученного раствора переосаждают молибденовую кислоту. Осадок промывают водой, фильтруют на центрифуге и сушат при температуре 100° .

С целью получения трехокиси молибдена молибденовую кислоту прокаливают в муфельной печи при $400\text{--}450^\circ$.

Молибденовый ангидрид, полученный прокаливанием двукратно осажденной молибденовой кислоты, имеет следующий примерный состав: 99,9% MoO_3 , 0,05% NaCl , 0,02% FeO , 0,03% SiO_2 .

Выделение парамолибдата аммония. Нормальный молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ устойчив только в растворах, содержащих избыток аммиака. При выпаривании аммиачного раствора аммиак частично удаляется, вследствие чего образуется парамолибдат аммония:



Раствор молибдата аммония, очищенный от примесей, содержит 120—140 г/л MoO_3 (уд. вес 1,09—1,12). Выпаривание производится до получения раствора с удельным весом 1,38—1,40, содержащего 400 г/л MoO_3 , после чего раствор направляется на кристаллизацию.

Выпаривание производится при температуре 80° в чугунных эмалированных или оцинкованных выпарных котлах или чашах с паровой рубашкой.

Для интенсификации процесса возможно применение вакуумных выпарных аппаратов.

Кристаллизация ведется в плоских эмалированных ящичных кристаллизаторах с естественным охлаждением и ручной разгрузкой или в кристаллизаторах с принудительным охлаждением

(рис. 39). При естественном охлаждении соль выпадает в виде крупнокристаллического осадка. При применении подвижных кристаллизаторов с искусственным охлаждением (например, качающихся кристаллизаторов) или кристаллизаторов с мешалкой и охлаждающими змеевиками выпадает мелкокристаллический осадок парамолибдата.

Кристаллы парамолибдата отделяются от маточного раствора центрифугированием. Кристаллы промываются холодной дистиллированной водой непосредственно в центрифуге. Маточные растворы вновь выпариваются, и из них дополнительно кристаллизуется парамолибдат. Всего проводится до пяти последовательных кристаллизаций. При первой кристаллизации выпадает 60—65% соли, содержащейся в растворе, при второй кристаллизации 20—25%.

Следует учитывать, что кристаллы, получающиеся при последних кристаллизациях, менее чисты. Они могут содержать азотнокислый аммоний, который образуется в процессе очистки раствора молибдата аммония от примесей и концентрируется в маточных растворах.

Парамолибдат от первых двух кристаллизаций представляет собой продукт весьма высокой чистоты.

Технические условия на парамолибдат аммония приведены в табл. 12.

Из хвостовых маточников молибден осаждают в виде молибдата кальция или молибдата железа. В первом случае раствор обрабатывают известковым молоком, во втором — раствором хлорного железа. Осадок молибдата железа может быть присоединен к огарку, поступающему на обработку аммиаком.

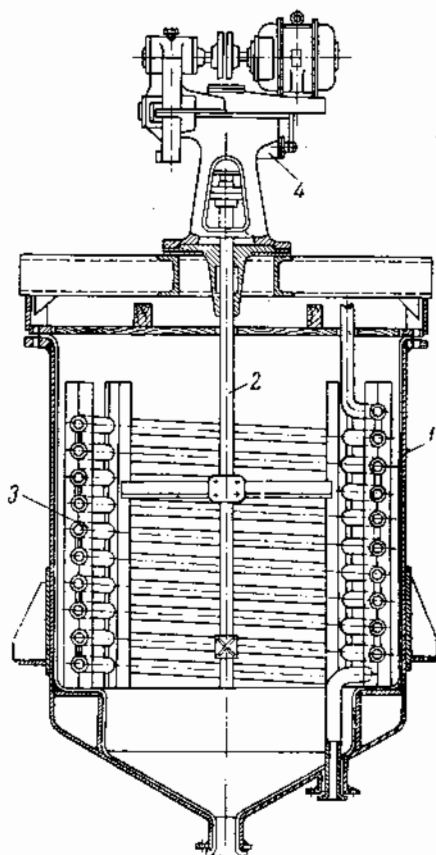


Рис. 39. Кристаллизатор с перемешиванием и охлаждением:

1 — котел; 2 — мешалка; 3 — змеевик;
4 — привод

Таблица 12

Технические условия на парамолибдат аммония (по ГОСТ 2677—14)

Примерн. %	I сорт	II сорт
Полуторные окислы ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), не более	0,03	0,03
В том числе:		
Fe_2O_3 , не более	0,01	Не нормировано
Никель, не более	0,005	0,005
Марганец, не более	0,01	0,01
Мышьяк » »	0,005	0,005
Фосфор » »	0,002	0,002
Сера » »	0,05	0,05
Остаток после гидрохлорирования, не более	0,15	0,15
В том числе:		
Кремневая кислота, не более	0,03	Не нормировано
Щелочноземельные металлы ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	0,008	0,02
Щелочные металлы в пересчете на NaCl	0,1	Не нормировано

§ 25. ПЕРЕРАБОТКА НЕКОНДИЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

При обогащении полиметаллических молибденовых руд, например медно-молибденовых, получают некондиционные концентраты и промежуточные продукты, содержащие наряду с молибденом значительные количества железа, меди и других примесей.

Молибден присутствует в таких материалах не только в виде молибденита, но и в виде окисленных минералов — повеллита, молибдита.

Содержание молибдена в некондиционных концентратах колеблется примерно от 5 до 20% при высоком содержании меди, железа и других примесей. Так, например, некондиционные молибденитовые концентраты, полученные при обогащении медно-молибденовой руды одного из месторождений, содержали 10—13% Mo, 3,5% Cu, 12,4% SiO_2 , 22,1% Fe_2O_3 , 29,5% S.

Огарок после обжига такого концентрата содержит, кроме MoO_3 , молибдаты меди и железа.

Примерно такой же состав имеют хвосты после выщелачивания аммиаком огарка, получаемого из кондиционного молибденитового концентрата (см. стр. 120). Хвосты содержат от 5—15% Mo, находящегося в основном в форме молибдатов железа и кальция и частично в виде MoS_2 . Кроме того, в хвостах остается весь кварц, содержащийся в огарке, а также примеси фосфора, мышьяка и меди.

Для извлечения молибдена из такого типа сырья применяют щелочные способы обработки:

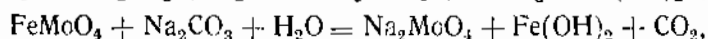
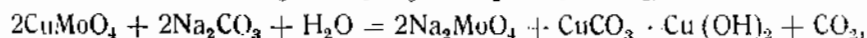
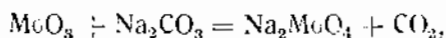
- 1) обожженный концентрат или хвосты обрабатывают раство-

рами едкого натра или соды при нагревании; молибден переходит в раствор в виде молибдата натрия, а большая часть железа и меди остается в осадке;

2) обожженный концентрат или хвосты спекают с содой при температуре 650—750° и спек обрабатывают водой.

Выбор способа обработки определяется составом материала и формой соединений молибдена. Аммиак в этом случае не применим, так как молибдат кальция в аммиаке не растворяется, а прокатанные молибдаты железа трудно разлагаются аммиаком. При высоком содержании меди в огарке последняя переходит в аммиачный раствор, затрудняя дальнейшую переработку.

При выщелачивании растворами соды протекают следующие реакции:



Вместе с молибденом в раствор переходят примеси кремния, фосфора, мышьяка, а также частично медь (вероятно в виде малоустойчивых комплексных соединений типа $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{CO}_3$).

Щелоки очищают от кремния и меди нейтрализацией до $\text{pH} = 7-8$. После кипячения в осадок выпадают кремнекислота и основные углекислые соли меди.

Выщелачивание огарка и очистка от примесей могут проводиться в железных реакторах с мешалками при подогреве гудронным паром через паровую рубашку или змеевики.

Из очищенного раствора молибдата натрия осаждают молибдат кальция или молибдат железа.

Осаждение молибдата кальция. Осаждение молибдата кальция из растворов молибдата натрия производят хлористым кальцием или известью.

Осаждение ведут при нагревании до 80—90° в деревянных или железных гуммированных чанах. Полнота осаждения молибдата кальция зависит от pH раствора, количества добавляемого осадителя и исходной концентрации молибдена.

Для осаждения не менее 97—98% Mo необходимо проводить процесс в нейтральном или слабощелочном растворе, применяя небольшой избыток хлористого кальция (10—15%). При большом избытке осадителя осадок будет сильно загрязнен сульфатом кальция, в особенности если для предварительной нейтрализации раствора применялась серная кислота.

Осажденный в виде белого мелкокристаллического осадка молибдат кальция отмывают водой от сульфатов, фильтруют и прокаливают.

В табл. 13 приведен химический состав стандартного молибдата кальция, применяемого в сталелитейной промышленности.

Таблица 13

Химический состав стандартного молибдата кальция, %

Марка	Не менее		Примесей не более		
	CaMoO_4	в пересчете на Mo	S	As	P
МК ₁	75	36,0	0,20	0,15	0,15
МК ₂	70	33,6	0,25	0,20	0,20

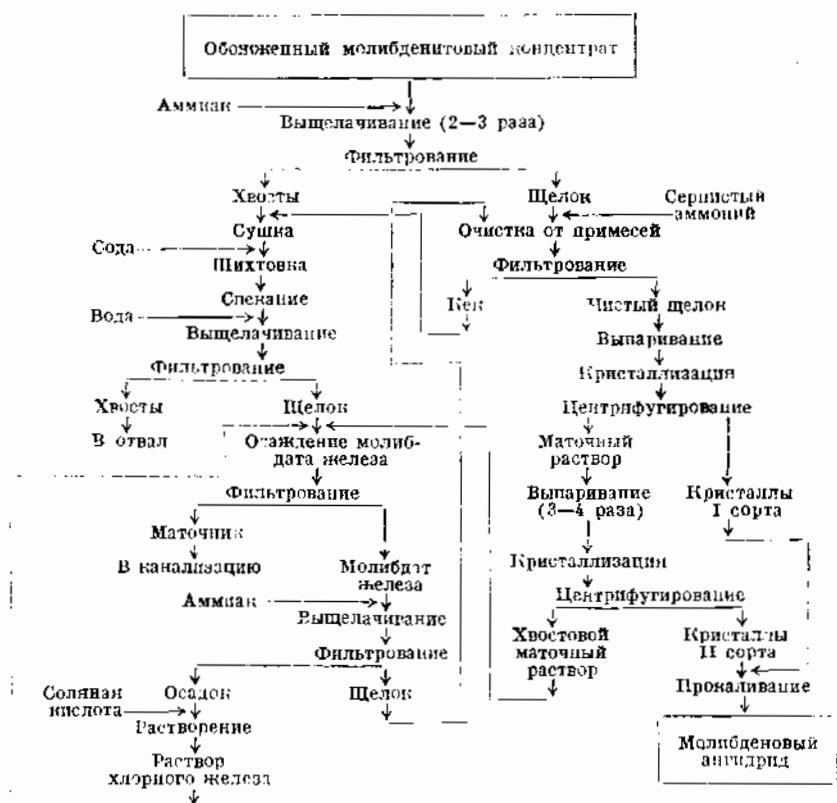


Рис. 40. Полная технологическая схема переработки обожженных молибденитовых концентратов

Осаждение ферримолибдата. Для осаждения молибдата железа в раствор молибдата натрия добавляют раствор сульфата или хлорида железа. Процесс ведут в нейтральной или слабокислой среде.

Вместе с молибдатом железа в осадок выпадают фосфаты и арсенаты железа. Свежеосажденный молибдат железа легко разлагается раствором аммиака; при этом примеси мышьяка и фосфора остаются в осадке. Таким образом, осаждение молибдата железа с последующим растворением его в аммиаке является хорошим способом получения чистых аммиачных растворов. Этот способ хорошо увязывается с аммиачной переработкой концентратов и потому применяется для переработки хвостов после выщелачивания.

На рис. 40 приведена аммиачная схема переработки огарка, включающая и схему переработки хвостов.

§ 26. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА

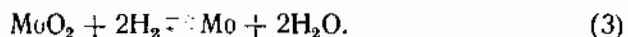
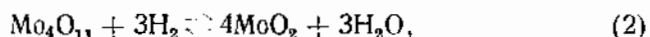
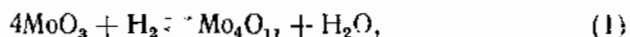
Все способы получения металлического вольфрама, описанные в разделе «Вольфрам», применимы и для получения молибдена. Трехокись молибдена может быть восстановлена до металла водородом, углеродом и углеродсодержащими газами, а также металлотермическим путем с помощью алюминия и кремния.

Единственным промышленным способом производства чистого порошкообразного молибдена, превращаемого затем в компактный металл, в настоящее время является восстановление трехокси молибдена водородом.

Восстановление трехокси молибдена водородом

Восстановление трехокси молибдена водородом аналогично такому же процессу для вольфрама. Поэтому мы остановимся только на некоторых особенностях условий восстановления трехокси молибдена.

Восстановление протекает в три стадии, в соответствии с существованием трех окислов молибдена:



Условия равновесия этих реакций несколько отличаются от таковых для вольфрама. Константа равновесия для всех реакций

выражается отношением равновесных парциальных давлений паров воды и водорода

$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}.$$

Для реакции (1) и (2) в интервале температур 400—700° константа равновесия для восстановления трехокси молибдена имеет более высокое значение, чем для восстановления трехокси вольфрама. Это означает, что при одной и той же влажности водорода первая стадия восстановления ($MoO_3 \rightarrow MoO_2$) проходит при более низких температурах, чем восстановление WO_3 до WO_2 .

Константа равновесия для реакции (3) имеет более низкие значения для молибдена, чем для вольфрама, и, следовательно, MoO_2 восстанавливается водородом до металла (при одинаковой влажности водорода) при более высокой температуре, чем WO_2 .

В соответствии с этими особенностями первую стадию восстановления молибдена проводят при низкой температуре, примерно 450°, в то время как последнюю стадию восстановления осуществляют при 1000—1100°.

Необходимость проведения восстановления на первых стадиях при более низкой температуре диктуется также тем, что промежуточный окисел или, возможно, эвтектика, образованная Mo_4O_{11} и MoO_3 , плавится при температуре 500—600°. Поэтому восстановление MoO_3 до MoO_2 необходимо проводить при температуре ниже 500° с тем, чтобы избежать расплавления восстанавливаемого материала.

Процесс восстановления в производственных условиях осуществляется в две или три стадии. На первой стадии производственного процесса протекают реакции (1) и (2). Во второй стадии — реакция (3). В третьей стадии производственного процесса происходит удаление последних остатков кислорода. Восстановление проводится в трубчатых печах (см. стр. 78).

Первая стадия восстановления $MoO_3 \rightarrow MoO_2$ ведется при 450°. Лодочки с навеской 800 г MoO_3 поступают в печь через каждые 30 мин. Скорость водорода составляет 600 л/час.

Вторая стадия восстановления $MoO_2 \rightarrow Mo$ производится при 850°. В каждую лодочку загружают примерно 400 г бурой окиси молибдена. Лодочки передвигаются также через каждые 30 мин.; скорость водорода составляет 700—800 л/час.

После второй стадии восстановления порошок молибдена еще содержит от 0,7 до 3% кислорода, удаление которого возможно лишь при более высоких температурах. Поэтому третье восстановление производится при 1100° в печах с алундовой трубой и молибденовой спиралью. В лодочку загружается 450—500 г про-

дукта второго восстановления. Процесс ведется 2—2,5 часа, после чего лодочка проталкивается в холодильник.

После третьего восстановления порошок молибдена содержит не более 0,5% кислорода. Второе и третье восстановления могут быть объединены в одну стадию.

Получение ковкого молибдена

Компактный молибден получается металлокерамическим способом совершенно аналогично процессу изготовления компактного вольфрама. Процесс проводится в аппаратуре того же типа и отличается лишь режимом отдельных стадий.

Прессование порошка, увлажненного смесью спирта и глицерина, производится при удельном давлении 3 т/см^2 . Обычно прессуют штабики сечением $15 \times 15 \text{ мм}$ и длиной 400—500 мм. В случае необходимости размеры сечения штабиков могут быть увеличены до $60 \times 60 \text{ мм}$. После прессования молибденовые штабики отличаются большей прочностью, чем вольфрамовые.

Первое спекание производится при температуре 1200° в атмосфере водорода. Высокотемпературное спекание («сварка») молибденовых штабиков осуществляется в таких же аппаратах, что и сварка вольфрамовых штабиков. Максимальная температура сварки $2200\text{—}2400^\circ$. Выдержка штабика при максимальной температуре (90% от тока переплавки) составляет 10 мин. При этом линейная усадка штабика составляет 14—15%. Удельный вес сваренных штабиков — $8,8\text{—}9,4 \text{ г/см}^3$.

Механическая обработка молибденовых штабиков, состоящая изковки и волочения или прокатки в лист, производится на таком же оборудовании, что и для вольфрама, но температураковки и волочения на $100\text{—}300^\circ$ ниже, чем для вольфрама.

Проволока диаметром 0,5—0,9 мм используется для нагревательных элементов печей, тоньше 0,5 мм — для подвесок в лампах накаливания.

Листы толщиной 0,1—0,5 мм употребляются в радиоламповой и электровакuumной промышленности.

Глава VI

ТАНТАЛ И НИОБИЙ

§ 27. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТАНТАЛЕ И НИОБИИ

Свойства тантала и ниобия

Тантал и ниобий относятся к V группе периодической системы Д. И. Менделеева. Они обладают близкими химическими и физическими свойствами и в рудном сырье почти всегда сопутствуют друг другу. В связи с этим металлургию этих металлов обычно рассматривают совместно.

Тантал и ниобий — металлы серо-стального цвета. Тантал обладает слегка синеватым оттенком. Чистые металлы отличаются высокой пластичностью и могут быть прокатаны в тонкий лист (до толщины 0,01 мм) в холодном состоянии, без промежуточного отжига.

Ниже приведены некоторые физические постоянные тантала и ниобия, среди которых следует отметить высокую температуру плавления металлов, высокую температуру кипения и более низкую «работу выхода» электронов по сравнению с другими тугоплавкими металлами — вольфрамом и молибденом. Последнее свойство характеризует способность металла к электронной эмиссии (испусканию электронов), что важно для применения тантала и ниобия в электровакуумной технике.

При обычной температуре металлы устойчивы на воздухе. При нагревании до 400° появляются цвета побежалости, свидетельствующие об образовании тонкой пленки окислов. Выше 600—700° металлы окисляются до высших окислов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Важным свойством тантала и ниобия является способность их поглощать газы — водород, азот и кислород.

При низкой температуре водород поглощается медленно, при температуре 500—1000° поглощение водорода происходит с значительной скоростью, причем имеет место не только адсорбция, но и образование химического соединения — гидрида.

Физические свойства тантала и ниобия

	Тантал	Ниобий
Порядковый номер	73	41
Атомный вес	180,88	92,91
Удельный вес, г/см ³	16,6	8,56
Кристаллическая структура	Пространствен- но-центрирован- ный куб, пара- метр $a=3,296 \text{ \AA}$	Пространствен- но-центр рован- ный куб, пара- метр $a=3,294 \text{ \AA}$
Предел прочности, кг/мм ²	90—120 (прокованный) 35—50 (отожженный)	60 (прокованный) 30 (отожженный)
Микротвердость (при нагрузке 30 г) кг/мм ²	108	88
Температура плавления, °C	2850	2500
Температура кипения, °C	~5300	~3700
Удельная теплоемкость, при 100° к. кал/г град	0,034	0,065
Удельное электросопротивление при 20°, ом·см	$15,5 \cdot 10^{-6}$	$14,1 \cdot 10^{-6}$
Мощность излучаемой энергии нака- ленной поверхностью, вт/см ² : при 1350°	7,3	—
» 1730°	21,2	~19
» 1980°	33	30
Работа выхода электронов (в электрон- вольтах)	4,10	3,96

Поглощенный водород делает металлы хрупкими, однако при нагревании в вакууме при температуре 1000—1400° весь водород выделяется и прежние механические свойства восстанавливаются. Поглощение азота наблюдается уже при температуре 600°, при более высокой температуре образуются нитриды NbN и TaN.

Углерод и углеродсодержащие газы (например, CH₄, CO) при высокой температуре (1200—1400°) взаимодействуют с металлами с образованием карбидов NbC и TaC, весьма тугоплавких и твердых соединений.

Тантал и ниобий отличаются высокой устойчивостью против действия соляной, серной и азотной кислот любой концентрации на холоду и при 100°. Они также устойчивы против действия царской водки благодаря образованию защитной окисной пленки.

Металлы растворяются в фтористоводородной кислоте и особенно интенсивно — в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Менее устойчивы тантал и ниобий в щелочах. Горячие растворы едких щелочей заметно разъедают металлы, в расплавленных щелочах и соде они быстро окисляются с образованием натриевых солей ниобисвой и танталовой кислот.

Свойства химических соединений

Наиболее устойчивы и практически важны химические соединения пятивалентных ниобия и тантала.

Кроме того, известны соединения, отвечающие валентностям IV, III и II.

Окислы. Высшие окислы Nb_2O_5 и Ta_2O_5 обычно получают как промежуточные продукты при промышленной переработке рудного сырья. Оба окисла белого цвета; Nb_2O_5 при нагревании приобретает желтую окраску, исчезающую при охлаждении.

Некоторые свойства окислов приведены ниже.

	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Удельный вес	4,55	8,71
Температура плавления, °C	1460	~1875
Теплота образования, ккал/моль	463	499

Большое различие удельного веса окислов позволяет ориентировочно определять химический состав смеси окислов по удельному весу (рис. 41).

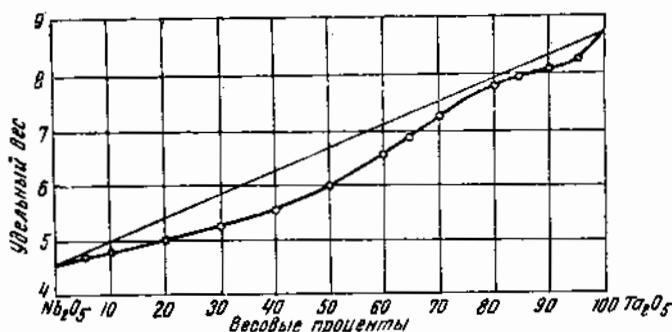


Рис. 41. Изменение удельного веса смеси окислов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в зависимости от состава

Прокаленные окислы не растворимы в воде и почти не растворимы в растворах щелочей и минеральных кислотах за исключением плавиковой кислоты. Из водных растворов солей кислоты осаждают гидратированные окислы, состав которых может быть выражен формулами: $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$. Они растворяются в концентрированных кислотах, однако при разбавлении растворов происходит гидролиз и вновь выпадают белые осадки гидратированных окислов.

Из низших окислов ниобия и тантала известны окислы типа MeO_2 и MeO . Существование окислов Me_2O_3 и Me_2O является спорным.

Ниобаты и танталаты. Ниобиевая и танталовая кислоты не выделены в виде определенных химических соединений, но известны соли, являющиеся производными мета- и ортокислот, т. е. кислот, имеющих общую формулу HRO_3 и H_3RO_4 (где R — Nb или Ta).

Кроме ниобатов и танталатов типа $MeRO_3$ и Me_3RO_4 (где R — Na^+ , K^+), известны соли более сложного состава, которые могут быть выражены общей формулой: $xMe_2O \cdot yR_2O_5$ (где Me_2O окисел одновалентного металла).

Так, например, В. И. Спицын и А. В. Лапицкий показали, что при сплавлении пятиоксида ниобия с едким натром образуется соль Na_3NbO_5 . В воде эта соль подвергается гидролизу, образуя описанную ниже соль с отношением $Na_2O : Nb_2O_5 = 7 : 6$.

Калиевые соли. При сплавлении окислов ниобия и тантала с едким калием или поташом и последующей обработке сплава водой образуются хорошо растворимые в воде танталат и ниобат калия, имеющие однотипную химическую формулу:



Соли имеют одинаковую кристаллическую структуру. Растворимость ниобиевой соли при комнатной температуре составляет 425 г в 100 г воды.

Натриевые соли. При сплавлении окислов ниобия и тантала с едким натром или содой и последующей обработке сплава водой образуются ниобат и танталат натрия, мало растворимые в воде (в отличие от калиевых солей).

Химический состав и кристаллическая структура танталовой и ниобиевой соли различны:

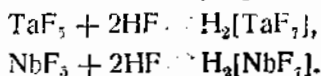


Растворимость ниобата натрия (соль 7:6) в воде, по В. И. Спицыну и А. В. Лапицкому, составляет:

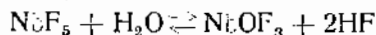


Растворимость сильно понижается в присутствии щелочи в растворе.

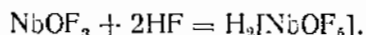
Фтористые соединения тантала и ниобия. Окислы ниобия и тантала растворяются в фтористоводородной кислоте с образованием растворов фторидов NbF_5 и TaF_5 , которые с избытком плавиковой кислоты образуют комплексные кислоты:



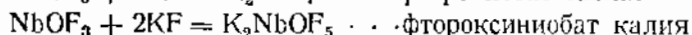
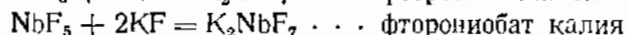
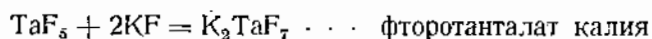
В слабокислом растворе (при концентрации HF ниже 7%) NbF_5 подвергается гидролизу с образованием оксифторида:



и соответствующей комплексной кислоты:



В дальнейшем в целях упрощения при написании реакций принимается, что в растворе присутствуют TaF_5 , NbF_5 или NbOF_3 . При добавлении фтористого калия в раствор, содержащий фториды тантала и ниобия, образуются комплексные фтористые соли, играющие важную роль в промышленных процессах получения ниобия и тантала:



Фтороксиниобат калия кристаллизуется из растворов при концентрации HF меньше 7% с одной молекулой воды ($\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в форме пластинчатых кристаллов. K_2TaF_7 и K_2NbF_7 кристаллизуются из растворов в виде изоморфных иглообразных кристаллов. Растворимость K_2TaF_7 значительно меньше растворимости $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворимость этих солей относится, как 1:12. Это используется при разделении ниобия от тантала.

Безводные фториды тантала и ниобия NbF_5 и TaF_5 представляют собой весьма гигроскопичные, расплывающиеся и дымящие на воздухе вещества. Они получают при действии фтора или фтористого водорода на металлы или пятиокиси тантала и ниобия; фториды легкоплавки и имеют низкую температуру кипения:

	NbF_5	TaF_5
температура плавления, °C	76	97
» кипения, °C	229	230

Хлориды ниобия и тантала. Хлориды NbCl_5 и TaCl_5 получают при действии хлора или других хлорирующих агентов на металлы и окислы. В случае хлорирования Nb_2O_5 одновременно образуется оксихлорид ниобия — NbOCl_3 .

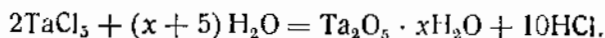
Хлориды имеют низкую температуру плавления и кипения:

	NbCl_5	TaCl_5
температура плавления, °C	194*	221*
» кипения, °C	240*	242*
удельный вес	2,75	3,68

Оксихлорид ниобия возгоняется при температуре около 400°.

* По другим данным, температура плавления NbCl_5 212°, кипения 243°; для TaCl_5 соответственно 207 и 234°.

Хлориды весьма гигроскопичны и склонны к гидролизу. В водных растворах в результате гидролиза выпадают белые осадки гидратированных окислов:



Надкислоты ниобия и тантала. Свежеосажденные гидратированные окислы ниобия и тантала растворяются в смеси разбавленной серной кислоты и перекиси водорода с образованием надкислот, состав которых выражается формулой HTaO_4 и HNBuO_4 . Они могут быть произведены от метаокислот путем замены в них одного кислородного атома на перекисную группу ($\text{O} - \text{O}$).

Известны соли надкислот с большим содержанием перекисных групп — перекисные ниобаты и танталаты типа K_3NbO_8 , K_3TaO_8 . Растворы перекисных соединений бесцветны.

Таниновые комплексы. Тантал и ниобий образуют с танином (сложный эфир глюкозы и дигалловой кислоты) адсорбционный комплекс, получающийся в результате нейтрализации противоположно заряженных коллоидных частиц (танин имеет положительный заряд, а соединения ниобия и тантала — отрицательный заряд).

Танталовый комплекс — лимонно-желтого цвета, выпадает после кипячения из слабокислого раствора в интервале $\text{pH} = 3-4$. Ниобиевый комплекс — оранжевый, выпадает из нейтрального или очень слабокислого раствора при избытке танина.

Различие условий выпадения танталового и ниобиевого комплексов позволяет разделить тантал от ниобия, чем и пользуются в количественном химическом анализе.

Области применения

Электроракуумная техника и электротехника. Тантал впервые был применен в 1900—1903 гг. для изготовления нитей накала в электролампах, но позже, в 1909—1910 гг., был заменен в этой области вольфрамом.

Широкое применение тантала связано с развитием электроракуумной техники, главной отраслью которой является производство радиотехнической, радиолокационной и рентгеновской аппаратуры.

Тантал обладает сочетанием весьма ценных свойств (высокой температурой плавления, высокой эмиссионной способностью и способностью поглощать газы), позволяющих применять его для изготовления деталей электроракуумной аппаратуры. Способность поглощать газы используется для поддержания глубокого вакуума в радиолампах и других электроракуумных приборах.

Из танталовых листов и штабиков изготовляют «горячую арматуру» (т. е. нагреваемые детали) — аноды, сетки, катоды косвенного накала и другие детали электронных ламп, в особенности мощных генераторных ламп.

Кроме чистого тантала, для тех же целей применяют тантало-ниобиевый сплав, а также металлический ниобий.

Известно применение тантала и ниобия в электролитических выпрямителях переменного тока. При прохождении переменного тока каждый электрод электролитической ячейки попеременно служит то анодом, то катодом. В момент, когда тантал и ниобий являются анодами, они покрываются тонкой окисной пленкой (пассивируются). Поэтому металлы пропускают ток только в том случае, когда при прохождении переменного тока они являются катодом.

Химическая промышленность. Устойчивость тантала и ниобия против действия минеральных кислот позволяет применять их для изготовления химической посуды и облицовки химической аппаратуры. Так, в производстве соляной кислоты применяют конденсаторы из тантала. Наряду с высокой кислотостойкостью такие конденсаторы обладают весьма высоким коэффициентом теплопередачи. По коэффициенту теплопередачи 1 см^2 тантала эквивалентен 18 см^2 свинца.

Из тантала изготовляют фильеры для протяжки целлюлозных нитей в производстве искусственного шелка, где необходима кислотостойкость, а также изготовляют хирургический инструмент.

Применение ниобия в сталях. Внимание к ниобию было привлечено в 1933—1934 гг. в связи с открытием действия его добавок на свойства нержавеющей хромоникелевых сталей. Добавки ниобия в количествах, в 6—10 раз превышающих содержание углерода в стали, устраняют межкристаллитную коррозию нержавеющей стали.

Антикоррозионные свойства нержавеющей стали (содержащей 80% Ni и 180% Cr) обусловлены растворением никеля и хрома в железе. Растворение хрома и карбидов хрома достигается закалкой стали с температуры примерно 1100° . Однако при сварке стали или при работе стали в условиях высокой температуры происходит распад твердого раствора с выпадением по границам кристаллитов карбидов хрома. Это приводит к так называемой межкристаллитной коррозии. Роль ниобия заключается в том, что он связывает весь углерод в карбид и этим освобождает хром, который остается в твердом растворе с железом. При этом карбид ниобия, не растворяющийся в железе, беспорядочно распределен в виде мелких включений по всей массе стали и не влияет отрицательно на ее свойства.

Ниобий вводят также в состав жароупорных и инструментальных сталей.

Для введения ниобия в сталь применяют феррониобий (сплав железа с ниобием), содержащий до 60% ниобия.

Твердые сплавы. Карбиды ниобия и тантала обладают высокой твердостью и весьма высокой температурой плавления ($\text{NbC} — 3500^\circ$, TaC около 3800°). Вместе с карбидом вольфрама и карбидом титана они входят в состав некоторых марок сверхтвердых сплавов, а также в состав литых карбидов вольфрама.

Кроме того, известны твердые сплавы на основе только одного карбида тантала с никелем в качестве цементирующей добавки. Однако эти сплавы не имеют широкого применения.

§ 28. МИНЕРАЛЫ, РУДЫ И РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Минералы

Весовое содержание ниобия в земной коре — $3,2 \cdot 10^{-5}$ весовых процента, тантала — $2,4 \cdot 10^{-5}$ весовых процента. В природе ниобий и тантал встречаются почти всегда совместно. Они входят в состав большого числа (около 100) разнообразных минералов, представляющих собой большей частью весьма сложные комплексные соли ниобиевой и танталовой кислот. В состав минералов входят в различных сочетаниях железо, марганец, щелочные и щелочноземельные металлы, а также ряд редких элементов: редкие земли, титан, цирконий, торий, уран, олово, сурьма, висмут, вольфрам и некоторые другие.

Наиболее важные минералы ниобия и тантала могут быть подразделены на две группы:

а) Тантало-ниобаты, представляющие собой соли ниобиевой и танталовой кислот. Основными минералами этой группы являются танталит и колумбит.

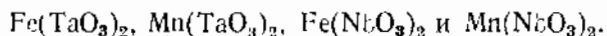
б) Титано (тантало)-ниобаты — сложные соли титановой, ниобиевой (танталовой) кислот. Почти все минералы этой группы содержат редкоземельные металлы. Соотношение между ниобием и танталом, так же как и в тантало-ниобатах, изменяется в широких пределах, но большей частью преобладает ниобий. В некоторых минералах преобладает титан.

Среди минералов этой группы наиболее важными являются пирохлор, лопарит, коппит, бетафит и ряд других.

Ниже описаны состав и свойства важнейших минералов тантала и ниобия.

Танталит-колумбит. Состав минералов может быть выражен общей формулой $(\text{Fe}, \text{Mn}) [(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3]_2$. Из формулы следует, что минералы являются железо-марганцевыми солями ниобиевой и танталовой кислот. Заключение в одну скобу (Fe, Mn) и (Ta, Nb) означает, что атомы этих элементов замещают друг друга в кристаллической решетке минерала. Иными слова-

ми, минералы представляют собой изоморфную смесь четырех солей:



Встречаются минералы с весьма различным соотношением ниобия и тантала, железа и марганца. Если в составе преобладает ниобий, минерал называют колумбитом, при преобладании тантала — танталитом.

Общее содержание ниобия и тантала в минерале, выраженное в виде суммы окислов ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$), составляет 82—86%.

Танталит и колумбит почти всегда содержат примеси титана, олова, вольфрама и ряда других элементов. Минералы окрашены в коричнево-черный цвет. Удельный вес сильно зависит от соотношения между ниобием и танталом в минерале. Колумбит, не содержащий тантала, имеет удельный вес 5; танталит, почти не содержащий ниобия, имеет удельный вес 8,2. По мере увеличения содержания тантала в минерале удельный вес закономерно изменяется в пределах этих величин. Это позволяет по удельному весу минерала ориентировочно определить в нем содержание ниобия и тантала.

Для расчета состава минерала по удельному весу Ф. И. Абрамов предложил формулу:

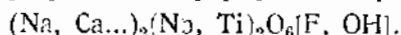
$$P_{\text{Ta}} = 33,3d - 171,$$

где P_{Ta} — содержание Ta_2O_5 , %;

d — удельный вес минерала.

Пироксид. Минерал по химическому составу весьма сложен.

Он представляет собой соль ниобиевой и титановой кислот (титано-ниобат), в которой катионами являются натрий, кальций, редкоземельные и ряд других редких элементов. Кроме того, минерал содержит фтор. Общая формула минерала:



Аналогичного состава минерал, в котором ниобий замещен танталом, называется микролитом.

В природе обычно встречаются минералы, содержащие одновременно ниобий и тантал, так как пироксид и микролит образуют изоморфный ряд.

Состав пироксидов—микролитов очень сложен и непостоянен.

Состав минералов ряда пироксид—микролит

63%—0 Nb_2O_5	1—6% Na_2O	2—13,3% $(\text{P}_3)_2\text{O}_3^*$
0—70% Ta_2O_5	0—1,4% K_2O	0—5,1% Y_2O_3
2—13,5% TiO_2	4—18,1% CaO	0—4,0% SnO_2
0—5% ThO_2	0—7,7% MnO	0—5,7% ZrO_2
0—11,4% UO_2	0—10% FeO	0—0,3% WO_3
0—15,5% UO_3	0—9,7% Fe_2O_3	0—6,0% H_2O

* (рз) — редкоземельные элементы.

Цвет пирохлора темнобурый, краснобурый или желтовато-зеленый. Удельный вес 4,03—4,36.

К минералам типа пирохлора относится также минерал коптит (ниобат кальция, натрия и церия) и ряд других минералов.

Лопарит по химической природе — титано-ниобат натрия, кальция и редкоземельных элементов. Общая формула минерала: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \dots)_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$. Колебания в составе сравнительно небольшие.

Минерал содержит: 39,2—40% TiO_2 ; 32,34% $(\text{PZ})_2\text{O}_3$; 8—10% $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$; 4,2—5,2% CaO ; 7,8—9% Na_2O ; 2,0—3,4% SrO ; 0,2—0,7% K_2O ; 0,2—0,7% SiO_2 .

Содержание тантала в 10 раз ниже, чем ниобия. Цвет минерала черный или серовато-черный, удельный вес 4,75—4,89.

К минералам группы титано-тантало-ниобатов относятся также минералы, в которых катионами являются редкоземельные элементы и уран (например, фергюсонит), сурьма (стибиоколумбит и стибитанталит), висмут (висмутотанталит) и большое число других минералов.

Руды и концентраты

Месторождения тантала и ниобия связаны главным образом с так называемыми пегматитами. Пегматитовые жилы отличаются разнообразием залегающих в них минералов и крупнокристаллической структурой. Различают гранитные пегматиты и щелочные нефелин-сиенитовые пегматиты. В первых концентрируются преимущественно минералы танталит и колумбит, во вторых — минералы титано-ниобиевой группы (пирохлор, лопарит и др.). Кроме коренных (жильных) месторождений, известны россыпи, в которых концентрируются танталит и колумбит. Из россыпей в зарубежных странах добывается около 80% тантало-ниобиевых концентратов.

Руды обычно бедны содержанием ниобия и тантала (содержание суммы пентоксидов составляет 0,003—0,1%).

Ввиду комплексного характера большинства месторождений, минералы ниобия и тантала извлекаются попутно с другими ценными минералами (касситеритом, вольфрамитом, литиевыми минералами, бериллом, цирконом и др.).

Основным способом обогащения руд, содержащих колумбит и танталит, служит гравитационное обогащение (мокрая отсадка, обогащение на столах). В результате получают обычно коллективный концентрат, содержащий, кроме танталита и колумбита, касситерит, вольфрамит и некоторые другие минералы.

Дальнейшее обогащение ведут, применяя флотацию и электромагнитное разделение.

Примерный состав концентратов приведен в табл. 14.

Таблица 14

Примерный состав танталовых и ниобиевых концентратов, %

Состав	Танталит (Зап. Австралия)	Колумбит (Нигерия)
Nb_2O_5	12,38	50,64
Ta_2O_5	69,63	12,83
Fe_2O_3	2,09	14,00
MnO	12,71	7,15
TiO_2	0,25	9,18
SnO_2	0,9	2,70

Главными производителями сырья в зарубежных странах являются Бразилия (танталитовые концентраты), Бельгийское Конго (танталитовые и колумбитовые концентраты из россыпей, содержащих также и касситерит), Западная Австралия (танталит), Нигерия (колумбит из россыпей, содержащих касситерит). Танталитовые и колумбитовые концентраты являются в настоящее время основным сырьем, из которого извлекают тантал и ниобий.

§ 29. ПЕРЕРАБОТКА РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Переработка тантало-ниобиевых концентратов обычно состоит из двух стадий:

- а) получение смеси окислов тантала и ниобия;
- б) разделение тантала и ниобия и получение чистых соединений (фтористых комплексных солей, хлоридов или окислов), служащих исходными продуктами для производства металлов.

Ниже более подробно рассмотрена переработка основного вида сырья — танталитовых и колумбитовых концентратов.

Танталит и колумбит — прочные минералы. Они практически не разлагаются минеральными кислотами, за исключением плавиковой кислоты. Поэтому для разложения минералов большей частью применяют сплавление с щелочными плавнями — едким натром, едким кали или поташем, кислыми плавнями (бисульфатами калия или натрия), или разлагают минералы плавиковой кислотой. Наиболее распространенным промышленным способом является сплавление с едким натром.

§ 30. СПОСОБ СПЛАВЛЕНИЯ С ЕДКИМ НАТРОМ

Технологическая схема процесса получения смеси окислов тантала и ниобия по этому способу приведена на рис. 42.

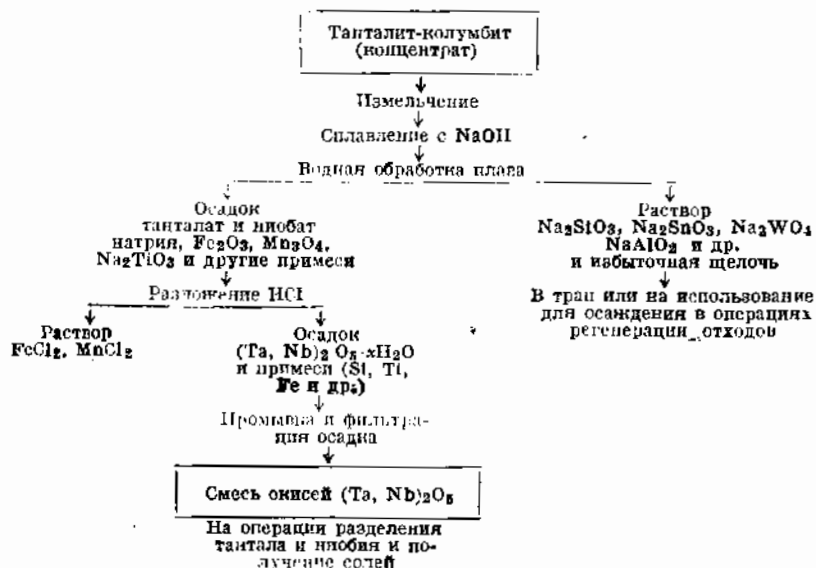


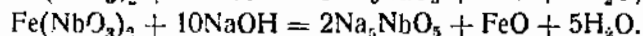
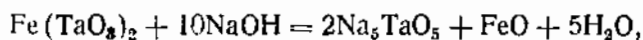
Рис. 42. Схема получения смеси окислов тантала и ниобия по способу сплавления танталита-колумбита с едким натром

Рассмотрим химическую сущность и практическое осуществление отдельных стадий технологической схемы.

Сплавление и водная обработка сплава. Химические реакции, протекающие при сплавлении танталита (колумбита) с едким натром, недостаточно изучены. Ранее предполагали, что при сплавлении минерала с едким натром образуются метатанталат (NaTaO_3) и метаниобат (NaNbO_3) натрия, которые при последующей обработке сплава водой образуют малорастворимые соли состава: $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ и $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

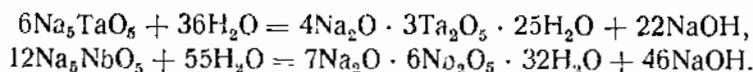
Исследования последнего времени, выполненные В. И. Спицыным и А. В. Лапицким, показали, что при сплавлении пятиокиси ниобия с едким натром образуется не метаниобат, а соль состава Na_5NbO_5 (или $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$), которая при водной обработке сплава гидролизуется, переходя в соль 7 : 6. По всей вероятности это справедливо также и для пятиокиси тантала.

На основании этих исследований, процессы, протекающие при сплавлении танталита (колумбита) с едким натром, могут быть представлены следующими реакциями:

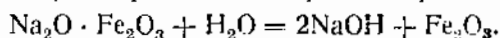


Аналогичные реакции могут быть написаны для $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$ и $\text{Mn}(\text{NbO}_3)_2$.

При водной обработке сплава протекает гидролиз солей по реакции:



Следует учитывать, что кроме окислов FeO и MnO при сплавлении образуются также окислы Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , так как присутствующий в расплаве кислород частично окисляет двухвалентные железо и марганец в соединения высшей формы валентности. Окисное железо присутствует в расплаве в виде феррита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, который при водной обработке разлагается:



Небольшая часть марганца может окислиться при сплавлении до манганата Na_2MnO_4 и при водной обработке перейдет в раствор, окрашивая его в зеленый цвет.

Примеси кремния (SiO_2), олова (SnO_2), вольфрама (в виде вольфрамита), алюминия (Al_2O_3 и алюмосиликаты) при сплавлении с едким натром образуют растворимые натриевые соли: Na_2SiO_3 , Na_2SnO_3 , Na_2WO_4 , NaAlO_2 .

Большая часть этих примесей переходит при водной обработке сплава в раствор и отделяется от остающихся в осадке тантала и ниобия.

Примесь титана (в виде минералов рутила или ильменита) при сплавлении образует титанат натрия (Na_2TiO_3) или возможно $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, нерастворимый в воде и остающийся с ниобием и танталом в осадке.

Растворимость в воде танталата и ниобата натрия сильно понижается в присутствии свободной щелочи или (что более точно) избытка ионов натрия в растворе. Так, растворимость ниобата натрия $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ в 1%-ном растворе едкого натра при 90° в 20 раз меньше, чем в воде (табл. 15).

Следовательно, для сведения до минимума перехода ниобия и тантала в раствор при водной обработке сплава необходимо поддерживать определенную щелочность раствора. Практически водную обработку проводят при содержании NaOH в растворе не ниже 5%.

Сплавление танталитового или колумбитового концентрата с едким натром производят в железных тиглях, помещаемых в газовый горн или шахтную электрическую печь, обеспечивающую нагрев тигля до 800°.

При сплавлении на одну часть концентрата берут три части едкого натра, что в 3,5—4 раза превышает количество щелочи, теоретически требуемое по реакции.

Таблица 15

Растворимость ниобата натрия ($7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) в растворах щелочи (по В. И. Спицыну и А. В. Лапцкому), г/100 мл раствора

Содержание NaOH в растворе, %	Температура, °C	
	20	90
0	1,60	2,60
0,1	1,05	1,90
0,2	0,66	1,20
0,3	—	0,75
0,4	—	0,49
0,5	—	0,32
0,6	—	0,24
0,7	—	0,18
0,8	—	0,14
0,9	—	0,12
1,0	—	0,11

Для понижения температуры плавления плава и его вязкости в некоторых описаниях рекомендуют вводить в состав шихты соду в количестве 10% от веса едкого натра с соответствующим уменьшением количества последнего в шихте.

Первоначально в тигле плавят всю порцию едкого натра (или едкого натра с добавкой соды) при температуре примерно 400°. Затем в плав отдельными порциями добавляют концентрат, измельченный до крупности 0,1 мм. Более тонкий помол ведет к повышенному пылеуносу. При добавках концентрата плав пенится, вследствие выделения при реакции паров воды.

По мере прибавления новых порций концентрата повышают температуру печи, доводя ее после добавления всей порции руды до 800°. Это обеспечивает жидкотекучесть плава. После каждой добавки концентрата плав перемешивают железным прутом.

После выдержки при максимальной температуре в течение 20—30 мин. плав непосредственно выливают в воду или предварительно выливают в железные противни, где он застывает тонким слоем. Затем еще не остывший плав разбивают на куски и загружают в железные чаны для водной обработки. В воде куски плава быстро распадаются.

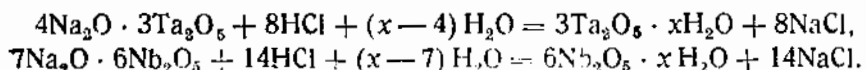
Если применяется способ вливания плава в воду, следует соблюдать меры предосторожности, так как щелочь, попадая на кожу, вызывает сильные ожоги.

При водной обработке отношение $T : Ж = 1 : 3$ или несколько больше. На первой ступени водной обработки получают сильно щелочной раствор, в который переходит большая часть примесей кремния, олова, вольфрама, алюминия, серы, фосфора в виде растворимых натриевых солей.

Кек представляет собой темнокоричневый осадок, содержащий ниобаты и танталаты натрия, окислы и гидроксиды железа и марганца и титанат натрия.

После оседания кека раствор сливают декантацией и производят затем многократную промывку его горячей водой, содержащей около 5% NaOH, для предотвращения перехода ниобия и тантала в раствор.

Разложение кека кислотой. Кек разлагают при нагревании соляной кислотой. Ниобат и танталат натрия переходят в гидратированные окислы:



Окислы железа и марганца растворяются в кислоте с образованием хлоридов.

Вследствие восстановления марганца высших валентностей до Mn^{2+} выделяется хлор:



Титанат натрия при обработке кека соляной кислотой переходит в титановую кислоту H_2TiO_3 , которая частично растворяется. Большая часть титана остается в осадке с окислами ниобия и тантала.

Разложение соляной кислотой производят в выложенных твердой резиной железных чанах или в керамических бачках, при нагревании раствора острым паром, вводимым в раствор через резиновый шланг. Применяют кислоту концентрации 19—20%. По достижении полного разложения темнокоричневый кек превращается в белый, свойственный цвету окислов ниобия и тантала, а раствор окрашивается хлоридами железа и марганца в темножелтый цвет. Мелкодисперсный осадок гидратированных пятиокисей трудно поддается фильтрованию. Осадок отмывают от солей железа и марганца горячей водой, подкисленной соляной кислотой, сливая раствор декантацией. Промытый еще горячий осадок фильтруют на нутч-филт্রে через хлопчатобумажную ткань. Осадок гидратированных пятиокисей высушивают при температуре 100—120°. Полученный после сушки порошок еще содержит 20—25% H_2O .

Чистота полученных таким образом окислов ниобия и тантала зависит от состава исходного концентрата.

Примерный состав получаемой смеси окислов (в пересчете на безводный продукт): 96—99% $(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_5$; 0,1—0,5% SnO_2 ; до 0,5% SiO_2 ; 0,5—1% TiO_2 ; до 1% $\text{FeO} + \text{MnO}$.

§ 31. РАЗДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

Вследствие близости свойств химических соединений тантала и ниобия разделение этих элементов является сложной задачей.

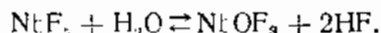
Промышленный способ разделения тантала и ниобия основан на различной растворимости фтористых комплексных солей тантала и ниобия (K_2TaF_7 и $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), что позволяет проводить дробную кристаллизацию.

Сущность способа разделения состоит в следующем.

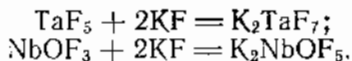
Смесь окислов тантала и ниобия (полученная, как выше описано, или другим каким-либо способом) растворяют в плавиковой кислоте:



После растворения концентрация избыточной плавиковой кислоты в растворе обычно ниже 7%. В этих условиях фторид ниобия подвергается гидролизу с образованием оксифторида:



В полученный раствор добавляют фтористый калий. При этом образуются комплексные соли: фторотанталат калия и фтороксинниобат калия по реакциям:



Комплексные соли тантала и ниобия сильно отличаются как по растворимости, так и по кристаллической структуре. Фторотанталат калия не содержит молекул кристаллизационной воды и выделяется в виде кристаллов игольчатой формы.

Оксифторниобат калия кристаллизуется с одной молекулой воды ($\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в виде пластинок.

Танталовая соль значительно менее растворима, чем ниобиевая, и при определенных условиях может быть выделена из раствора, в то время как ниобиевая соль остается в растворе.

Этот процесс, предложенный в 1866 г. Мариньяком, удалось сильно упростить благодаря исследованиям советских ученых, позволившим научно обосновать наиболее рациональные условия разделения.

На рис. 43 и 44 приведены кривые растворимости фторотанталата калия и фтороксинниобата калия в 1%-ном растворе плавиковой кислоты при температуре 20—75° по данным Г. А. Меерсона, Г. Л. Зверева и Ф. М. Зубковой.

Растворимость ниобиевой соли в 10—12 раз выше растворимости танталовой соли (табл. 16).

Таблица 16

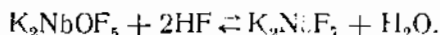
Температура, °С	Отношение растворимости $K_2TaF_7 : K_2NbOF_5 \cdot H_2O$
20	1 : 11,9
40	1 : 11,6
60	1 : 10,1
75	1 : 11

Детальное исследование растворимости фтористых комплексных солей тантала и ниобия в зависимости от концентрации плавиковой кислоты и избытка фтористого калия было выполнено Г. С. Савченко и И. В. Тананаевым.

На рис. 45 приведены кривые растворимости комплексных фторидов тантала и ниобия при 25° в растворах плавиковой кислоты различной концентрации.

Кривая растворимости ниобиевых солей состоит из двух ветвей. Первая, возрастающая, ветвь заканчивается при концентрации 7% HF. Она соответствует растворимости фтороксиниобата ($K_2NbOF_5 \cdot H_2O$).

При увеличении концентрации HF выше 7% приобретает устойчивость нормальный фторониобат, вследствие подавления гидролиза избытком кислоты:



Вторая ветвь соответствует растворимости K_2NbF_7 , причем растворимость соли при увеличении концентрации плавиковой кислоты до 25% падает, а при дальнейшем увеличении концентрации кислоты возрастает. В точке пересечения двух ветвей (при 7% HF) растворимости $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ и K_2NbF_7 равны.

Растворимость танталовой соли постепенно увеличивается по мере возрастания концентрации HF до 45%, причем нормальный фторотанталат устойчив при всех концентрациях кислоты.

Сопоставление кривых растворимости (рис. 45) показывает, что наиболее выгодно проводить дробную кристаллизацию солей тантала и ниобия при концентрации HF от 1 до 7%, так как в этой области различие в растворимости танталовой и ниобиевой соли достигает наибольшей величины.

Растворимость ниобиевой и в особенности танталовой комплексной соли сильно зависит от избыточной концентрации добавляемого в раствор фтористого калия. Явление понижения растворимости соли в присутствии другой соли называется высаливанием.

Рис. 43. Растворимость фтороксидниобата калия в 1%-ном растворе HF

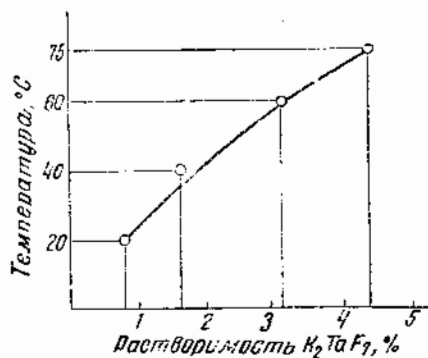
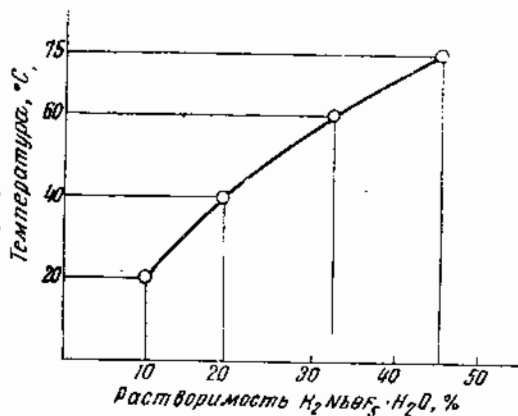
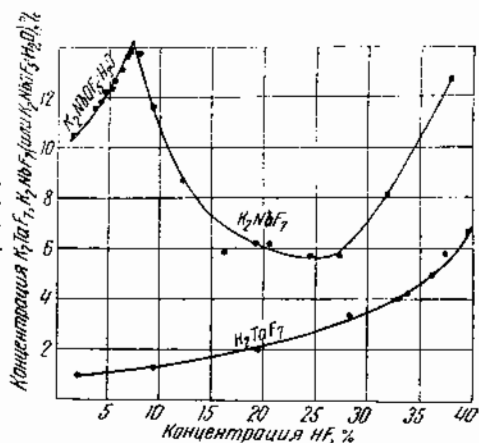


Рис. 44. Растворимость фторотангалата калия в 1%-ном растворе HF

Рис. 45. Растворимость комплексных фторидов тантала и ниобия в плавиковой кислоте различной концентрации при 25°



При концентрации избыточного KF, равной 1%, растворимость K_2TaF_7 падает в 10 раз; при концентрации 2% KF — в 15—20 раз; при концентрации 5% KF — в 35 раз (рис. 46).

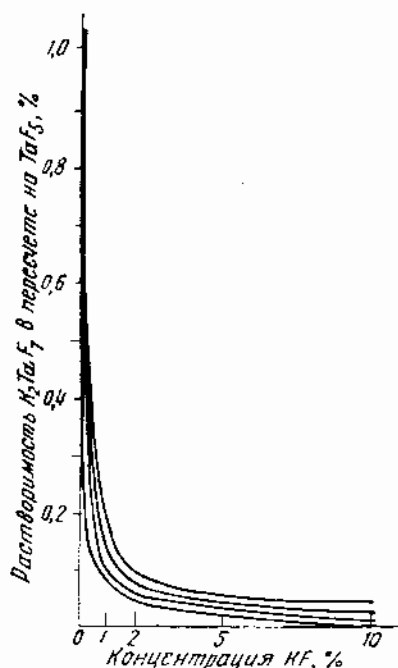


Рис. 46. Зависимость растворимости K_2TaF_7 от концентрации KF в растворе (концентрация соли условно выражена содержанием TaF_5 в растворе) (по Г. С. Савченко и И. В. Тананаеву)

Для ниобиевой соли увеличение концентрации избыточного KF до 5% понижает растворимость соли только в 2—3 раза.

Для выбора условий разделения тантала и ниобия важно определить растворимость танталовой и ниобиевой соли при их совместном присутствии.

Исследования Г. А. Меерсона, Г. Л. Зверева и Ф. М. Зубковой показали, что растворимость танталовой соли сильно понижается в присутствии ниобиевой соли (рис. 47). Для понижения растворимости K_2TaF_7 до 0,05% концентрация ниобиевой соли должна быть 1,5—1,7% при 20° и 3,5—3,7% при 60°. Присутствие ниобиевой соли создает избыточную концентрацию ионов калия и фтора, которые и оказывают высаливающее действие на танталовую соль.

Следовательно, при определенной концентрации ниобиевой соли в растворе можно практически полно выкристаллизовать танталовую соль. В растворе останется почти чистая ниобиевая соль.

Схема процесса раздельного получения фтористых комплекс-

ных солей тантала и ниобия приведена на рис. 48.

Смесь окислов тантала и ниобия растворяют в концентрированной (35—40%) плавиковой кислоте, применяя 10—15%-ный избыток. Растворению подвергают влажные или высушенные при 100—120°, но не прокаленные окислы, так как последние медленно растворяются в плавиковой кислоте. Растворение протекает легко, с заметным разогревом раствора.

Растворение производят в гуммированных или освинцованных чанах на холоду или при нагревании до 70—80°. После отстаивания осветленный раствор сливают декантацией и фильтруют через хлопчатобумажную ткань.

Раствор разбавляют до определенного содержания в нем NbOF_3 с тем, чтобы концентрация $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после добавления калневой соли была близкой к насыщению ($\sim 6-10\%$ и во всяком случае не ниже 3%).

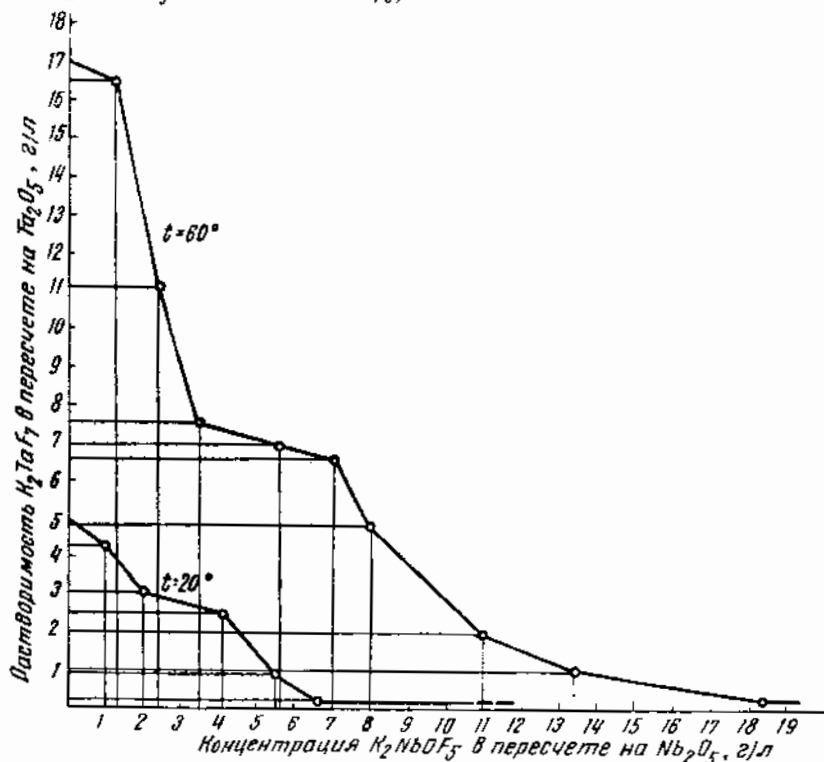


Рис. 47. Зависимость растворимости K_2TaF_7 от концентрации K_2NbOF_5 в растворе (концентрации условно выражены содержанием $\text{M}_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$)

Только при малом содержании Nb_2O_5 в смеси окислов (меньше $\sim 5\%$, что редко бывает, так как отношение содержаний $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$ в танталите обычно выше 1 : 10) нет необходимости в разбавлении раствора.

Затем в нагретый раствор добавляют калневую соль из расчета на образование комплексных солей K_2TaF_7 и K_2NbOF_5 . Вместо неудобного в обращении и дорогого фтористого калия обычно добавляют в раствор поташ (K_2CO_3) или хлористый калий и соответствующее количество плавиковой кислоты.

Концентрацию плавиковой кислоты в растворе поддерживают равной 2—3%. Если кислотность выше, то нейтрализуют раствор поташом.

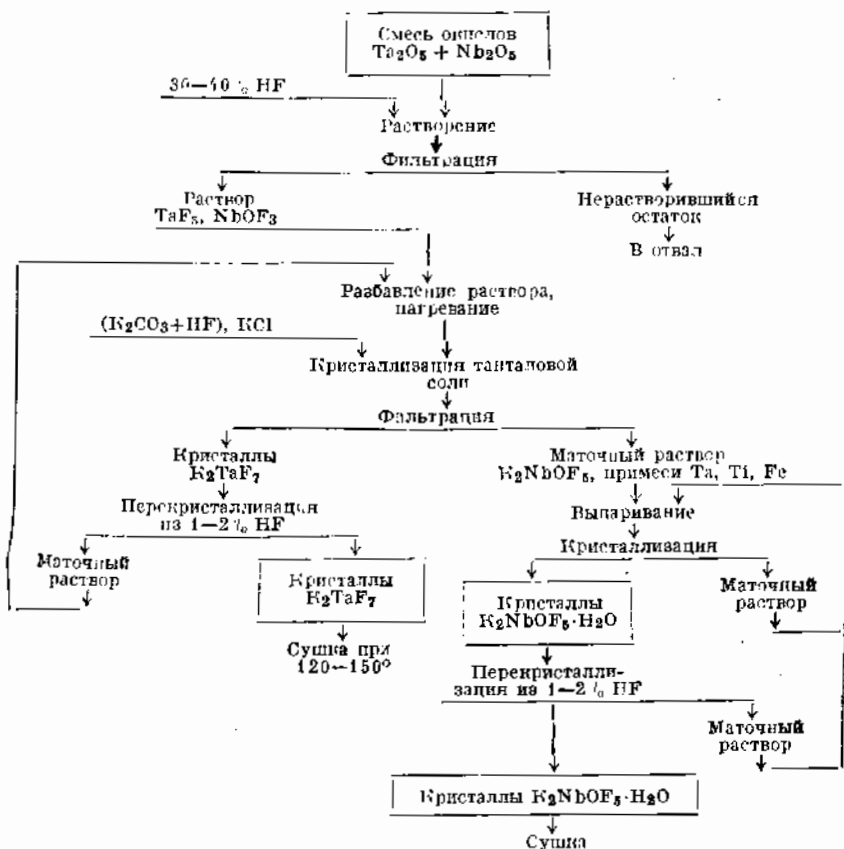


Рис. 48. Схема процесса разделения тантала и ниобия

Калиевые соединения добавляют к горячему раствору. При этом выпадают игольчатые кристаллы танталовой соли, которые после охлаждения раствора отфильтровывают.

Для дополнительной очистки кристаллы K_2TaF_7 перекристаллизуют из 1—2%-ного раствора HF . Получающийся фторотанталат калия не содержит ниобия и титана. Содержание примеси кремния достигает $\sim 0,3\%$, железа $\sim 0,2\%$.

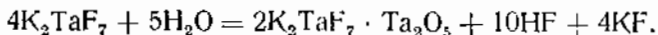
Маточный раствор, содержащий K_2NbOF_5 , упаривают. После охлаждения раствора кристаллизуется соль $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, которая также очищается перекристаллизацией. Маточный раствор возвращается на выпаривание.

Титан, всегда присутствующий как примесь в смеси окислов ниобия и тантала, образует соль $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, изоморфную

ниобиевой соли $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. Растворимость титановой соли при 20° равна 12 г/л, что ниже растворимости ниобиевой соли (~ 100 г/л).

Так как соли изоморфны, то вместе с $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ кристаллизуется и $K_2TiF_6 \cdot H_2O$. Вследствие этого ниобиевая соль всегда содержит примесь титана, который только частично отделяется при очистке ниобиевой соли путем ее перекристаллизации. Ниобиевая соль, полученная способом кристаллизации фтороксиниобата, содержит, кроме того, примесь тантала ($0,5-2\%$).

Для отделения примеси тантала может быть применен способ, основанный на гидролизе фторотанталата калия при растворении его в воде (не содержащей HF). При этом образуется малорастворимая основная соль примерного состава $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_5$ по реакции:



Фтороксиниобат калия ($K_2NbOF_5 \cdot H_2O$) при растворении в воде не подвергается гидролизу.

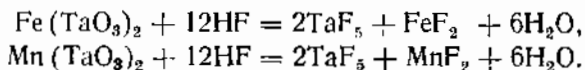
Если после растворения соли в горячей воде нейтрализовать поташом образующуюся в результате гидролиза танталовой соли плавиковую кислоту, то весь тантал переходит в малорастворимую основную соль, и ценой небольшой потери ниобия удается уменьшить примесь тантала в ниобиевой соли.

После отделения осадка танталовой соли из раствора кристаллизуется ниобиевая соль.

В наиболее распространенных способах производства металлических тантала и ниобия исходным сырьем служат нормальные комплексные соли K_2TaF_7 и K_2NbF_7 . Для получения нормального фторониобата из фтороксиниобата последний растворяют в плавиковой кислоте концентрации $15-20\%$ при нагревании. После упаривания и охлаждения раствора кристаллизуется нормальная соль.

§ 32. РАЗЛОЖЕНИЕ ТАНТАЛИТА — КОЛУМБИТА ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

Из других способов разложения танталитовых и колумбитовых концентратов производственное применение имеет разложение плавиковой кислотой. При обработке измельченного концентрата плавиковой кислотой протекают реакции:



Аналогичные реакции могут быть написаны для ниобатов железа и марганца.

Таким образом, при разложении плавиковой кислотой в раствор переходят вместе с танталом и ниобием железо и марганец.

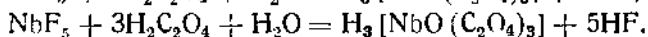
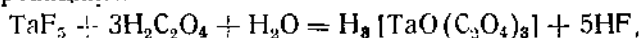
нец, а также другие примеси. Из полученного раствора путем добавления фтористого или хлористого калия (или K_2CO_3) можно выделить кристаллы K_2TaF_7 , которые затем очищают от примесей перекристаллизацией. В растворе остается ниобий и все примеси.

В одном из описанных производственных процессов разложение тонкоизмельченного концентрата плавиковой кислотой производится в эбонитированных чашах при нагревании раствора острым паром. Над чашей устанавливается освинцованный вытяжной зонт. Пары плавиковой кислоты улавливаются в скруббере.

После разложения раствор с осадком передается самотеком на деревянный фильтрпресс с хлопчатобумажной фильтрующей тканью. Для создания необходимого напора чаша для разложения устанавливается на высоте нескольких метров над фильтрпрессом. Далее из раствора производится кристаллизация фторотанталата калия, как описано выше.

По количеству операций способ растворения в плавиковой кислоте представляется более простым, чем способ сплавления с едким натром. Однако он имеет ряд существенных недостатков. Разложение плавиковой кислотой протекает медленно и недостаточно полно. Растворы сильно загрязнены примесями, и получение чистых солей из них требует большого числа перекристаллизаций, в особенности при получении ниобиевой соли.

Исследования показали, что скорость и полнота разложения концентрата плавиковой кислотой может быть значительно повышена путем совместного действия плавиковой и щавелевой кислот. Действие щавелевой кислоты состоит в связывании фторидов тантала и ниобия в комплексные соединения (ацидокомплексы) по реакциям:



При этом освобождается плавиковая кислота, вновь вступающая во взаимодействие с минералами.

Из раствора, полученного после выщелачивания смесью плавиковой и щавелевой кислот, можно выделить кристаллы фторотанталата калия, загрязненного щавелевой кислотой. Путем нескольких перекристаллизаций можно получить чистую соль и регенерировать часть щавелевой кислоты.

§ 33. ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Наиболее распространенными видами сырья этого типа являются рудные концентраты, содержащие минералы пирохлор, коппит, лопарит и др. Все эти минералы представляют собой ти-

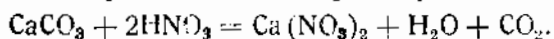
гано-тантало-ниобаты или ниобо-танталаты щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов.

В отличие от тапталита-колумбита минералы титано-тантало-ниобиевой группы разлагаются концентрированной серной кислотой.

Из описанных процессов переработки рудных концентратов этого типа наиболее важными являются способ разложения серной кислотой и способ хлорирования.

Способ разложения серной кислотой

Рассмотрим этот способ на примере переработки концентрата, содержащего минерал коппит, месторождение которого известно в Германии. Минерал представляет собой ниобат щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Содержание в минерале Nb_2O_5 — 56,4%; Ce_2O_3 — 8,1%; CaO — 15,9%; Na_2O — 2,9%; Fe_2O_3 — 9,7%. В месторождении минерал вкраплен в кальцит ($CaCO_3$). Руды содержат ~ 0,2—0,5% Nb_2O_5 . Обогащение руды состоит из сочетания химических способов обогащения с механическими. Для удаления части кальцита руду обрабатывают азотной кислотой. При этом кальцит растворяется:



Получающийся азотнокислый кальций используется как удобрение.

Нерастворяющийся остаток, в котором содержание Nb_2O_5 повышается до 6%, далее обогащается электромагнитным способом, а затем на концентрационных столах.

Полученный таким путем концентрат содержит 16—17% Nb_2O_5 . Общее извлечение из руды составляет 85—90%. Далее рудный концентрат разлагается 75%-ной серной кислотой (бэшеной).

Разложение производят в железных, покрытых кислотоупорной эмалью чанах при температуре ~180°. Время разложения 4 часа. Расход кислоты 40 кг на 1 кг пятиокиси ниобия (что соответствует начальному отношению $T : Ж = 1 : 4$).

Ниобий переходит в сернистый раствор вместе с титаном, редкоземельными металлами, железом и другими примесями.

После разложения пульпу разбавляют до содержания серной кислоты 55% и фильтруют. Фильтрат разбавляют до концентрации 20% H_2SO_4 и нейтрализуют раствор аммиаком до содержания свободной серной кислоты 2%. При нагревании раствора в результате гидролиза выпадает гидратированная пятиокись ниобия $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$. Вместе с ниобием осаждаются гидроксиды железа и основной сульфат титана. Редкоземельные металлы остаются в растворе.

Осадок промывают декантацией и фильтруют. Полученная техническая пятиокись ниобия содержит 96% Nb_2O_5 , 2% Fe_2O_3 , 0,5% TiO_2 . Она может служить исходным материалом для получения других соединений, необходимых для производства металлического ниобия. Общее извлечение ниобия из концентрата составляет 95%.

Недостатком описанного способа является большой расход серной кислоты. Для уменьшения расхода серной кислоты можно применять комбинированную обработку серной и щавелевой кислотами.

Первоначально концентрат разлагают концентрированной 98%-ной серной кислотой. Продукт разложения затем подвергают выщелачиванию разбавленной щавелевой кислотой. При этом ниобий переходит в раствор в виде комплексной кислоты $\text{H}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

При нейтрализации раствора аммиаком из него выпадает гидратированная пятиокись ниобия. Маточный раствор содержит щавелевокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, из которого может быть регенерирована щавелевая кислота.

Способ хлорирования

Одним из возможных способов переработки тантало-ниобиевого и титано-ниобиевого сырья является хлорирование. Сущность его состоит в том, что рудный концентрат (обычно в смеси с углем) подвергают действию газообразного хлора при высокой температуре (600—800°). При этом образуются хлориды тантала, ниобия и титана, которые имеют низкую температуру кипения. Они летят и улавливаются в конденсационных устройствах, в то время как высококипящие хлориды натрия, кальция и редкоземельных металлов остаются в остатке.

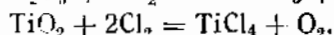
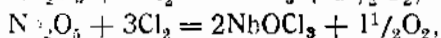
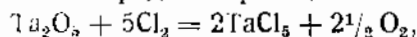
Способ хлорирования позволяет отделить ниобий и тантал от титана на основании значительного отличия температуры кипения их хлоридов.

Температура кипения хлоридов

NbCl_5	240°
TaCl_5	242° (по другим данным 234°)
NbOCl_3	~400° (сублимирует)
TiCl_4	135°

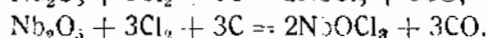
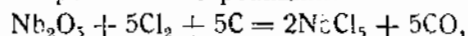
Исследования условий хлорирования окислов ниобия, тантала и титана, проведенные Г. Г. Уразовым и И. С. Морозовым, показали, что окислы этих элементов при отсутствии восстановителя (угля) хлорируются с заметной скоростью только при температуре выше 800°, а практически процесс необходимо проводить

при 1000—1100°. В случае отсутствия угля хлорирование протекает с выделением кислорода по реакциям:

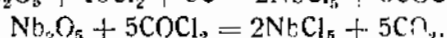
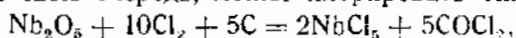


Если хлорированию подвергается смесь окисла с углем, то реакция хлорирования протекает с заметной скоростью уже при 400—450°, а практическая температура хлорирования лежит при 500—700°. В присутствии углерода продуктами реакции являются окись и двуокись углерода и фосген, причем образуется не только оксихлорид ниобия, но также частично и пятихлористый ниобий.

Хлорирование протекает по реакциям:



Те же реакции идут с образованием CO_2 и фосгена (COCl_2). Последний, в свою очередь, может хлорировать окислы:



Аналогичные реакции могут быть написаны для хлорирования в присутствии угля, окислов тантала и титана с тем отличием, что при хлорировании не образуются оксихлориды.

Принципиальная схема процесса хлорирования титано-ниобиевого концентрата приведена на рис. 49.

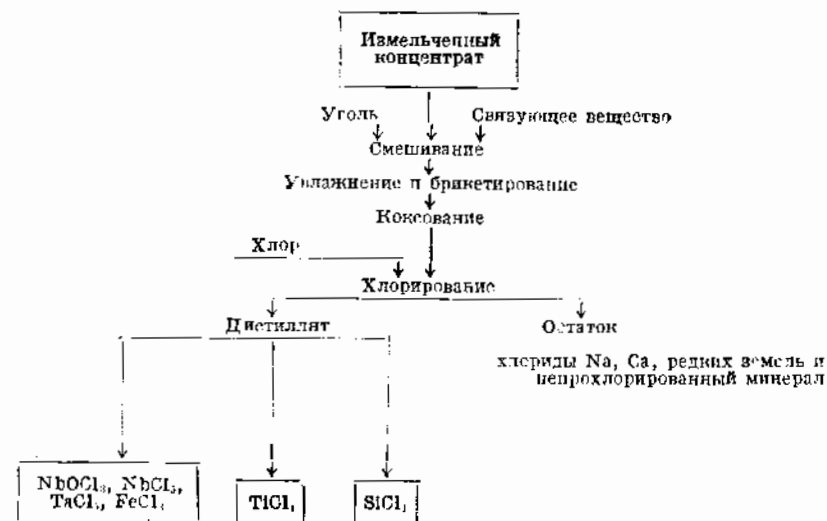


Рис. 49. Принципиальная схема хлорирования титано-ниобиевого концентрата

Так как при хлорировании газ взаимодействует с твердым телом, то для более успешного хода процесса твердое тело должно обладать сильно развитой поверхностью. Для этого брикетируют смесь угля с концентратом и связующим веществом (патокой, нефтяным пеком), затем брикеты подвергают коксованию (обжиг при недостаточном доступе воздуха), при котором из угля удаляются летучие продукты. Полученные пористые брикеты подвергают хлорированию.

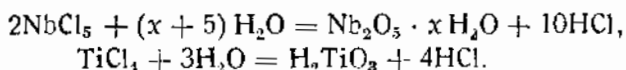
Хлорирование концентрата можно проводить в шахтных печах, в которых процесс осуществляется непрерывно: печь целиком заполняется брикетированной шихтой. Твердые продукты хлорирования постепенно опускаются и выгружаются из нижней части печи. По мере выгрузки сверху загружаются в печь новые брикеты.

Для футеровки печи может применяться динасовый кирпич, стойкий против действия хлора при 600—700°.

На пути выходящих из печи газов ставятся конденсаторы, подогреваемые до различной температуры. Если первый конденсатор нагрет до температуры 150—200°, то в нем будут конденсироваться хлориды ниобия и тантала, а хлорид титана (температура кипения 135°) летит дальше и конденсируется в конденсаторе, имеющем температуру 100°.

Содержащиеся в концентрате окислы железа также хлорируются, образуя хлорид FeCl_3 (температура кипения 315°), который летит и конденсируется вместе с хлоридами тантала и ниобия. Кремнезем в присутствии угля при температуре 600—700° хлорируется в очень незначительной степени с образованием легко летучего SiCl_4 (температура кипения 57°).

При обработке хлоридов тантала, ниобия и титана водой происходит гидролиз и образование осадков гидратированных оксидов:



§ 34. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

Тантал и ниобий, подобно вольфраму и молибдену, в компактном виде производят способом порошковой металлургии: первоначально получают порошкообразные металлы, затем порошки прессуют в заготовки, которые подвергают спеканию при температуре, несколько ниже температуры плавления металла.

Так как тантал и ниобий образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, то, кроме чистых металлов, промышленность выпускает тантало-ниобиевые сплавы, которые облада-

ют свойствами, близкими к свойствам чистых металлов. В этом случае отпадает необходимость в тщательном отделении тантала от ниобия.

При описании свойств тантала и ниобия уже отмечалось, что эти металлы отличаются высоким родством к кислороду (образуют прочные окислы) и активно взаимодействуют с азотом, водородом и углеродом с образованием нитридов, гидридов и карбидов.

Примеси этих элементов делают металлы хрупкими. Для удаления примесей, а также для защиты металла от окисления высокотемпературное спекание штабиков, спрессованных из порошков, производят в вакууме, что усложняет процесс.

Тантал и ниобий преимущественно выпускают в виде листов различной толщины и в меньшей степени — в виде проволоки.

Исходными соединениями для получения тантала и ниобия могут служить чистые окислы, хлориды или комплексные фтористые соли тантала и ниобия. Восстановление этих соединений до металлов осуществляется различными восстановителями. Окислы могут быть восстановлены до металла углеродом или металлами кальция, магнием, алюминием, имеющими более высокое родство к кислороду, чем тантал и ниобий.

Водород не восстанавливает окислы ниобия и тантала до металлов даже при температуре 1800—2000°.

Для получения тантала и ниобия используют преимущественно способы восстановления галогенидных солей натрием, кальцием или магнием. Кроме того, металлы могут быть получены путем электролиза пятиокисей тантала и ниобия в ванне из расплавленных комплексных фторидов.

Наиболее широкое промышленное применение нашли способы восстановления комплексных фтористых солей (K_2TaF_7 и K_2NbF_7), так как эти соли являются конечными продуктами переработки танталитовых и колумбитовых концентратов.

Восстановление хлоридов целесообразно в том случае, когда переработка рудного концентрата производится путем хлорирования. Следует учитывать, что хлориды тантала и ниобия весьма гигроскопичны и легко гидролизуются, что затрудняет оперирование с ними, но не исключает применения их для производства металлов.

Практически важны также процессы восстановления окислов, в особенности в том случае, когда производят тантало-ниобиевый сплав и нет надобности в разделении тантала и ниобия.

В перечисленных выше способах получения тантала и ниобия важную роль играют процессы, в которых восстановителями служат металлы — натрий, кальций, магний, алюминий.

Такие способы восстановления называются металлотермическими. Они играют важную роль и в получении других редких

металлов (титана, циркония). Поэтому мы вначале рассмотрим общие основы металлотермических процессов.

§ 35. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О МЕТАЛЛОТЕРМИИ

Металлотермический способ получения металлов основан на восстановлении химических соединений (окислов, солей) металлами, обладающими более высоким сродством, чем получаемый металл, к элементам, входящим в состав соединения.

Первые глубокие исследования по вытеснению металлов из химических соединений (окислов, галогидных солей) другими металлами были проведены русским ученым проф. Н. Н. Бекетовым в 1850—1860 гг. Свои исследования ученый обобщил в труде «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими», вышедшем в 1865 г. Н. Н. Бекетов впервые осуществил процесс получения алюминия из криолита (Na_3AlF_6) восстановлением этой соли металлическим магнием и получил металлы барий и калий, восстанавливая их окислы алюминием.

Этими исследованиями были заложены основы самого распространенного металлотермического процесса — алюминотермии, играющей важную роль в современном производстве ферросплавов, в получении ряда металлов (бария, стронция, кальция) и ряда промышленно важных сплавов цветных и редких металлов.

Гольдшmidt в Германии, которому иногда приписывают открытие алюминотермии, применил этот процесс только в 1894 г. — на 30 лет позже Н. Н. Бекетова.

В последующем, кроме алюминотермии, широкое развитие получила силикотермия, а также, главным образом в производстве редких металлов, магниотермия, кальциотермия и натриотермия.

В общем виде реакция металлотермического восстановления выражается уравнением:



где X — кислород, хлор, фтор или другой анион;

Me — восстанавливаемый металл;

Me' — металл-восстановитель;

Q — тепловой эффект реакции.

Интенсивность и полнота реакции восстановления зависят от сродства металла — восстановителя и восстанавливаемого металла к кислороду, хлору, фтору или другим элементам, входящим в восстанавливаемое соединение.

О величине сродства металла к какому-либо элементу в ряде случаев приближенно можно судить по теплоте образования химического соединения металла с элементом.

Более точно сродство характеризуется величиной убыли свободной энергии ($-\Delta F$), которой сопровождается образование химического соединения из элементов.

В табл. 17 приведены величины теплот образования и свободных энергий образования окислов, хлоридов и фторидов ряда металлов для стандартных (или нормальных) условий (реагирующие вещества находятся в устойчивом при данной температуре агрегатном состоянии при давлении 1 ат).

Таблица 17

Стандартные теплоты образования (ΔQ) и свободные энергии образования (ΔF) окислов хлоридов и фторидов металлов, ккал/г-атом кислорода, хлора и фтора

Оксиды	ΔQ	$-\Delta F$	Хлориды	ΔQ	$-\Delta F$	Фториды	ΔQ	$-\Delta F$
CaO	151,7	144,3	NaCl	98,3	91,9	LiF	145,6	139,6
La ₂ O ₃	152,3	—	LiCl	97,7	92,5	CaF ₂	145,1	138,8
ThO ₂	146,0	140,3	BaCl ₂	102,6	96,6	SrF ₂	144,5	137,9
MgO	146,1	135,5	SrCl ₂	98,9	93,0	BaF ₂	143,0	136,9
TiO ₂	145,0	—	CaCl ₂	95,3	89,9	LaF ₃	140,5	—
Li ₂ O	142,3	—	RaCl ₂	106,0	99,8	CeF ₃	138,7	132,6
BeO	138,0	—	CsCl	106,3	99,2	NaF	136,0	129,2
BaO	133,0	—	LaCl ₃	88,0	—	MgF ₂	131,5	125,8
Al ₂ O ₃	131,0	123,8	ClCl ₃	87,0	81,1	ThF ₄	119,2	113,8
UO ₂	126,5	—	MgCl ₂	76,6	70,7	BeF ₂	113,5	—
ZrO ₂	126,5	116,8	ThCl ₃	71,3	65,6	ZrF ₄	111,2	—
B ₂ O ₃	116,0	—	UCl ₄	63,0	—	UF ₄	110,7	—
TiO ₂	109,0	102,5	BeCl ₂	56,3	—	AlF ₃	(~107,3)	—
U ₃ O ₈	105,6	94,4	ZrCl ₄	57,7	—	TaF ₅	(~60)	—
SiO ₂	101,7	—	AlCl ₃	55,6	—			
Na ₂ O	99,45	90	TiCl ₄	45,3	—			
Ta ₂ O ₅	99,8	93,3	CdCl ₂	46,2	—			
MnO	96,5	—	ZnCl ₂	49,8	—			
Nb ₂ O ₅	92,6	69,7	BCl ₂	37,0	—			
Cr ₂ O ₃	91,0	—	TaCl ₅	(30,0)	—			
V ₂ O ₅	87,4	63,3	CrCl ₃	44,0	—			
WO ₃	65,2	63,8						
MoO ₂	71,4	60,4						
NiO	58,4	—						
FeO	64,3	—						
CuO	37,5	—						

Примечание. В скобках даны весьма приближенные данные.

Для удобства сравнения величин сродства металлов к кислороду и галоидам величины ΔQ и ΔF отнесены к одному граммотому элемента.

На рис. 50 и 51 приведена зависимость свободной энергии образования окислов и галоидных солей от температуры.

Сопоставление приведенных в табл. 17 и на рис. 50 и 51 данных показывает, что наиболее сильными восстановителями для окислов редких металлов могут служить кальций, затем магний и алюминий; для хлоридов — натрий, кальций, магний; для фторидов — кальций, натрий, магний.

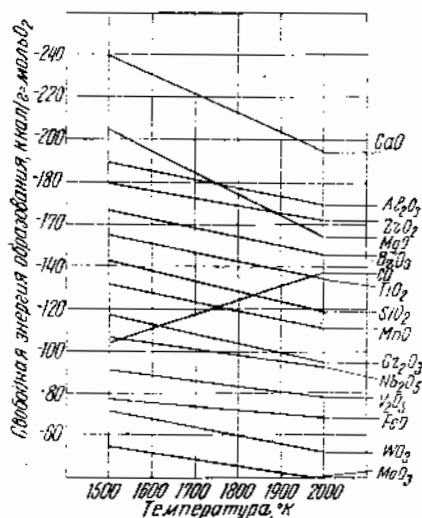


Рис. 50. Зависимость свободной энергии образования окислов от температуры

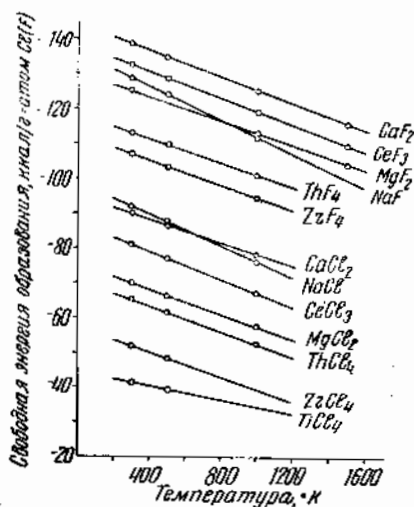
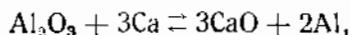


Рис. 51. Зависимость свободной энергии образования галогидных солей от температуры

Следует, однако, учитывать, что сопоставление стандартных величин свободных энергий образования соединений не всегда дает правильную оценку направления процесса, так как действительные условия его проведения могут сильно отличаться от стандартных.

Так, например, величина стандартного сродства кальция к кислороду (144,3 ккал) значительно выше, чем алюминия (123,8 ккал), и, следовательно, окись алюминия должна восстанавливаться кальцием.

Однако реакция восстановления обратима:



в зависимости от внешнего давления она может протекать в сторону образования алюминия или восстановления алюминием окиси кальция.

Температура кипения кальция 1480°, алюминия 2330°.

Если реакция проводится при пониженном давлении (в вакууме), то кальций как низкокипящий металл удаляется из сферы реакции. В этих условиях алюминий восстанавливает окись кальция, и этот процесс применяется для получения металлического кальция.

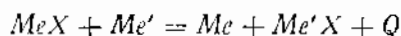
В закрытом аппарате, внутри которого может создаваться давление паров кальция, реакция пойдет в сторону получения алюминия.

Количество тепла, выделяющегося при металлотермическом восстановлении, в ряде случаев достаточно для того, чтобы реакция (после того как реакция возбуждена в каком-либо месте шихты) протекала самопроизвольно, с большой скоростью, за счет теплоты процесса.

В других случаях выделяющегося тепла недостаточно для поддержания процесса, и без подведения тепла извне реакция быстро прекращается, не распространяясь по всей массе шихты.

Количество тепла, выделяющегося в процессе, удобно выражать удельным тепловым эффектом q — количеством тепла, выделяющегося на 1 г шихты.

Для реакции



удельный тепловой эффект

$$q = \frac{Q}{M_{MeX} + A_{Me'}}$$

где M_{MeX} — молекулярный вес соединения;

A_{Me} — атомный вес восстановителя.

При стехиометрическом соотношении компонентов шихты удельный тепловой эффект процесса максимальный. Избыток или недостаток восстановителя снижает удельный тепловой эффект, так как в этом случае часть веществ поглощает тепло (на нагрев, расплавление), но в реакции не участвует.

Следует учитывать, что экзотермические реакции протекают более полно при возможно более низкой температуре (правило Ле-Шателье). Поэтому в ряде случаев, когда тепловой эффект процесса весьма высок и реакция идет бурно, с развитием высокой температуры (2500—3000°) умеряют ход процесса добавками в шихту флюсов (посторонних солей, окислов). Последние, кроме того, добавляются с целью получения более легкоплавкого и жидкотекучего шлака.

В качестве восстановителя для металлотермического про-

цесса выбирают металл, удовлетворяющий следующим требованиям.

1. Металл должен обеспечить наиболее полное протекание восстановления при возможно меньшем подведении тепла извне.

2. Образующийся шлак должен легко отделяться от получающегося металла, в особенности в том случае, если вследствие высокой температуры плавления металл не получается в виде одного слитка, а находится в виде корольков или мелкокристаллического порошка в шлаке. Последнее обычно имеет место при получении тантала, ниобия, титана, циркония.

3. Восстановитель должен быть высокой чистоты, чтобы содержащиеся в нем примеси не загрязняли получаемого металла.

4. Восстановитель должен иметь малую растворимость в получаемом металле или легко удаляться из металла.

В случае восстановления окислов получающиеся шлаки (CaO , MgO , Al_2O_3) весьма тугоплавки (табл. 18). Для понижения температуры плавления шлака в шихту вводят флюсы — добавки солей или окислов.

Таблица 18

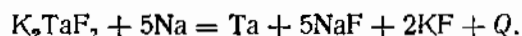
Температура плавления и кипения металлов-восстановителей и их соединений

Элементы	Металлы		Оксиды		Хлориды		Фториды	
	температура °C		температура °C		температура, °C		температура, °C	
	плавления	кипения	плавления	кипения	плавления	кипения	плавления	кипения
Na	97,7	914	1000	—	800	1465	992	1704
Ca	851	1480	2570	—	782	2027	1418	2507
Mg	650	1126	2800	—	714	1418	1262	2227
Al	659	2330	2045	—	192,4	180	1270	1272

При восстановлении хлоридов и фторидов получают легкоплавкие шлаки, так как фториды, и особенно хлориды натрия, кальция и магния, имеют сравнительно низкую температуру плавления.

§ 36. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ТАНТАЛА И НИОБИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ФТОРОТАНТАЛАТА НАТРИЕМ

В основе процесса восстановления фторотанталата калия лежит реакция:



Несмотря на то, что кальций обладает более высоким сродством к фтору, чем натрий, последний обладает рядом преимуществ при восстановлении фтористых солей тугоплавких металлов. Натрий образует растворимый в воде фтористый натрий, который может быть отделен отмывкой от порошка тантала, в то время как кальций образует не растворимый в воде и разбавленных кислотах фтористый кальций. Кроме того, металлический кальций дороже натрия.

Реакция протекает с выделением большого количества тепла, достаточного для самопроизвольного протекания процесса без внешнего подогрева. Теплота образования K_2TaF_7 неизвестна. Однако оценку теплового эффекта процесса можно сделать по реакции восстановления натрием пentaфтористого тантала (TaF_5), теплота образования которого не должна сильно отличаться от таковой для комплексного фторида



Удельный тепловой эффект для этой реакции $q \approx 1000 \text{ ккал/г}$.

Это количество тепла вполне обеспечивает самопроизвольное протекание процесса. Реакция протекает с большой скоростью, и для предотвращения выброса шихты необходимо снижать температуру процесса. Для этого в шихту вводят значительное количество хлористого натрия, на расплавление которого расходует-ся часть тепла.

Кроме того, хлористый натрий образует с фтористым натрием легкоплавкий шлак (эвтектика $NaF-NaCl$ плавится при 675°), который защищает образующийся металл от окисления.

Для восстановления применяют химический чистый металлический натрий.

Восстановление производят в железном тигле, в который по-слойно загружают просушенный фторотанталат калия, кусочки металлического натрия и хлористый натрий. Сверху засыпают слой хлористого натрия. Количество натрия берется с избытком до 50% от теоретически необходимого по реакции.

Для того, чтобы возбудить реакцию, нагревают тигель на небольшом участке до $400-500^\circ$ (например, паяльной лампой). Реакция, начавшаяся в небольшом участке шихты, быстро распространяется по всей массе загрузки.

Получающийся металлический тантал вкраплен в виде мелких частиц порошка во фтористо-хлористый шлак, содержащий избыточный металлический натрий.

После остывания производят разделку содержимого тигля. Отделяют верхнюю часть шлака, не содержащую металлического тантала, от основной массы, затем измельчают основную массу и обрабатывают ее спиртом (для перевода металлического натрия в растворимый алкогольат натрия) или осторожно, мел-

кими порциями, загружают в воду. При этом происходит «гашение» металлического натрия, который взаимодействует с водой с образованием щелочи и выделением водорода.

Для отделения тантала от шлака массу обрабатывают путем декантации горячей водой, затем разбавленной соляной кислотой, снова водой, отфильтровывают порошок металла, промывают его спиртом и сушат в сушильном шкафу при температуре 100—120°. При обработке соляной кислотой частично отмывается от порошка содержащаяся в нем примесь титана. Полученный танталовый порошок содержит обычно 2—3% кислорода в виде окислов тантала. Окисление порошка происходит в основном при его отмывке от солей.

Н. М. Зарубин и А. И. Копчик приводят следующий средний состав танталового порошка: 97% Ta; 2,5% O; 0,2% C; 0,15% (Na+K); 0,15% H.

Гранулометрический состав порошка:

Зерен величиной от	0 до 1 μ . . .	86%
»	» 1,1 » 2 μ . . .	14%

Извлечение в этом процессе составляет 90—94%.

Тем же способом может быть получен металлический ниобий из фторониобата калия.

Следует учитывать, что фтороксиниобат калия $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ непригоден для восстановления натрием, так как содержащаяся в нем вода реагирует с металлическим натрием со взрывом. Кроме того, эта соль содержит кислород, и вследствие этого не достигается полное восстановление соли натрием. Поэтому фтороксиниобат должен быть обязательно переведен в нормальную соль K_2NbF_7 путем перекристаллизации из плавиково-кислого раствора, содержащего 15—20% HF.

§ 37. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТАНТАЛОВОГО ПОРОШКА

Сущность электролитического получения металлов состоит в восстановлении ионов металла на катоде при пропускании электрического тока через электролит.

Подобно алюминию, тантал может быть получен путем электролитического разложения пентаоксида тантала, растворенной в смеси расплавленных солей.

Известно несколько составов электролитов для электролиза. Приводим один из начальных составов ванны: 110 вес. ч. K_2TaF_7 ; 100 вес. ч. Ta_2O_5 ; 280 вес. ч. KF; 700 вес. ч. KCl.

Электролиз производится в графитовом, железном или никелевом тигле, служащем одновременно анодом. В центре тигла устанавливается катод из молибденовой или никелевой полосы или графитового стержня.

Электролиз ведется при температуре электролита 750° и при плотности тока примерно 14 а/см^2 .

Пятиокись тантала диссоциирует в расплаве фторидов, и электролиз идет за счет разложения пятиокиси. Тантал выделяется на катоде, а кислород — на аноде.

От плотности тока зависит величина осаждающихся на катоде частиц тантала.

По мере протекания электролиза в электролит добавляют Ta_2O_5 , K_2TaF_7 , хлорид и фторид калия.

В процессе электролиза, после выделения части тантала, у анода наблюдается явление, называемое анодным эффектом.

Это явление состоит в том, что между электролитом и поверхностью погруженного в электролит анода появляются искровые разряды, что сопровождается характерным потрескиванием. При этом напряжение на клеммах электролизера возрастает, а сила тока падает.

Анодный эффект устраняется добавками в электролит пятиокиси тантала и перемешиванием электролита.

После осаждения на катоде определенного количества тантала катод вынимается и заменяется новым.

Танталовый порошок покрыт слоем застывшей соли (на 1 ч. тантала примерно приходится 1 ч. солей), что предохраняет его от окисления при извлечении катода из расплава.

После остывания осадок счищают с катода и отмывают порошок тантала от солей. Вначале обработку ведут водой, затем измельчают порошок в шаровой мельнице и обрабатывают азотной и соляной кислотами при нагревании. Графит, который может содержаться в порошке при применении графитового катода или графитового тигля, может быть удален обработкой смесью концентрированных азотной и серной кислот. Нагревание производится до появления паров серного ангидрида (SO_3). Затем порошок промывают водой и сушат.

После такой обработки порошок тантала содержит только 0,03% С; 0,01% Ni; 0,02% Fe и 0,002% Mn.

Выход по току в процессе составляет 83%. Порошки, полученные электролизом, имеют большую величину частиц, чем полученные восстановлением натрия.

Средний размер частиц $\sim 50 \text{ м}$. Содержание кислорода в них меньше, чем в порошках, полученных металлотермическим методом.

§ 38. ПРОИЗВОДСТВО КОМПАКТНОГО ТАНТАЛА

Сущность способа порошковой металлургии уже была выше рассмотрена при описании производства металлического вольфрама.

Технологический процесс получения компактного тантала состоит из операций прессования порошка в штабики и спекания. Последнее обычно выполняется в две стадии: предварительное спекание при сравнительно низкой температуре и высокотемпературное спекание («сварка»).

Прессование

Порошки тантала прессуют в штабики прямоугольного (если они предназначены для прокатки в листы) или квадратного (для проволоки) сечения. Вес штабика 2—3 кг.

Хотя тантал — пластичный металл, но при прессовании для получения достаточно прочных прессованных штабиков, пригодных для дальнейшего оперирования с ними, требуется значительное удельное давление (от 5 до 8 т/см²). Это объясняется, вероятно, тем, что частицы тантала покрыты пленками окислов и требуется значительное давление для их разрушения и обнажения металлической поверхности. Кроме того, частицы порошка имеют повышенную твердость по сравнению с чистым металлом, обусловленную адсорбированными газами (водород, азот, кислород).

Режим прессования и прочность полученного штабика зависят от характера исходного порошка.

Порошки, полученные электролизом, крупнозернистые (величина частиц ~ 50 м) и содержат меньше кислорода.

Прессованием порошков этого типа под давлением 7—8 т/см² получают штабики достаточно прочные, чтобы их можно было зажать в электроконтакты аппарата для высокотемпературного спекания («сварки»). При этом они обладают электропроводностью, позволяющей вести нагревание электрическим током.

Порошки, получаемые металлургическим восстановлением, мелкозернистые (величина частиц до 2 м). Они содержат больше кислорода.

При прессовании этих порошков под давлением 5 т/см² получаются достаточно прочные заготовки, но не пригодные для непосредственного прогрева электрическим током, так как они мало электропроводны. Необходимо проводить предварительное спекание, при котором происходит уплотнение (усадка) и повышается электропроводность.

Удельный вес спрессованных штабиков колеблется от 13 до 13,6 в зависимости от зернистости исходного порошка и давления прессования.

Спекание

Спекание танталовых штабиков производят в вакууме порядка 0,003—0,0001 мм рт. ст. В процессе предварительного и высокотемпературного спекания (максимальная температура 2550—

2600°) происходит очистка металла от примесей, рост кристаллов и связанная с ним усадка и уплотнение штабика.

Получение практически беспористого металла достигается путемковки спеченного штабика с последующим отжигом в вакууме при высокой температуре (~2400°). Двукратное повторениековки и отжига приводит к получению металла, имеющего удельный вес 16,6—17,1.

О процессах, протекающих при спекании в вакууме спрессованных из танталового порошка штабиков, можно судить по изменению ряда свойств штабика: электросопротивления, удельного веса, по изменению в весе, микроструктуре, а также по содержанию примесей в металле. Особенно показательным является изменение электросопротивления, так как это свойство сильно зависит от присутствия примесей в металле и пористости штабика.

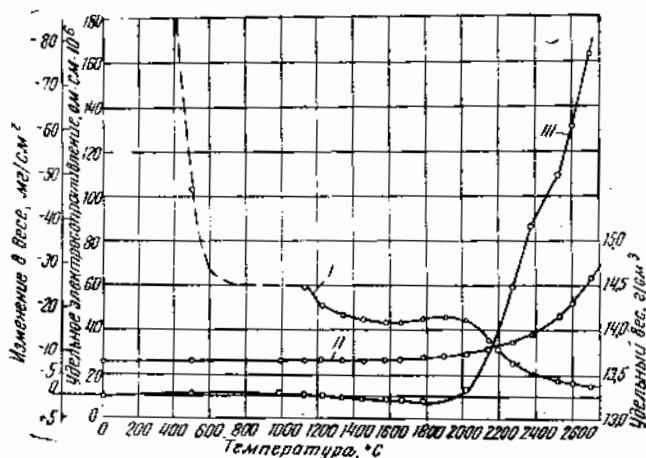


Рис. 52. Изменение свойств спрессованного штабика в процессе спекания при различной температуре:

I — электросопротивление; II — удельный вес; III — изменение в весе

На рис. 52 приведены кривые изменения удельного электросопротивления, удельного веса и изменения веса штабика (отнесенного к 1 см² поверхности штабика) в зависимости от температуры спекания.

Исследования показали, что резкое уменьшение электросопротивления при нагревании штабика в вакууме до 600—650° связано с удалением из металла водорода. Между 600 и 1100° существенного понижения электросопротивления не происходит. Выше 1100° наблюдается понижение сопротивления вплоть до 1600°. Затем между 1600 и 1900° оно несколько возрастает и при

дальнейшем повышении температуры падает до минимального значения.

Понижение сопротивления при температуре выше 1100° связано с началом спекания и дальнейшим удалением примесей (испарение примесей щелочных металлов Na и K и их солей, удаление углерода в виде окиси углерода, которая образуется при взаимодействии углерода с окисными пленками).

Некоторое увеличение электросопротивления между 1600 и 1900° , а также увеличение в весе штабика, вероятно, связано с тем, что в этом диапазоне температур происходит небольшое поглощение газов (азота, кислорода), которые содержатся в атмосфере вакуумного аппарата для спекания.

Выше 1900° происходит падение сопротивления, значительное уменьшение в весе и увеличение удельного веса штабика.

Уменьшение в весе связано с интенсивным удалением примесей кислорода, азота, окислов тантала, кремния в виде монооксида SiO , металлических примесей. Выше 2450° (перегиб на кривой изменения в весе), вероятно, начинает испаряться и металлический тантал. Потеря в весе штабика составляет 6—15% и даже выше, в зависимости от содержания примесей в порошке.

Одновременно с удалением примесей в диапазоне 2000 — 2450° происходит уплотнение штабика, удельный вес которого достигает после сварки 14—15.

Низкотемпературное спекание. Первое спекание штабиков производится в вакуумных трубчатых электропечах с нагревателем из молибденовой проволоки или ленты.

Штабики укладываются на молибденовые пластины и загружаются в холодную печь. Внутри печи создается разрежение 2—5 μ рт. ст., которое поддерживается непрерывно работающим вакуумным насосом. Температура в печи постепенно поднимается до 1450 — 1500° и при этой температуре штабик выдерживается 1,5—2 часа.

Высокотемпературное спекание («сварка»). Нагревание штабика осуществляется непосредственным пропусканием через него электрического тока.

Устройство аппарата для высокотемпературного спекания штабиков тантала подобно описанному выше аппарату для «сварки» вольфрамовых штабиков (рис. 53).

Аппарат состоит из двух охлаждаемых водой электроконтактов, между которыми зажимаются концы штабика. Нижний контакт подвижный, так как при спекании происходит изменение длины штабика.

Трубки, подводящие электрический ток, проходят через стальную плиту, на которую устанавливается стальной колпак с двойными стенками. Между стенками протекает охлаждающая вода.

Для герметичности колпак устанавливается на резиновое кольцо. Вакуум под колпаком создается двумя типами насосов — ротационным и диффузионным.

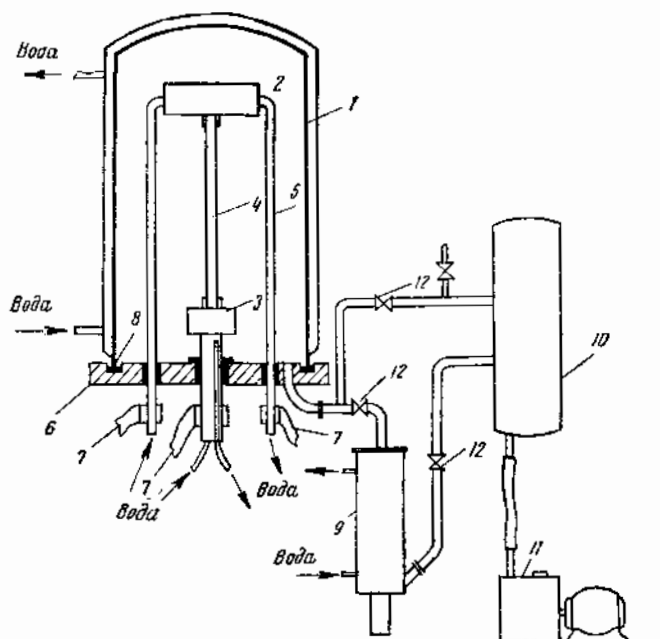


Рис. 53. Схема аппарата для высокотемпературного спекания танталовых штабиков:

1 — вакуумный, охлаждаемый водой колпак; 2 — верхний электроконтакт; 3 — нижний электроконтакт; 4 — штабик; 5 — подводящие ток медные трубки; 6 — стальная плита; 7 — шаны, подводящие ток; 8 — резиновое уплотнение; 9 — диффузионный насос; 10 — баллон предварительного вакуума; 11 — ротационный вакуумный насос; 12 — вакуумные вентили

Весьма важно обеспечить герметичность аппарата с тем, чтобы подсос воздуха в аппарат был сведен до минимума. Контроль за температурой штабика осуществляется через стеклянное окошко с помощью оптического пирометра.

Чтобы уменьшить тепловые потери, а также температурный перепад между температурой в центре штабика и на его поверхности (где температура ниже вследствие потерь излучением), вокруг штабика устанавливают экраны из молибденовых листов. Режим сварки должен обеспечивать удаление примесей из танталового штабика. Это достигается ступенчатым нагревом и выдержкой штабика в вакууме при определенной температуре.

Вначале температура штабика доводится примерно до 1000° , при которой производят выдержку до момента, отвечающего полному удалению выделяющихся при данной температуре газов. Затем температура доводится до 2000° , при которой выделяет-

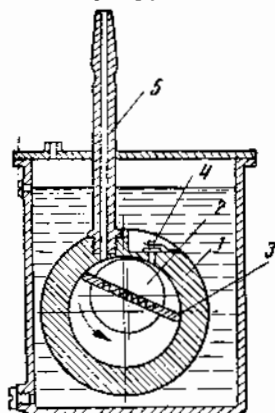


Рис. 54. Схема механического ротационного масляного насоса

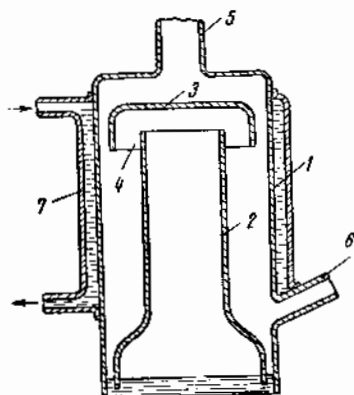


Рис. 55. Схема устройства пароструйного насоса

ся основное количество примесей, и далее температура поднимается до $2550-2600^{\circ}$. На этой максимальной температуре производится длительная выдержка до полной откачки всех газов. Общее время сварки составляет 8—12 часов.

Линейная усадка танталового штабика после сварки составляет 4—6%, удельный вес 14—15.

Величина кристаллов в штабике, спеченном из порошка, полученного металлургическим способом, составляет 10—15 μ .

После сварки штабик проковывают, давая обжатия (уменьшение сечения штабика) до 15%. Затем производят повторное нагревание (отжиг) в сварочном аппарате при 2400° .

При второй ковке обжатие составляет до 25%, после чего снова производят отжиг.

После двукратнойковки и отжига получают металл с удельным весом 16,7—17,1, который поступает на прокатку в листы или протяжку в проволоку.

Насосы для создания вакуума. Разрежение порядка нескольких микрон или десятых долей микрона ртутного столба создается обычно двумя типами насосов, работающих в паре друг с другом: механическим масляным (форвакуумным) и пароструйным (диффузионным) насосами.

Механические масляные насосы служат для создания предварительного разрежения (20—50 μ рт. ст.). Это предварительное

разрежение необходимо для работы пароструйного насоса, который производит дальнейшую откачку и выбрасывает откачиваемый газ в механический насос.

Механический насос. На рис. 54 изображена схема устройства распространенного насоса этого типа — ротационного масляного насоса.

Насос состоит из стального цилиндра 1, внутри которого эксцентрично вращается ротор 2. В прорезях ротора расположены лопатки 3, прижимаемые пружиной к внутренней поверхности цилиндра. Эти лопатки при вращении играют роль поршней.

При вращении ротора против часовой стрелки воздух всасывается через патрубок 5 и выталкивается через выпускной клапан 4 в пространство над маслом.

Цилиндр погружен в масло, которое служит смазкой и создает герметичность насоса.

Выпускаются одно- и двухступенчатые насосы подобного типа. Двухступенчатый насос представляет собой два насоса, соединенных последовательно и установленных на одном валу.

Пароструйные насосы. В технике применяют парортутные и паромасляные насосы, принцип действия которых одинаков. Схема устройства пароструйного насоса показана на рис. 55.

Насос состоит из охлаждаемого водой корпуса — стального цилиндрического сосуда 1, на дне которого помещается ртуть или масло (имеющее малую упругость паров при обычной температуре). В сосуде расположена воронкообразная труба 2, над которой подвешен колпачок 3, создающий у верхней части цилиндра кольцевое сопло 4. Дно насоса нагревается. При этом ртуть или масло испаряются, пары поднимаются по трубе, ударяются о колпачок и с большой скоростью выбрасываются из сопла на охлаждаемые стенки корпуса. Газ из патрубка 5 увлекается струей пара вниз

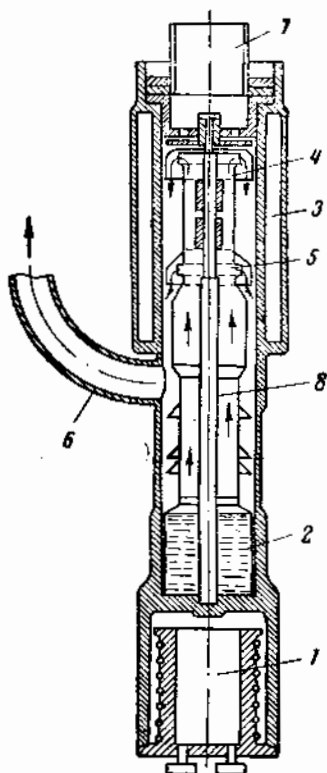


Рис. 56. Металлический двухступенчатый паромасляный насос.

1 — нагреватель; 2 — кипятильник; 3 — холодильник; 4, 5 — кольцевые сопла; 6 — отвод к форвакууму; 7 — отвод к эвакуируемому аппарату; 8 — модуль стержень для передачи тепла

и удаляется через патрубок 6 механическим насосом, описанным выше. Стенки корпуса охлаждаются водяной рубашкой 7.

Промышленность выпускает двух- и трехступенчатые пароструйные насосы, в которых имеется ряд установленных друг над другом сопел (рис. 56).

В последнее время все большее распространение находят паромасляные насосы. В них используются очищенные масла (*n*-дибутилфталат, бутилбензолфталат), имеющие при 20° весьма малую упругость пара.

§ 39. РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

В процессе производства компактных металлов накапливаются отходы двух видов.

1. Обломки штабиков. Эти отходы состоят главным образом из обрубленных концов штабиков после высокотемпературного спекания, так как концы штабиков, зажатые в контакты, не нагреваются до максимальной температуры спекания. Кроме того, к этому типу отходов относятся обломки бракованных штабиков (брак сварки). Однако в хорошо налаженном производстве этот вид брака может быть сведен к нулю.

2. Отходы механической обработки — прокатки ленты: обрезки, брак при прокатке. К этому типу отходов следует отнести также вторичный тантал и ниобий — аноды, сетки и другие детали вышедших из строя радиоламп и генераторных ламп.

Перечисленные выше два вида отходов представляют собой чистые металлы. Они регенерируются (превращаются в годный металл), что повышает извлечение металла и понижает его стоимость. Для этого отходы тантала и ниобия превращают в порошок и направляют на операцию прессования штабиков.

Так как тантал и ниобий — ковкие металлы, измельчение их в порошок затруднительно.

Для получения порошков используют свойство тантала и ниобия становиться хрупкими при поглощении водорода.

Отходы тантала и ниобия нагревают в водороде при температуре 800—900° до тех пор, пока весь металл не превратится в гидрид, близкий по составу к формуле TaH и NbH .

Полученные гидриды легко измельчаются в стальной шаровой мельнице в тонкий порошок. Порошок отмывают, очищают от примеси железа (натертого при измельчении) путем обработки соляной кислотой. Затем порошок промывают водой, сушат и добавляют к основному порошку, поступающему на прессование. При низкотемпературном и высокотемпературном спекании, проводимом в вакууме, водород удаляется из металла.

Глава VII

ТИТАН

§ 40. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТИТАНЕ

Свойства титана

Титан занимает десятое место в ряду распространенности элементов в земной коре. Следовательно, сырьевые ресурсы его весьма велики. Причисление титана к группе редких металлов объясняется более поздним включением его в орбиту промышленного использования и трудностями производственного получения его в виде чистого металла.

Несмотря на то, что титан как химический элемент был открыт в 1791 г., в чистом виде он был получен только 120 лет спустя — в 1910 г.

Металлургия титана начала развиваться в первые десятилетия XX в. Однако получение металлического титана в сравнительно крупных масштабах освоено промышленностью только в самые последние годы.

Металлический титан по внешнему виду похож на сталь. Металл имеет две кристаллические модификации: до 880° устойчива гексагональная кристаллическая решетка (α -титан), выше 880° она переходит в пространственно-центрированную кубическую решетку (β -титан). Постоянные решетки α -титана: $a = 2,951 \text{ \AA}$, $c = 4,692 \text{ \AA}$; для β -титана $a = 3,32 \text{ \AA}$.

Ниже приведены некоторые физические постоянные титана.

Титан обладает высокой температурой плавления и кипения. Его механическая прочность вдвое больше, чем чистого железа и почти в шесть раз выше, чем алюминия.

Некоторые физические постоянные титана

Удельный вес:	
α -титан	4,51
β -титан	4,31
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	1725
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	~ 3400
Удельное электросопротивление (при 20°), $\text{ом} \cdot \text{см}$	$23,5 \cdot 10^{-6}$

Теплоспроводность, кал/см · сек · град	0,04
Удельная теплоемкость (0—500°), кал/г · град	0,138
Коэффициент линейного расширения при 20°	8,5 · 10 ⁻⁶

Механические свойства титана сильно зависят от степени чистоты металла, способа его получения и механической и термической его обработки, что видно из данных, приведенных в табл. 19.

Таблица 19

Механические свойства титана

Способ получения и характер обработки	Предел прочности, кг/мм ²	Предел текучести (0,2 %), кг/мм ²	Относительное удлинение %	Модуль упругости кг/мм ²
Иодидный титан, отожжен в вакууме при 800°	26,7—33,7	14—16,9	40,0	9850—10900
То же, после деформации (обжатие 50%)	68	61,2	11,0	—
Восстановленный из четыреххлористого титана магнием, плавленный в графитовых тиглях, отожженный	63,3	56,3	18,0	11200
То же, после деформации (обжатие 50%)	87,9	77,4	12,0	—

Характерной особенностью титана является высокое сродство к кислороду и способность активно взаимодействовать с азотом, водородом, углеродсодержащими газами и углеродом.

На воздухе при комнатной температуре металл устойчив. При нагревании до 600° поверхностная окисная пленка защищает металл от окисления. При более высокой температуре металл интенсивно окисляется и азотируется.

При температуре выше 800° титан горит в азоте с образованием нитрида TiN — соединения, обладающего высокой твердостью и температурой плавления 2950°. С углеродом или углеродсодержащими газами (CO, CH₄) титан образует весьма твердый карбид TiC, плавящийся при 3100—3200°.

Титан активно поглощает водород. При этом имеет место как абсорбция, так и образование химического соединения — гидрида, близкого по составу к формуле TiH₂.

Поглощенные газы делают металл хрупким и неспособным к механической обработке давлением (ковке, прокатке).

Почти весь водород может быть удален из металла при нагревании его в вакууме. Однако другие газы (кислород, азот) этим способом не удаляются.

По коррозионной устойчивости металлический титан подобен нержавеющей хромоникелевой стали. Он весьма медленно взаимодействует с азотной кислотой всех концентраций, разбавленной серной кислотой и слабыми растворами щелочей, но растворяется в соляной кислоте, концентрированной серной кислоте, царской водке и плавиковой кислоте.

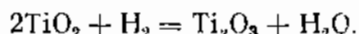
Свойства химических соединений

Титан расположен в четвертой группе периодической системы и образует соединения валентности II, III и IV, из которых соединения II и III-валентного титана малоустойчивы и являются сильными восстановителями.

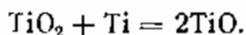
О к и с л ы. Титан образует три окисла:

Двуокись титана TiO_2 — белого цвета, в природе встречается в виде трех минералов: рутила, анатаза и брукита, представляющих собой три модификация двуокиси титана.

Оксид титана Ti_2O_3 — соединение темнофиолетового цвета, получается при восстановлении двуокиси титана водородом по реакции:



Закись титана TiO — меднокрасного цвета с металлическим блеском. Закись титана получается при прокаливании в вакууме смеси порошка металлического титана и двуокиси титана по реакции:



Закись титана — чрезвычайно прочный окисел, трудно восстанавливающийся до металла.

В табл. 20 приведены некоторые физические постоянные окислов титана.

Таблица 20

Физические постоянные окислов титана

Окисел	Температура плавления °C	Удельный вес	Теплота образования ккал. моль
TiO_2	~1850	4,18—4,25	218
Ti_2O_3	~1900*	4,6	388,1
TiO	~1750**	4,93	145

* По другим данным 2130°.

** По другим данным 2020°.

Низшие окислы титана имеют основной характер, а двуокись титана обладает амфотерными свойствами. При растворении в кислотах двуокись образует соли, в которых титан выступает в виде катиона Ti^{4+} или образует двухвалентный катион $(TiO)^{2+}$ — ион титанила.

При сплавлении двуокиси титана с щелочами образуются соли титановых кислот — титанаты.

Титановые кислоты. Большинство титанатов соответствует метатитановой и ортотитановой кислотам. Ортотитановая (или α -титановая) кислота H_4TiO_4 осаждается из холодных растворов двуокиси титана в серной или соляной кислотах щелочами, аммиаком или содой в виде белого объемистого осадка.

При кипячении раствора или при длительном стоянии его на холоду ортотитановая кислота переходит в более устойчивую метатитановую (или β -титановую) кислоту H_2TiO_3 .

Метатитановая кислота может быть также получена путем гидролиза при кипячении разбавленных кислых растворов сульфата титана.

Метатитановая кислота представляет собой белый порошок, желтеющий при нагревании.

Ортотитановая кислота растворяется на холоду в разбавленных минеральных кислотах, а также в растворах щелочей.

Метатитановая кислота не растворяется в разбавленных кислотах и щелочах, но растворяется в горячей концентрированной серной кислоте.

Для титана характерно образование перекисных (надтитановых) кислот, получающихся при действии перекиси водорода на кислые или нейтральные растворы соединений четырехвалентного титана.

Надтитановые кислоты могут быть произведены от ортотитановой кислоты путем замещения в ней кислородных атомов на перекисные группы. Известны надтитановые кислоты состава H_4TiO_6 и H_4TiO_8 , а также соответствующие соли этих кислот. Растворы, содержащие надтитановые соединения, окрашены в желтый (при малых концентрациях) или в оранжево-красный (при значительных концентрациях) цвет. Это используется для аналитического определения титана.

Титанаты. При сплавлении двуокиси титана с щелочами образуются соли титановых кислот — титанаты. Известны мета- и ортитанаты Na_2TiO_3 , Na_4TiO_4 , а также полтитанаты, в которых соотношение $TiO_2 : Na_2O > 1$, например: $Na_2Ti_2O_5$, $Na_2Ti_3O_7$, $Na_4Ti_3O_8$ и др. Титанаты щелочных металлов мало растворимы в воде.

Из титанатов других металлов упомянем титанат кальция $CaTiO_3$, встречающийся в природе в виде минерала перовскита,

титанат железа FeTiO_3 — в природе минерал ильменит — и силикотитанат $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ — в природе минерал сфен. Все эти соли мало растворимы в воде.

Сульфаты титана. При растворении в серной кислоте двуокиси титана или титановой кислоты в зависимости от концентрации кислоты образуется нормальный сульфат $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ или сульфат титанила $(\text{TiO})\text{SO}_4$, который кристаллизуется в виде дигидрата $(\text{TiO})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сульфаты устойчивы только в сильно кислых растворах. При разбавлении или нейтрализации кислого раствора и кипячении его происходит гидролиз с образованием нерастворимых основных сульфатов или метатитановой кислоты H_2TiO_3 . По данным Н. Г. Клименко и В. С. Сырокомского, выделение нерастворимых продуктов гидролиза начинается уже при $\text{pH} = 1,5$.

Галоидные соли. Титан образует легкоплавкие и низкокипящие галоидные соли (табл. 21).

Таблица 21

Температуры плавления и кипения галоидных соединений титана

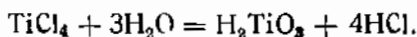
Галоидное соединение титана	Температура, °C	
	плавления	кипения
TiF_4	427*	284**
TiCl_4	-23	136
TiBr_4	38	230
TiI_4	150	377

* Плавится под давлением.

** Сублимирует.

Четыреххлористый титан получается при действии хлора на двуокись титана (обычно в присутствии угля). Он представляет собой бесцветную жидкость.

В воде, а также во влажном воздухе, хлорид титана гидролизуется с образованием белой метатитановой кислоты по реакции:



Этим объясняется образование густого белого дыма, если хлорид титана соприкасается с влажным воздухом.

Величина упругости пара TiCl_4 при различных температурах приведена в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Упругость пара $TiCl_4$ при различных температурах

Температура, °C	Упругость пара мм рт. ст.
20	10,05
40	26,50
60	62,15
80	134,00
100	264,55
120	493,8
136	760

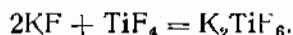
Упругость пара (мм рт. ст.) может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 7,64433 - \frac{1947,6}{T}.$$

Теплота образования $TiCl_4$ равна 181,4 ккал/моль. Теплота испарения минус 9 ккал/моль.

Бромид и иодид титана при температуре 1100—1200° разлагаются с выделением металла. Это используется в некоторых процессах получения весьма чистого титана.

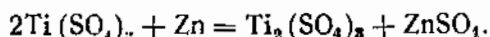
Четырехфтористый титан самостоятельного значения не имеет. Однако важны комплексные фторотитанаты калия и натрия. Они образуются при добавлении фтористого калия или фтористого натрия в растворы, содержащие TiF_4 :



Аналогичное соединение образуется с фтористым натрием. Фторотитанат калия мало растворим в воде. При 20° растворимость составляет 1,26%.

Фторотитанат натрия имеет большую растворимость, чем калиевая соль.

Соли трехвалентного титана получают при восстановлении растворов четырехвалентных солей. Например, при восстановлении металлическим цинком или железом раствора сульфата четырехвалентного титана получается сульфат трехвалентного титана:



Растворы трехвалентного титана окрашены в фиолетовый цвет и при $pH > 3$ гидролизуются с выделением осадка гидроокиси титана или основного сульфата трехвалентного титана.

Области применения

Применение металлического титана. Компактный титан, обладающий высокой устойчивостью против коррозии, сравнительно высокой механической прочностью при малом удельном весе, является ценным конструкционным материалом для машиностроения.

Титан и сплавы на основе титана предложено применять как заменители специальных сталей и легких сплавов при изготовлении деталей самолетов и морских судов. Замена стали титаном или титановыми сплавами дает значительную экономию в весе самолета.

В самолетостроении возможно применение титана и сплавов на его основе для изготовления частей фюзеляжа, поршней, шатунов, клапанов и ряда деталей реактивных двигателей (дисков компрессоров, роторов, лопаток турбин и др.).

Титан можно применять также для изготовления деталей судовых машин, так как он устойчив против действия морской воды. Возможно применение титана и в общем машиностроении, а также для изготовления медицинских инструментов.

Исследовано влияние добавок различных металлов к металлическому титану с целью повышения его механических и антикоррозионных свойств. Добавки марганца (4—7%) и хрома (2—5%) повышают прочность титана. Хром, кроме того, сообщает сплавам титана устойчивость против окисления при высокой температуре.

Порошкообразный титан используется как поглотитель газов («getter») в электровакуумной технике (в радиолампах, рентгеновских трубках и других приборах), а также для поверхностного покрытия им стали и меди в целях защиты от коррозии.

Применение титана в производстве сталей. Благодаря высокому сродству к кислороду и азоту титан применяют для раскисления стали (удаление примеси кислорода из стали) и очистки стали от растворенного в ней азота. Очистка стали от примесей кислорода и азота способствует образованию тонкой плотной структуры стали, обладающей повышенными механическими свойствами.

С азотом титан образует не растворимый в железе нитрид. Благодаря этому устраняется вредное действие азота на свойства стали.

Титан связывает не только кислород и азот, но также и серу, образуя прочный сульфид. Этим устраняется образование в структуре стали легкоплавкой эвтектики $\text{Fe} - \text{FeS}$, вызывающей красноломкость стали.

В обычные сорта стали для раскисления и деазотизации вводят 0,03—0,2% Ti в виде ферротитана (сплав железа с титаном, содержащий 18—25% Ti).

Присадки титана вводятся в состав марганцовистых, хромистых, хромомолибденовых и хромоникелевых сталей. Добавка титана в нержавеющую хромоникелевую сталь предохраняет сталь от межкристаллитной коррозии, вызываемой выделением по границам зерен стали карбидов хрома при отпуске стали. Титан связывает углерод в карбид и этим освобождает хром, который остается в твердом растворе с железом. Роль титана здесь аналогична роли ниобия.

Применение титана в сплавах цветных металлов. Добавки титана к меди, медным и алюминиевым сплавам улучшают их физико-механические свойства и сопротивление коррозии.

Для раскисления меди применяют купротитан — сплав меди с титаном, содержащий 5—12% Ti.

Для повышения прочности алюминиевой бронзы (сплав алюминия с медью) в бронзу вводят от 0,5 до 1,55% Ti. Присадка добавляется в виде сплава алюминита, содержащего до 40% Al, 22—50% Ti, до 40% Cu.

Применение титана в твердых сплавах. Карбид титана (TiC), обладающий высокой твердостью и температурой плавления 3100°, входит в состав титановольфрамовых твердых сплавов. Сплавы содержат от 10 до 40% TiC, от 85 до 50% карбида вольфрама (WC), остальное кобальт.

Сплавы этого типа являются наиболее производительными сплавами для обработки сталей резанием и имеют большое народнохозяйственное значение.

Применяя твердые сплавы, новаторы П. Ю. Быков, Г. С. Борткевич достигли скоростей обработки стали 1000—1500 м/мин, что примерно в 50 раз превышает скорости резания инструментами из быстрорежущей стали.

Применение химических соединений титана. Двуокись титана. Двуокись титана в основном применяется для изготовления белого пигмента — титановых белил. Белила обладают хорошей кроющей способностью и неядовиты, что выгодно отличает их от свинцовых белил. Титановые белила применяют для окраски частей машин, кораблей, вводят в состав резины для окраски ее в белый цвет, используют для матирования шелка, вводят в состав бумажной массы для придания бумаге непрозрачности, применяют в производстве глазурей и эмалей.

Высокая диэлектрическая постоянная различных кристаллических форм двуокиси титана (анатаза — 78, рутила 173—180) обусловила применение двуокиси титана для изготовления твердых диэлектриков для конденсаторов радиоаппаратуры и высокочастотных печей.

Природная двуокись титана (рутил) и техническая двуокись используются для обмазки электродов электросварки.

Четыреххлористый титан. Хлорид титана применяется в военном деле для создания дымовых завес. Образование густого белого дыма обусловлено гидролизом $TiCl_4$ в присутствии влаги. Для создания дымовой завесы струю хлорида выпускают в атмосферу.

В последнее время четыреххлористый титан находит важное применение как исходный продукт для производства металлического титана.

Мировое производство (без СССР) титановых рудных концентратов (ильменитовых и рутиловых) в 1944 г. составило около 480 тыс. т. Большая часть добываемого сырья используется для производства титановых белил. В 1940 г. мировое производство (без СССР) титановых пигментов составляло примерно 200 тыс. т в год (в 1916 г. производили 1000 т в год).

До последнего времени значительно меньшая часть добываемого сырья использовалась для производства ферротитана, сплавов с цветными металлами и металлического титана.

Однако в последние годы в связи с освоением производства металлического титана области его использования в виде металла и сплавов неуклонно возрастают.

Развитие титановой промышленности в СССР

Первые работы по промышленной переработке титанового сырья в России относятся к годам первой мировой войны, когда возник спрос на четыреххлористый титан как дымообразующее вещество. В этот период были произведены интенсивные поиски титанового сырья, в результате которых были открыты титаномагнетитовые руды на Урале.

Однако титановая промышленность была создана в годы первых пятилеток. В этот период были открыты новые месторождения титановых руд, разработаны технологические процессы производства двуокиси титана и способы выплавки ферротитана из отечественного сырья.

В 1926—1927 гг. ряд работ, посвященных сырьевым ресурсам титана в СССР и методам переработки сырья, был опубликован проф. В. С. Сырокомским.

Обширные исследования по химии титана и производству двуокиси титана из различных видов сырья были осуществлены проф. А. В. Памфиловым в период 1935—1939 гг., Е. Богоявленским и другими исследователями.

Эти работы завершились пуском опытных заводов и строительством крупных заводов по производству двуокиси титана.

Работы по выплавке ферротитана были начаты в 1928—1929 гг. С. С. Штейнбергом и П. С. Кусакиным в Ленинградском институте металлов.

Сопоставление различных методов производства ферротитана в 1934 г. было произведено В. П. Елютиным в Московском институте стали имени И. В. Сталина. В результате этих работ в 1936—1937 гг. в СССР было освоено производство ферротитана в заводском масштабе, которое в настоящее время полностью удовлетворяет потребности народного хозяйства.

§ 41. ТИТАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, РУДЫ И РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Выше указывалось, что титан занимает десятое место в ряду распространенности элементов.

Весовое содержание титана в земной коре 0,61%.

Из 800 исследованных горных пород титан был найден в 784

Он встречается во всех изверженных и осадочных горных породах, а также в почве, торфе, каменном угле, многих растениях, крови и костях животных.

Расположение титана в периодической системе в известной степени объясняет геохимическую связь его с другими элементами в природе. Это видно на рис. 57, где изображена «Геохимическая звезда» титана. Здесь стрелками показано тяготение к титану в рудном сырье различных элементов, являющихся «соседями» титана в периодической системе элементов.

Титан встречается в земной коре в виде двуокиси или солей титановой кислоты — титанатов.

Элемент склонен к образованию комплексных анионов, включающих лиобий, кремний, цирконий.

В связи с этим, кроме минералов, представляющих собой простые титанаты, известны сложные титанониобаты, силикотитанаты и другие соли.

Известно около 70 минералов титана. Из них наибольшее промышленное значение имеют: ильменит, рутил, перовскит и сфен, являющиеся собственно-титановыми минералами.

Ильменит — метатитанат железа FeTiO_3 . Содержит 52,65% TiO_2 и 47,40% FeO . Впервые найден на Урале в Ильменских горах. Минерал бурого или буро-черного цвета, удельный вес минерала 4,56—5,21. При выветривании ильменит не изменяется и

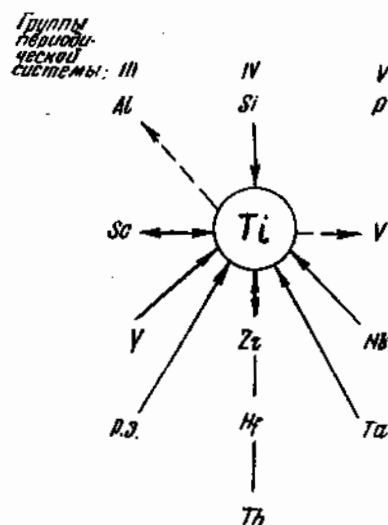


Рис. 57. «Геохимическая звезда» титана по А. Е. Ферсману

накапливается в россыпях, из которых добывается значительная доля ильменитовых концентратов. Крупнейшие россыпи ильменитовых песков расположены в Индии. Они тянутся на протяжении около 130 км по побережью Индийского океана.

Важным источником ильменита служат титаномагнетитовые железные руды.

Титаномагнетиты представляют собой большей частью механическую смесь ильменита с минералами железа — магнетитом (Fe_3O_4) и частично с гематитом (Fe_2O_3).

Если при этом ильменит находится в виде крупных вкрапленных (в виде кристаллов размером 0,1—0,2 мм), то путем магнитной сепарации возможно отделить ильменит от магнетита.

Электромагнитное разделение магнетита и ильменита основано на различии магнитной проницаемости этих минералов. Если магнитную проницаемость железа принять за 100, то для магнетита она окажется равной 40,2 для ильменита 24,7, для рутила 0,4 и для силикатов меньше 0,2. Этот способ разделения не дает удовлетворительных результатов при весьма тонком проращении ильменита и магнетита. Не поддаются механическому обогащению и некоторые титаномагнетиты, которые представляют собой твердые растворы TiO_2 в Fe_3O_4 .

Применяя слабые магнитные поля, получают железный концентрат (магнетитовый), ильменитовый концентрат (слабомагнитная фракция) и хвосты (немагнитная фракция).

Дополнительная очистка ильменитового концентрата производится повторной электромагнитной сепарацией и, если это необходимо, обогащением на концентрационных столах, где ильменит отделяется от силикатов.

Примерный состав ильменитовых концентратов, получаемых из титаномагнетитов, приведен в табл. 23.

Таблица 23

Примерный состав титановых рудных концентратов, %

Элемент	Ильменит	Перовскит	Сфец
TiO_2	40,5	44—47	30—33
FeO	27,7	—	2—4
Fe_2O_3	22,4	4,5—6	—
CaO	1,3	34,6—36,8	27—29
SiO_2	1,3	5,7—7,8	27—29
Al_2O_3	3,6	0,9	1,5—2,5
MgO	2,1	2,5	1
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$. . .	—	1	1—2

Некоторые типы титаномagnetитовых руд подвергают непосредственно плавке в домне по способу акад. М. А. Павлова. Процесс доменной плавки титаномagnetитов отличается от процесса плавки обычных железных руд образованием очень вязких и тугоплавких шлаков, затрудняющих нормальный ход плавки. Акад. М. А. Павлов предложил добавлять в шихту доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) для понижения вязкости и температуры плавления шлака.

В результате плавки получается чугуи и титанистый шлак с содержанием от 37 до 42% TiO_2 . Эти шлаки могут служить источником получения соединений титана.

Кроме Индии, крупные ильменитовые и титаномagnetитовые месторождения в зарубежных странах имеются в Канаде, Норвегии, США, Индонезии и Японии.

Мировая добыча ильменитовых концентратов (без СССР) в 1944 г. составляла около 460 тыс. т.

Рутил, анатаз, брукит — аллотропические модификации двуокиси титана. В виде примеси содержат закисное железо.

Из трех минералов промышленное значение имеет рутил. Рутил обладает алмазно-металлическим блеском, прозрачен, цвет красно-коричневый, иногда желтоватый, синеватый, фиолетовый, черный. Удельный вес 4,18—4,28.

Крупные месторождения рутила редки. Известны месторождения в Бразилии, Австралии, Норвегии и других странах. Мировая добыча рутиловых концентратов (без СССР) достигла в 1944 г. приблизительно 21 тыс. т.

Перовскит — титанат кальция CaTiO_3 . Содержит 58,7% TiO_2 и 41,3% CaO . В ряде месторождений включает примеси ниобия, иттрия, марганца, магния. Цвет черный, красно-бурый, красный или желтый. Удельный вес 3,95—4,04.

В СССР известны крупные месторождения перовскитовых руд. Обогащение руд несложно. При возрастании потребления титанового сырья, перовскитовые руды станут одним из важнейших источников получения титана.

Сфен или титанит. Минерал представляет собой титано-силикат кальция $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Содержит 38,8% TiO_2 .

Часть CaO может замещаться на FeO и MnO . Минерал желтого цвета, удельный вес 3,4—3,56. Месторождения сфена известны в США, Канаде, Мадагаскаре и найдены во многих районах СССР. Сфен бедней по содержанию титана, чем ильменит, рутил и перовскит. Однако в известных условиях, при комплексной добыче с другими рудами, его использование может быть рентабельным.

Из рассмотренных видов сырья в настоящее время основным является ильменит.

§ 42. ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Непосредственными продуктами переработки титановых концентратов являются двуокись титана, четыреххлористый титан и ферротитан.

Промышленность производит двуокись титана различных сортов, отличающихся степенью чистоты и физическими свойствами.

Чистая двуокись титана с содержанием TiO_2 не ниже 99,5% используется в производстве твердых сплавов и для получения металлического титана.

Для производства белых пигментов выпускают двуокись титана различных марок с минимальным содержанием TiO_2 от 97,5 (для марки Т-Н) до 98,2% (марка Т-В). Для производства лигатур с цветными металлами (никелем, медью, алюминием) применяют двуокись титана с содержанием не менее 99% TiO_2 , для изготовления конденсаторов — с содержанием не менее 98% TiO_2 , для обмазки сварочных электродов — с содержанием не менее 97,5% TiO_2 .

Четыреххлористый титан служит в настоящее время основным исходным сырьем для получения металлического титана. Хлорид легко очищается перегонкой, что дает возможность получать из него металл высокой чистоты.

Ферротитан выплавляется различных сортов непосредственно из рудных концентратов. Ферротитан содержит не менее 18% Ti и примеси: 5—8% Al, 3,5—6% Si, 3—4% Cu, 0,5—1% S, 0,05—0,1% P.

Ниже рассмотрены способы производства двуокиси титана и четыреххлористого титана из основного вида сырья — ильменитовых концентратов.

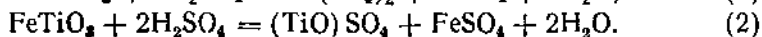
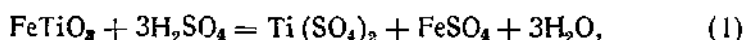
§ 43. ПРОИЗВОДСТВО ДВУОКИСИ ТИТАНА ИЗ ИЛЬМЕНИТА

Наиболее распространенный промышленный процесс производства двуокиси титана из ильменита состоит из следующих стадий:

- а) разложения концентрата серной кислотой, в результате которого получают растворы содержащие сульфаты титана и железа;
- б) очистки растворов от железа;
- в) гидролиза с целью осаждения титана из растворов в виде основного сульфата;
- г) прокаливания осадка с получением двуокиси титана.

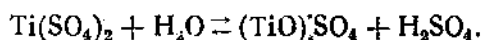
Разложение ильменитового концентрата

В основе разложения ильменитового концентрата лежат следующие реакции:



В зависимости от условий проведения процесс идет преимущественно по первой или по второй реакции.

$(\text{TiO})\text{SO}_4$, получающийся в результате реакции (2), можно рассматривать как продукт гидролиза $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, протекающего согласно реакции



Следовательно, в растворе могут одновременно существовать и ионы Ti^{4+} и ионы титанила $(\text{TiO})^{2+}$.

В результате разложения в зависимости от режима производственного процесса получаются растворы различной кислотности с различным отношением концентраций $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$.

Кислотность раствора принято характеризовать кислотным фактором F , который представляет собой отношение весовых концентраций «активной» H_2SO_4 (сумма свободной кислоты и кислоты, связанной с титаном) к концентрации TiO_2 в растворе.

$$F = \frac{\text{концентрация } \text{H}_2\text{SO}_{4\text{акт}}}{\text{концентрация } \text{TiO}_2}.$$

При этом кислоту, связанную с титаном, условно рассчитывают из предположения, что в растворе титан находится в виде нормального сульфата. Содержание активной кислоты определяют химическим анализом. Концентрацию связанной кислоты рассчитывают по содержанию TiO_2 в растворе. Если количество связанной кислоты равно количеству активной кислоты, то растворы считают нейтральными. Для таких растворов кислотный фактор $F = 2,45$. Это следует из простого расчета: для образования нормального сульфата необходимо затратить на 1 моль TiO_2 2 моля H_2SO_4 .

Весовое отношение

$$\frac{2\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{TiO}_2} = \frac{2 \times 98}{77,9} = 2,45.$$

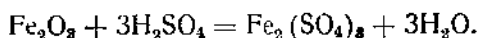
Если $F > 2,45$, растворы считают кислыми, при $F < 2,45$ — основными. Следует учитывать, что эти названия условны, так как даже основные растворы имеют кислую реакцию. Практически кислотный фактор растворов колеблется от 1,6 до 4,5.

При $F > 2,45$ значительная часть титана находится в растворе в виде нормального сульфата; при $F < 2,45$ преобладает сульфат титанила $\text{TiO}(\text{SO}_4)$.

Нормальный сульфат $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ из водных растворов не выделен. Между тем, сульфат титанила $(\text{TiO})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется при выпаривании растворов двуокиси титана в серной кислоте.

Сульфат титанила растворим в воде, однако растворы обычно мутнеют вследствие начинающегося гидролиза.

Помимо написанных выше реакций растворения ильменита происходит растворение окиси железа, всегда содержащейся в ильмените:



Все реакции растворения экзотермические.

Известны три способа производственного осуществления разложения ильменитового концентрата серной кислотой: твердофазный, жидкофазный и среднефазный.

При твердофазном способе разложение ведут концентрированной серной кислотой. В результате реакции получают твердые продукты $[(\text{TiO})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, которые подвергаются последующему выщелачиванию водой. Преимуществом способа является быстрота разложения (реакция заканчивается за 5—10 мин.) и высокая степень разложения порядка 95%.

Кроме того, получают растворы с низким «кислотным фактором» ($F = 1,6—1,8$), что облегчает последующую операцию гидролиза. Высокая скорость разложения обусловлена возможностью проведения разложения при температуре около 200° .

При жидкофазном способе разложение концентрата производится 55—65%-ной серной кислотой и в конце процесса разложения получают раствор, содержащий преимущественно нормальный сульфат титана. Разложение ведется при температуре не выше $130—140^\circ$ (температура кипения кислоты данной концентрации), длится 12—16 час. и требует значительного расхода пара. Получающиеся растворы имеют высокий кислотный фактор (3—3,2), что затрудняет проведение гидролиза. Вследствие этих недостатков метод не нашел промышленного применения. Преимуществом процесса является возможность использования гидролизной серной кислоты, получающейся в последующих стадиях технологического процесса, но это не компенсирует его недостатков.

При среднефазном методе разложение производят 75—80%-ной башенной серной кислотой, которая дешевле концентрированной серной кислоты или олеума. Разложение ведут до выпадения осадка, а затем добавлением воды поддерживают состояние густой суспензии. Процесс длится 6—8 час. Степень

разложения достигает 85—90%, а кислотный фактор колеблется от 1,8 до 2,2.

Ввиду явных преимуществ твердофазного метода в отношении быстроты и полноты разложения, а также получения растворов с более низким кислотным фактором, он наиболее распространен.

Разложение производится в железном чане с коническим дном, снабженном снизу штуцером для подачи в чан воздуха и сухого пара (рис. 58). Изнутри корпус чана футерован кислотоупорными (диабазовыми) плитками. Это позволяет производить в чане не только разложение концентрата крепкой серной кислотой (которое может производиться в чане без защитной футеровки), но и последующее выщелачивание водой продукта разложения.

Режим проведения процесса на различных производствах имеет свои особенности. Большей частью стремятся использовать теплоту, выделяющуюся при разбавлении водой концентрированной серной кислоты. Приводим один из режимов.

Разложению подвергают тонкоизмельченный концентрат (остаток на сите, имеющем 10 000 отверстий на 1 см^2 , должен быть не более 10%).

Для разложения применяют слабый олеум или купоросное масло.

В чан вначале заливают воду из расчета разведения кислоты до концентрации 89—90%. Затем вливают олеум или купоросное масло в количестве 1,55 т на 1 т ильменитового концентрата и постепенно загружают концентрат.

Для перемешивания через нижний штуцер в чан вдувают воздух.

При разбавлении олеума до кислоты концентрации 89—90% выделяется тепло, за счет которого раствор нагревается до 160—170°.

Часть этого тепла расходуется на нагревание концентрата, и к концу загрузки температура понижается.

После загрузки концентрата смесь нагревают в течение 10—15 мин. сухим паром до 120°.

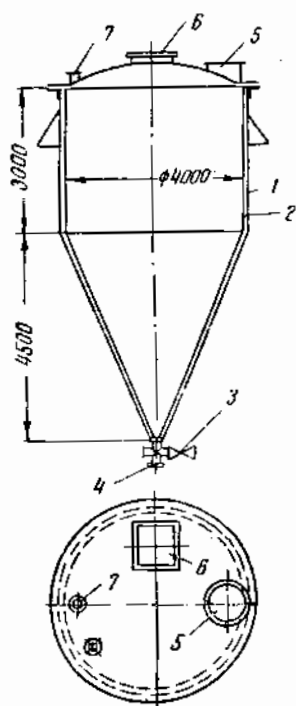


Рис. 58. Аппарат для разложения ильменита серной кислотой:

- 1 — корпус; 2 — футеровка из кислотоустойчивых плиток;
- 3 — штуцер для воздуха;
- 4 — штуцер для пара;
- 5 — загрузочное отверстие;
- 6 — фланец для присоединения к вентиляции;
- 7 — люк для загрузки серной кислоты

При температуре 120° процесс разложения концентрата кислотой протекает с большой скоростью. За счет теплоты реакции масса разогревается до 200°. Разложение длится 5—10 мин.

Твердые продукты реакции в виде мелкокристаллического слегка липкого вещества оставляют в чане на 1,5—2 часа для «вызревания». За этот период разлагается дополнительно 5—6% концентрата. Степень разложения достигает 95%.

При разложении наблюдается вспенивание; для предупреждения выброса пены в реактор вводят небольшое количество ализиринового масла.

Возможно проведение процесса только за счет теплоты разбавления, без дополнительного подогрева паром. В этом случае реакция протекает менее интенсивно, уменьшается вспенивание, но степень разложения не превышает 90—92%.

После «вызревания» массы в чан порциями заливают воду и при перемешивании воздухом производят выщелачивание. Для выщелачивания используют также промывные воды от последующих операций. Количество воды берут из расчета получения раствора, содержащего 110—120 г/л TiO_2 .

В этом же чане до проведения фильтрации раствора производится восстановление сульфата трехвалентного железа до двухвалентного.

Очистка растворов от железа

В результате разложения ильменита серной кислотой получают растворы, содержащие сульфат титанила $(\text{TiO})\text{SO}_4$, нормальный сульфат титана и сульфаты железа FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Кислотный фактор колеблется от 1,8 до 2,0. Содержание TiO_2 110—120 г/л.

Перед проведением операции гидролиза с целью выделения титановой кислоты необходимо очистить растворы от основной массы железа, чтобы предотвратить загрязнение им осадков титановой кислоты.

Особенно нежелательно присутствие в растворе сульфата трехвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, который легко гидролизуется в кислых растворах (при pH выше 2,5) с образованием нерастворимых гидроокиси и основных сульфатов.

Сульфат двухвалентного железа устойчив в кислых растворах (гидролиз FeSO_4 начинается при pH выше 5) и удаляется при промывке осадков метатитановой кислоты.

Для очистки раствора от железа восстанавливают трехвалентное железо до двухвалентного, а затем производят кристаллизацию железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, используя свойство железного купороса значительно уменьшать растворимость при охлаждении раствора до температуры 0° и ниже.

Растворимость железного купороса зависит не только от температуры, но и от содержания титана и серной кислоты в растворе.

В табл. 24 приведена растворимость $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворе, содержащем 120—140 г/л TiO_2 . Кислотный фактор раствора 2,2—2,5.

Таблица 24

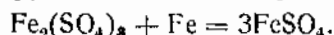
Растворимость $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на содержание железа в растворе)

Температура, °C	30	20	14	10	5	0	-2	-6
Содержание Fe, г/л	88	70	48,5	43	35	25	22	14

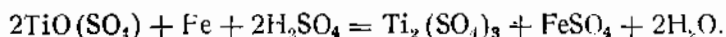
При понижении температуры с $+30$ до -2° растворимость железного купороса падает примерно в четыре раза.

Путем кристаллизации можно повысить содержание железа в растворе до 20—22 г/л.

Восстановление. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ восстанавливают до FeSO_4 с помощью железной стружки, вносимой в раствор:



Полнота восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} контролируется появлением фиолетового окрашивания раствора, вызванного восстановлением части четырехвалентного титана до сульфата трехвалентного титана:



Эта реакция протекает только после того, как все трехвалентное железо восстановлено.

Операцию восстановления производят в чане для разложения и выщелачивания.

Для этого в конце процесса выщелачивания в чан загружают железную стружку в количестве, несколько меньшем требуемого для полного восстановления окисного железа. При этом практически вся стружка вступает в реакцию. Для полного восстановления в чан затем загружают корзину с железными стружками, контролируя появление в растворе ионов Ti^{3+} . Восстановление заканчивают, когда содержание Ti^{3+} составит примерно 3 г/л (в пересчете на TiO_2). После этого корзину извлекают из чана, раствору дают отстояться, после чего фильтрацией отделяют раствор от твердого остатка, состоящего из неразложившегося концентрата и тонкодисперсной кремневой кислоты. Отстаивание производят в пробковых сгустителях.

Для коагуляции коллоидной мути кремневой кислоты, затрудняющей фильтрацию, в раствор добавляют клей, желатину и некоторые другие органические вещества.

Фильтрация. Фильтрация сернокислых растворов высокой кислотности представляет значительные трудности из-за быстрого разрушения фильтрующих материалов. До последнего времени применяли шерстяную ткань (шинельное сукно), что обходилось дорого.

В настоящее время освоено производство кислотостойких тканей из перхлорвинила.

При больших масштабах производства фильтрацию производят на барабанных вакуумных фильтрах.

Для фильтрования сернокислых растворов Е. Богоявленским и Л. Хазиным сконструированы патронные керамиковые фильтры.

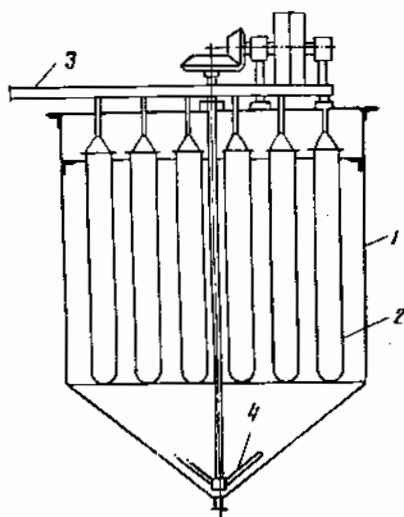


Рис. 59. Патронный керамиковый фильтр:

1 — оцинкованный корпус; 2 — фильтрующие патроны; 3 — коллектор; 4 — мешалка

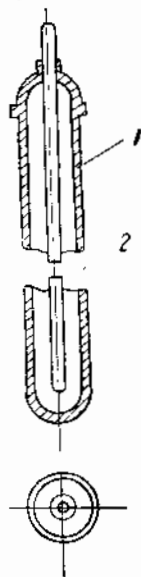


Рис. 60. Фильтрующий керамиковый патрон:

1 — керамиковый патрон диаметром 80—100 мм, длиной 1,5 м; 2 — свинцовая трубка

В чан для фильтрования вставлена батарея фильтрующих патронов, выполненных из пористой керамики (рис. 59 и 60). Все патроны соединены через общий коллектор с вакуумной системой Суспензия, заполняющая чан, перемешивается мешалкой. При включении вакуума раствор всасывается через пористую

керамику внутрь патрона, а осадок оседает на наружных стенках.

Недостатком фильтров этого типа является их малая производительность.

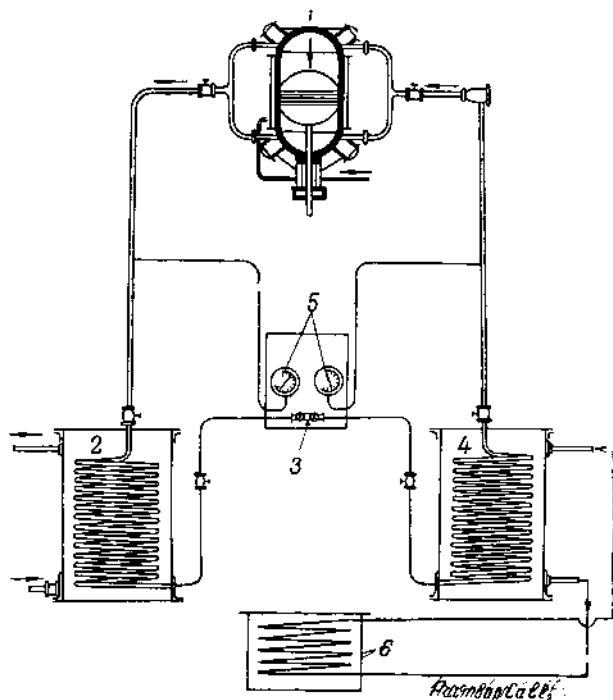


Рис. 61. Схема аммиачного холодильного цикла:

1 — компрессор; 2 — конденсатор; 3 — редукционный клапан;
4 — испаритель; 5 — манометры; 6 — чан для раствора сульфата титана

Кеки на фильтре промывают водой, и промывные воды поступают на операцию выщелачивания.

Кристаллизация железного купороса. Отфильтрованный раствор поступает на кристаллизацию в освинцованные чаны с мешалками и свинцовыми змеевиками, по которым циркулирует охлаждающий раствор. Охлаждение раствора до -2° осуществляется соляным рассолом (раствор CaCl_2), имеющим температуру, минус $12-17^{\circ}$. Охлаждение рассола производится с помощью аммиачного холодильного цикла (рис. 61).

Компрессор засасывает аммиак и компрессирует его до высокого давления, примерно 100 ат. Сжатый аммиак поступает в охлаждаемый водой змеевик, где переходит в жидкое состоя-

ние. Жидкий аммиак через регулирующий (редукционный) вентиль выпускается в испаритель низкого давления. Происходит интенсивное испарение газа и сильное его охлаждение вследствие затраты скрытой теплоты испарения. Раствор хлористого кальция, омывающий испаритель, поступает на охлаждение сульфатных растворов.

Кристаллический осадок железного купороса отделяют от маточного раствора на центрифуге.

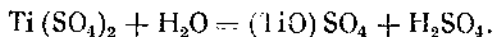
Полученный железный купорос является полезным отходом производства. Он используется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями.

После кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ объем раствора уменьшается примерно на 17—20%, так как соль содержит 7 молекул кристаллизационной воды. После кристаллизации содержание железа в растворе снижается до 20 г/л. Отношение концентраций FeSO_4 к TiO_2 в растворе составляет $\sim 1:8$.

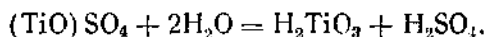
Гидролиз

Процесс гидролиза состоит во взаимодействии сульфата титана $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ с водой с образованием нерастворимых основных сульфатов или, в предельном случае, метатитановой кислоты.

Первой ступенью гидролиза является образование сульфата титанила, происходящее уже при разложении и выщелачивании концентрата:



Дальнейший гидролиз приводит к образованию малорастворимых продуктов с различным отношением TiO_2 и SO_3 или к образованию метатитановой кислоты



Получаемые в производстве осадки, хотя их и называют метатитановой кислотой, в действительности являются основными сульфатами.

Отношение $\text{TiO}_2 : \text{SO}_3$ в осадках колеблется от 8 до 25 в зависимости от режима процесса.

Из растворов с кислотным фактором меньше 2—2,2 выпадают осадки с отношением $\text{TiO}_2 : \text{SO}_3 = 10$, что примерно соответствует формуле $10\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot \text{SO}_3$.

В процессе гидролиза различают следующие стадии:

- 1) образование микроскопических центров кристаллизации,
- 2) рост центров и выпадение осадка,
- 3) изменение состава уже выпавшего осадка по мере протекания гидролиза в связи с изменением состава раствора.

Количество первоначально образовавшихся центров кристаллизации и скорость их роста определяют величину частиц осадка, что имеет особое значение для пигментных свойств двуокиси титана. Поэтому в производстве пигментной двуокиси большое внимание уделяется режиму проведения гидролиза.

К двуокиси титана, используемой в металлургии, не предъявляются строгие требования в отношении физических свойств; важно, главным образом, соблюдение технических условий на содержание в ней примесей.

Известны два производственных способа проведения гидролиза: способ разбавления и способ введения зародышей.

Способ разбавления. Исходный раствор, содержащий 120—140 г/л TiO_2 , 240—280 г/л активной серной кислоты (кислотный фактор $F=2$) и 20—25 г/л железа, концентрируют выпариванием до содержания 240—260 г/л TiO_2 и 480—560 г/л активной H_2SO_4 .

Затем концентрированный раствор по строго определенному режиму разбавляют, вливая его в воду и доводя концентрацию активной кислоты до 380—400 г/л.

При разбавлении раствора возникают центры кристаллизации, а затем происходит образование осадка основного сульфата.

Для предотвращения преждевременного начала гидролиза выпаривание производят при 70—75° при пониженном давлении (60 мм рт. ст.).

Выпаривание целесообразно проводить в вакуумных выпарных аппаратах с выносным подогревателем (рис. 62). Аппарат состоит из нагревательной камеры — кипятильника — и из корпуса аппарата, называемого сепаратором. Кипятильник расположен ниже сепаратора. Поэтому раствор в трубках кипятильника находится под добавочным давлением столба жидкости и перегревается не вскипая. Когда раствор, поднимаясь по трубкам, поступает в корпус аппарата (сепаратор), он энергично закипает, так как в аппарате пониженное давление. Пары, выходя из сепаратора, проходят через брызгоуловитель и поступают в барометрический конденсатор, соединенный с вакуумным насосом.

Нагревательная камера и сепаратор соединены наружными циркуляционными трубами, так что выпариваемый раствор проходит много раз трубки камеры, пока не достигает необходимой концентрации.

Разбавление выпаренного раствора производится в освинцованном чане, снабженном свинцовым змеевиком — нагревателем.

Для получения осадка определенной структуры строго соблюдают следующий режим: раствор, нагретый до 97°, вливают в воду, нагретую до 91,5°, с определенной постоянной скоростью. Температуру повышают по заданной кривой (рис. 63). За

16 мин. заливают весь раствор, затем температуру доводят до кипения (109°). После кипячения раствора в течение 3 час. и его охлаждения до 70° в осадок выпадает $96,5\%$ TiO_2 .

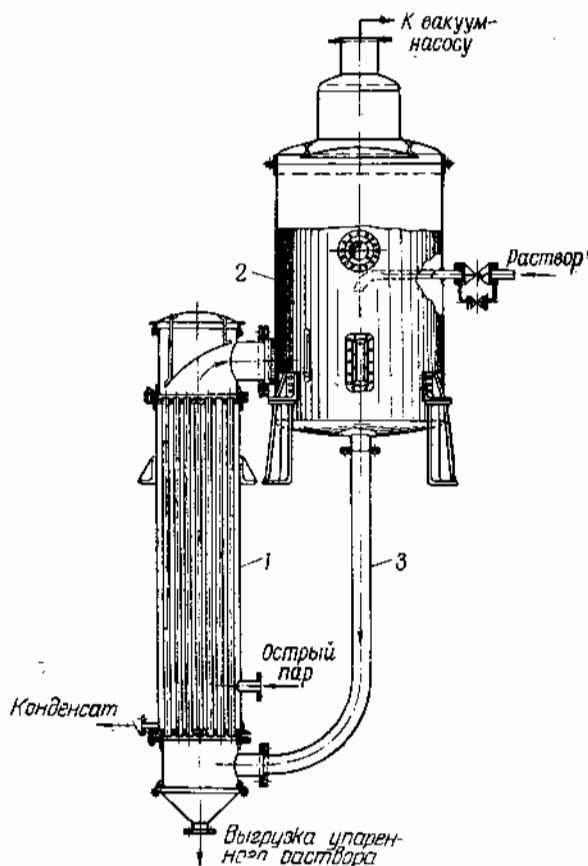


Рис. 62. Выпарной аппарат с выносным подогревателем:

1 — нагревательная камера (кипятильник); 2 — корпус аппарата; 3 — циркуляционная труба

Способ введения зародышей. При проведении гидролиза по этому способу растворы не выпаривают. Для проведения гидролиза в раствор добавляют отдельно приготовленный осадок титановой кислоты. Для этого часть раствора сульфата титана (около 1% от общего объема) вливают в раствор едкого натра ($200\text{--}240 \text{ г/л NaOH}$) до получения раствора с $\text{pH}=1,5\text{--}3$. При

этом образуется мутная суспензия, которую добавляют в раствор сульфата титана на холоду, затем нагревают его до кипения ($105\text{--}107^\circ$) и выдерживают при этой температуре примерно 3 часа. В осадок выпадает $95\text{--}96\%$ TiO_2 .

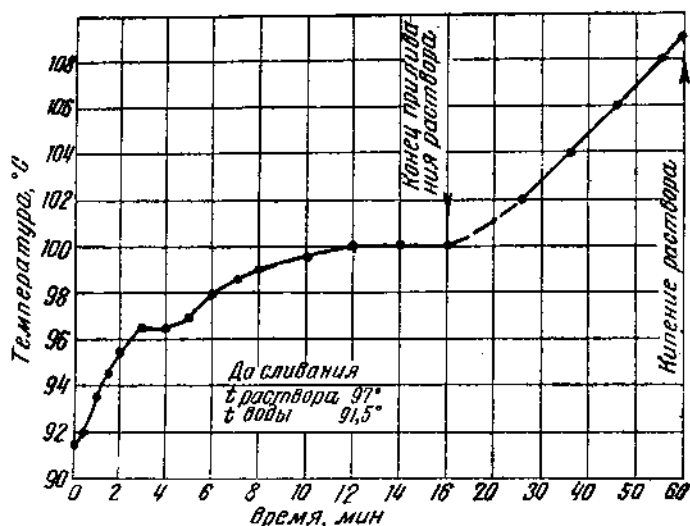


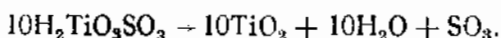
Рис. 63. Кривая изменения температуры при разбавлении растворов сульфата титана

Способ зародышей проще и экономичней способа разбавления. Получающиеся осадки равноценны по содержанию в них примесей, но пигментные качества двуокиси титана, полученной по способу разбавления, выше. Поэтому при производстве двуокиси титана для металлургии применяют способ зародышей, а для производства титановых белил предпочитают способ разбавления.

Полученные одним из описанных выше способов осадки фильтруют на барабанных вакуумных фильтрах с фильтрующей тканью из перхлорвинила или шерстяной ткани. Промывку осадка на фильтре производят очищенной от железа водой до содержания в промывной воде железа $0,03\text{--}0,05$ г/л. Полученная пастообразная масса снимается с фильтра в воронку шнека, подающего осадок на прокаливание в прокалочную печь.

Маточные растворы после отделения осадка метатитановой кислоты содержат $200\text{--}240$ г/л серной кислоты, освободившейся в процессе гидролиза. Эта кислота может быть регенерирована путем концентрирования раствора выпариванием или использована для других целей.

Прокаливание гидролизного осадка. При прокаливании происходит разложение основных сульфатов титана — удаление SO_3 и H_2O с получением двуокиси титана:



Вода выделяется в интервале температур 200—300°, а SO_3 удаляется при 500—800°.

Прокаливание производят во вращающихся трубчатых печах, отапливаемых мазутом или очищенным генераторным газом.

Печь футеруется высокоглиноземистым кирпичом (Al_2O_3 — 65% и выше), не содержащим железа.

Температура прокаливания 850—950°.

Газы, выходящие из печи, содержат SO_2 , SO_3 , пары H_2O и двуокись титана в виде тонкой пыли.

Газы промывают в скруббере, орошаемом водой.

Выходящая из печи двуокись титана охлаждается в холодильнике, представляющем собой вращающийся барабан с водяной рубашкой.

Затем двуокись, предназначенная для металлургии, подвергается сухому размолу.

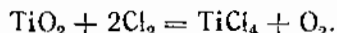
На производство 1 т двуокиси титана по описанному выше способу расходуется (в т):

ильменитового концентрата	3,1
серной кислоты (в пересчете на моногидрат)	4,7
железной стружки	0,24

§ 44. ПРОИЗВОДСТВО ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

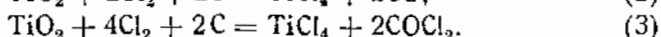
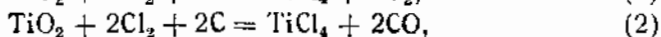
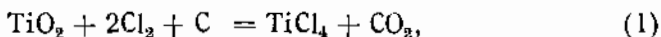
Разработан ряд процессов получения четыреххлористого титана из рутиловых и ильменитовых концентратов с использованием в качестве хлорирующего агента газообразного хлора.

Двуокись титана или минерал рутил взаимодействует с хлором по реакции



Эта реакция даже при температуре 800—1000° протекает с незначительной скоростью.

Если хлорированию подвергается смесь двуокиси титана с углем, реакция протекает с достаточной скоростью уже при 700—800°. Это объясняется тем, что углерод взаимодействует с выделяющимися при хлорировании кислородом с образованием окиси углерода, двуокиси углерода и фосгена:



Исследования процессов хлорирования двуокиси титана и титановых концентратов проведены проф. А. В. Памфиловым, Е. Г. Штандель, И. Н. Годневым и др.

До 600° хлорирование протекает преимущественно по первой реакции (образование CO_2). Выше 600° преобладает вторая реакция (образование CO). При 900—1000° процесс протекает только по второй реакции.

В диапазоне температур 600—800° третья реакция (образование фосгена) протекает в незначительной степени.

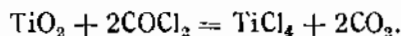
Это подтверждается приведенными в табл. 25 равновесными парциальными давлениями газов для реакции хлорирования двуокиси титана хлором в присутствии углерода.

Таблица 25

Парциальное давление, атм (по А. В. Памфилову и Е. Г. Штандель)

Температура °C	Парциальное давление газов, атм				
	CO	CO ₂	TiCl ₄	COCl ₂	Cl ₂
600	0,175	0,370	0,455	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
800	0,600	0,047	0,353	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$

Кроме того, образующийся фосген хлорирует двуокись титана по реакции



Хлор при высокой температуре активно взаимодействует с большинством материалов, что создает трудности в аппаратурном оформлении процесса.

При значительно более низких температурах (200—400°) хлорируется карбид титана (TiC) или карбонитрид титана ($\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$) (твердый раствор карбида и нитрида титана) и оксикарбонитрид $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$.

Образование карбонитридов и оксикарбонитридов при получении карбида титана объясняется тем, что три соединения титана: карбид (TiC), нитрид (TiN) и закись титана (TiO) имеют однотипную кристаллическую решетку (кубическую, типа NaCl) с близкими параметрами (соответственно 4,32 Å, 4,23 Å и 4,15 Å). Эти три соединения образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов: $\text{TiC} - \text{TiN} - \text{TiO}$ или $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$, в которых атомы C, N и O взаимно замещают друг друга в кристаллической решетке.

Ввиду низкой температуры хлорирования указанных выше соединений выгодно вначале из рутила или ильменита получить путем восстановительной плавки с углеродом карбид, карбонитрид или оксикарбонитрид, а затем производить хлорирование при низкой температуре.

Промышленные процессы получения хлорида обычно состоят из двух стадий:

1. Восстановительная плавка с целью получения карбида титана, карбонитрида или оксикарбонитрида.

2. Хлорирование.

Этот двухступенчатый процесс был разработан и осуществлен в России еще в 1917—1918 гг.

Восстановление. В зависимости от температуры процесса восстановления рутила или ильменита углеродом в присутствии воздуха получают титансодержащие продукты с различным количеством углерода, азота и кислорода. При высокой температуре восстановления (1800—2000°) продукт представляет собой карбонитрид с незначительным содержанием кислорода $TiC(N)$. При температуре восстановления 1300—1400° получается в основном закись титана, содержащая углерод и азот $TiO(C, N)$.

Восстановление при высокой температуре (1800—2000°) производится путем плавки рутила с коксом в электродуговой печи.

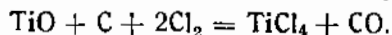
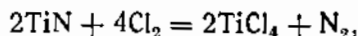
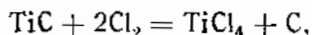
Если плавке подвергают ильменит, то в результате восстановления получается железо, частично карбид железа и карбонитрид титана $Ti(C, N)$.

Для отделения железа измельченный материал подвергают электромагнитной сепарации. Окончательное отделение железа достигается обработкой продукта соляной кислотой (карбид и карбонитрид титана не растворяются в соляной кислоте).

Восстановление при 1300—1400° может производиться в шахтной печи.

Хлорирование. Хлорирование хлором карбида титана, карбонитрида и оксикарбонитрида протекает с достаточной скоростью при температуре 200—400°.

Основные реакции хлорирования:



Примеси железа, ванадия, кремния, хрома, содержащиеся в продуктах восстановления, хлорируются с образованием хлоридов $FeCl_3$, VCl_4 , $VOCl_3$, $SiCl_4$ и хлорокиси хрома CrO_2Cl_2 . Эти хлориды имеют низкую температуру кипения и при хлорировании летят вместе с хлоридом титана (табл. 26).

Таблица 26

Температуры плавления и кипения хлоридов

Хлорид	Температура, °C	
	плавления	кипения
TiCl ₃	—23	136
FeCl ₃	304	319
VCl ₄	—26	164
VOCl ₃	ниже —77	127
SiCl ₄	—67	57
CrO ₂ Cl ₂	—96,5	116,7

Хлорирование карбида (или смеси рутилового концентрата с углем) производят обычно в печах шахтного типа.

Принципиальная схема шахтной печи для хлорирования представлена (на рис. 64).

Цилиндрический кожух печи, изготавливаемый из листового железа, футеруется изнутри фасонным кирпичом. Для футеровки используют плотный шамотный или диносовый кирпич.

Для обеспечения герметичности футеровки кладку кирпича ведут на специальной массе (например, смеси динаса, кварца и глины или смеси полевого шпата с жидким стеклом и др.).

Шихта в печь подается через загрузочное устройство в своде печи. Снизу производится выгрузка прореагировавшей массы.

Подача хлора осуществляется через фурмы, расположенные в нижней части печи, а отвод газов с продуктами хлорирования — через боковую трубу в верхней части печи.

Таким образом в шахтной печи осуществляется непрерывный процесс и обеспечивается принцип противотока, хлорируемого материала и хлора.

В шахтную печь нельзя подавать тонкоизмельченный материал, так как произойдет его уплотнение; это затруднит прохождение хлора. Поэтому измельченный материал обычно формуется в брикеты. Перед прессованием в шихту добавляют некоторое количество связующего материала (раствора патоки, каменноугольной смолы, пека, дегтя и др.).

После сушки брикеты непосредственно подают в печь или предварительно нагревают.

В процессе нагревания, которое носит название «коксования», удаляются летучие органические вещества и влага. В результате получают пористые, проницаемые для газа брикеты хлорируемого материала.

При хлорировании карбида титана теплоты экзотермических реакций достаточно для поддержания процесса хлорирования; подогрев необходим лишь при пуске печи.

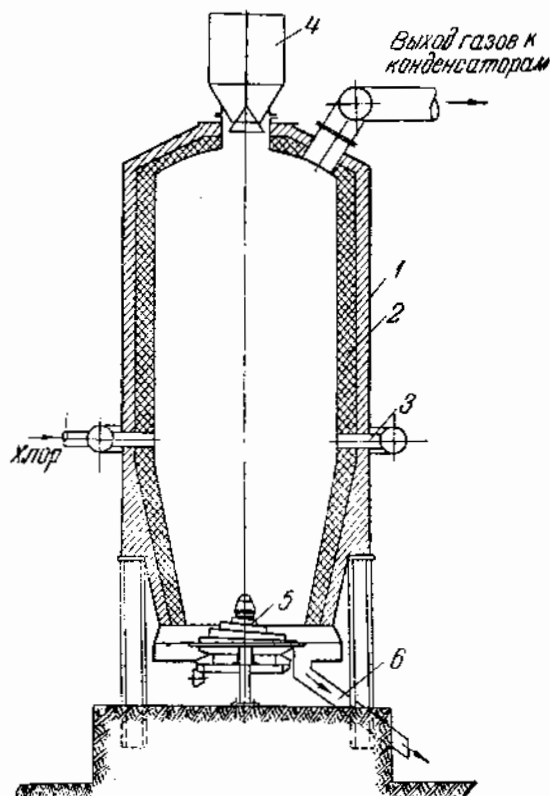


Рис. 64. Схема шахтной печи для хлорирования:

- 1 — кожух печи из листового железа; 2 — хлоростойчивая футеровка; 3 — фурмы для подведения хлора; 4 — загрузочный бункер; 5 — выгрузочный механизм; 6 — труба для выгрузки

Нагревание печи наиболее просто осуществляется с помощью электрического тока, подводимого к угольным электродам.

При запуске печи пространство между электродами заполняют угольной насадкой, служащей электросопротивлением, которое позволяет развить необходимую температуру в печи. После разогрева в печь подается хлорируемый материал.

При хлорировании карбида поддерживается температура 300—400°.

Температура хлорирования смеси рутила с углем 700—800°.

Пары четыреххлористого титана и других летучих хлоридов выходят через широкий патрубок в верхней части печи и проходят в конденсационную установку, состоящую из ряда приемников, поддерживаемых при определенной температуре.

Выходящий из системы хлор проходит уловители — орошаемые водой колонки, наполненные насадкой из керамических колец. Хлор поглощается водой.

Извлечение титана в процессе хлорирования карбида составляет 85—90%.

Полученный четыреххлористый титан является техническим продуктом. Он содержит хлор, фосген, хлорид кремния, а также примеси хлорокисей ванадия (VOCl_3) и хрома (CrO_2Cl_2), которые окрашивают продукт в желтый цвет.

Примерный состав технического хлорида, получаемого из ильменитового концентрата: 96,02% TiCl_4 , 1,98% SiCl_4 , 1,98% FeCl_3 , 0,03% COCl_2 .

Очистка хлорида титана производится путем его дистилляции. Для получения бесцветного хлорида, свободного от примеси железа и ванадия, в хлорид перед перегонкой добавляют медную стружку, восстанавливающую примеси железа и ванадия. При перегонке первые фракции, летящие ниже 136°, отбрасываются. Фракция, кипящая при 136°, представляет собой чистый хлорид титана. Извлечение чистого TiCl_4 при перегонке составляет 90% и выше.

Четыреххлористый титан хранится в тщательно закупоренных стальных или стеклянных баллонах. Тара должна быть абсолютно сухой.

Глава VIII

ЦИРКОНИЙ

§ 45. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЦИРКОНИИ

Цирконий — элемент IV группы периодической системы Д. И. Менделеева. Он был открыт в 1789 г. в наиболее распространенном минерале циркония цирконе. Этот минерал был известен еще в глубокой древности и использовался как драгоценный камень.

Чистый металлический цирконий был получен только в 1914 г., спустя 120 лет после открытия элемента. Трудности получения чистого циркония обусловлены склонностью металла активно взаимодействовать со всеми наиболее распространенными газами: кислородом, азотом, окисью углерода, водородом с образованием твердых растворов и химических соединений (окислов, нитридов, карбидов, гидридов). Незначительные примеси этих элементов делают металл хрупким и неспособным к механической обработке (ковке, волочению и т. п.).

До последнего времени единственным способом производства чистого ковкого циркония являлся весьма сложный и мало производительный способ термической диссоциации иодида циркония, который позволяет получать небольшие прутки пластичного металла. Только в последние годы достигнуты успехи в разработке способов получения ковкого циркония в значительных масштабах. Соединения циркония и металлический цирконий, полученные из рудного сырья, всегда содержат примесь химического аналога циркония — гафния, открытого в 1922 г. Содержание гафния в цирконии зависит от природы исходного сырья и колеблется в пределах от десятых долей до нескольких процентов.

Свойства циркония

Компактный цирконий по внешнему виду напоминает сталь, порошкообразный цирконий темносерого цвета.

Металл имеет две кристаллические модификации: гексагональную α -форму (параметры решетки $a = 3,227^\circ \text{ \AA}$; $c = 5,137^\circ \text{ \AA}$), устойчивую до 862° . Выше 862° гексагональная форма переходит в кубическую гранецентрированную с параметром $a = 3,61^\circ \text{ \AA}$.

Некоторые физические свойства циркония приведены ниже

Физические свойства циркония

Атомный вес	91,22
Удельный вес	6,49
Температура плавления, °C	1900—2130
Температура кипения, °C	выше 2900
Удельная теплоемкость при 20°, кал/г · град	0,067
Удельное электросопротивление, ом · см:	

при 20°	$41 \cdot 10^{-6}$	α - Zr
» 400°	$107 \cdot 10^{-6}$	
» 800°	$143 \cdot 10^{-6}$	
» 1000°	$128 \cdot 10^{-6}$	β - Zr
» 1200°	$126 \cdot 10^{-6}$	

Механические свойства циркония, полученного различными методами, приведены в табл. 27.

Таблица 27

Механические свойства циркония

Характеристика металла	Предел прочности при растяжении кг/мм ²	Предел текучести (0,2%) кг/мм ²	Относительное удлинение %, $\sigma_{0.2}$	Модуль упругости кг/мм ²
Иодидный, чистота 99,7%, прокатан и отожжен	25,2	11,2	31,0	7950
То же, после деформации (обжатие 50%)	52,3	37,4	2,0	8500
Восстановленный магнием из четыреххлористого циркония, плавленый	41,8	27,0	14,0	—
То же, после деформации (обжатие 50%)	61,0	57,5	9,0	—

Металлический цирконий устойчив на воздухе. При нагревании компактного металла до 400—500° металл покрывается пленкой окиси, а при температуре выше 800° происходит быстрое окисление с образованием высшего окисла ZrO_2 .

Порошкообразный цирконий при температуре 210—270° (в зависимости от тонкости порошка) окисляется на воздухе с воспламенением.

Цирконий активно поглощает водород уже при температуре 300—400° с образованием твердого раствора водорода в цирконии и гидридов циркония (Zr_2H , ZrH и ZrH_2).

При нагревании в высоком вакууме при температуре 1200—1300° водород может быть удален из металла.

Азот и окись углерода выше 900° быстро поглощаются цирконием.

С азотом и углеродом цирконий образует весьма твердые и тугоплавкие соединения — нитрид ZrN и карбид ZrC . В отличие от водорода кислород и азот не могут быть удалены из циркония при нагревании металла в вакууме.

По антикоррозийной устойчивости цирконий превосходит титан и приближается к танталу и ниобию. Компактный металл устойчив против действия соляной и азотной кислот всех концентраций и серной кислоты концентрации до 50% при температуре до 100°.

Металл устойчив при комнатной температуре против действия царской водки, растворяется в плавиковой кислоте и концентрированной серной кислоте при 100°, не растворяется в водных растворах щелочей.

Свойства химических соединений

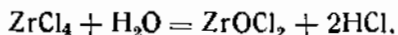
Практическое значение имеют только четырехвалентные соединения циркония; соединения низших валентностей неустойчивы и мало изучены.

Двуокись циркония. Высший окисел циркония ZrO_2 получается при прокаливании гидроокиси циркония или некоторых солей циркония — сульфатов, хлоридов, нитратов. Чистая двуокись белого цвета. Прокаленная ZrO_2 практически не растворима в соляной, азотной и разбавленной серной кислотах. Окись растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах при нагревании.

Двуокись циркония — весьма прочный и тугоплавкий окисел. Теплота образования ZrO_2 258,1 ккал/моль, температура плавления, по определениям различных авторов, колеблется в пределах 2700—2900°.

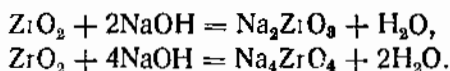
Двуокись циркония имеет несколько кристаллических модификаций. До 1000—1100° устойчива моноклинная форма, в интервале 1100—1900° — тетрагональная форма, выше 1900° устойчива тригональная форма.

Двуокись циркония обладает амфотерными свойствами. При сплавлении ZrO_2 с щелочами образуются соли циркониевой кислоты — цирконаты, при растворении двуокиси в кислотах получаются соли соответствующих кислот: сульфаты, хлориды, нитраты циркония. В водных растворах эти соли подвергаются гидролизу с образованием солей цирконила $(ZrO)^{2+}$, например по реакции:

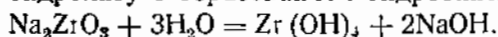


Цирконаты. Известны соли метациркониевой (H_2ZrO_3) и ортоциркониевой (H_4ZrO_4) кислот. Большинство цирконатов не растворимо в воде.

Цирконаты натрия и калия образуются при сплавлении двуокиси циркония с едкими щелочами, содой или поташом, например:



При обработке сплава водой цирконаты щелочных металлов подвергаются гидролизу с образованием гидроокиси циркония:



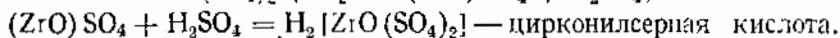
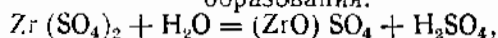
Цирконаты кальция и магния CaZrO_3 и MgZrO_3 образуются при прокаливании смеси порошков $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$ и $\text{MgO} + \text{ZrO}_2$.

Цирконат кальция плавится при температуре 2350° , цирконат магния — при температуре 2150° .

На рис. 65 приведена диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$.

Окиси кальция и магния растворяются в двуокиси циркония с образованием твердого раствора, обладающего кубической кристаллической решеткой. При этом исчезают полиморфные превращения, характерные для чистой двуокиси циркония.

Сернокислые соли. Нормальный сульфат циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ существует только в концентрированных растворах серной кислоты. При разбавлении раствора протекают реакции гидролиза и комплексобразования:



При выпаривании сернокислого раствора кристаллизуется цирконилсерная кислота с тремя молекулами воды $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Этому кристаллогидрату неправильно приписывают формулу нормального сульфата циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хотя по химическому составу формулы идентичны. При кипячении слабокислого раствора, содержащего сульфат циркониила и цирконилсерную кислоту, в результате гидролиза образуются малорастворимые основные сульфаты циркония, состав которых может быть выражен общей формулой: $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

В основных сульфатах отношение числа молей $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3 > 1$. Из разбавленных растворов, содержащих 2—3 г/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, начало выпадения основной соли наблюдается при $\text{pH} \approx 2$, а пол-

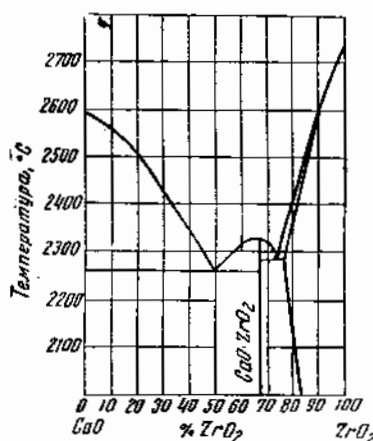


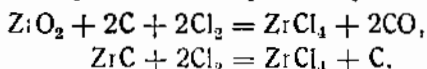
Рис. 65. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$.

ное осаждение достигается при $pH = 4-4,5$. При этом в основном сульфате отношение $ZrO_2 : SO_3 = 1 : 0,5$.

При нагревании двуокиси циркония с концентрированной серной кислотой получается безводный сульфат циркония $Zr(SO_4)_2$ — кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в воде. При его растворении образуется цирконилсерная кислота по приведенным выше реакциям.

Фосфорнокислый цирконий. При добавлении ортофосфорной кислоты или фосфорнокислого натрия в растворы, содержащие соли циркония, выпадает белый осадок фосфата циркония ZrP_2O_7 . Фосфат практически не растворим в воде, серной и соляной кислотах концентрации 10% и даже выше. Это позволяет отделить цирконий почти от всех элементов.

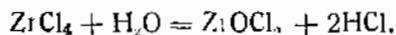
Хлорид и оксихлорид циркония. Четыреххлористый цирконий $ZrCl_4$ служит одним из исходных соединений для получения металлического циркония. Хлорид получается при действии хлора при повышенной температуре на цирконий, смесь двуокиси циркония с углем или карбид циркония:



Хлорид представляет собой белый кристаллический порошок, возгоняющийся при низкой температуре; давление пара над твердой солью достигает одной атмосферы при 330° . Упругость пара хлорида в зависимости от температуры может быть определена по уравнению:

$$\lg p = -6600/T - 1,61 \lg T - 1,78T + 19,35 \text{ (мм рт. ст.)}$$

Соль плавится при 437° под давлением 25 ат. Теплота образования твердого $ZrCl_4$ 268,9 ккал/моль, теплота сублимации хлорида минус 26,9 ккал/моль. Хлорид циркония весьма гигроскопичен и подвергается гидролизу в водном растворе (и во влажном воздухе) с образованием оксихлорида циркония (хлористого цирконила):



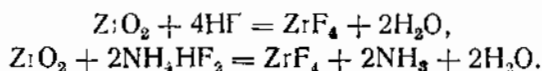
Дальнейший гидролиз не происходит.

Хлористый цирконил устойчив в водных растворах. Он кристаллизуется в виде кристаллогидрата $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Кристаллы имеют форму тетрагональных призм с отчетливо выраженной спайностью. Соль хорошо растворима в воде и мало растворима в концентрированной соляной кислоте (см. табл. 31).

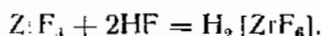
На воздухе кристаллы $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ могут быть высушены без изменения состава. В сухом воздухе они теряют часть воды, превращаясь в дигидрат $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$. Полное обезвоживание соли происходит при $180-200^\circ$. Теплота образования безводного $ZrOCl_2$ равна 246 ккал/моль.

Бромид и иодид циркония. $ZrBr_4$ и ZrJ_4 аналогичны по свойствам хлориду циркония. Подобно хлориду они легко возгоняются. Давление паров над твердыми солями достигает одной атмосферы при 357° для $ZrBr_4$ и 430° для ZrJ_4 . Соли плавятся под повышенным давлением при температуре соответственно 450 и 499° . Иодид циркония используется для получения металлического циркония высокой чистоты по способу термической диссоциации.

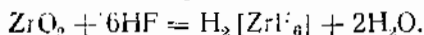
Фторид и комплексные фториды циркония. Фторид циркония ZrF_4 получается при действии газообразного фтористого водорода на двуокись циркония при температуре $500\text{--}600^\circ$ или нагревании смеси двуокиси с кислым фтористым аммонием:



Фторид циркония белого цвета, ориентировочная температура кипения $907\text{--}930^\circ$, теплота образования, по приближенным данным, равна 445 ккал/моль. Фторид мало растворим в воде, но растворяется в плавиковой кислоте, что объясняется образованием комплексной кислоты



В соответствии с этим растворение двуокиси (или гидроокиси) циркония в плавиковой кислоте протекает по реакции



В присутствии ионов калия или натрия в растворе образуются комплексные соли — фтороцирконаты: K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 .

Важную роль в технологии играет фтороцирконат калия. Эта соль легко кристаллизуется из растворов в виде бесцветных ромбических призм. Растворимость соли сильно зависит от температуры (табл. 28), что позволяет производить очистку соли путем перекристаллизации. Фтороцирконат устойчив на воздухе и не гигроскопичен, служит исходным материалом для получения металлического циркония.

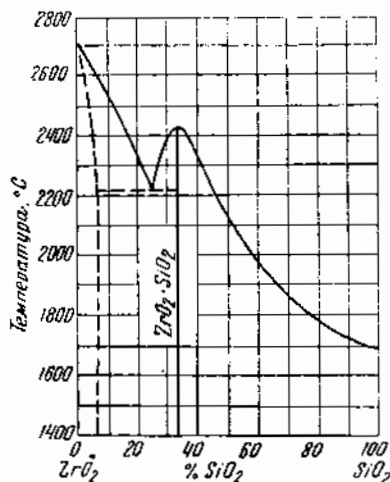


Рис. 66. Диаграмма состояния системы $SiO_2\text{--}ZrO_2$.

Растворимость K_2ZrF_6 в воде

Таблица 28

Температура, °С	20	50	90	100
Растворимость, K_2ZrF_6 , %	1,22	2,94	11,11	23,53

Силикат циркония $ZrSiO_4$ встречается в природе в виде минерала циркона. Силикат плавится при температуре 2430° . Примеси ZrO_2 и SiO_2 сильно понижают температуру плавления соединения (рис. 66).

Карбид и нитрид циркония. Карбид ZrC и нитрид ZrN — весьма твердые и тугоплавкие вещества, обладающие металлическими свойствами (металлическим блеском, электропроводностью). Температура плавления карбида 3530° , нитрид плавится при 2980° .

Оба соединения имеют однокристаллическую решетку (гранцентрированный куб) и образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов.

Теплота образования карбида ZrC $35,5$ ккал/моль, нитрида ZrN $82,2$ ккал/моль.

Карбид получается при прокаливании смеси двуокиси циркония с углем при $1900-2000^\circ$ по реакции



Если процесс ведется в присутствии азота, то карбид всегда содержит примесь азота. Нитрид циркония получается при действии азота на порошкообразный цирконий при температуре $800-1000^\circ$ или при действии газообразного аммиака на четыреххлористый цирконий.

Области применения

В настоящее время определились следующие области промышленного использования циркония.

1. Керамика и огнеупоры.
2. Производство эмалей и стекла.
3. Производство сталей и сплавов с цветными металлами.
4. Пиротехника и электровакуумная техника.

Керамика и огнеупоры. Значительная доля мирового производства циркониевых концентратов используется для из-

готовления огнеупорных изделий и в производстве специального фарфора. В качестве огнеупорного материала применяют чистую двуокись циркония, бадделитовые и цирконовые рудные концентраты.

Двуокись циркония плавится при температуре $2700-2900^{\circ}$, минерал циркон — при 2430° .

Однако примеси, особенно Fe_2O_3 , снижают температуру плавления этих соединений. Недостатком чистой двуокиси циркония как огнеупорного материала является термическая неустойчивость, проявляющаяся в растрескивании нагретых до высокой температуры изделий из двуокиси циркония при их охлаждении. Это явление связано с наличием у двуокиси циркония полиморфных превращений. Переход одной модификации в другую связан с объемными изменениями, которые являются причиной растрескивания. Явление растрескивания устраняется добавками к двуокиси циркония стабилизаторов — окислов магния или кальция. Эти окислы, растворяясь в двуокиси циркония, образуют твердый раствор с кубической кристаллической решеткой, которая сохраняется как при высокой, так и при низкой температуре. Для образования твердого раствора с кубической решеткой достаточно добавить к двуокиси циркония 4% MgO .

Из двуокиси циркония или минералов бадделита и циркона изготавливают огнеупорный кирпич для металлургических печей, тигли для плавки металлов и сплавов, огнеупорные трубы и другие изделия.

Циркониевые минералы или двуокись циркония добавляют в некоторые сорта фарфора, применяемого в электротехнике для изготовления изоляторов на линиях высокого напряжения, в высокочастотных установках, запальных свечах двигателей внутреннего сгорания. Циркониевый фарфор обладает высокой диэлектрической постоянной и малым коэффициентом расширения.

Эмали и стекло. Двуокись циркония и циркон (очищенный от примеси железа) нашли широкое применение в качестве составной части эмалей. Они сообщают эмали белый цвет и кислотоустойчивость и вполне заменяют применяемую для этих целей дефицитную окись олова. Циркон и двуокись циркония вводятся также в состав некоторых сортов стекла. Добавки ZrO_2 повышают устойчивость стекла против действия щелочных растворов.

Стали и сплавы с цветными металлами. Высокое сродство циркония к кислороду и азоту обуславливает применение его как активного раскислителя и деазотизатора стали. Очистка стали от кислорода и азота приводит к получе-

нию мелкозернистой структуры, обладающей повышенными механическими свойствами. Кроме того, цирконий связывает серу, устраняя красноломкость стали. Цирконий является также ценным легирующим элементом и входит в состав некоторых сортов броневых никель-циркониевых сталей (вместе с 2% Ni вводят 0,3% Zr), сталей для оружейных поковок, нержавеющей, жароупорных и некоторых других сталей. В некоторых сортах хромистых сталей содержание циркония доходит до 2%.

Цирконий вводят в расплавленную сталь в виде ферроциркония и ферросиликоциркония. Ферроцирконий содержит до 40% Zr, около 10% Si и 8—10% Al (остальное Fe); ферросиликоцирконий содержит от 20 до 50% Zr и от 20 до 50% Si (остальное Fe).

Практическое значение имеют добавки циркония к меди. Сплавы меди с цирконием, содержащие от 0,1 до 5% Zr, способны к упрочнению после термической обработки (закалки и упрочняющего отпуска).

Прочность сплава (временное сопротивление разрыву) достигает 50 кг/мм², что на 50% выше прочности неотожженной меди. При нагревании изделий из чистой меди (провода, листы, трубы) до 200° их прочность сильно падает вследствие отпуска. Добавки циркония повышают температуру отпуска меди до 500°. Небольшие добавки циркония к меди, повышая ее прочность, снижают лишь в незначительной степени электропроводность. Цирконий вводится в медь в виде легатуры, содержащей 12—14% Zr, остальное — медь.

Сплавы меди с цирконием применяют для изготовления электродов точечной сварки, для электропроводов, где требуется их повышенная прочность.

Цирконий входит в состав некоторых антикоррозионных сплавов. Так, сплав, состоящий из 54% Nb, 40% Ta и 6—7% Zr, предложен как заменитель платины.

Применение металлического циркония. Металлический цирконий применяют преимущественно в виде порошка и (в более ограниченном масштабе) в виде компактного металла.

Высокое сродство циркония к кислороду, низкая температура воспламенения (~210°) и большая скорость сгорания обуславливают его применение в виде тонкого порошка в качестве воспламенителя в смесях для капсулей-детонаторов, а также для фото-вспышек.

В смеси с окислителями [Ba(NO₃)₂, KClO₃] он образует бездымный порох для вспышек.

В электровакуумной технике используются прежде всего свойства циркония поглощать газы O₂, N₂, H₂, CO, H₂O. Для

этих целей применяют либо ковкий цирконий, изготовляя из него проволочные сетки в катодной лампе, или используют порошкообразный цирконий, который наносят на детали горячей арматуры (аноды, сетки и др.).

Циркониевые листы применяются в рентгеновских трубках с молибденовыми антикатадами. Они служат здесь в качестве фильтра для повышения монохроматичности рентгеновского излучения.

Возможности использования металлического циркония далеко не исчерпаны и ограничивались до последнего времени лишь малым количеством и высокой стоимостью ковкого металла.

§ 46. МИНЕРАЛЫ, РУДЫ И РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Весовое содержание циркония в земной коре 0,025%. По распространенности в земной коре он превосходит такие обычные металлы, как медь, цинк, олово, никель и свинец.

Наиболее распространенный минерал циркония — ортосиликат циркония (циркон) — широко распространен в незначительной концентрации в различных магматических изверженных породах и кварцевых песках. Известно около 20 минералов циркония; они концентрируются главным образом в гранитных и щелочных пегматитах.

Основными промышленными источниками циркония в настоящее время являются минералы циркон и бадделейт. Кроме того, сырьем могут служить минералы эвдиалит и эвколит, но они значительно бедней по содержанию циркония.

Бадделейт открыт в 1892 г. По составу представляет собой почти чистую окись циркония ZrO_2 , в которой содержатся примеси гафния, железа, титана, алюминия и кремния. В наиболее чистых образцах содержание ZrO_2 достигает 98%. В значительных количествах бадделейт найден только в Бразилии. Минерал является обычной примесью в монацитовых песках (монацит — минерал, представляющий собой фосфат редкоземельных металлов).

Удельный вес бадделейта 5,5—6, твердость по минералогической шкале 6,5, температура плавления 2700—2900° (в зависимости от содержания примесей). В результате примитивного обогащения (отмучивание водой в желобах и ручная сортировка на столах) получают бадделейтовые концентраты под общим названием «циркит», состав которых показан в табл. 29.

Основными примесями в концентратах являются: кремнезем, железо, алюминий, титан. Для получения высококачественных концентратов применяют гравитационное обогащение на концентрационных столах (отделяются более легкие алюминий-

содержащие минералы) и электромагнитное обогащение (в магнитную фракцию переходят магнитные минералы железа и ильменит). Кроме того, для отделения железа концентрат обрабатывают серной кислотой.

Таблица 29
Состав бадделитовых концентратов, %

ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
82,12	5,20	6,36	1,29	0,83
75,2	4,65	14,95	—	—
82,67	3,43	11,60	—	0,20
78,3	2,40	13,20	—	0,20
76,6	2,01	17,6	1,7	0,70

Циркон представляет собой ортосиликат циркония $ZrSiO_4$ (67,20% ZrO_2 , 32,80% SiO_2). Циркон — наиболее распространенный минерал циркония. Минерал концентрируется главным образом в пегматитах как гранитной, так и в особенности щелочной магмы. Он часто встречается в россыпях, образующихся при разрушении коренных пород, в частности в золотоносных россыпях и монацитовых песках. Удельный вес циркона 4,4—4,7, твердость по минералогической шкале 7,5, температура плавления ~2430°.

Минерал циркон обычно содержит примесь окиси гафния (содержание HfO_2 колеблется от 0,5 до 4%), а также примеси Fe_2O_3 (до 0,35%) и CaO (0,05—4%). В более редких разновидностях встречаются редкоземельные металлы, ниобий, тантал, торий и уран.

Минерал окрашен в желтый, коричнево-красный, реже зеленый, цвет. Встречаются бесцветные разновидности. Циркон не поддается действию минеральных кислот за исключением плавиковой кислоты.

Обогащение руд, содержащих циркон, производится методами гравитационного обогащения в сочетании с магнитным и электростатическими методами. От кварца циркон отделяется концентрацией на столах. Отделение ильменита и граната (силикат алюминия, железа, кальция и других элементов) осуществляется магнитной сепарацией с применением слабых полей (циркон немагнитен). Монацит (фосфат редкоземельных металлов) отде-

ляется магнитной сепарацией в сильных полях. Рутил отделяется от циркона электростатическими методами или флотацией.

В табл. 30 приведен состав обычных цирконовых концентратов.

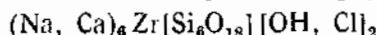
Таблица 30

Состав цирконовых концентратов, %

ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
58,44	4,26	31,20	5,5
66,42	1,9	33,0	Следы
62,31	1,4	34,8	1,7
66,3	0,8	31,0	2,3

Наиболее крупные месторождения циркона в зарубежных странах расположены в Австралии, Индии, Бразилии и США.

Эвдиалит и эвколит. Состав минерала эвдиалита может быть выражен общей эмпирической формулой:



Эвколит — разновидность эвдиалита, содержащая ионы Fe²⁺. Известен также минерал промежуточного состава — мезодиалит.

Химический состав эвдиалита: 11,6—17,3% Na₂O, 12—14,5% ZrO₂, 3,1—7,1% FeO, 47,2—51,2% SiO₂, 0,7—1,6% Cl. Минерал содержит небольшие количества редкоземельных металлов (Ce, La, Y) и ниобия. Минерал легко разлагается кислотами.

§ 47. ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИРКОНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Цирконовые концентраты служат основным исходным сырьем для производства ферросиликоциркония, ферроциркония и химических соединений циркония: двуокиси циркония, фтороцирконата калия и четыреххлористого циркония.

Ферросиликоцирконий непосредственно выплавляют из цирконового концентрата.

Техническая двуокись циркония служит исходным материалом для выплавки ферроциркония и используется для производства огнеупоров. Двуокись высокой чистоты применяется для производства высококачественных огнеупорных изделий (тиглей, трубок и др.) и служит исходным сырьем для производства металлического циркония.

Фтороцирконат калия и четыреххлористый цирконий используются главным образом для производства металлического циркония.

Ниже рассмотрены основные способы получения двуокиси циркония, фтороцирконата калия и хлорида циркония из цирконовых концентратов.

§ 48. СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИРКОНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Циркон — весьма прочный минерал. Для его разложения применяют различные пирометаллургические способы, целью которых является разрушение силиката циркония.

Известны следующие способы разложения циркона.

1. Сплавление циркона с едким натром или с содой, в результате которого получают цирконат натрия (Na_2ZrO_3). Практически применяется сплавление с едким натром. Сплавление с содой приводит к менее полному разложению минерала.

2. Спекание с окислами или карбонатами щелочноземельных металлов (CaO , CaCO_3 , BaO , BaCO_3) с образованием цирконатов кальция или бария (CaZrO_3 , BaZrO_3). Практическое значение имеет обжиг с известью или мелом как более дешевыми и легко доступными реагентами.

3. Сплавление с фторидами натрия или калия, которое приводит к получению фтороцирконатов натрия или калия.

4. Хлорирование смеси циркона с углем с целью получения четыреххлористого циркония.

5. Восстановительная плавка с углем с образованием карбида циркония (ZrC), который затем подвергают действию хлора для получения хлорида циркония.

Из перечисленных выше способов разложения промышленное применение для производства двуокиси циркония и фтороцирконата калия получили первые два.

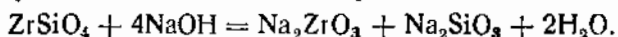
Сплавление с фторидами натрия и калия вследствие более высокой стоимости этих реагентов по сравнению с едким натром, известью и мелом имеет ограниченное применение.

Способы 4 и 5 используют для производства четыреххлористого циркония.

§ 49. СПОСОБ СПЛАВЛЕНИЯ С ЕДКИМ НАТРОМ

Принципиальная схема процесса разложения циркона по способу сплавления с едким натром приведена на рис. 67.

Сплавление. При сплавлении циркона с едким натром образуются цирконаты и силикаты натрия:



Кроме метацирконата и метасиликата натрия, по всей вероятности, получаются также и ортоцирконат Na_4ZrO_4 , сложные

цирконо-силикаты ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{ZrO}_2 \cdot z\text{SiO}_2$), а также другие силикаты натрия, например $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Примеси титана (в виде минералов рутила, ильменита) реагируют с едким натром с образованием титанатов натрия.

Железо и алюминий находятся в сплаве в виде феррита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и алюмината ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

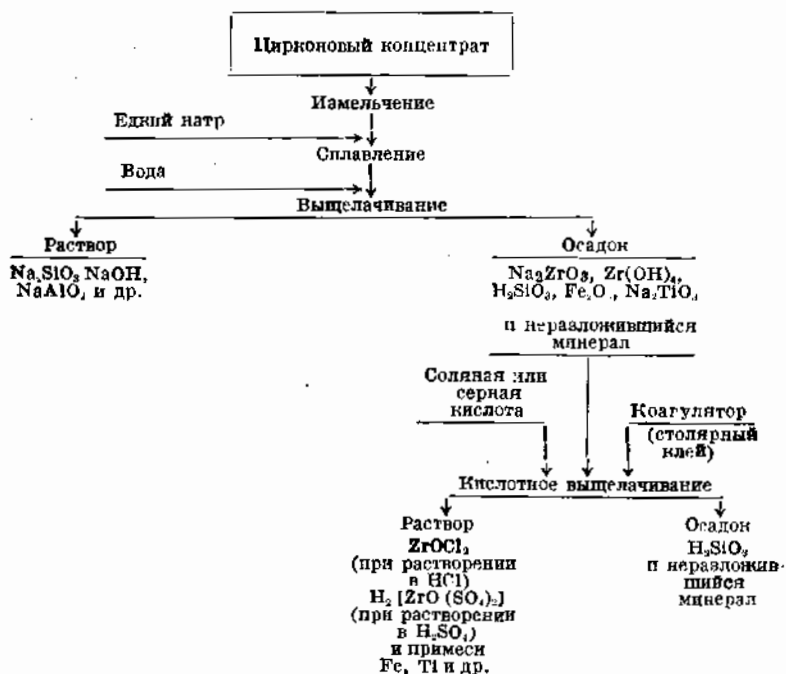


Рис. 67. Принципиальная технологическая схема разложения циркона по способу сплавления с едким натром

Сплавление с едким натром производится в железных тиглях или чугунных котлах при температуре 500—600°.

В тигле или котле расплавляют кусковой едкий натр. Затем в расплав постепенно добавляют тонкоизмельченный цирконо-вый концентрат. (Такой порядок загрузки предотвращает выбросы, которые возможны вследствие выделения при реакции паров воды).

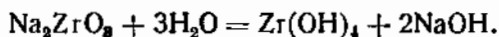
Минимально необходимое количество едкого натра 1 вес. ч. на 1 вес. ч. циркона, что примерно соответствует избытку 15—20% против теоретически необходимого количества по написанной выше реакции. Практически применяют избыток 100% и да-

же больше для того, чтобы обеспечить полное разложение циркона.

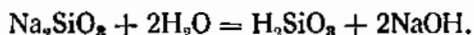
При сплавлении наблюдается вспенивание, так как происходит выделение паров воды. После окончания сплавления плав выливают в воду или в железные противни и затем дробят на куски.

Водное выщелачивание плава. Водную обработку щелочного плава производят в железных чанах с мешалками или в барабанных выщелачивателях с шарами. Полученный раствор после отстаивания осадка декантируют и осадок подвергают повторной водной обработке.

В процессе водного выщелачивания в раствор переходит основная масса кремния в виде силиката натрия Na_2SiO_3 . Одновременно происходит гидролиз цирконата натрия с образованием гидроокиси циркония:

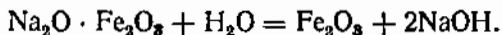


В процессе повторной водной обработки осадка по мере понижения щелочности раствора частично гидролизуется также и силикат натрия:



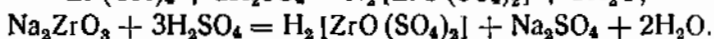
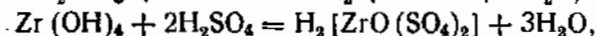
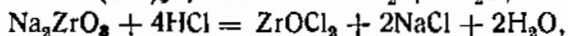
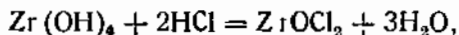
При водной обработке примесь титаната натрия остается вместе с цирконием в осадке, алюминат натрия переходит в раствор.

Феррит железа разлагается по реакции:



Осадок после водной обработки плава содержит, таким образом, цирконат натрия, гидроокись циркония, неотмытый силикат натрия, кремневую кислоту, титанат натрия, окислы железа и неразложившийся минерал циркон. Осадок далее поступает на кислотное выщелачивание.

Кислотное выщелачивание. Целью операции является перевод циркония в раствор. Выщелачивание осуществляют соляной или серной кислотой. В первом случае получают раствор хлористого цирконила, во втором — раствор цирконилсерной кислоты по реакциям:



Одновременно в раствор переходит железо и другие растворимые в кислотах примеси.

Кремневая кислота частью остается в нерастворимом остатке вместе с неразложившимся цирконом, частью находится в растворе в коллоидном состоянии.

Для коагуляции кремневой кислоты в раствор добавляют коагуляторы, например столлярный клей. Благодаря противоположным зарядам коллоидных частиц кремневой кислоты и столлярного клея происходит взаимная нейтрализация частиц и коагуляция коллоидной кремневой кислоты. Объемистые осадки кремневой кислоты увлекают с собой часть циркония.

Растворение в соляной кислоте производят при нагревании в керамических, деревянных или железных гуммированных чанах с мешалками. Возможно применение чанов из искусственной омолы — фаолита. Растворение в серной кислоте производят в освинцованных чанах или чанах, выложенных кислотоупорной керамической плиткой.

Выбор кислоты для выщелачивания определяется требованиями к чистоте конечного продукта — двуокиси циркония. После отделения раствора от осадка, состоящего в основном из кремневой кислоты и неразложившегося минерала, производят осаждение циркония из растворов.

Осаждение циркония из растворов. Непосредственное осаждение гидроокиси циркония (аммиаком или едким натром) из сернокислого или солянокислого раствора приводит к получению осадков, сильно загрязненных железом и другими примесями. Поэтому обычно применяют другие способы осаждения, позволяющие получить более чистую окись циркония.

Из сернокислых растворов цирконий может быть осажден гидролизом в виде основного сульфата. В солянокислых растворах, содержащих хлористый цирконил, гидролиз с образованием нерастворимых продуктов практически не происходит. Из этих растворов цирконий выделяют путем кристаллизации хлористого цирконила.

Кроме того, в литературе описан способ выделения циркония из сернокислых и солянокислых растворов в виде кристаллогидрата цирконилсерной кислоты $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

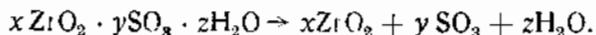
Осаждение из сернокислых растворов. Как уже было сказано, из сернокислых растворов цирконий осаждают путем гидролиза. При кипячении слабокислых растворов, содержащих цирконилсерную кислоту $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]$, происходит гидролиз с образованием малорастворимых основных сульфатов. Осаждение основных сульфатов циркония из разбавленных растворов наблюдается при $\text{pH} \approx 2$; из концентрированных растворов возможно выделение основных сульфатов при более низких значениях pH.

Перед гидролизом раствор нейтрализуют аммиаком или со-

дой до определенной кислотности, затем растворы нагревают. В зависимости от кислотности и концентрации циркония в исходном растворе выпадают после нагревания раствора осадки различного состава. Отношение $ZrO_2 : SO_3$ в осадках колеблется примерно от 1:0,75 до 1:0,2.

Для предотвращения загрязнения осадка гидроокисью трехвалентного железа, которая осаждается в результате гидролиза сульфата железа при pH выше 3, трехвалентное железо предварительно восстанавливают до двухвалентного. Гидролиз сульфата двухвалентного железа происходит при значительно более высоком pH (6—7), и в условиях проведения гидролиза сернокислого раствора циркония гидроокись железа не образуется. Восстановление может быть осуществлено при помощи железной стружки (сравните гидролиз сульфата титана).

Осадок основного сульфата циркония после промывки и фильтрации с целью получения двуокиси циркония прокаливают при 850—900°. При этом разлагается основной сульфат:



Прокаливание может производиться на поду муфельной печи или во вращающейся трубчатой печи.

Осаждение циркония из солянокислых растворов. В солянокислом растворе цирконий находится в форме хлористого цирконила $ZrOCl_2$ и может быть выкристаллизован в виде кристаллогидрата $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Растворимость этой соли сильно зависит от концентрации соляной кислоты в растворе (табл. 31). При концентрации кислоты 318 г/л растворимость соли при 20° минимальна и составляет только 10,8 г/л, в то время как в слабокислых растворах она в 40—50 раз выше. При концентрации кислоты выше 318 г/л растворимость несколько возрастает.

Растворимость в концентрированной кислоте при 70° примерно в пять раз выше, чем при 20°.

Для возможно более полного выделения циркония из раствора необходимо довести содержание кислоты в растворе до 318—320 г/л, что может быть осуществлено выпариванием раствора и добавлением в него, если необходимо, концентрированной кислоты.

После охлаждения из раствора выпадают кристаллы соли в виде тетрагональных призм.

Различие в растворимости соли в 5—10%-ной HCl и 31—32%-ной HCl столь значительно, что за одну кристаллизацию можно выделить до 95% циркония, содержащегося в растворе.

Так как кристаллизацию ведут из сильно кислого раствора, железо остается в растворе и в незначительной степени захваты-

вается кристаллами. Дополнительная очистка соли может быть произведена путем перекристаллизации.

Для получения гидроокиси циркония хлористый цирконил растворяют в воде и осаждают гидроокись циркония аммиаком или едким натром:



Гидроокись промывают, фильтруют и прокачивают до двуокиси циркония.

Т а б л и ц а 31
Растворимость $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в солянокислых
растворах при 20°

Концентрация HCl г/л	Концентрация $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ г/л
7,2	567,5
53,6	423,9
135,6	164,9
211,9	31,1
231,5	20,52
318,0	10,8
369,8	17,83
399	40,75
432	66,17

В одном из описанных в литературе процессов рекомендуется производить осаждение из солянокислого раствора основного сульфата. С этой целью в кипящий раствор, содержащий хлористый цирконил, постепенно добавляют серную кислоту до помутнения раствора. После кипячения раствора весь цирконий осаждается в виде основного сульфата.

Осаждение циркония из растворов в виде цирконилсерной кислоты $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При добавлении концентрированной серной кислоты к концентрированным водным растворам сульфата или хлорида циркония выделяется белый осадок кристаллогидрата цирконилсерной кислоты $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Как выше указывалось, этому осадку часто приписывают формулу нормального сульфата $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, так как по химическому составу обе формулы одинаковы.

В воде осадок цирконилсерной кислоты хорошо растворим. Этим можно воспользоваться для переосаждения гидратированной цирконилсерной кислоты с целью отделения примесей циркония. Наиболее полное выделение (примерно 94—95%) достигается при следующих условиях.

К раствору сульфата, содержащему 120—130 г/л Zr (или к раствору хлорида, содержащему 200—220 г/л Zr), добавляют концентрированную серную кислоту в количестве 1 объем на 2 объема раствора циркония.

Осадок отделяют от раствора на фильтре с фильтрующей перегородкой из пористого стекла или керамики (патронные фильтры).

Осадок рекомендуется промывать раствором следующего состава: 75 объемов воды, 40 объемов концентрированной серной кислоты и 5 объемов концентрированной соляной кислоты.

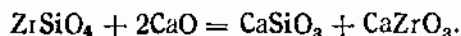
Для очистки осадок растворяют в воде (1 кг осадка в 1 л воды) и из раствора добавлением концентрированной серной кислоты вновь осаждают цирконилсерную кислоту.

Этим способом при применении нескольких переосаждений может быть получен продукт весьма высокой степени чистоты.

Прокаливанием гидратированной цирконилсерной кислоты получают, если это необходимо, двуокись циркония.

§ 50. РАЗЛОЖЕНИЕ ЦИРКОНА ПО СПОСОБУ СПЕКАНИЯ С ИЗВЕШЬЮ

При нагревании смеси циркона с известью разрушается силикат циркония с образованием цирконатов и силикатов кальция, по реакции:



В отличие от минерала циркона, цирконаты кальция легко разлагаются кислотами, что позволяет перевести цирконий в раствор. Процесс состоит из спекания циркона с известью и последующей обработки спека соляной или серной кислотами.

Спекание с известью. Реакция между цирконом и окисью кальция протекает достаточно полно только при сравнительно высокой температуре (1400—1500°), так как процесс идет между двумя твердыми веществами.

В одном из описаний этого процесса указывается, что окись кальция берется из расчета на образование CaZrO_3 и CaSiO_3 с избытком 30% против теоретически необходимого количества. Вместо извести в шихту можно вводить мел. Описаны процессы, в которых рекомендуется добавлять в шихту, кроме окиси кальция, хлориды натрия или кальция, что позволяет снизить температуру процесса спекания. Ускорение процесса при добавках хлоридов вызывается образованием жидкой фазы (CaCl_2 плавится при 740°, NaCl при 800°), в которой частично растворится окись кальция и циркон, что ускоряет взаимодействие между компонентами шихты. Кроме написанной выше основной реакции между цирконом и известью, при спекании происходит взаимо-

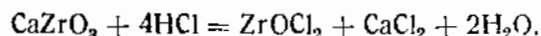
действие между окислами железа и известью с образованием феррита кальция CaFe_2O_4 .

Спекание с известью может производиться на поду отражательных печей или во вращающихся трубчатых печах.

Обработка спека производится соляной или серной кислотами.

Обработка спека соляной кислотой. Обработка соляной кислотой производится в две стадии.

Первоначально обработку ведут на холоду разбавленной соляной кислотой. При этом растворяется избыточная окись кальция и частично разлагается силикат кальция. В раствор переходит также часть железа и алюминий. Цирконат кальция холодной разбавленной соляной кислотой не разлагается и цирконий практически не переходит в раствор. Раствор декантируют и остаток выщелачивают 20—30%-ной соляной кислотой при температуре 80—90°. В этих условиях цирконат кальция растворяется по реакции:



Одновременно происходит разложение силиката кальция и образование кремневой кислоты, часть которой остается в растворе в коллоидном состоянии. Для отделения кремневой кислоты применяют коагуляторы, например столярный клей.

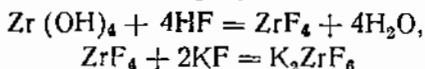
После отделения солянокислого раствора от осадка цирконий осаждают одним из описанных выше способов.

Обработка спека серной кислотой. При обработке спека серной кислотой кальций остается в осадке в виде сульфата кальция, что является преимуществом по сравнению с соляной кислотой.

Обработка спека может производиться следующим образом. Спек постепенно добавляют в концентрированную серную кислоту, взятую с некоторым избытком (10—15%) против теоретически необходимого количества. Реакция сопровождается сильным разогревом смеси. После окончания реакции раствор разбавляют, отфильтровывают и далее выделяют цирконий из раствора гидролизом в виде основного сульфата.

§ 51. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОЦИРКОНАТА КАЛИЯ

Фтороцирконат калия часто служит исходной солью для получения металла. Для получения соли гидроокись или двуокись циркония растворяют в концентрированной плавиковой кислоте, а затем в раствор добавляют фтористый калий:



Растворение производится в гуммированных чанах. После фильтрования на гуммированных нутчах через хлопчатобумаж-

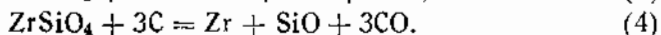
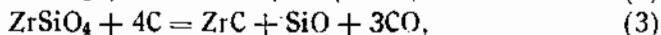
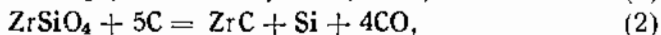
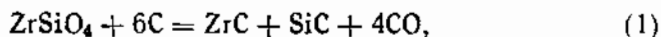
ную ткань в раствор добавляют фтористый калий или соответствующее количество хлористого калия. Затем раствор выпаривают до насыщения и охлаждают. Из раствора выпадают кристаллы K_2ZrF_6 . Так как растворимость K_2ZrF_6 при 100° примерно в 20 раз выше, чем при 20° (см. табл. 28), то за один процесс кристаллизации может быть выделено около 95% циркония. Очистка соли производится перекристаллизацией из слабокислого раствора плавиковой кислоты.

§ 52. ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ЦИРКОНИЯ

Хлорид циркония $ZrCl_4$ служит одним из исходных продуктов в процессах получения металлического циркония. Свойства хлорида были описаны выше. Среди способов получения хлорида наиболее рациональным является способ хлорирования карбида циркония. Важное его преимущество — возможность проведения процесса хлорирования при низкой температуре ($300-400^\circ$). Получение хлорида из цирконового концентрата по этому способу состоит из двух стадий: а) восстановительной плавки с углем с целью получения карбида циркония, б) хлорирования карбида.

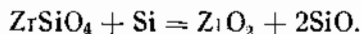
Восстановительная плавка в электродуговой печи. В процессе восстановительной плавки циркона с углем в электродуговой печи при температуре $2000-2500^\circ$ могут протекать различные химические реакции.

Основными являются приведенные ниже четыре реакции, в результате которых образуются карбид циркония, карбид кремния, металлические цирконий и кремний и монооксид кремния:



Восстановление протекает преимущественно по реакции (3). Это объясняется испарением и удалением из сферы реакции монооксида кремния (SiO), упругость пара которой при температуре $1900-2000^\circ$ достигает 1 ат. В результате реакции (3) из восстанавливаемого концентрата удаляется большая часть кремния в виде SiO .

Монооксид кремния образуется также по побочной реакции восстановления циркона кремнием:



Кроме того, в процессе восстановления протекает ряд других побочных реакций, в частности образование легкоплавкого силицида циркония $ZrSi_2$.

денсруется вместе с хлоридом циркония (температура сублимации 330°). Хлорид кремния, кипящий при 57° , конденсируется при более низкой температуре и отделяется от хлоридов циркония и железа.

Схема установки для хлорирования приведена на рис. 69.

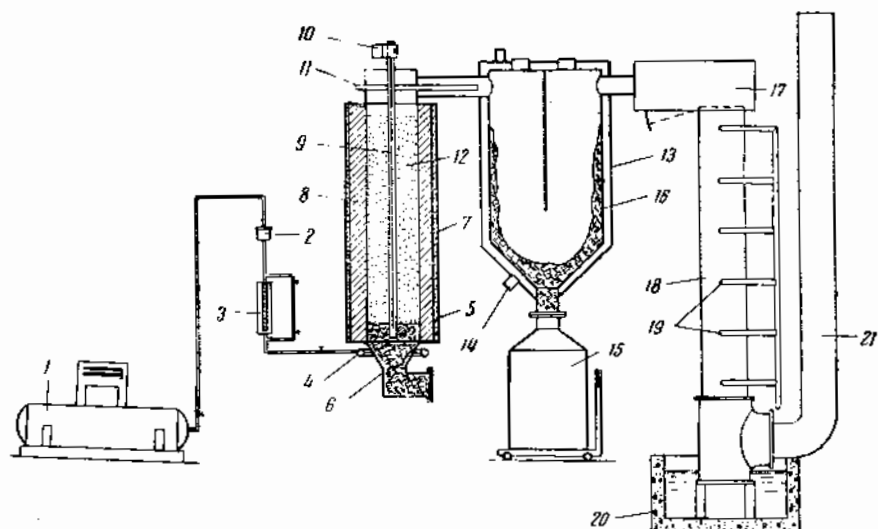


Рис. 69. Схема установки для хлорирования циркония;

1 — баллон с хлором; 2 — фарфоровый фильтр; 3 — измеритель скорости газа; 4 — ввод хлора в печь; 5 — никелевый кожух печи; 6 — разгрузочная воронка; 7 — кварцевый песок; 8 — кварцевый кирпич; 9 — графитовый электрод; 10 — охлаждаемый водой электроконтакт; 11 — нагреватель для предотвращения конденсации хлоридов в верхней части печи; 12 — шихта; 13 — конденсатор с воздушной рубашкой; 14 — ввод горячего воздуха; 15 — приемник для выгрузки хлорида; 16 — сконденсированные хлориды; 17 — пылевая камера из никеля; 18 — скруббер из железа; 19 — брызгалка; 20 — сборник воды; 21 — выходная труба

Хлорирование производится в шахтной печи. Кожух печи выполнен из никеля. Внутри кожуха — футеровка из кварцевого кирпича. Нагревателем служит графитовая труба, установленная в центре печи, через которую пропускается переменный ток. Для удобства подвода тока труба имеет продольный разрез, контакты подводятся к каждой половине трубы.

Шихта засыпается в кольцевое пространство между нагревателем и футеровкой печи. Хлор подается в печь из баллонов. Летящие хлориды конденсируются в конденсаторе, обогреваемом горячим воздухом, поступающим в рубашку конденсатора.

Хлор и низки кипящие хлориды кремния, частично титана, улавливаются в скруббере — колонке, орошаемой водой.

Вначале получается хлорид белого цвета, но к концу процесса цвет изменяется и становится желтым, иногда даже красным, вследствие загрязнения хлоридом железа (1—2% Fe); содержание хлоридов кремния и титана незначительное, так как температура в конденсаторе выше температуры кипения этих хлоридов.

Для очистки $ZrCl_4$ от хлорида железа производят возгонку хлорида. Предварительно водородом восстанавливают $FeCl_3$ до $FeCl_2$, температура кипения которого 1023°. Благодаря этому при возгонке летит только $ZrCl_4$.

Полученный сублимат хлорида циркония следует тщательно предохранять от воздействия влаги, в присутствии которой он гидролизуется.

Глава IX

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

§ 53. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Производство металлических титана и циркония вследствие трудностей их получения в чистом виде до последнего времени ограничивалось небольшими масштабами.

В последние годы разработаны технологические процессы, позволяющие расширить производство этих металлов.

Трудности получения титана и циркония обусловлены чрезвычайной реакционной способностью этих металлов. Они активно взаимодействуют с кислородом, азотом, водородом и углеродсодержащими газами. Примеси этих элементов делают титан и цирконий хрупкими и неспособными к механической обработке давлением.

Так, всего лишь 0,2% азота или кислорода увеличивают прочность титана примерно в два раза (рис. 70).

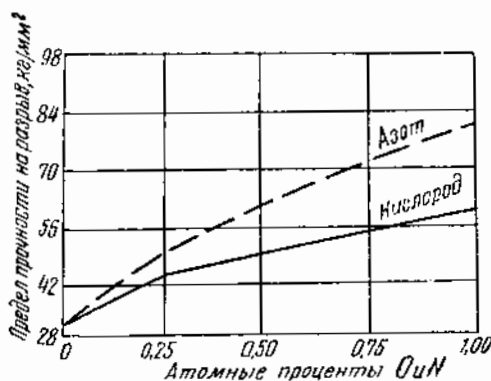


Рис. 70. Влияние примесей азота и кислорода на прочность титана (после отжига)

Титан и цирконий поглощают водород в большей степени, чем тантал и ниобий (табл. 32), причем небольшие количества водо-

рода остаются даже после прокаливания металлов при высокой температуре в вакууме.

Таблица 32

Поглощение водорода металлами
(см³ H₂ на 1 г металла)

Температура °C	Ti	Zr	V	Nb	Ta
20	407,4	235,5	150	55	46
1000	66,1	78	2,5	1,63	1,4

Для получения титана и циркония используют главным образом методы металлотермии — восстановление галогенных солей или окислов этих металлов щелочными или щелочноземельными металлами.

В результате восстановления получают порошкообразные титан и цирконий различной степени чистоты (зависящей от чистоты исходных материалов и способа осуществления процесса), которые затем превращают в компактные металлы методами порошковой металлургии или путем плавки.

Если порошкообразные титан и цирконий достаточно чисты, то полученные компактные металлы поддаются механической обработке давлением (ковке, прокатке, волочению).

Недостаточно чистые порошкообразные металлы могут быть рафинированы (очищены) способом термической диссоциации иодистых или бромистых солей. Этот способ ранее был единственным методом получения ковких титана и циркония.

Ниже рассмотрены наиболее важные процессы получения титана и циркония в следующем порядке:

1. Металлотермическое восстановление хлоридов титана и циркония.
2. Металлотермическое восстановление комплексного фторида циркония (K₂ZrF₆).
3. Металлотермическое восстановление окислов.
4. Получение компактных металлов из порошков.

§ 54. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Хлориды как исходные соединения для получения металлических титана и циркония имеют преимущества перед окислами:

а) хлориды легко могут быть очищены от примесей путем дистилляции (TiCl_4 — жидкость, кипящая при 136° ; ZrCl_4 — твердое тело, упругость пара которого достигает 760 мм рт. ст. при 330°);

б) получающиеся при металлотермическом восстановлении хлоридов шлаки — хлористые соли — растворимы в воде и легко могут быть отмыты от металлических порошков титана и циркония.

Недостатком хлоридов является их активное взаимодействие с парами воды (гидролиз), в результате которого образуются гидроокиси и оксихлориды. Поэтому хранение, а также все операции с ними должны производиться при отсутствии влаги.

Для восстановления хлоридов титана и циркония могут быть использованы натрий, кальций и магний, которые имеют более высокое сродство к хлору, чем титан и цирконий (см. табл. 17).

Из трех названных металлов наиболее доступным является магний, который преимущественно применяется в производственных процессах получения титана и циркония высокой чистоты.

В некоторых процессах получения титана применяется натрий. Металлический кальций как более дорогой металл для восстановления хлоридов титана и циркония почти не используется. Металлотермическое восстановление хлоридов титана и циркония первоначально осуществляли в герметических аппаратах — «бомбах».

При этом исходили из того, что реакция восстановления в закрытом аппарате должна протекать более полно.

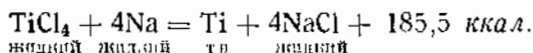
Действительно, исходные вещества — хлориды титана или циркония и восстановители (натрий, магний) — при температуре, развивающейся при восстановлении (выше 1200°), будут находиться в парообразном состоянии. Они создадут в герметичном аппарате в начальный момент реакции сравнительно высокое давление. По правилу Ле-Шателье реакция в этом случае должна протекать в сторону образования менее летучих продуктов реакции — металлических титана и циркония и хлористых солей натрия или магния.

Однако проведение реакции в герметичном аппарате ограничивает масштабы процесса, так как создание аппаратов большого размера, выдерживающих высокое давление при высокой температуре, затруднительно.

В дальнейшем было установлено, что восстановление хлоридов титана и циркония протекает достаточно полно также и в том случае, если процесс проводится при атмосферном давлении. Однако для получения чистых металлов необходимо восстановление производить в атмосфере инертного газа, например аргона или гелия.

Восстановление хлорида титана натрием

Чистый металлический титан впервые был получен восстановлением четыреххлористого титана металлическим натрием по реакции:



При расчете принято: теплота образования $\text{TiCl}_{4,ж}$ равняется 181,4 ккал/моль; теплота плавления натрия составляет минус 0,63 ккал/моль; теплота образования $\text{NaCl}_{ж}$ равна 91,3 ккал/моль.

Реакция идет с большим выделением тепла: на 1 г шихты стехиометрического состава выделяется ~ 650 ккал.

Первоначально восстановление осуществляли в герметичном аппарате «бомбе».

Аппарат представляет собой толстостенный стальной сосуд с навинчивающейся или присоединяемой с помощью болтов крышкой (рис. 71). Герметичность соединения крышки с корпусом обеспечивается металлической прокладкой, например из чистого железа.

В аппарат загружают металлический натрий в количестве несколько выше теоретически необходимого по реакции восстановления. Затем аппарат закрывают крышкой и заливают в него через патрубок в крышке (не показан на рисунке) четыреххлористый титан, заполняя аппарат почти доверху. Благодаря этому в аппарате остается незначительное количество воздуха. Патрубок герметично закрывается, и аппарат ставится в тигельную печь, нагретую до 700°. При этом внутри «бомбы» быстро протекает реакция, в результате которой получается металлический титан в виде корольков размером до нескольких миллиметров. Наряду с ними образуются очень мелкие, почти коллоидные, частицы титана.

После охлаждения аппарата реакционную массу выгружают и производят отмывку шлака (NaCl) от металлического порошка. Отмывку производят вначале горячей водой, затем разбавленной соляной кислотой и снова водой. Затем порошок промывают спиртом и эфиром.

Извлечение титана в этом процессе составляет 70%, так как тонкодисперсные частицы металла теряются при отмывке.

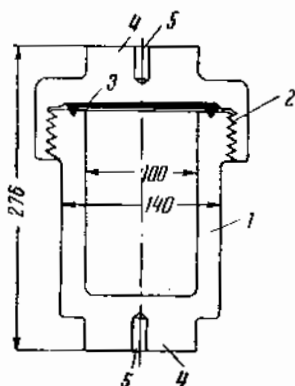


Рис. 71. Эскиз герметичного аппарата — «бомбы» для восстановления хлорида титана натрием:

- 1 — стальной корпус; 2 — навинчивающаяся крышка; 3 — уплотняющая прокладка из железа; 4 — квадратные выступы для обеспечения завинчивания и отвинчивания крышки; 5 — отверстие для термометра

Чистота металла в отдельных корольках составляет 99,99%.

При увеличении диаметра бомбы необходимо увеличивать толщину стенок аппарата, чтобы он мог выдержать развивающееся в первый момент протекания процесса давление.

Масштабы бомбового процесса ограничиваются 500—1000 г металла за одну плавку.

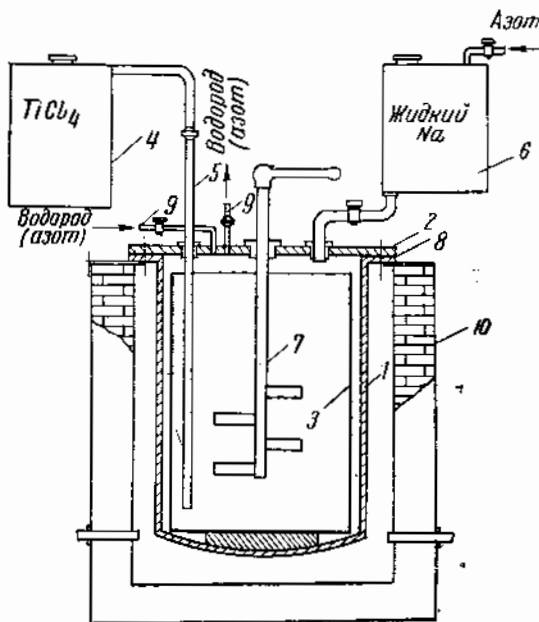


Рис. 72. Эскиз установки для восстановления хлорида титана натрием:

1 — реакционный чугуновый аппарат; 2 — стальная крышка аппарата; 3 — стальной плавильный тигель; 4 — испаритель хлорида титана; 5 — железная трубка, подводящая хлорид; 6 — сосуд с жидким натрием; 7 — мешалка; 8 — асбестовая прокладка; 9 — патрубки для подвода и выпуска азота и водорода; 10 — газовая печь

Для получения титана в количестве 20—30 кг за одну плавку производят процесс восстановления хлорида натрием при атмосферном давлении с применением защитного солевого слоя из смеси хлористого натрия и калия. Схема установки для восстановления приведена на рис. 72.

Восстановление производится в стальном тигле (толщина 2 мм), который устанавливается внутри чугунового аппарата (толщина стенки 15 мм).

В тигель вначале загружают 15 кг NaCl и 15 кг KCl, аппарат закрывают крышкой и вытесняют воздух из него азотом.

Аппарат нагревают до температуры 800° (температура контролируется термонпарой). При этом смесь хлоридов в тигле расплавляется.

Затем в тигель вводят 46 кг жидкого металлического натрия из сосуда, нагретого до 98° (температура плавления натрия 97,7°). Жидкий натрий выдавливается из сосуда азотом, поступающим из баллона. Жидкий натрий располагается над соевым слоем.

Далее азот из аппарата вытесняется водородом, и в тигель вводят по железной трубке, опущенной в соевый слой, пары хлорида титана, поступающие из стального испарителя. Хлорид титана имеет низкую температуру кипения (136°) и испаряется с достаточной скоростью при поддержании температуры в испарителе 80—90°. Увеличение скорости подачи хлорида ведет к перегреву за счет экзотермической реакции.

Пары хлорида титана, введенные в середину соевого слоя, поднимаются вверх, и на границе раздела соевого слоя и слоя металлического натрия протекает реакция восстановления. Образующиеся частицы металлического титана, как более тяжелые, оседают на дно тигля.

Во избежание местных скоплений реагирующих веществ, производится периодическое перемешивание мешалкой, которая приводится в движение вручную.

В конце реакции, протекающей в течение 1 часа, перемешивание сильно затрудняется, что указывает на конец процесса.

Всего вводится в тигель на 46 кг металлического натрия 85 кг $TiCl_4$. Избыток натрия по отношению к теоретически необходимому составляет 10%.

Охлаждение внутреннего тигля производится в атмосфере водорода. Затем тигель извлекают и содержимое тигля выбивают пневматическим молотком.

Дробление крупных кусков производится на щековой дробилке. Измельченная масса последовательно обрабатывается разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой.

После оседания порошка раствор декантируют, порошок фильтруют на нутч-филтре и сушат в вакуумном сушильном шкафу на глазурованных керамических противнях. Порошок просеивают через сито с отверстиями 0,02 мм. Около 50% частиц порошка имеют размер меньше 0,02 мм. Некоторые частицы достигают размера 7 мм. Порошок содержит 98% титана. Основная примесь — железо. Извлечение составляет 90—93%.

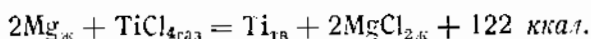
Полученный описанным выше способом порошок титана недостаточно чист для превращения его в компактный ковкий

металл. Он может применяться как добавка в различные сплавы, в качестве геттера в электровакуумной промышленности и для других целей.

Восстановление хлорида титана магнием

Наиболее разработанным способом получения металлического титана в сравнительно крупных промышленных масштабах является магниетермическое восстановление хлорида титана.

Процесс основан на реакции взаимодействия расплавленного магния с газообразным хлоридом титана:



При расчете принято: теплота образования $\text{TiCl}_{3,4} = -172,4 \text{ ккал/моль}$, теплота плавления $\text{Mg} = -2,16 \text{ ккал/моль}$, теплота образования $\text{MgCl}_{2\text{ж}} = -145,1 \text{ ккал/моль}$.

Реакция интенсивно протекает при температуре 800—900°. Она сопровождается выделением значительного количества тепла.

Регулированием внешнего подвода тепла к реакционному аппарату и скорости подачи газообразного хлорида поддерживается необходимая оптимальная температура процесса восстановления и предотвращается перегрев.

Процесс осуществляется в герметичных стальных аппаратах в защитной атмосфере инертного газа — гелия или аргона. Это позволяет получить металлический порошок высокой чистоты. В тигель, в котором находится расплавленный магний, впускается из бачка с определенной скоростью хлорид титана. Так как образующиеся в процессе восстановления хлористый магний и металлический титан имеют более высокий удельный вес, чем металлический магний, то они оседают на дно, освобождая для реагирования поверхность расплавленного магния.

Достаточно полное протекание реакции обеспечивается при применении 10%-ного избытка магния против теоретически необходимого количества. При недостатке магния могут протекать нежелательные побочные реакции взаимодействия металлического титана с четыреххлористым титаном с образованием низших хлоридов:

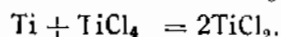
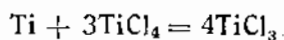


Схема установки для восстановления хлорида титана магнием, рассчитанной на получение 70 кг титана за одну плавку, приведена на рис. 73.

В стальной тигель-реактор загружается 80 кг магниевых чушек (предварительно протравленных в соляной кислоте и промытых).

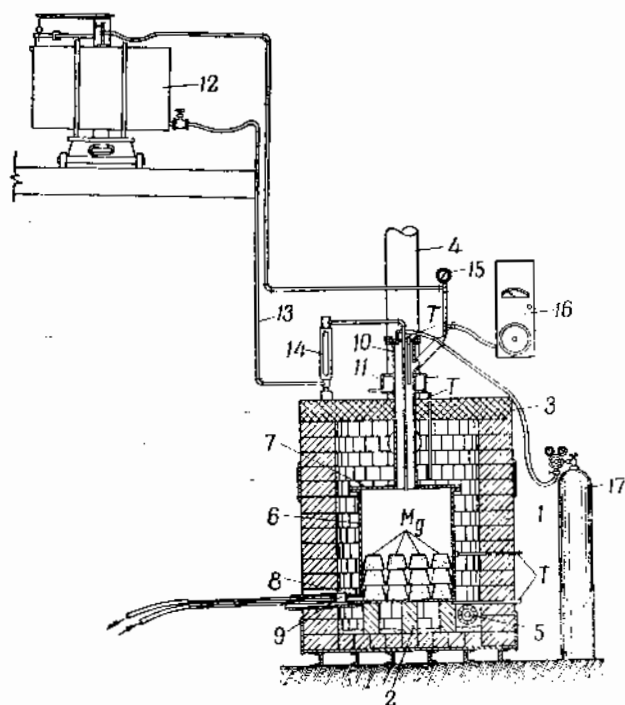


Рис. 73. Схема установки для восстановления хлорида титана магнием:

1 — огнеупорная кладка печи; 2 — кирпичи, поддерживающие тигель; 3 — огнеупорная крышка печи; 4 — дымовая труба; 5 — форсунка для газа; 6 — реакционный тигель; 7 — рубашка тигля; 8 — патрубок для выпуска шлака; 9 — охлаждаемая водой рубашка тигля; 10 — центральная выпускная труба; 11 — пробка патрубка; 12 — резервуар с жидким хлоридом титана; 13 — труба для подачи хлорида титана; 14 — расходомер для хлорида титана; 15 — манометр; 16 — газометр; 17 — баллон с гелием; T — термометры.

Затем к фланцу тигля приваривается крышка, собирается вся установка, проверяется ее герметичность и тигель устанавливается в печи.

После вытеснения из аппарата воздуха и заполнения его инертным газом, поступающим из баллона, тигель нагревают и по расплавлению части магния начинают впускать жидкий хлорид титана из бака. Попадая в нагретое пространство, хлорид испаряется и в газообразном состоянии реагирует с жидким

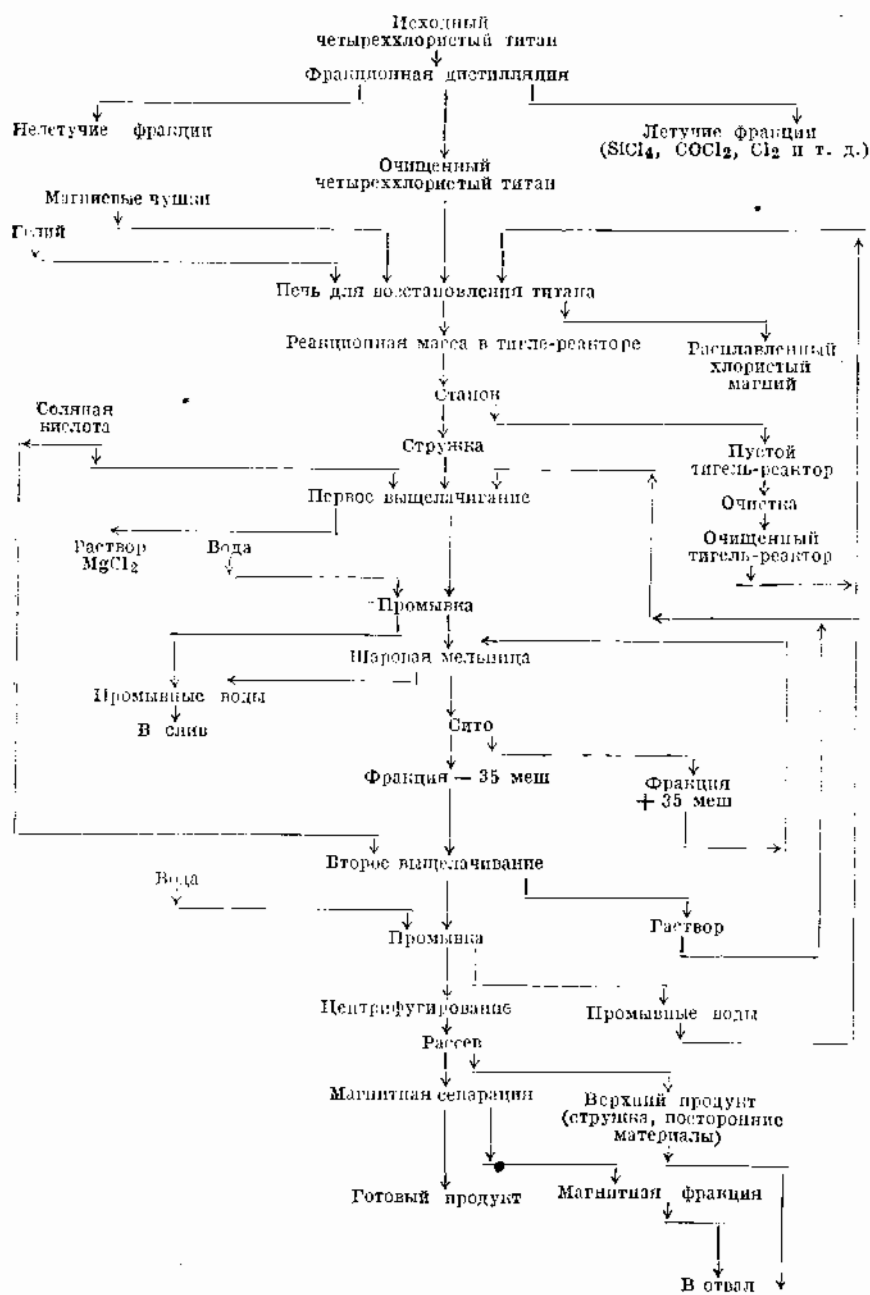


Рис. 74. Технологическая схема процесса производства металлического титана

магнием. Температура процесса поддерживается на уровне 850—900°.

Металлический титан осаждается на дне в виде губчатой массы.

Накапливающийся в нижней части тигля шлак — хлористый магний (температура плавления 714°) — периодически выпускается через патрубок, находящийся у дна тигля. В среднем на 80 кг магния выпускается 283 кг хлорида титана.

По окончании подачи хлорида титана и выпуска шлака тигель выдерживается при 900° в течение 30—60 мин. с целью получения более крупнозернистой и плотной титановой губки и затем охлаждается в атмосфере инертного газа.

Из тигля реакционную массу извлекают высверливанием на станке.

Продолжительность операции восстановления — 6 часов.

Извлечение титана при работе на описываемой опытной установке при восстановлении составляло 83—84%.

Для отделения титана от магния и шлака массу обрабатывают по схеме рис. 74.

Вначале производится выщелачивание слабой соляной кислотой и промывка водой. Затем титановая губка измельчается в шаровой мельнице и просеивается через сито 35 меш (отверстие 0,35 мм). Фракция, прошедшая сито, вторично выщелачивается слабой соляной кислотой, затем промывается водой. Порошок обезживают на центрифуге, просеивают и подвергают магнитной сепарации для отделения железа.

Полученный порошок титана содержит примеси: 0,4—0,5% Mg; 0,1—0,15% Cl; около 0,1% Fe; около 0,1% H; 0,05—0,1% O.

Содержание магния и водорода снижается до сотых и тысячных долей процента при нагревании порошка в вакууме при 800—1000°. Хлор полностью удаляется в процессе плавки порошка титана.

Процессы получения компактного титана из порошка описаны ниже.

Восстановление хлорида циркония магнием

Процесс состоит в восстановлении газообразного хлорида циркония расплавленным магнием в атмосфере инертного газа (аргона, гелия).

Хлорид циркония, очищенный возгонкой, всегда содержит примесь оксихлорида $ZrOCl_2$, образующегося в результате действия влаги.

Поэтому непосредственное взаимодействие между твердым хлоридом и магнием приводит к получению циркония, загрязненного

кислородом, что не дает возможности получить ковкий металл. Это исключается при восстановлении газообразного хлорида. При возгонке хлорида, осуществляемой нагреванием хлорида до температуры 300—600°, оксихлорид как нелетучее соединение остается в остатке после возгонки.

По одному из описанных процессов восстановление производят в аппарате, изображенном на рис. 75, в котором за одну плавку получают 68 кг циркония.

В сосуде из жароупорной стали (25% Cr, 20% Ni) устанавливается толстостенный стальной тигель, содержащий магниевые чушки.

В верхней части аппарата, над тиглем с магнием, располагается змеевик с конденсированным хлоридом циркония (возгонка и конденсация происходят в аппарате подобного же типа).

Змеевик укреплен в крышке сосуда. Герметичность соединения крышки с сосудом обеспечивается гидравлическим затвором из сплава сурьмы со свинцом (плавится при 247°). Сплав заливается в кольцевой паз в верхней части сосуда.

Сосуд имеет несколько зон электронагрева: нижнюю зону, где находится тигель с магнием, среднюю зону, где расположен конденсированный хлорид, и верхнюю зону для нагревания кольцевого паза в крышке.

Над тиглем с магнием помещен противень и экраны, предотвращающие попадание частиц хлорида или случайных брызг расплавленного свинцового уплотнения в нижний тигель.

Перед началом процесса сосуд «промывают» инертным газом, для чего производят дважды последовательно операцию откачки (до разрежения 1 мм) и заполнения сосуда инертным газом (чистым аргоном или гелием).

Затем нижнюю зону сосуда нагревают до 825°. При этом

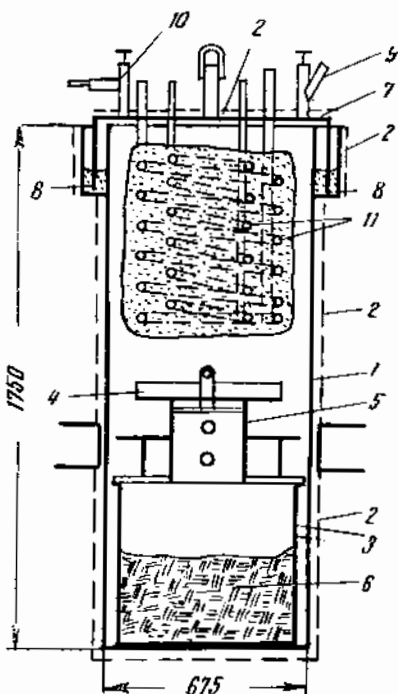
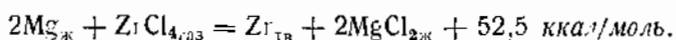


Рис. 75. Аппарат для восстановления хлорида циркония:

1 — стальной сосуд; 2 — электронагреватели; 3 — стальной реакционный тигель; 4 — защитный про-измель; 5 — защитные экраны; 6 — реакционная масса; 7 — крышка; 8 — уплотнение из сплава сурьмы со свинцом; 9 — патрубок для присоединения к вакуум-насосу; 10 — патрубок для ввода инертного газа; 11 — змеевик с конденсированным хлоридом

магний в тигле расплавляется. Одновременно среднюю зону сосуда нагревают до температуры, необходимой для испарения хлорида циркония ($300-400^\circ$). В конце восстановления температура средней зоны доводится до 650° . Благодаря протекающей реакции между газообразным хлоридом циркония и жидким магнием хлорид непрерывно удаляется из газовой фазы, что вызывает дальнейшее испарение хлорида с змеевика.

Присутствие инертного газа в сосуде уменьшает скорость испарения хлорида и этим замедляет скорость процесса восстановления. При отсутствии инертного газа испарение идет интенсивно и реакция протекает с такой скоростью, что возможен перегрев реакционной массы и расплавление тигля. Это обусловлено экзотермичностью реакции восстановления:



При расчете принято: теплота образования $\text{ZrCl}_{4,\text{газ}} = 242 \text{ ккал/моль}$; теплота плавления $\text{Mg} = -2,16 \text{ ккал/моль}$; теплота образования $\text{MgCl}_{2,\text{ж}} = 145,1 \text{ ккал/моль}$.

Процесс восстановления заканчивается примерно за 24—36 час.

Для полного протекания реакции восстановления количество магния берется с избытком 20% против теоретически необходимого.

После охлаждения сосуда до комнатной температуры тигель извлекают. Цирконий в виде плотной губки находится на дне тигля. От окисления он защищен плотным слоем хлористого магния.

Извлечение циркония в процессе восстановления составляет 93%.

Отделение циркония от хлорида и избыточного металлического магния может осуществляться обработкой массы водой и кислотами подобно тому, как это описано для титана.

Кроме того, применяют способ, состоящий в нагревании реакционной массы, находящейся в тигле, в вакууме. При этом магний улетучивается, а хлористый магний выплавляется, оставляя в тигле губку чистого циркония.

Процесс проводится в реторте, схема которой дана на рис. 76. Тигель, содержащий цирконий и шлак, помещается в реторте вверх дном. Тигель нагревается до 825° в высоком вакууме (порядка 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.). При этой температуре основная часть хлорида магния стекает в кольцеобразный сосуд, помещенный под реакционным тиглем. Оставшаяся часть хлорида и испарившийся магний конденсируются в нижней части реторты. В тигле остается циркониевая губка.

Дистилляция длится примерно 10 час. Затем реторта охлаж-

дается в течение около 50 час. Большая часть губки плотно при-
стает к стенкам тигля, и ее выдалбливают пневматическим
молотком.

Полученный цирконий содержит: 0,01—0,2% Cl; 0,05—
0,4% Mg; 0,05—0,1% Fe; следы Si;
следы Ti; 0,02% Mn; 0,02% Al; 0,02% N.

После плавки в вакууме металл со-
держит только следы хлора и магния.

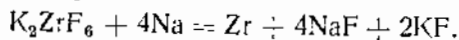
§ 55. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФТОРОЦИРКОНАТА КАЛИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ

Восстановление комплексного фто-
рида (K_2ZrF_6) натрием применяется в
том случае, если не предъявляются
высокие требования к чистоте металли-
ческого порошка (например, для по-
рошка, применяемого в пиротехнике и
электровакуумной технике).

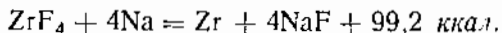
Преимуществом метода восстанов-
ления фтороцирконата калия перед
методом восстановления хлорида цир-
кония является простота получения ис-
ходной соли и легкость оперирования
с ней, так как соль негигроскопична и
устойчива на воздухе.

Для восстановления применяется
металлический натрий. Преимущество
натрия перед другими металлами за-
ключается в том, что образующийся
в результате реакции фтористый на-
трий легко отмывается водой от основ-
ной массы циркония.

В основе процесса восстановления
лежит реакция:



Теплота образования K_2ZrF_6 неиз-
вестна. Однако тепловой эффект реак-
ции приближенно можно оценить по реакции восстановления
фторида циркония:



Теплоты реакции нехватает для самопроизвольного проте-
кания процесса, и поэтому необходим внешний подогрев.

По одному из описаний восстановление фтороцирконата калия

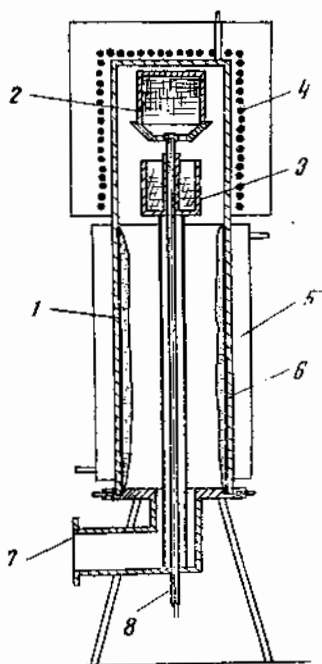


Рис. 76. Схема реторты
для отделения магния и
хлорида магния от цирко-
ниевой губки;

1 — корпус реторты; 2 — ти-
гель с реакционной массой;
3 — тигель для жидкого хлори-
да магния; 4 — нихромовая
электронагревательная
спираль; 5 — холодильник;
6 — экран для конденсации
магния; 7 — патрубок, присо-
единяемый к диффузионному
вакуумному насосу; 8 — термо-
пара

натрием производят при температуре 800° под слоем смеси хлоридов натрия и калия в железном тигле в атмосфере водорода.

Схема установки для восстановления приведена на рис. 77.

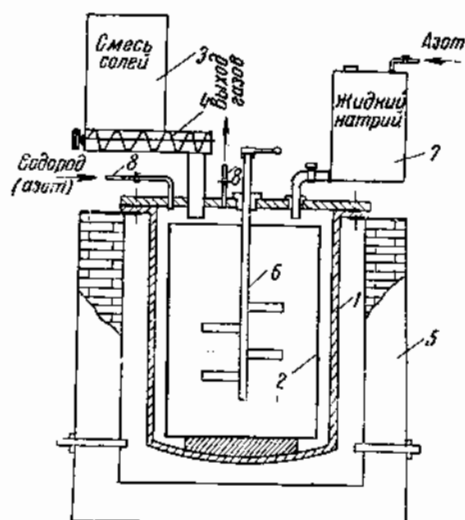


Рис. 77. Схема установки для восстановления фтороцирконата калия металлическим натрием:

1 — стальной аппарат с крышкой; 2 — реакционный тигель; 3 — загрузочный бункер; 4 — шнек; 5 — газовая печь; 6 — мешалка; 7 — сосуда с жидким натрием; 8 — патрубки для ввода и вывода газов

35 кг). Затем азот вытесняют водородом, аппарат нагревают до 800° и из бункера при помощи шнека равномерно подают в тигель смесь солей. Интенсивность протекания реакции восстановления регулируют скоростью подачи шихты.

Процесс длится примерно 2,5 часа. В процессе реакции массу перемешивают мешалкой.

Образующиеся частицы металлического циркония опускаются на дно. Солевой слой служит защитой от поглощения цирконием водорода. После охлаждения твердая сплавленная масса выбивается из тигля пневматическим молотком. Куски измельчают на щековой дробилке и валках до размера 1—10 мм. Для отделения солей от порошка массу подвергают мокрому измельчению и выщелачиванию водой в чанах с мешалками.

Ввиду присутствия в реакционной массе избыточного металлического натрия, который бурно реагирует с водой, материал подают в воду постепенно, небольшими порциями.

Установка рассчитана на получение 20—30 кг циркония за одну операцию.

Реакционный тигель установлен в толстостенном стальном аппарате, снабженном крышкой, имеющей загрузочные отверстия и отверстие для мешалки. Аппарат вставляется в газовую печь.

Первоначально в отдельном железном тигле сплавляют при температуре $700—800^{\circ}$ смесь солей следующего состава:

90 кг K_2ZrF_6 ; 16,5 кг KCl ; 16,5 кг $NaCl$.

Сплавленную смесь солей измельчают примерно до крупности частиц 1 мм и порошок подают в загрузочный бункер, установленный над аппаратом. Аппарат заполняют вначале азотом и из бачка заливают в тигель расплавленный натрий (34—

Для отмывки железа порошок обрабатывают разбавленной соляной кислотой, промывают водой, фильтруют и сушат при 60°. При сушке следует соблюдать осторожность, так как порошок склонен к самовоспламенению.

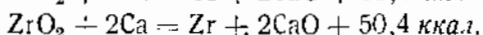
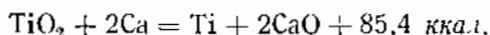
§ 56. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Восстановление окислов металлическим кальцием

Окислы титана и циркония отличаются высокой химической прочностью.

Они могут быть восстановлены металлическим кальцием, который обладает наиболее высоким сродством к кислороду (табл. 24). Магний как восстановитель для окислов уступает кальцию.

Восстановление окислов кальцием основано на реакциях:



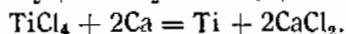
Для первой реакции количество тепла, выделяющегося на 1 г шихты (удельный тепловой эффект), равно 534 кал, для второй реакции — 238 кал. В обоих случаях теплоты реакции недостаточно для самопроизвольного течения процесса, необходим внешний подогрев.

Установлено, что кальциестермическое восстановление окислов улучшается при добавке в шихту флюса — хлорида кальция или смеси хлоридов кальция и бария.

В этом случае в результате восстановления получают крупнозернистые металлические порошки (уменьшается доля тонких фракций). Благодаря этому порошки меньше окисляются в процессе отмывки от шлака и повышается общее извлечение. Улучшающее действие хлоридов на процесс восстановления объясняется появлением в шлаке легкоплавкой составляющей (температура плавления CaCl_2 — 782°, BaCl_2 — 965°), причем тугоплавкая окись кальция (температура плавления 2570°) частично растворяется в расплавленных хлоридах. Это создает благоприятные условия для роста частиц восстановленного металла.

Кроме того, в присутствии хлоридов реакция восстановления протекает более спокойно, без местных перегревов.

Возможно, что хлориды влияют также и на механизм восстановления: реакция может протекать через промежуточную стадию образования хлоридов титана или циркония:



Осуществление процесса восстановления кальцием для окислов титана и циркония аналогично. Для восстановления необхо-

димо применять очищенный двукратной дистилляцией металлический кальций, содержащий незначительную примесь азота и углерода (содержание азота в очищенном кальции колеблется от 0,015 до 0,15%).

Так как титан и цирконий имеют более высокое сродство к азоту и углероду, чем кальций, то примеси этих элементов перейдут при восстановлении в титан и цирконий, что повлияет на качество металла. Кальций вводят в шихту в виде стружки в количестве на 25—50% выше теоретически необходимого по реакции.

В шихту добавляют хлорид кальция или смесь хлоридов $\text{CaCl}_2 + \text{BaCl}_2$ в молярном соотношении 2:1, что отвечает эвтектической смеси, имеющей температуру плавления 600°.

Ниже приведен примерный состав (в вес. ч.) шихт, рекомендуемых для восстановления окислов титана и циркония:

Для титана		Для циркония	
TiO_2	75	ZrO_2	120
Ca	100	Ca	120—160
$\text{CaCl}_2 + \text{BaCl}_2$	100	CaCl_2	110

Шихту брикетируют и брикеты нагревают до 1000—1200° в атмосфере инертного газа (гелий, аргон) в стальных аппаратах. При восстановлении брикетированной шихты улучшается контакт между компонентами шихты и создается возможность увеличить загрузку в один тигель.

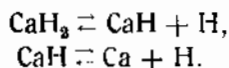
После выдержки в течение 1—3 час. при температуре 1000—1200° и охлаждения брикеты измельчают. Окись кальция и хлориды отделяют от металлических порошков обработкой массы водой, разбавленной соляной кислотой, муравьиной или уксусной кислотами. Последние растворяют окись кальция, но не действуют на титан и цирконий.

Полученные порошки металлов обычно содержат не более 98% металла (остальное — кислород и другие примеси). Поэтому иногда применяют дополнительное их восстановление кальцием с добавкой хлористых солей. Качество порошков, получаемых восстановлением окислов, ниже, чем восстановленных из хлоридов титана и циркония. Поэтому для производства ковкого титана и циркония в настоящее время применяют порошки хлоридного восстановления.

Восстановление окислов гидридом кальция

Для восстановления окислов титана и циркония, кроме металлического кальция, в качестве восстановителя применяют гидрид кальция (CaH_2). Гидрид кальция образуется при действии водорода на металлический кальций при температуре 400—600°.

При температуре выше 800° гидрид диссоциирует на кальций и атомарный водород:



При 970° равновесное давление водорода над гидридом достигает 750 мм рт. ст.

Гидрид кальция, таким образом, имеет два восстанавливающих агента — кальций и атомарный водород. Восстановление гидридом кальция может быть выражено реакцией, аналогичной для TiO_2 и ZrO_2 :



В результате восстановления получают гидриды титана и циркония — TiH_2 и ZrH_2 , из которых получают металлы путем нагревания их в вакууме при температуре 1100 — 1200° . В этих условиях происходит почти полное удаление водорода из гидридов.

Работы советских исследователей Г. А. Меерсона и О. П. Колчина показали, что основную роль при восстановлении гидридом кальция играет металлический кальций, а не атомарный водород.

Применение гидрида кальция целесообразно в том случае, когда желательно получить при восстановлении окислов титана или циркония гидриды этих металлов, которые находят самостоятельное применение.

Восстановление гидридом кальция производят в трубчатых печах в атмосфере водорода.

Гидрид кальция смешивают с двуокисью титана или циркония, полученную смесь набивают в железные трубки (патроны), которые загружают в печь. Реакция восстановления протекает при 900 — 1000° .

Гидридные порошки отмывают от окиси кальция обработкой разбавленными кислотами (соляной, муравьиной или уксусной).

§ 57. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Компактные титан и цирконий из металлических порошков получают тремя способами: 1) порошковой металлургии, 2) плавки и 3) термической диссоциации гидридов.

Способ порошковой металлургии

Порошок титана или циркония прессуют в стальных пресс-формах под давлением 7 — 8 т/см². Прессованные заготовки затем спекают в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. при температуре

1000—1200° в течение 10—16 час. В процессе спекания водород, магний и другие летучие примеси удаляются, и происходит усадка (сокращение размеров) заготовки. Послековки спеченных заготовок и последующего отжига их при температуре 1000° получают металл, поддающийся дальнейшей механической обработке давлением (прокатка в листы, протяжка в проволоку).

Кроме обычного способа порошковой металлургии, для титана применяют и другой, состоящий в совмещении операций прессования порошка, спекания и механической обработки давлением. Сущность способа состоит в следующем. Порошок титана плотно набивают в стальную трубку, концы трубки заваривают и затем подвергают трубке с порошком горячей прокатке при 900°. Защитная стальная оболочка предохраняет металл от окисления.

Стальная оболочка легко снимается с прокатанного металла, что, вероятно, объясняется образованием на контакте между сталью и титаном тонкого слоя хрупкого железо-титанового сплава.

Общим недостатком способа порошковой металлургии является ограниченность размеров получаемых изделий. В некоторой степени этот недостаток устраняется в способе горячей прокатки в защитных трубках.

Способ плавки

В последнее время разработаны конструкции печей для плавки и отливки титана и циркония, позволяющие получать крупные слитки ковких металлов.

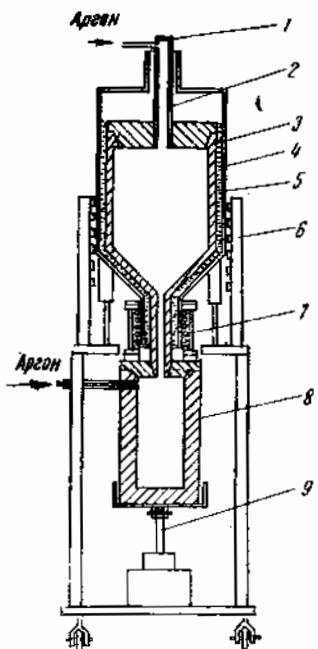
Плавка производится в атмосфере чистого инертного газа (аргона, гелия) или в вакууме. Для плавки могут применяться тигли из чистого графита, из двуокиси тория или (в случае применения электродуговой плавки) медные, охлаждаемые водой. Несмотря на высокое сродство титана и циркония к углероду, плавка в графитовых тиглях возможна, так как прямое взаимодействие между расплавленными металлами и поверхностью графита протекает медленно. Кроме того, на поверхности тигля образуется корочка карбидов титана и циркония, не растворимых в расплавленных металлах. Эта корочка препятствует взаимодействию металлов с графитом.

На рис. 78 приведена схема индукционной печи с графитовым тиглем, пригодным для плавки титана и циркония. Нагревание графитового тигля и помещенного в тигель металла осуществляется токами высокой частоты. Токи высокой частоты подводятся к индуктору — цилиндрическому соленоиду, выполненному из медных, охлаждаемых водой, трубок.

При прохождении переменного тока по виткам индуктора вокруг него создается переменное магнитное поле. Магнитный поток пронизывает помещенный в центре индуктора тигель с металлом и вызывает в них появление вихревых токов (токов Фуко), нагревающих тигель и металл.

Рис. 78. Схема индукционной печи для плавки титана:

1 — смотровое окно; 2 — графитовая труба; 3 — графитовый тигель; 4 — заслонка из сажи (теплоизоляция); 5 — кварцевая труба; 6, 7 — индукционные катушки (индукторы); 8 — изложница (графитовая или медная с водяным охлаждением); 9 — устройство для подъема и опускания изложницы



Перед загрузкой порошка титана в тигель канал, соединяющий изложницу с тиглем, забивают пробкой из губчатого титана. Плавка производится в атмосфере чистого аргона.

Схема печи с электродуговым нагревом показана на рис. 79. Плавка ведется в медном охлаждаемом водой тигле, служащем одним из электродов. Другой электрод — вольфрамовый, установленный в центре тигля, также охлаждается водой. Во время плавки вольфрамовый электрод вращается. Плавка ведется в атмосфере аргона. При пропускании электрического тока возникает электродуга между вольфрамовыми электродами и порошком титана, помещенным в тигель. Титан плавится. Взаимодействия между титаном и охлаждаемой поверхностью медного тигля не происходит.

Способ термической диссоциации иодидов

Выше указывалось, что компактные титан и цирконий наиболее высокой степени чистоты получают по способу термической диссоциации иодистых солей.

В этом способе получение компактных металлов сочетается одновременно с рафинированием (очисткой) исходных порошкообразных титана и циркония.

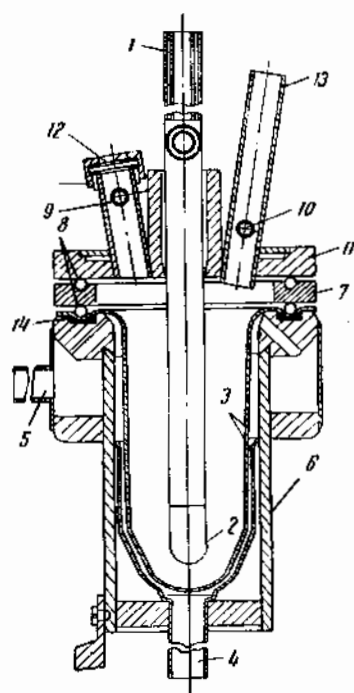
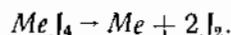


Рис. 79. Схема электродуговой печи для плавки титана:

1 — охлаждаемый водой электрод; 2 — вольфрамовый наконечник электрода; 3 — медный, охлаждаемый водой тигель; 4 — патрубок для выпуска воды; 5 — патрубок для выпуска воды; 6 — латунный корпус печи; 7 — фибровая изоляция; 8 — резиновые уплотнения; 9 — патрубок выпуска аргона; 10 — патрубок для выпуска аргона; 11 — латунная крышка, охлаждаемая водой; 12 — смотровое окно; 13 — труба для загрузки материала; 14 — резиновое уплотнение

Порошкообразные титан и цирконий при низкой температуре (200—500°) взаимодействуют с парами иода с образованием легко летучих иодистых солей (TiJ_4 кипит при 337°, ZrJ_4 сублимирует при 430°). Газообразные иодиды приводятся в соприкосновение с накаливаемой до 1200—1400° тонкой вольфрамовой нитью. При этом происходит диссоциация иодида на металл и иод:



Образующиеся при диссоциации титан и цирконий конденсируются на нити. Процесс осуществляется в сосуде из тугоплавкого стекла (типа пирекс) или в металлическом сосуде. На рис. 80 приведен эскиз стеклянного сосуда.

В сосуд впаяны два вольфрамовых или молибденовых электрода, к которым прикреплена V-образная тонкая вольфрамовая проволока (диаметр 0,02 мм).

Вдоль стенок сосуда расположена вольфрамовая или молибденовая сетка. Кольцевое пространство между сеткой и стенками сосуда заполняют порошком титана или циркония. В отводе сосуда находится иод.

Иода загружают меньше, чем нужно для связывания всего титана или циркония в иодид, так как в процессе диссоциации иод освобождается и вступит во взаимодействие с новыми порциями порошкообразных металлов.

Воздух из сосуда предварительно откачивают до разрежения 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. Затем сосуд ставят в термостат с температурой 200—500° (в зависимости от принятого режима). При этом колба заполняется парами иодида, образовавшегося в результате реакции между иодом и порошком металла.

Вольфрамовую нить нагревают электротоком до 1200—1400°, причем по мере осаждения металла диаметр нити будет увеличиваться. Для поддержания постоянной температуры необходимо увеличивать силу тока. Путем такого постепенного наращивания можно получить прутки титана или циркония диаметром 6 мм и более.

Для получения плотного металла необходимо процесс наращивания вести медленно. Это достигается регулированием давления пара иодида в аппарате. Процесс ведет длительное время — сутки и более.

На рис. 81 показан внешний вид получаемых прутков циркония.

Увеличение производительности аппарата достигается за счет увеличения количества нитей в одной колбе.

Загрязнение металла вольфрамом ничтожно, так как площадь сечения вольфрамовой нити в 9—10 тыс. раз меньше площади сечения получаемого прутка.

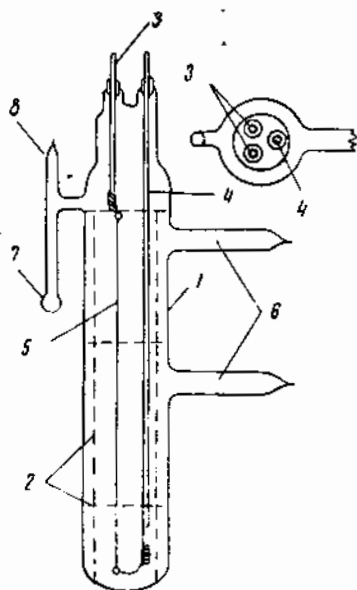


Рис. 80. Схема стеклянного сосуда для диссоциации иодидов:

1 — стеклянная колба; 2 — вольфрамовая или молибденовая сетка; 3 — вольфрамовые электроды; 4 — вольфрамовый стержень для поддержки вольфрамовой нити; 5 — вольфрамовая нить; 6 — отвод для загрузки порошок металла; 7 — отвод для иода; 8 — патрубок, присоединяемый к системе откачки



Рис. 81. Внешний вид прутков иодидного циркония

В табл. 33 сопоставлена чистота титана, полученного иодидным способом и способом восстановления хлорида магнием.

Таблица 33

Примеси в титане, полученном различными способами

Примеси	Содержание примесей, %	
	иодидный титан	порошок титана хлоридного восстановления
Si	0,01—0,05	Не определ.
Fe	0,01—0,05	0,1
Mg	0,005	0,4—0,5
Mn	0,05—0,01	Не определялся
C	0,02—0,03	0,01—0,05
N	0,002—0,003	0,01—0,03
Cl	—	0,1
H	—	0,1
O	—	0,05—0,1

Глава X

БЕРИЛЛИЙ

§ 58. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БЕРИЛЛИИ

Элемент бериллий был открыт в 1797 г. и впервые получен в виде металла в 1827 г. восстановлением хлористой соли калием. До 70-х годов XIX в. оставался нерешенным вопрос, является ли бериллий двух- или трехвалентным. Только Д. И. Менделеев окончательно установил его принадлежность ко второй группе периодической системы, подтвердив мнение русского исследователя В. Авдеева, считавшего BeO «магнезиальной», т. е. двухвалентной окисью.

Свойства бериллия

Физические свойства. Бериллий входит в состав II группы периодической системы Д. И. Менделеева; его порядковый номер 4, атомный вес 9,02. По внешнему виду металл светло-серого цвета в компактной форме и темносерого — в форме порошка. Бериллий — один из самых легких металлов. Удельный вес бериллия 1,842. Известен в двух модификациях — низкотемпературной (α -бериллий) и высокотемпературной (β -бериллий). Температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ составляет 630° . Кристаллическая структура α -бериллия гексагональная с плотной упаковкой; параметры решетки: $a = 2,28 \text{ \AA}$, $c = 3,61 \text{ \AA}$, $c : a = 1,58$. Для β -бериллия достоверных данных о структуре решетки нет.

Механические свойства. Бериллий, содержащий даже малые количества примесей (0,1—0,2%), хрупок и не поддается механической обработке прокаткой и волочением. Особенно хрупок бериллий, загрязненный кислородом. С повышением температуры до $500\text{--}600^\circ$ пластичность такого бериллия несколько возрастает. Весьма чистый (99,98—99,99%) бериллий, напротив, вязок и пластичен даже при обычной температуре. Твер-

дость H_B для металла с содержанием 99,8—99,9% Be составляет 120—130 кг/мм², для металла с содержанием 99,95% Be — 110 кг/мм², для металла с содержанием 99,99% Be — 60—65 кг/мм². Модуль упругости 30 000 кг/мм².

Термические свойства. Температура плавления бериллия 1285°. Упругость паров бериллия (в мм рт. ст.) в зависимости от температуры характеризуется цифрами:

при 1406°	0,001
» 1530°	5
» 2967°	760

Бериллий обладает самой высокой теплотой плавления среди металлов; скрытая теплота его плавления составляет 260 кал/г. Термический коэффициент расширения приблизительно в два раза меньше, чем для алюминия и магния; его значения в зависимости от температуры выражаются цифрами:

Температура, °C	$\alpha \cdot 10^6$
20—100	12,3
100—200	13,3
200—300	14,0
300—400	14,8
400—500	15,5
500—600	16,1
600—700	16,8

Теплопроводность бериллия при 20° составляет 0,385 кал/см · сек · град; атомная теплоемкость в пределах 300—1200° К может быть рассчитана из уравнения:

$$C_p = 4,698 + 1,555 \cdot 10^{-3} T - 1,210 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ ккал/кг-атом.}$$

Электропроводность бериллия при 20° равна $5,4 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. составляет ~ 43% от электропроводности меди. Ионизационный потенциал бериллия равен 9,28 электрон-вольт.

Бериллий обладает высокой проникаемостью для рентгеновских лучей с длиной волны ~ 1 Å. Его проникаемость в ~ 16—17 раз выше, чем у алюминия. Это позволяет использовать его для окон рентгеновских трубок.

Химические свойства. Вследствие образования на бериллии тонкой окисной пленки, компактный металл устойчив в чистом кислороде и на воздухе при комнатной температуре. Тонкий порошок металла менее устойчив и в атмосфере кислорода загорается с излучением ослепительного света.

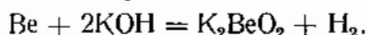
Порошкообразный бериллий также покрывается пленкой нерастворимой гидроокиси, поэтому очень медленно разлагает воду при комнатной температуре. Компактный металл не разлагает пары воды даже при красном калении.

Бериллий соединяется при нагревании с хлором с образованием хлорида BeCl_2 , труднее — с бромом и йодом.

С парами серы образует сульфид BeS . Порошкообразный бериллий соединяется с азотом, образуя нитрид Be_3N_2 . С углеродом дает карбиды Be_2C и BeC_2 , разлагающие воду с выделением соответственно метана и ацетилена. Гидридов бериллий не образует.

Металл растворяется в соляной и серной кислотах любой концентрации. Холодная азотная кислота не растворяет бериллий, вследствие образования на его поверхности защитной окисной пленки. В горячей азотной кислоте бериллий растворяется.

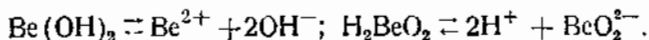
Бериллий, как и алюминий, растворяется в водных растворах щелочей с образованием бериллатов:



Однако бериллий по сравнению с алюминием более устойчив по отношению к щелочам.

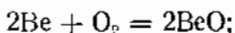
Свойства соединений бериллия

Окислы. Бериллий с кислородом образует только один окисел BeO (белого цвета), в свою очередь образующий с водой гидроокись. Подобно гидроокиси алюминия, гидроокись бериллия имеет амфотерный характер, т. е. гидроокись бериллия диссоциирует на ионы и как кислота и как щелочь:

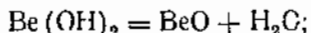


Окись бериллия может быть получена:

1) при горении порошкообразного металла в кислороде или на воздухе:



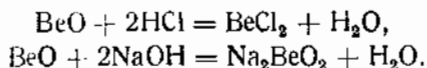
2) прокаливанием гидроокиси $\text{Be}(\text{OH})_2$ при 400–500°:



3) прокаливанием сульфата, карбоната или нитрата бериллия.

Температура плавления окиси бериллия ~ 2570°; BeO является весьма прочным соединением — теплота образования составляет 138 ккал/моль. Удельный вес BeO 3,025.

Растворимость окиси бериллия в воде ничтожна (от 0,002 до 0,008 миллимоля BeO в 1 л H_2O); свежеприготовленная окись бериллия легко растворяется в кислотах, щелочах и углекислом аммонии:

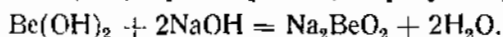


После сильного прокаливания растворимость окиси бериллия понижается; после прокаливания она хорошо растворяется только в плавиковой кислоте, расплавленном криолите и расплавленном бисульфате калия:

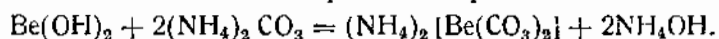


Гидрат окиси бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ осаждается из растворов солей бериллия растворами щелочей, аммиака, сернистого аммония в виде желатинообразного осадка состава $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

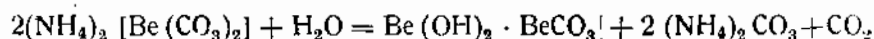
Растворимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ в аммиаке незначительна; в кислотах и щелочах $\text{Be}(\text{OH})_2$ растворяется, образуя бериллаты:



Бериллаты щелочных металлов в воде сильно гидролизуются и поэтому не могут быть получены из водных растворов, но могут быть выделены из спиртовых. В растворе углекислого аммония гидроокись бериллия, в отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$, растворяется с образованием комплексного карбоната бериллия:



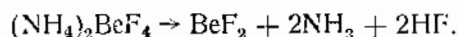
Комплексный карбонат гидролизуются при кипячении по реакции:



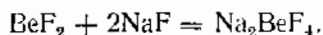
с выделением труднорастворимой основной соли бериллия.

Гидроокись бериллия быстро «стареет» и теряет способность растворяться в щелочах и даже кислотах (переходит из аморфного состояния в устойчивую кристаллическую форму).

Соединения с галоидами. Фтористый бериллий BeF_2 получается при действии фтора на окись или карбид бериллия или разложением комплексного фторобериллата аммония при нагревании в атмосфере CO_2 :



Фтористый бериллий — белое кристаллическое вещество, весьма гигроскопичное, плавящееся при 543° и кипящее при 800° . BeF_2 при нагревании в воздухе или кислороде переходит в оксифторид $5\text{BeF}_2 \cdot 2\text{BeO}$; с фтористыми солями щелочных металлов и аммония образует комплексные фторобериллаты:

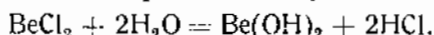


BeF_2 в отличие от AlF_3 легко растворяется в воде. Это используется для разделения алюминия и бериллия при гидрометаллургических операциях переработки сырья.

Фторбериллат натрия, образующийся в двух кристаллических модификациях (ромбической и моноклинической), плавится при температуре около 350°. Растворимость его в воде в зависимости от температуры характеризуется следующими данными:

Температура, °C	Растворимость Na ₂ BeF ₄ в 100 г раствора, г
0	1,31
20	1,41
40	1,88
60	2,19
80	2,55
94	2,70

Хлористый бериллий BeCl₂ образуется при нагревании до 600° в токе хлора металла или смеси BeO + C и представляет белое кристаллическое соединение с температурой плавления 405°, возгоняется при 450°, кипит при 488°. Уд. вес BeCl₂ — 1,904. Хорошо растворяется в воде и кристаллизуется из водных растворов в виде кристаллогидрата BeCl₂ · 2H₂O. Во влажном воздухе гидролизуются с выделением хлористого водорода:



BeCl₂ легко растворяется в органических растворителях — спирте, эфире — и склонен к образованию металлоорганических соединений.

Серноокислый бериллий. Получается растворением окиси бериллия в горячей концентрированной серной кислоте:



Термографическими исследованиями Д. А. Филкова и С. Д. Шаргородского установлено, что при 580—635° происходит полиморфное превращение безводного сульфата бериллия, а при 760—830° начинается термическая диссоциация с выделением SO₃; при 1200—1300° разложение заканчивается.

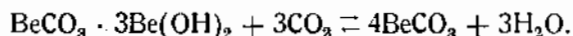
Сульфат бериллия хорошо растворяется в воде, при этом его растворимость увеличивается с повышением температуры:

Температура, °C	Растворимость BeSO ₄ , % (вес.)
30	29,75
40	31,11
85	42,28
95,4	52,35
111	54,70

Из водных растворов сульфат выделяется в форме кристаллогидрата BeSO₄ · 4H₂O. С серноокислыми солями щелочных металлов, а также аммония, меди и цинка образует двойные соли типа Me₂SO₄ · BeSO₄ · xH₂O, хорошо растворимые в воде.

Углекислый бериллий. BeCO_3 образуется при взаимодействии углекислого газа с основными углекислыми солями: $\text{BeCO}_3 \cdot 3\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{BeCO}_3 \cdot 5\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и др., представляющими собой твердые растворы углекислого бериллия в гидроксиде. Состав основных углекислых солей непостоянен и зависит от температуры и концентрации раствора.

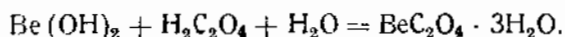
Реакция образования углекислого бериллия из основной соли может быть выражена уравнением:



Под действием воды углекислый бериллий легко гидролизуется с образованием основных солей.

Углекислые соли бериллия растворяются в избытке углекислого аммония и несколько труднее — в избытке углекислых натрия и калия с образованием двойных солей, например $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{BeCO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{BeCO}_3$ и т. п.

Щавелевокислый бериллий. $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается осаждением из насыщенного раствора $\text{Be}(\text{OH})_2$ щавелевой кислотой:



При нагревании до $100-105^\circ$ $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ переходит в моногидрат $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при $200-350^\circ$ разлагается с образованием окиси бериллия. Щавелевокислый бериллий легко образует двойные соли с оксалатами щелочных металлов, например $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Области применения

В основном бериллий используется для изготовления сплавов.

Сплавы с медью (бериллиевые бронзы) содержат обычно до 2,5—3% Be. Бериллий в меди повышает ее твердость, прочность и сопротивление усталости. Твердость термически не обработанного сплава меди с 2% Be составляет $H_B = 98-100 \text{ кг/мм}^2$, а предел прочности на разрыв $\sim 50 \text{ кг/мм}^2$.

Сплавы обладают способностью к старению, приводящему в результате длительного нагревания закаленных с $730-800^\circ$ сплавов при $210-370^\circ$ к повышению твердости до 400 кг/мм^2 и сопротивления разрыву до $120-130 \text{ кг/мм}^2$.

Высокие механические свойства (особенно сопротивление усталости) бериллиевых бронз обусловили их широкое применение для изготовления ответственных деталей машин — пружин, седел клапанов, подшипников, деталей различных приборов, часовых механизмов, деталей телефонных и телеграфных аппаратов. Отсутствие искрения при ударе позволяет использовать их

для изготовления безыскрового инструмента (зубила, молотки и т. п.), работающего с легковоспламеняющимися материалами.

На рис. 82 показаны изделия из меднобериллиевого сплава: пружины, улитки барометров-анероидов и др.

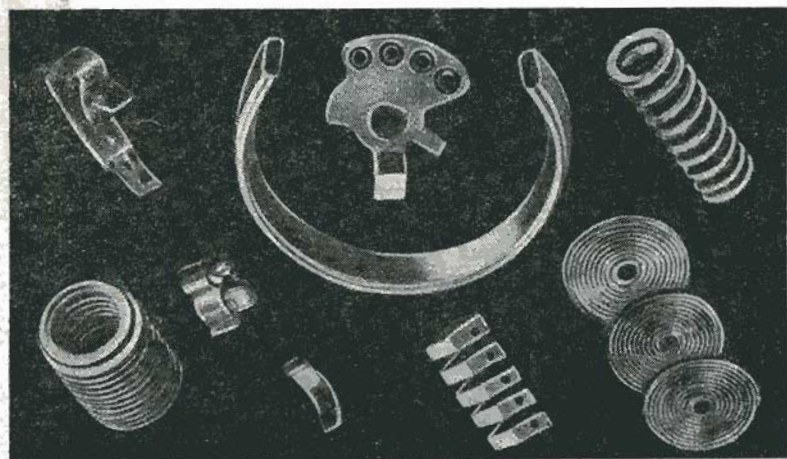


Рис. 82. Изделия из меднобериллиевого сплава

Бериллиевые бронзы обладают высокой коррозионной устойчивостью при нагревании на воздухе, а также при эксплуатации их в морской воде.

Сплавы железа с бериллием весьма тверды, но хрупки, вследствие крупнозернистой структуры. Введение бериллия в железо увеличивает коэрцитивную силу последнего; сплавы Fe—Be способны стареть с соответственным повышением твердости и прочности.

Введение бериллия в сплавы железа с никелем и хромом способствует измельчению структуры; сплавы наряду с высокой твердостью становятся достаточно вязкими и коррозионноустойчивыми. Хромоникелевые стали, содержащие бериллий, имеют повышенную жаростойкость.

Для введения бериллия в железо и сталь используется обычно ферробериллий с содержанием до 80% Be.

Сплавы никеля с бериллием, содержащие от 1,7 до 1,9% Be, обладают высокой прочностью (сопротивление разрыву около 180 кг/мм^2) и кислотоустойчивостью, а также способностью сохранять твердость до температур $400\text{--}500^\circ$.

Сплавы алюминия и меди с добавками бериллия в количествах от 0,2 до 0,75% имеют повышенное сопротивление разрыву при обычной и высоких температурах и стойки против окисления при температурах термической обработки. Сплавы бериллия с железом или никелем могут найти применение в химическом машиностроении и других отраслях промышленности.

Применение собственно бериллия ограничено вследствие его относительно низкой пластичности, затрудняющей механическую обработку. Металлический бериллий применяется, как указано выше, в качестве материала окон рентгеновских трубок, а также в ядерной физике как источник нейтронов, получающихся при облучении бериллия ядрами гелия или дейтронами.

Для изготовления окон рентгеновских трубок бериллиевый порошок обрабатывают разбавленной азотной кислотой для удаления с поверхности окисных пленок, прессуют в пластинки толщиной 1—2 мм и спекают при температуре несколько ниже температуры плавления бериллия.

Оксид бериллия, химически устойчивая и имеющая высокую температуру плавления, применяется в качестве огнеупора, а также входит в состав огнеупорных материалов, изготовленных из других тугоплавких окислов. Из огнеупоров, содержащих бериллий, готовят тигли, футеровку печей, прессформы для горячего прессования металлических порошков с косвенным или прямым обогревом и т. п.

Известно применение окиси бериллия в качестве катализатора при ряде химических реакций, а также при изготовлении люминисцентных ламп.

§ 59. МИНЕРАЛЫ И РУДЫ БЕРИЛЛИЯ

Содержание бериллия в земной коре составляет $4-6 \cdot 10^{-4}\%$ (вс.); наиболее часто встречается в форме алюмосиликатов $x\text{BeO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, являющихся продуктами разрушения горных пород, а также в глиняных почвах, где содержание бериллия достигает иногда $10^{-3}\%$ бокситах и т. п.

Главным минералом бериллия является берилл; некоторое промышленное значение имеют также фенакит и гельвин.

Берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ имеет химический состав 14,1% BeO, 19,0% Al_2O_3 , 66,9% SiO_2 . В виде примесей часто присутствуют Na_2O , Li_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O . В зависимости от рода примесей берилл окрашен в зеленоватый, желтый, голубой, иногда розовый цвет. Окрашенные и хорошо кристаллизованные разновидности берилла относятся к драгоценным камням: изумруд, окрашенный в зеленый цвет (примесь хрома); аквамарин, синевато-голубой окраски; воробьевит — розовая разновидность, содержащая цезий; гелиодор — желтая, с содержанием окиси железа.

Берилл часто ассоциируется с полевыми шпатами, слюдами, кварцем, а также хризобериллом $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, фенакитом $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$.

Твердость берилла 7,5—8 по минералогической шкале, удельный вес 2,61—2,63.

Фенакит. Силикат бериллия $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ или Be_2SiO_4 содержит 45,5% BeO и 54,5% SiO_2 , а также незначительные примеси MgO , CaO , Al_2O_3 , Na_2O .

Фенакит бесцветен или окрашен в слабожелтый цвет; твердость 7,5 по минералогической шкале, уд. вес 2,96—3,0. Часто ассоциируется с бериллом, хризобериллом, полевыми шпатами; особенно часто встречается с изумрудами. Окрашенные разновидности фенакита могут использоваться для ювелирных целей. Крупных скоплений фенакит не образует.

Гельвин $\text{Mn}_3[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$. Содержит 13,6% BeO, а также FeO (до 15%). Цвет обычно желтый, реже — зеленый, твердость 6—6,5, уд. вес 3,16—3,36.

Месторождения. Месторождения берилла, кроме СССР, находятся в США, Колумбии, Южной Африке, Бразилии, Австралии, Аргентине и на Мадагаскаре. Небольшие залежи скоплений фенакита и гельвина известны в Норвегии.

Обогащение. Бериллиевые руды обычно бедны металлом; так, например, комплексные пегматитовые руды одного из известных месторождений содержат в среднем 0,4—0,5% BeO.

Для концентрирования бериллия с целью технологической переработки применяется ряд методов обогащения бериллиевых руд.

Обогащение бериллиевых руд раньше велось в основном методом ручной рудоразборки; в последнее время для обогащения предложен метод флотации с олеиновой кислотой и сосновым маслом после предварительной обработки руды плавиковой кислотой или раствором фторидов щелочных металлов в присутствии серной кислоты.

Иногда с целью сохранения крупных кристаллов берилла руду (куски до 125 мм) измельчают в трубных мельницах без дробящих тел с последующим отделением кристаллов грубой флотацией или ручной рудоразборкой, а затем измельчают оставшуюся руду в шаровых мельницах и обогащают ее, отделяя флотацией молибденит и флюорит; берилл остается во флотационных хвостах.

Содержание BeO в концентратах берилла составляет 10—13%, содержание $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ — не ниже 75—78%.

Гельвиновая руда может обогащаться гравитацией или электросепарацией.

§ 60. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Практическое промышленное значение имеют главным образом бериллиевые концентраты, конечным продуктом переработки которых является BeO или хлористый бериллий.

Вскрытие бериллиевых концентратов с целью извлечения бериллия может быть произведено рядом способов, которые можно сгруппировать по признаку применяемых для разложения реагентов.

1. Щелочное вскрытие — сплавление, спекание или обработка водными растворами KOH , NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaO с последующим разделением соединений алюминия, кремния и бериллия гидрометаллургическим путем.

2. Спекание с кремнефтористым натрием с образованием фторобериллата натрия, переходящего после обработки щелочью в гидроокись бериллия, прокаливаемую до окиси.

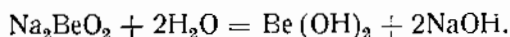
3. Хлорирование с отгонкой хлорида бериллия, непосредственно используемого для производства бериллия электролизом.

В результате щелочного вскрытия обычно получают раствор, содержащий соединения бериллия и примеси — главным образом соли алюминия, железа и кремнекислоту.

Для выделения соединений бериллия из таких растворов известен ряд методов, основанных на различиях в свойствах соединений бериллия, алюминия, железа и кремния.

1. Сульфатный способ, основанный на отделении сульфата бериллия от алюминия, осаждаемого в виде алюминиево-аммонийных квасцов.

2. Гидролитический способ, основанный на способности бериллатов, получаемых при сплавлении берилла с едкими щелочами (при кипячении), в отличие от алюминатов гидролизаться с образованием $\text{Be}(\text{OH})_2$:



3. Аммиачный способ. При обработке растворов, содержащих железо, алюминий и бериллий, аммиаком или сернистым аммонием в первую очередь выпадают гидроокиси железа и алюминия; таким образом можно отделить бериллий от главной массы примесей.

4. Оксалатный способ. При обработке растворов, содержащих бериллий, концентрированным раствором щавелевокислого калия образуется малорастворимый двойной оксалат бериллия-калия $2\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в то время как оксалаты примесей хорошо растворимы.

§ 61. СУЛЬФАТНЫЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Наибольшее распространение из перечисленных способов получил сульфатный метод, основанный на неспособности бериллия, в отличие от алюминия, образовывать квасцы и на низкой растворимости алюминиевоаммонийных квасцов в растворе сульфатов бериллия и аммония.

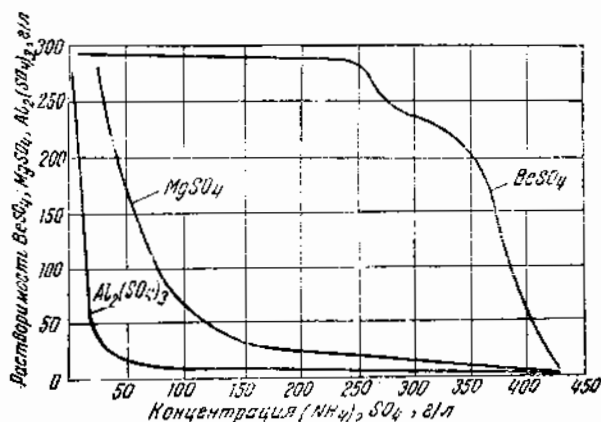


Рис. 83. Зависимость растворимости $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BeSO_4 и MgSO_4 от концентрации раствора сульфата аммония

На рис. 83 приведена зависимость растворимости $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BeSO_4 и MgSO_4 от концентрации раствора сульфата аммония. В то время как растворимость алюминиево-аммонийных квасцов при концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 100 г/л и более сравнительно невысока (5—8 г/л), растворимость сульфата бериллия [до концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \sim 250$ г/л] составляет ~ 300 г/л раствора. Сульфат магния (магний — частая примесь в бериллисовых концентратах) ведет себя аналогично алюминию, т. е. незначительно растворяется в присутствии сульфата аммония.

Одна из технологических схем переработки берилловых концентратов сульфатным методом представлена на рис. 84.

Сплавление. Концентрат, смешанный с известью в отношении 2:1, переплавляется в электрических печах с углеродистой футеровкой при 1500—1600° или спекается во вращающихся печах. Предпочтительно осуществлять сплавление, так как в случае спекания компоненты шихты должны подвергаться тонкому измельчению и более тщательному смешиванию, чем при плавке, но и при этом полнота и скорость процесса при спекании уступает таковым при сплавлении.

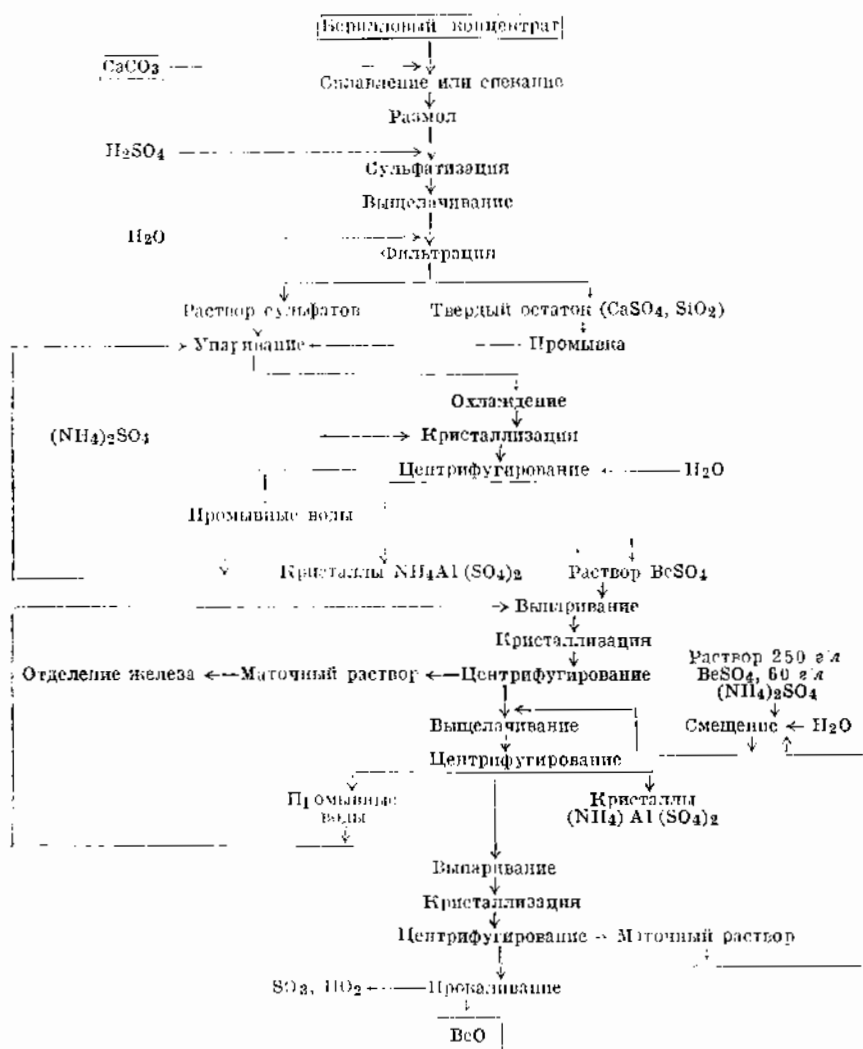
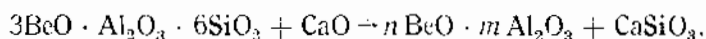


Рис. 84. Технологическая схема производства окиси бериллия сульфатным методом

При сплавлении или спекании берилл разлагается с образованием алюминатов бериллия переменного состава, сравнительно легко поддающихся последующей обработке серной кислотой, и силиката кальция:



Сульфатизация. Плав, полученный в электропечи или спек из вращающейся печи после грануляции в воду (образование хрупких гранул, так называемого «бериллиевого стекла»), измельчается в шаровой мельнице до крупности — 150—200 меш. Измельченный материал поступает на сульфатизацию — обработку в реакторе концентрированной серной кислотой (с 10%-ным избытком против теоретического количества, необходимого для образования сульфатов алюминия, бериллия и магния). Сульфатизация производится в стальном реакторе концентрированной серной кислотой или 63%-ной серной кислотой в автоклавах, причем, кроме кислоты, добавляется вода для разогрева массы. Реакция сульфатизации продолжается около 2 час.

Выщелачивание. Образовавшиеся при обработке серной кислотой сульфаты алюминия, бериллия, магния и кальция выщелачиваются горячими промывными водами (от предыдущих циклов) во вращающихся горизонтальных выщелачивателях или реакторе с перемешиванием. При последующей фильтрации и отмывке твердого остатка (сульфат кальция и кремнекислота) получается раствор сульфатов уд. веса 1,12, подвергающийся упариванию до уд. веса 1,32 и содержания BeO — 32 г/л, Al_2O_3 — 35 г/л и Fe_2O_3 — 2—3 г/л.

Кристаллизация. Раствор поступает в кристаллизатор, где с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (с 25%-ным избытком против теоретического количества, необходимого для кристаллизации) производится осажденные алюминиевомагнيسых квасцов. Для их выделения охлаждают раствор до 15°; после осаждения квасцов маточный раствор выпаривают для выделения из него оставшихся квасцов и большей части сульфата бериллия. Последний обрабатывают раствором, содержащим 250 г/л BeSO_4 и 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В результате извлекают из сульфатного раствора большую часть BeSO_4 и получают раствор с концентрацией 750 г/л BeSO_4 , свободный от алюминия.

После выпаривания и кристаллизации этого раствора получают кристаллы тетрагидрата $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (выделяется всего лишь 30% сернокислого бериллия, содержащегося в растворе).

Маточный раствор после второй кристаллизации (см. схему рис. 114), содержащий сульфаты аммония и железа и некоторое количество BeSO_4 , вновь присоединяется, после отделения сульфата железа, к раствору, идущему на вторую кристаллизацию.

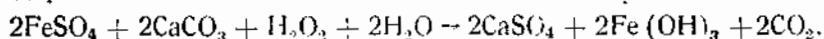
Содержание сульфата кальция в растворе сульфатов алюминия и бериллия определяется его растворимостью, составляющей 2 г/л при 20°; при выпаривании растворимость его понижается и CaSO_4 почти нацело выпадает в твердую фазу при осаждении квасцов.

Сушка и прокаливание. Полученные кристаллы $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отжимаются на центрифуге и прокаливаются с целью получения окиси бериллия:



Прокаливание осуществляется во вращающейся трубчатой печи при $1000-1100^\circ$; в результате получают окись бериллия, содержащую до 0,1% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 0,08% CaO и 0,2% SiO_2 .

Второй вариант сульфатного способа предусматривает коагуляцию кремнекислоты в растворе сульфатов, полученном после выщелачивания водой, с помощью клея и последующее отфильтровывание H_2SiO_3 и CaSO_4 на фильтрпрессах. Из горячего фильтрата, содержащего сульфаты бериллия и железа, осаждают при охлаждении раствора до 15° водой (циркулирующей в свинцовом змеевике) алюминиевоаммонийные квасцы. После их центрифугирования из фильтрата удаляют железо путем осаждения углекислым кальцием; одновременно все железо окисляют перекисью водорода:



Реакция проводится в освинцованном котле с паровой рубашкой при pH раствора 5,8—4,2.

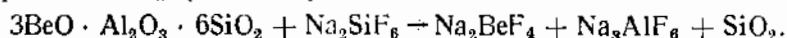
Отфильтрованный от гидроокиси железа и сульфата кальция раствор обрабатывают аммиаком для осаждения гидроокиси бериллия (содержание в ней $\text{BeO} \sim 6\%$). Выделенная гидроокись сушится 12 час. при 100° и прокаливается при 1000° для получения безводной BeO .

При этом варианте расход реагентов и воды на 100 кг исходного бериллового концентрата составляет (в кг):

извести	50
серной кислоты	240
сульфата аммония	37,5
перекиси водорода	1,5 л
мела	37,5
воды	800

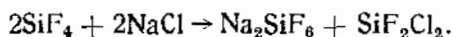
§ 62. СПЕКАНИЕ БЕРИЛЛОВОГО КОНЦЕНТРАТА С КРЕМНЕФТОРИСТЫМ НАТРИЕМ

Спекание бериллового концентрата с кремнефтористым натрием, применявшееся до недавнего времени для вскрытия берилловых концентратов, приводит к образованию фторобериллата натрия Na_2BeF_4 (по схеме):



Кремнефтористый натрий получается как побочный продукт при переработке апатитов на удобрения. При обработке серной

кислотой апатитовых концентратов, содержащих примесь алюмосиликатов, выделяется SiF_4 , который связывается хлористым натрием:



Берилловый концентрат (рис. 85) измельчается до крупности — 150 меш и смешивается в шихтовочном барабане с кремнефтористым натрием в отношении 1 : 1.

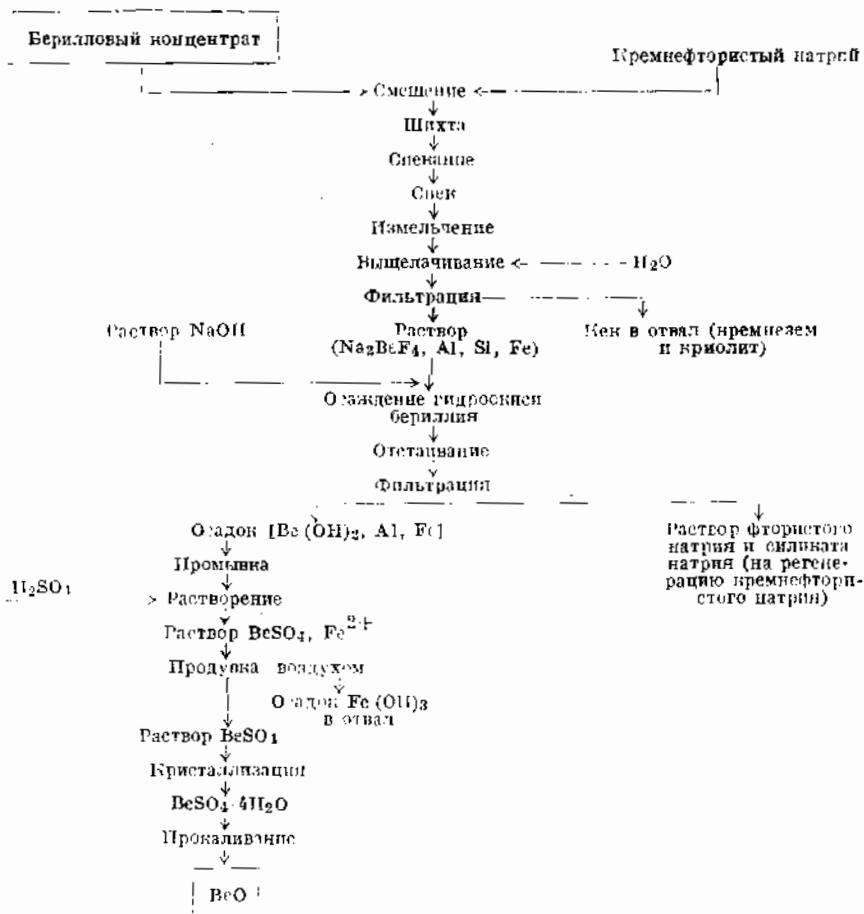
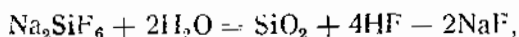


Рис. 85. Технологическая схема способа спекания с кремнефтористым натрием

Шихта спекается во вращающихся или муфельных печах при 700—750° в продолжение ~ 3 час.; спекание во вращающихся пе-

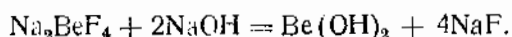
чах более рационально, так как теплопроводность шихты мала и толщина ее слоя при спекании в муфельных печах не может быть выше 25 мм. Во вращающихся печах толщина слоя может быть больше. В пламенных печах вести спекание не следует, так как содержащийся в газах водяной пар приводит к разложению кремнефтористого натрия:



причем образующийся SiO_2 препятствует дальнейшему разложению частиц берилла.

Спек измельчают и выщелачивают водой при нагреве острым паром; при этом в раствор переходит Na_2BeF_4 и часть алюминия, кремния и железа, а основная часть алюминия и кремния остается в твердой фазе.

После разделения твердой и жидкой фаз на фильтпресесе кек идет в отвал, а раствор содержит в пересчете на окислы 82—88% BeO , 6% Al_2O_3 и 6—10% SiO_2 (от общего количества растворенных солей) и некоторое количество железа. Из раствора при нагревании его паром до 40—50° осаждают 20%-ным раствором едкого натра гидроокись бериллия:



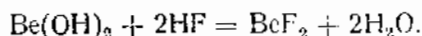
При этом избегают применения избытка едкого натра для предотвращения перехода бериллия в раствор в форме бериллатов.

Осадок гидроокиси после 2—3-часового отстаивания отфильтровывают на вакуумфильтрах и промывают при нагревании глухим паром до 70—80°.

После промывки осадок гидроокиси бериллия растворяют в серной кислоте. Раствор очищают от железа, выделяя его в виде гидроокиси или основных солей.

Из очищенного раствора кристаллизуют $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для перевода в окись бериллия сульфат прокаливают.

Иногда с целью получения фторокси бериллия, используемой для выделения бериллия электролизом, гидроокись бериллия обрабатывают не серной кислотой, а плавиковой:



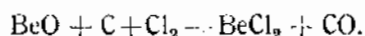
Обработку ведут в деревянных или стальных чанах.

Раствор BeF_2 выпаривают в вакуумных выпарных аппаратах из нержавеющей стали до содержания 40 г/л BeF_2 . Густой раствор ($\text{BeF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) выгружают на противни из нержавеющей стали, сушат в вакууме при 150—180° и прокаливают при 300°. Полученный продукт имеет состав $2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$.

§ 63. ПЕРЕРАБОТКА КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ ХЛОРИРОВАНИЯ

При хлорировании концентратов или окиси бериллия конечным продуктом является хлорид бериллия.

Хлорирование окиси бериллия осуществляется газообразным хлором в присутствии углерода:



Впервые процесс хлорирования окиси бериллия изучался русским исследователем В. Авдеевым¹, который еще в 1842 г. приготавлиал хлорид бериллия «накаливанием смеси угля и глицины (окись бериллия — Г. С.) в струе сухого хлора»; ряд исследований этого процесса выполнен советскими учеными В. И. Спицыным, А. И. Беляевым и Л. А. Фирсановой.

Смесь BeO и сажи медленно реагирует с хлором при 600° и быстрее при 800°. Углерод связывает кислород в CO, что вызывает сдвиг реакции в сторону образования хлорида бериллия.

На скорость хлорирования, кроме температуры процесса, влияет также температура прокаливания гидроокиси бериллия до BeO перед хлорированием. С повышением температуры прокаливания происходит рекристаллизация частиц окиси бериллия. При прокаливании при 1500° размеры частиц достигают 2—4 м, что снижает суммарную поверхность порошка окиси и, как следствие, уменьшает ее химическую активность.

В табл. 34 сведены значения температур хлорирования окиси бериллия и обычно сопутствующих ей примесей Fe₂O₃, Al₂O₃ и SiO₂, а также температуры плавления и кипения соответствующих хлоридов.

Таблица 34

Температуры хлорирования окислов бериллия, алюминия, железа и кремния в присутствии угля и температуры плавления и кипения хлоридов

Наименование окислов	Температура хлорирования, °C	Хлорид	Температура, °C	
			плавления	кипения
BeO	800	BeCl ₂	415	488
Al ₂ O ₃	800	AlCl ₃	160	183
Fe ₂ O ₃	300	FeCl ₃	302	315
SiO ₂	1000	SiCl ₄	—70,4	57

¹ В. Авдеев. О глицине и его соединениях, Горный журнал, ч. III, кн. IX, 1842, стр. 361.

Как следует из данных этой таблицы, при температуре хлорирования окиси бериллия (800°) в газовую фазу переходят совместно с BeCl_2 и хлориды алюминия, железа и кремния.

С увеличением температуры концентрация BeCl_2 в газовой фазе быстро возрастает и достигает, например при 927° , около 33%.

При охлаждении смеси хлоридов в первую очередь конденсируется хлорид бериллия и только затем — хлориды железа, алюминия и кремния. Практически хлорирование окиси бериллия осуществляется по схеме рис. 86.

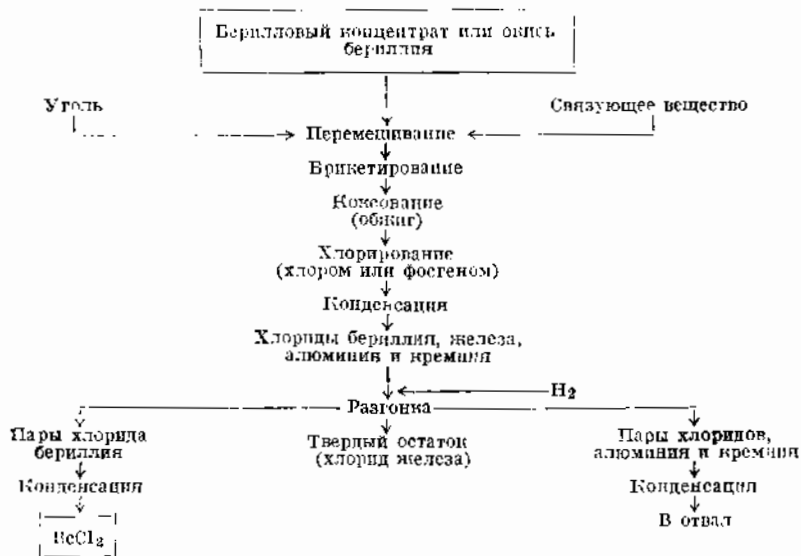
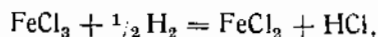


Рис. 86. Схема хлорирования бериллового концентрата или окиси бериллия

Сухую гидроокись бериллия с 50% BeO смешивают с углем в отношении 5:3 в продолжение 1 часа в смесителе. Шихта увлажняется дегтем и водой (на каждые 15 кг шихты 5 кг дегтя и 5 кг воды) и брикетируется на гидравлическом прессе под давлением 150 кг/см^2 . Цилиндрические брикеты обжигаются в течение 45 мин. при 1000° для удаления влаги, а затем хлорируются в шахтной электрической печи ($2 \times 2 \times 3 \text{ м}$), футерованной кислотоупорным кирпичом (рис. 87). Две стенки печи представляют собой графитированные пластины, служащие для подвода тока (напряжение 120 в). Хлор или фосген подается снизу печи, а хлорид бериллия отводится через трубопровод в верхнем своде печи и конденсируется в никелевом приемнике, имеющем форму бункера.

Полученный конденсацией хлорид бериллия, загрязненный хлоридами железа, алюминия и кремния, подвергается очистке перегонкой в железном муфеле прямоугольного сечения ($40 \times 120 \times 25$ см). В муфеле установлено несколько железных противней с хлоридом бериллия; обогрев муфеля ведется газом при температуре $500-550^\circ$ в продолжение 24 час. при непрерывном пропускании водорода. При этом железо восстанавливается до двухвалентного:



нелетучего при этой низкой температуре; остальные хлориды поступают в два никелевых коллектора, расположенных один над другим; причем в первом коллекторе, нагреваемом до 350° , осаждается хлорид бериллия (97% всего BeCl_2), а во втором, ненагретом, хлориды алюминия, кремния и до 3% хлорида бериллия.

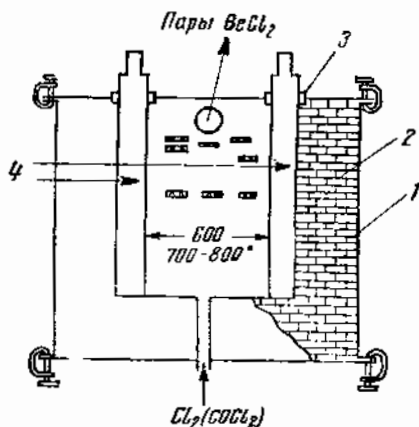


Рис. 87. Шахтная электрическая печь для хлорирования окиси бериллия:

1 — стальной кожух; 2 — кислотостойкий кирпич; 3 — изоляторы; 4 — угольные электроды ($120 \times 23 \times 1100$)

§ 64. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

Впервые металлический бериллий был получен в 1827 г. восстановлением хлористого бериллия металлическим калием, однако чистота его не превышала $\sim 80\%$. Вследствие большой химической прочности и высокой температуры плавления окиси бериллия получить из нее металл весьма затруднительно.

Электролиз водных растворов солей бериллия также не дает удовлетворительных результатов, и в настоящее время металлический бериллий обычно получают электролизом расплавленных солей или металлотермическим восстановлением некоторых галогенидных соединений бериллия. При этом различают следующие основные способы:

- 1) электролиз расплавленных хлоридов,
- 2) электролиз расплавленных фторидов,
- 3) восстановление фторида бериллия магнием.

Способ электролиза хлорида бериллия

Электролиз проводится из расплавленной смеси хлорида бериллия и хлористого натрия при температуре ниже температуры плавления бериллия.

Весовое отношение $\text{BeCl}_2 : \text{NaCl} = 1 : 1$. Это соотношение близко к составу эвтектики (58,7% BeCl_2 и 41,3% NaCl); плавящейся при 215° . Напряжение разложения эвтектического состава, по данным Ю. К. Делимарского и Е. М. Скобца, составляет в зависимости от температуры:

Температура, $^\circ\text{C}$	Напряжение разложения, в
420	2,68
600	1,99
700	1,93

Электролиз осуществляется в никелевом тигле диаметром 500 мм и высотой 800 мм с никелевой крышкой. Тигель является катодом, а анодом служит графитовый электрод диаметром 100 мм и длиной 1200 мм (рис. 88). Температура электролита 350° , напряжение, подаваемое одновременно на 10 электролизеров 40—50 в, сила тока 500 а. Выделяющийся при электролизе хлор удаляется через отверстие в крышке тигля. После 24 час. электролиза электролит подогревается до 500° и передается по никелевому сифону в серию других электролизеров, куда добавляется свежий хлорид бериллия, и электролиз продолжается.

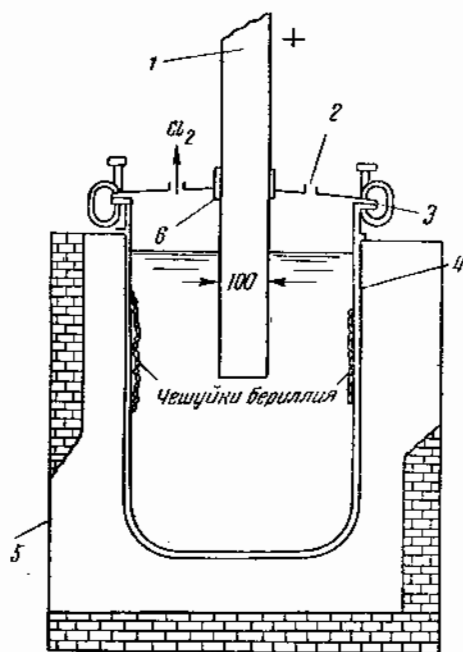


Рис. 88. Схема электролизера для электролиза хлорида бериллия:

1 — графитовый анод; 2 — отверстие для сифонирования расплавленных хлоридов в другой электролизер; 3 — заслончатая прокладка; 4 — никелевый тигель; 5 — электрическая печь; 6 — изолятор

Металлический бериллий, выделяющийся в форме чешуек на стенках тигля, извлекается в горячем состоянии и отжимается от электролита на ручном прессе с газовым обогревом. После охлаждения металл отмывается от хлорида бериллия холодной водой, от окиси алюминия — раствором щелочи и для удаления окиси бериллия — слабой азотной кислотой (1 л кислоты на 100 л воды). Промытый металл отжимается

от воды в бронзовой центрифуге емкостью 20 л, вращающейся со скоростью 1200 об/мин.

Выход по току составляет 60—65%. Содержание бериллия в чешуйках ~99%. Чешуйчатый бериллий прессуется в брикеты 40×4 мм на гидравлическом прессе под давлением 5 кг/см^2 . Брикеты сплавляются в компактный бериллий. Сплавление производится в тиглях из окиси бериллия в электропечи с молибденовым нагревателем. Переплавка осуществляется в токе водорода при 1400° , а затем повторяется в вакуумной печи (10^{-3} мм рт. ст.). Чистота бериллия, полученного после двух последовательных переплавов, составляет 99,8%, остальное — кислород.

Способ электролиза оксифторида бериллия

Производство бериллия электролизом оксифторида в настоящее время редко используется в промышленном масштабе.

Электролиз ведут при температуре выше точки плавления бериллия.

Исходным материалом является фторокись бериллия, способ приготовления которой описан выше.

Электролизером и одновременно анодом служит графитовый тигель с толстыми стенками, заключенный в железный кожух с водяным охлаждением. В графитовый блок вставлены стальные шины для подвода тока. Катод — стальная полая труба с водяным охлаждением. По мере осаждения бериллия на катоде он поднимается и лишь касается расплавленного электролита (во избежание взаимодействия химически активного бериллия с электролитом и его обратного растворения в последнем).

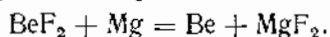
Металл получается в виде стержня длиной 30—55 см и диаметром 5—10 см. Состав электролита: 20—30% оксифторида бериллия, 50—55% BeF_2 и не более 14% NaF . Избыток фтористого натрия снижает выход по току, а выделяющийся натрий, выгорая на катоде, приводит к получению пористого металла. Процесс электролиза ведут в течение 15—20 дней, непрерывно добавляя свежую электролитную смесь. Температура ванны $1300\text{—}1400^\circ$, катодная плотность тока $70\text{—}75 \text{ а/см}^2$, анодная плотность тока $0,1\text{—}0,5 \text{ а/см}^2$; сила тока $1000\text{—}1100 \text{ а}$ при напряжении $40\text{—}55 \text{ в}$. Выход по току ~70%. Чистота бериллия составляет 98—99,5% (примеси Fe — 0,3%, Al — 0,1%, C — 0,05%).

При электролизе выделяются летучие и ядовитые фториды бериллия; для их улавливания устанавливаются электрофилтры.

Металлотермические методы производства бериллия

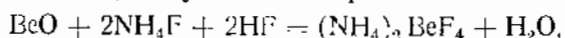
Металлотермический способ получения металлического бериллия основан на меньшей химической прочности некоторых галогенидных соединений бериллия по сравнению с галогенидными соединениями магния или кальция. Кроме того, важное значение

имеет и температура плавления галогидных соединений бериллия, значительно более низкая по сравнению с температурой плавления оксида. Разработан и используется в промышленности метод восстановления фтористого бериллия магнием или кальцием:



Для осуществления этого процесса применяется фтористый бериллий высокой чистоты. Он готовится разложением фторбериллата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, получаемого следующим образом.

Техническая окись бериллия, содержащая малые количества алюминия, растворяется в горячем водном растворе фтористого аммония или в плавиковой кислоте, или в их смеси. Растворение ведут в реакторе с мешалкой и паровым обогревом. Для нейтрализации плавиковой кислоты (начальная концентрация которой в растворе составляет до 85 г/л) применяют избыток окиси бериллия, которая часто осаждается на дно реактора, а раствор бериллата аммония, получаемый по реакции:



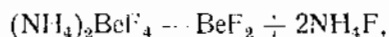
сливается декантацией в следующий реактор, где обрабатывается сернистым аммонием для осаждения тяжелых металлов. Осадок отфильтровывается; фильтрат, содержащий ~ 20 г/л Be, выпаривается и кристаллизуется в гуммированных выпарных аппаратах.

Так как кристаллизация производится при упаривании, то количество маточного раствора, возвращаемого в процесс, не превышает 5% от общего объема жидкости. Кристаллы отделяются от маточника на непрерывно действующих центрифугах из нержавеющей стали.

Содержание примесей в кристаллах фторбериллата невелико: $\sim 0,02\%$ Al и $\sim 0,02\%$ Fe. Содержание кремния не имеет существенного значения, так как он удаляется при последующей операции разложения.

Кристаллы фторбериллата разлагаются при нагревании до 950° в графитовых тиглях, помещаемых в индукционные или газовые печи.

По мере прохождения процесса разложения, в тигель вводят новые порции $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Пары фтористого аммония, получаемые при разложении:



сводятся через верх тигля в охлаждаемый железный конденсатор. Сконденсированный фтористый аммоний возвращается на операцию растворения окиси бериллия.

Кремний при разложении улетучивается в форме SiF_4 . Расплавленный фтористый бериллий выливается в графитовые из-

ложницы, где застывает в форме стекловидного вещества, содержащего до 0,02% Al, 0,02% Fe и 0,01% Si.

Фтористый бериллий восстанавливают магнием или кальцием при возможно более низкой температуре. В противном случае высокая экзотермичность реакции и высокая упругость паров восстановителя (особенно магния) может привести к выбросам из реакционного сосуда. Предпочтительно проводить восстановление магнием вследствие его более низкой стоимости по сравнению с кальцием.

Температура плавления BeF_2 составляет $\sim 900^\circ$, магния $\sim 650^\circ$, а бериллия и фтористого магния — в пределах $1250\text{--}1300^\circ$. Поэтому при проведении реакций восстановления при температурах, близких к точке плавления магния, получается твердая настыл; при дальнейшем повышении температуры до $1250\text{--}1300^\circ$ эта настыл размягчается; непрореагированный магний может притти в соприкосновение с перегретым BeF_2 . Реакция взаимодействия последних и приводит к выбросам.

Для избежания этого используют или флюсы, снижающие температуру плавления MgF_2 и понижающие термичность реакции, или избыток фтористого бериллия, образующего с фтористым магнием шлак с температурой плавления, близкой к температуре плавления бериллия.

Избыток фтористого бериллия служит также для замедления реакции. Введение фтористого бериллия не загрязняет металл и способствует образованию крупных королек бериллия. Корольки бериллия после расплавления шихты при 1300° в графитовом тигле собираются на поверхность шлака.

При охлаждении содержимого тигля корольки бериллия затвердевают в первую очередь. Поэтому возможно удаление твердого бериллия из расплавленной ванны шлаков. Собранные корольки бериллия после остывания промывают водой. Оставшийся жидкий шлак выливается в изложницу. После измельчения шлак обрабатывается фтористым аммонием или плавиковой кислотой. При обработке BeF_2 переходит в раствор, а фтористый магний остается в нерастворенном виде. Раствор BeF_2 отфильтровывается и направляется на операцию растворения фтористого аммония.

Получаемый по описанному способу бериллий содержит до 0,1% Al, 0,1% Fe, 0,03% Si, 0,05% Cu и 0,05% Mn, а также следы магния.

Для полного удаления остатков шлаковых включений и магния корольки бериллия переплавляют в вакууме или при атмосферном давлении с флюсами, содержащими высокий процент BeF_2 и предохраняющими металл от окисления.

Полная технологическая схема металлотермического восстановления фторида бериллия приведена на рис. 89.

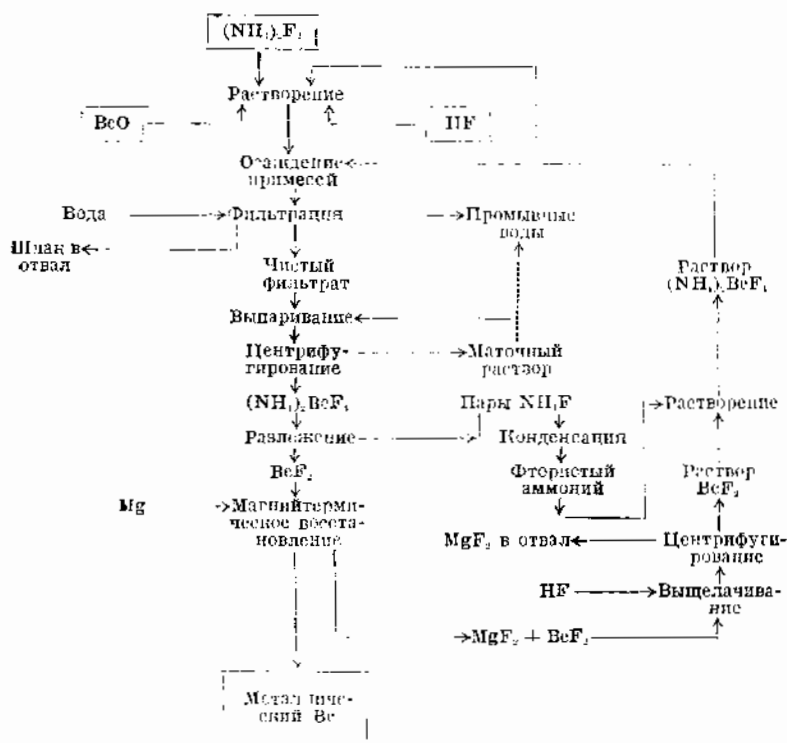


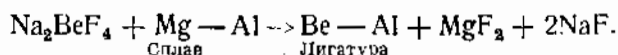
Рис. 89. Технологическая схема металлотермического восстановления фторида бериллия

§ 65. ПРОИЗВОДСТВО СПЛАВОВ БЕРИЛЛИЯ

Сплавы бериллия готовят, как правило, не прямым сплавлением компонентов (например, медь-бериллий, никель-бериллий и т. п.), а металлотермическим путем или восстановлением углеродом в присутствии второго компонента сплава. При этом получают бериллиевые лигатуры (сплавы, предназначенные для введения легирующих металлов в состав соответствующих сплавов). Иногда сплавы бериллия готовят металллокерамическим способом, т. е. смешиванием порошков бериллия и второго компонента, прессованием смеси в брикеты и их спеканием. Так, например, в последнее время иногда изготавливают никель-бериллиевые лигатуры с содержанием 10—20% Be.

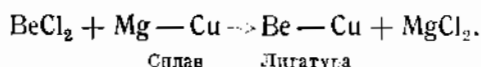
Металлотермическое восстановление фторидов и хлоридов бериллия сплавами магния с алюминием или медью применяется для получения алюминиево- и меднобериллиевой лигатур.

Фторид бериллия для этой цели используется в форме фторо-бериллата натрия:



Восстановление хлорида бериллия ведут в среде расплавленных хлоридов натрия и калия. При восстановлении хлорида бериллия медномагнелиевым сплавом (20% Mg) и при избытке хлорида бериллия около 200% по отношению к теоретически рассчитанному получается при 950° меднобериллиевый сплав, содержащий 1,7—1,8% Be и 13—14% Mg.

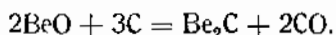
Восстановление проходит по уравнению:



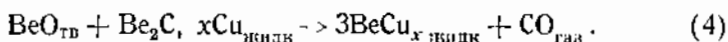
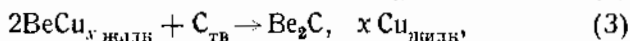
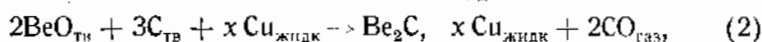
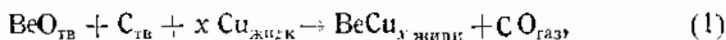
Для удаления магния сплавы переплавляют в вакууме, причем содержание бериллия повышается до ~2%.

При восстановлении BeCl_2 алюминиевомагнелиевым сплавом получают лигатуры, содержащие до 3% Be.

Для получения меднобериллиевых и никельбериллиевых лигатур применяется также электротермическое восстановление окиси бериллия углеродом в присутствии металла, образующего с бериллием сплав. При прямом восстановлении окиси бериллия углеродом образуется не бериллий, а его карбид:



В присутствии же металла с высокой точкой кипения (например, меди) восстановление окиси бериллия происходит по схемам:



При низком содержании бериллия в сплаве преобладает реакция (1), с увеличением содержания бериллия параллельно с реакцией (1) проходят реакции (2) и (3), а реакция (4) может иметь место только при наличии значительного количества карбида бериллия.

Оптимальная температура процесса, при которой образование карбида бериллия идет еще медленно и невысоки потери от испарения меди и бериллия, лежит в пределах $1800-2100^{\circ}$; наилучшие результаты получаются при 1950° .

В процессе плавки окись бериллия и графит образуют в сплаве тонкодисперсную взвесь; карбид Be_2C при температуре восстановления растворяется в сплаве в значительных количествах.

При понижении температуры до $900-1000^{\circ}$ (температура плавления $\text{Be}-\text{Cu}$) растворимость Be_2C в сплаве уменьшается, поэтому при охлаждении и перемешивании сплава перед выпуском из печи можно достигнуть почти полного удаления частиц Be_2C . Вместе с Be_2C всплывает на поверхность BeO и C .

На рис. 90 представлена технологическая схема выплавки меднобериллиевого сплава в дуговой электропечи, а на рис. 91—схема печи.

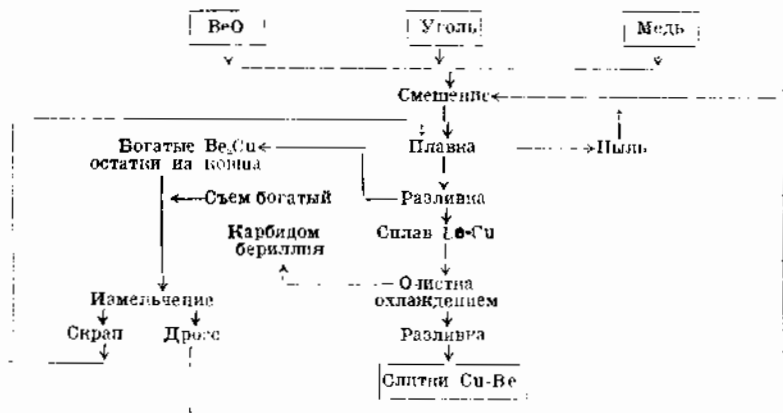


Рис. 90. Технологическая схема выплавки меднобериллиевых сплавов электротермическим путем

Шихта составляется из окиси бериллия, меди, оборотного дросса и малозольного угля. Например, 100 кг BeO смешиваются с 835 кг меди, 185 кг дросса, 150 кг скрапа и 67 кг угля. При составлении шихты окись бериллия рассчитывается на содержание бериллия в сплаве $\sim 50\%$, уголь берется с 10% -ным избытком против теоретически рассчитанного количества, необходимого для восстановления BeO .

Шихта после смешения поступает в трехфазную электропечь с тремя короткими электродами, присоединенными нипелями к медным муфтам, охлаждаемым водой. Последние укреплены на полых стальных электрододержателях, соединенных с токоподводящими медными шинами. После окончания плавки ток вы-

ключают, поднимают электроды и сплав, наклоняя печь, выпускают через летку в стальной ковш с углеродистой набойкой; температура разливки 1300—1500°.

Карбид бериллия, окись бериллия и углерод всплывают на поверхность и при разливке задерживаются в ковше. Сплав выливается в керамические тигли, где он при перемешивании охлаждается до 900—950°. При этой температуре снимаются всплывшие на поверхность примеси и сплав разливается по графитовым изложницам.

Шлак размалывают в шаровой мельнице, футерованной пластинками из меднобериллиевого сплава.

Крупная фракция, получающаяся после размола (скрап), содержит 6,5% Be, 90% Cu, 2% C, 1,5% O, а тонкая (дросс) — 8% Be, 65% Cu, 7% C, 20% O.

Скрап и дросс поступают в качестве оборотных продуктов на плавку.

Суточная производительность печи составляет 2600 кг меднобериллиевого сплава, удельный расход электроэнергии 2,75 квт-ч/кг.

Сплав, полученный электротермическим путем, содержит 4—4,5% Be, 0,1% Fe, 0,08% Si, 0,06% Al.

Таким же путем получается никельбериллиевая и другие легатуры.

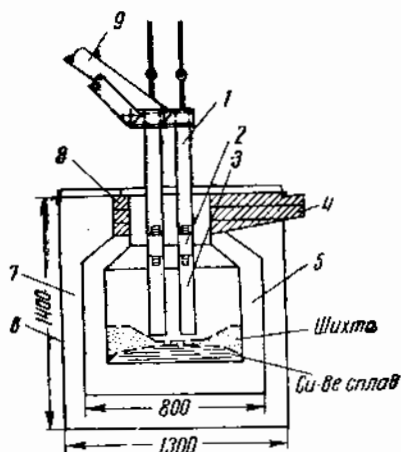


Рис. 91. Схема трехфазной печи для выплавки меднобериллиевых сплавов:

1 — стальной водоохлаждаемый электрод; 2 — медная водоохлаждаемая муфта; 3 — графитовый электрод; 4 — летка из BeO; 5 — угольная футеровка; 6 — стальной кожух; 7 — огнеупорная футеровка; 8 — кирпич из BeC; 9 — ошниковка

Глава XI

ЛИТИЙ

§ 66. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛИТИИ

Литий был открыт в 1817 г. в минерале петалите; впервые был выделен в виде металла в 1818 г., а получен в больших количествах только в 1854 г. Исследования свойств лития и его соединений в России были начаты М. Ф. Соловьевым в 1824 г.

Свойства лития

Литий — элемент первой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный вес Li 6,940, порядковый номер 3.

Литий — металл серебристобелого цвета, самый легкий из известных в природе металлов, его удельный вес 0,534. Кристаллизуется в кубической объемноцентрированной решетке с параметром $a = 3,5023 \text{ \AA}$. Твердость по минералогической шкале составляет 0,6 (натрия 0,4 и калия 0,5), удельная теплоемкость при 0° 0,7951 кал/г, атомная теплоемкость 6,6. Температура плавления $180,1^\circ$, температура кипения $1336 \pm 5^\circ$. Скрытая теплота плавления 32,81 кал/г, теплота испарения 35,4 ккал/г-атом.

Изменение упругости паров лития в зависимости от температуры выражается цифрами:

Температура, $^\circ\text{C}$	Упругость паров, мм рт. ст.
935	17
947	22
968	28
988	35
1011	46
1035	57
1079	92

Коэффициент термического расширения (в интервале $18-180^\circ$) $56 \cdot 10^{-6}$.

Потенциал ионизации (энергия удаления электрона) 5,37 электрон-вольт, т. е. выше потенциалов ионизации других щелочных металлов.

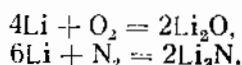
лочных металлов (Na — 5,12, K — 4,32, Rb — 4,16 и Cs — 3,87 электрон-вольт).

Нормальный потенциал — 2,86 в. В ряду напряжений располагается после натрия, калия и бария, но раньше кальция и стронция.

Литий в сравнении с другими металлами имеет наибольший потенциал выделения в водных растворах, что связано с большой энергией гидратации иона лития. Напротив, в расплавленных средах литий имеет наименьший потенциал выделения по сравнению с другими щелочными металлами, что вполне согласуется с величинами ионизационных потенциалов щелочных металлов. Электропроводность лития, равная $16,5 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, составляет $\sim 25\%$ от электропроводности меди ($64,8 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

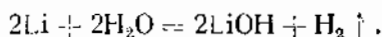
Литий пластичен и может быть развальцован в тонкие пластинки и протянут в проволоку.

Уже при комнатной температуре литий медленно реагирует с кислородом и азотом сухого воздуха с образованием окиси и нитрида лития:

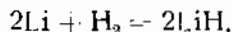


В образующемся при этом продукте соотношение содержащий $\text{Li}_3\text{N} : \text{Li}_2\text{O} \approx 3 : 1$.

Во влажном воздухе эти реакции протекают значительно быстрее. В кислороде при температуре выше 200° сгорает в Li_2O_2 . Литий энергично разлагает воду с выделением водорода и образованием гидроокиси лития по реакции:

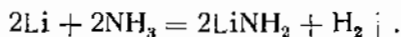


Литий при нагревании до $350\text{--}400^\circ$ в атмосфере водорода образует гидрид:



плавящийся при 680° .

С газообразным аммиаком образует амид лития:



При нагревании смеси лития и угля образуется карбид лития Li_2C_2 , который при взаимодействии с водой выделяет ацетилен.

Литий соединяется при повышенной температуре с хлором и парами брома, иода и серы с образованием галоидных солей и сульфида; с азотной кислотой реагирует с воспламенением, со ртутью дает амальгамы.

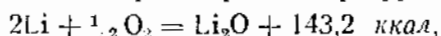
Ион лития, имеющий малый радиус и, следовательно, сильное электрическое поле, склонен к гидратации и образованию комплексных соединений, например с аммиаком типа $\text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3$, $\text{LiJ}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $\text{LiJ}(\text{Cl}, \text{Br})(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}$ и т. п.

Большинство солей лития хорошо растворимы в воде, а также в органических растворителях — предельных спиртах, эфире, пиридине, причем растворы, как правило, имеют высокую электропроводность. Углекислый и фосфорнокислый литий плохо растворимы в воде; так при 100° в 100 ч. воды растворяется всего 0,72 ч. углекислой соли, а при 18° 0,084 г ортофосфата лития. Литий не способен образовывать квасцы; этим он отличается от остальных щелочных металлов.

Свойства соединений лития

Окислы лития. Литий образует с кислородом два окисла — окись Li_2O и перекись Li_2O_2 .

Окись лития — белое вещество, образующееся при окислении металла в токе кислорода при температурах до 200° :

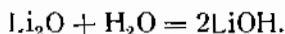


а также при термической диссоциации гидроокиси и карбоната лития при $750\text{—}800^\circ$ в токе водорода или в вакууме:



Высокая химическая прочность окиси лития, а также склонность его к образованию соединений с восстановителями делают невозможным его восстановление до металла углеродом, водородом и окисью углерода.

Окись лития медленно растворяется в воде с сильным разогреванием и образованием гидроокиси:

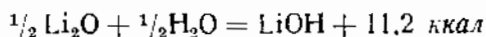


Температура плавления $\text{Li}_2\text{O} > 1700^\circ$; выше 1000° окись лития возгоняется.

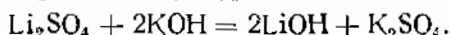
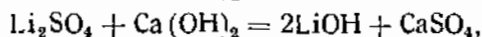
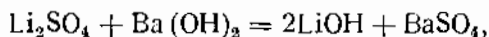
Перекись лития Li_2O_2 получается при взаимодействии спиртового раствора гидроокиси лития с перекисью водорода. При избытке спирта образуется плохо растворимое кристаллическое вещество белого цвета $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое после высушивания над фосфорным ангидридом переходит в перекись лития Li_2O_2 . Теплота образования перекиси лития 151,9 ккал/моль.

Гидроокись лития. Может быть получена рядом способов:

а) растворением Li_2O в воде:

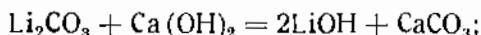


б) путем обменной реакции между сульфатом лития и едким калием или гидроокисями бария или кальция:



В последнем случае отделение K_2SO_4 основано на меньшей его растворимости по сравнению с LiOH ;

в) обменным разложением карбоната лития гашеной известью:



г) электролизом хлористой соли на ртутном катоде по методу, разработанному С. И. Складенко и Б. А. Сахаровым; раствор LiCl с определенной скоростью пропускают через электролизер, в котором находится анод из платины или графита и катод — ртуть, также протекающая с определенной скоростью, рассчитанной так, чтобы концентрация лития в амальгаме не превышала определенной величины (0,002—0,004%), обеспечивающей получение наибольшего выхода лития по току (до 97%).

Литиевая амальгама разлагается водой в присутствии графита в качестве катализатора. Образующийся при этом раствор гидроокиси поступает на выпаривание и кристаллизацию.

При испарении раствора LiOH в атмосфере, свободной от CO_2 , выделяется кристаллогидрат $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, легко переходящий при нагревании сначала в LiOH , а затем (при 780°) в Li_2O . Растворимость гидроокиси лития в воде составляет 5,3 моль/л (при 15°), т. е. меньше растворимости гидроокисей остальных щелочных металлов (NaOH —26,4; KOH —19,1; RbOH —17,9 и CsOH —25,8 моль/л).

С повышением температуры растворимость гидроокиси LiOH и кристаллогидрата $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ увеличивается: в 100 ч. воды при 0° растворяется 12,7 ч., а при 100° —17,5 ч. LiOH ; соответственно для $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 10° —22,3 ч. и при 80° —26,8 ч.

Растворение LiOH в воде сопровождается выделением теплоты гидратации.

Температура плавления $\text{LiOH} \sim 450^\circ$.

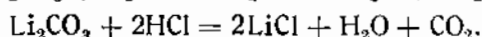
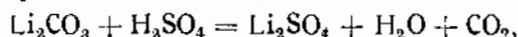
Углекислый литий Li_2CO_3 отличается малой (по сравнению с углекислыми солями остальных щелочных металлов) растворимостью, что используется в технологии производства ли-

гисвых солей. Растворимость Li_2CO_3 с повышением температуры уменьшается и составляет в г/100 г воды:

при	0°	1,54
»	10°	1,41
»	20°	1,33
»	50°	1,18
»	75°	0,87
»	100°	0,73

Растворимость Li_2CO_3 в воде увеличивается в присутствии ионов натрия, калия, аммония, вследствие образования комплексных соединений, а также в присутствии углекислоты (образование кислой или двойной соли).

Углекислый литий плавится при 735°. Li_2CO_3 хорошо растворяется в минеральных кислотах;



Углекислый литий может быть использован для получения других солей лития.

Галогидные соли лития. Хлористый литий LiCl получают растворением углекислого лития в соляной кислоте или с помощью обменной реакции между сернокислым литием и хлористым барием:



В лабораторных условиях хлористый литий часто получают непосредственным хлорированием металлического лития в вакууме в присутствии ничтожных следов влаги.

Хлористый литий кристаллизуется из водных растворов в форме различных кристаллогидратов (в зависимости от температуры кристаллизации):

при температуре	< -15°	устойчив	$\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
»	-15+21,5°	»	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
»	21,5+98°	»	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
»	> 98°	»	LiCl

LiCl — белое кристаллическое вещество, соленое на вкус, гигроскопичное, подобно хлоридам щелочноземельных металлов кальция и стронция хорошо растворимое в воде. Это указывает на сходство свойств соединений лития с подобными соединениями щелочноземельных металлов. При этом растворимость хлористого лития в воде возрастает с повышением температуры. Так, при 0° растворимость LiCl в воде составляет 16 моль/л, а при 22° — уже 20 моль/л. Удельный вес безводной соли 2,068.

Теплота образования LiCl из элементов +97,04 ккал/моль.

Температура плавления 614°, кипения 1337°.

При атмосферном давлении при температуре 960° хлорид начинает возгоняться; выше 1080° возгонка идет интенсивно.

В отличие от хлоридов остальных щелочных металлов LiCl не может быть осажден из водного раствора избытком соляной кислоты, так как сильная гидратация Li^+ препятствует соединению его с хлор-ионом.

Сухой хлористый литий абсорбирует аммиак, а в водных растворах литий с аммиаком образует комплексное соединение, имеющее формулу $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}$.

В отличие от KCl и NaCl хлористый литий способен растворяться в органических растворителях — предельных спиртах, кетонах, а также в глицерине, хлороформе, пиридине, высших алифатических спиртах. Растворение часто сопровождается разогреванием за счет образования литийорганических комплексов типов, указанных выше (см. стр. 278). Спиртовые растворы LiCl обладают высокой электропроводностью.

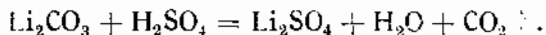
Фтористый литий LiF может быть получен при растворении Li_2CO_3 в плавиковой кислоте.

Следует отметить малую растворимость фтористого лития в воде: при 18° насыщенный раствор его содержит только 0,26% соли. Этим пользуются при анализах для отделения его от фторидов других щелочных металлов, имеющих гораздо более высокую растворимость. Температура плавления LiF 842°, а кипения 1676°.

В плавиковой кислоте фторид лития растворяется с образованием кислой соли: $\text{LiF} + \text{HF} = \text{LiHF}_2$, с фтористыми соединениями других элементов образует двойные соли, например $2\text{LiF} \cdot \text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Фторид лития, отличающийся практической нерастворимостью в воде и совершенной неспособностью поглощать воду, может иметь важное значение в флюсах для сварки алюминия.

Сернокислый литий получается при действии серной кислоты на раствор углекислого лития:



При медленном выпаривании сернокислого раствора Li_2SO_4 кристаллизуется моногидрат $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при продолжительном кипячении (удаление воды) — безводная соль Li_2SO_4 . Температура плавления сульфата 860°, растворимость в воде ниже растворимости LiCl, LiNO_3 и понижается с повышением температуры; так в 100 ч. воды при 0° растворяется 35,34 ч. соли, а при 100° 29,9 ч. Li_2SO_4 образует с сульфатами других щелочных металлов смешанные и двойные соли типа $\text{K}(\text{Na})\text{LiSO}_4$, $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2$ и т. п. Сульфат мало растворим в органических растворителях, не образует квасцов (что используется в аналитиче-

ской химии и в технологии производства литиевых солей для отделения его от сульфатов других щелочных металлов).

Азотнокислый литий (LiNO_3) образуется при растворении карбоната лития в азотной кислоте с последующим выпариванием. LiNO_3 — кристаллическое вещество белого цвета, гигроскопичное, хорошо растворяющееся в воде. Известно несколько кристаллогидратов азотнокислого лития — $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (устойчив при температурах ниже 30°), $2\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($30-90^\circ$) и безводная соль LiNO_3 (выше 90°). При нагревании до 600° разлагается с образованием окиси лития:

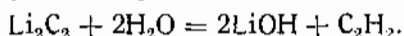


Температура плавления безводной соли 252° .

Из остальных соединений представляют некоторый технологический интерес карбид, нитрид и гидрид лития.

Карбид лития Li_2C_2 может быть получен при нагревании смеси лития и угля или его углекислой соли; под действием воды разлагается со взрывом; при этом металл сгорает, а углерод выделяется в виде угля.

При очень медленном пропускании над карбидом лития водяного пара образуются гидроокись лития и ацетилен:



Нитрид лития Li_3N — твердое вещество черно-зеленого цвета — образуется уже при нормальной температуре в атмосфере азота. При температуре 300° и выше реакция образования Li_3N протекает с выделением большого количества тепла. При взаимодействии с водой разлагается с образованием гидроокиси лития и аммиака. Li_3N плавится при 845° .

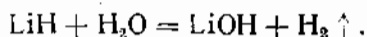
Гидрид лития LiH образуется при действии водорода на металлический литий при $380-400^\circ$ по реакции:



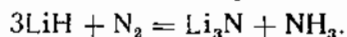
Особенно энергично эта реакция протекает при $700-720^\circ$. Выше этой температуры гидрид лития диссоциирует на элементы. LiH — кристаллическое вещество белого цвета с удельным весом 0,82 и температурой плавления 680° .

Гидрид лития — типичное солеобразное соединение, в котором водород содержится в виде отрицательного иона. Термодинамически LiH прочнее других гидридов щелочных металлов.

Гидрид растворяется в жидком аммиаке с образованием проводящих электрический ток растворов, в которых водород является анионом H^- ; водой это соединение разлагается с выделением водорода:



При нагревании в токе азота переходит в нитрид:



Области применения

Одной из основных областей применения лития является металлургия, где он используется как компонент легких, антифрикционных и других сплавов, а также в качестве сильного раскислителя и дегазатора.

Для раскисления и дегазации расплавленных металлов и сплавов обычно используются литиевые лигатуры, содержащие от 2 до 10% Li, сплавы лития с кальцием (50—70% Ca) и т. п.

Литий удаляет водород, азот, окислы и сульфиды из сплавов на медной, меднокремнистой, цинковой, свинцовой, оловянной, магниевой, серебряной и алюминиевой основах.

Добавки лития делают структуру мелкозернистой и повышают электропроводность меди, а добавки металла к чугунам удаляют газообразные включения, повышают жидкотекучесть и содействуют упорядочению распределения частиц графита. Присадка 2%-ных литиевых лигатур производится в количествах от 0,5 до 1% веса лития, подвергающегося раскислению или дегазации.

Введение лития в состав серебряных припоев повышает качество последних (прочность паяного шва); известен, например, припой, содержащий 60% Ag, 20% Cu, 5% Ni, 14,9% Zn и 0,1% Li, применяющийся для пайки медноникелевого сплава, нержавеющей стали и других сплавов, содержащих никель, хром, молибден, вольфрам.

В антифрикционных сплавах литий используется вследствие его способности образовывать с рядом металлов сравнительно тугоплавкие и твердые химические соединения, выпадающие при соответствующей термообработке в виде весьма мелких частиц. Эти частицы заклинивают плоскости скольжения основного металла или сплава и повышают твердость, износ- и теплоустойчивость. Особенно высокими антифрикционными свойствами обладают свинцово-литиевые сплавы, содержащие до 0,045% Li. Их твердость обусловлена наличием ряда химических соединений: PbLi_7 , PbLi , Pb_2Li_3 , PbLi_3 , PbLi_4 . Например, «железнодорожный металл» содержит 0,04% Li, 0,73% Ca; 0,66% Na; 0,03% K; 0,2% Al, остальное — свинец. Твердость этого сплава $H_B = 34 \text{ кг/мм}^2$; температура плавления 320° .

Одним из наиболее известных легких сплавов, содержащих литий, является склерон (83% Al, 12% Zn, 2% Cu, 0,5—1% Mn, 0,5% Fe, 0,5% Si и 0,1% Li); его сопротивление разрыву 40—50 кг/мм^2 , относительное удлинение 10—15%. Другой техниче-

ски важный легкий сплав, содержащий литий и имеющий состав 70% Mg и 30% Li, используется как лигатура для введения лития в состав алюминиевых сплавов. Сплавы лития с бериллием (25—65% Li) обладают малым удельным весом (1—1,5), достаточно высокой твердостью (особенно при содержании малых количеств Al и Zn), коррозионной устойчивостью; сплавы алюминия с небольшими добавками лития по твердости ($H_v = 130$) не уступают латуням.

Сплав алюминия с 4% Cu и 0,1% Li отличается высокой коррозионной устойчивостью; сплавы алюминия с 4% Cu, 12% Zn и малым количеством лития (цинковые дуралюминовые сплавы) при дисперсионном твердении приобретают высокие механические свойства (литий при этом действует аналогично магнию в дуралюмине).

Сплавы магния с литием, содержащие до 5% (вес.) Li, устойчивы в коррозионном отношении. При содержании в магнии 10—11% Li (сплавы на основе β -фазы системы Mg—Li) происходит превращение плотно упакованной гексагональной решетки магния в кубическую решетку лития, что увеличивает модуль упругости сплавов при сжатии, улучшает прокатываемость в горячем и холодном состоянии и обрабатываемость резанием. Возможности использования магниелитиевых сплавов в связи с этими их свойствами довольно широки.

Литий в парообразном состоянии применяется для создания восстановительной и защитной атмосферы в печах, например при термической обработке сталей, цветных металлов, а также при спекании особо ответственных изделий, полученных прессованием металлических порошков. При этом литий удаляет из атмосферы печи влагу, кислород, азот, препятствует науглероживанию и разуглероживанию поверхностного слоя термически обрабатываемых (отжигаемых) металлов и сплавов.

Испарение лития производится за счет тепла восстановительного или защитного газа, пропускаемого в печь, или обогревом специальной камеры с установленным в ней патроном с литием.

Литий используется также в электрических лампах и вакуумной аппаратуре для удаления следов газов (в качестве химического геттера).

Растворы гидроокиси лития нашли применение в качестве электролита щелочных аккумуляторов, емкость которых от прибавления 5 г LiOH на литр воды увеличивается на 10%; 20 г/л — на 18%; 50 г/л — на 22% без увеличения активной массы никелевого анода (но при увеличении примерно на 40% активной массы катода).

Хлористый литий, отличающийся высокой гигроскопичностью и способностью поглощать или отдавать влагу при изменении

температуры, может использоваться как в бытовых, так и промышленных установках для кондиционирования воздуха.

Окись, карбонат и другие соединения лития используются в стекольной и керамической промышленности. В стекольной промышленности соединения лития повышают прочность стекол, их сопротивление действию атмосферы и расстекловыванию, пропускательность стекол для ультрафиолетовых лучей и понижают коэффициент теплового расширения. При изготовлении фарфора введение солей лития повышает прочность и термостойкость фарфора и дает возможность получать изделия с малым коэффициентом линейного расширения и почти полным отсутствием усадки при обжиге.

Гидрид лития применяется как источник получения водорода в полевых условиях (1 кг гидрида лития дает при разложении $2,8 \text{ м}^3$ водорода), в припоях (для создания при пайке защитной атмосферы), а также в промышленности органического синтеза.

Кроме того, соединения лития применяются в медицине (антиподагрические средства), мыловаренной промышленности (литиевые мыла), в качестве добавок к смазочным маслам (повышение их термостойкости) и др.

§ 67. МИНЕРАЛЫ И РУДЫ ЛИТИЯ

Содержание лития в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$. Известно до 150 минералов, содержащих литий. Практическое значение имеют только две группы минералов — силикаты и фосфаты.

К первым относятся сподумен, лепидолит (литиевая слюда) и циннвальдит, а ко вторым — двойные фосфаты с алюминием, железом и марганцем — литиофиллит и амблигонит.

Сподумен $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ содержит от 2,9 до 7,6% Li_2O ; 20—30% Al_2O_3 и 60—65% SiO_2 , а также примеси Na_2O , CaO , MgO и изредка Cr_2O_3 . Минерал серовато-белого цвета с зеленоватым или желтоватым оттенком, имеет твердость 6,5—7, удельный вес 3,13—3,20. Ассоциируется в земной коре с кварцем, полевыми шпатами, слюдами и другими составными частями гранитных пегматитов.

Лепидолит, литиевая слюда $2[(\text{Li}, \text{K}) (\text{F}, \text{OH})] \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ содержит: 4,8—13,9% K_2O ; 1,2—4,9% Li_2O ; 11,3—28,8 Al_2O_3 ; 46,9—60,0% SiO_2 ; 0,6—3,2% H_2O и 1,4—8,7% F, а также примеси MgO , FeO , Cs_2O , Rb_2O (до 4%). Лепидолит — минерал белого цвета; чаще вследствие наличия примесей окрашен в розовый, сиреневый или оранжевый цвета. Твердость 2—3 по минералогической шкале, удельный вес 2,8—2,9.

Циннвальдит $(\text{Li}, \text{K})_3 \text{Al}_3 \text{Fe} (\text{F}, \text{OH})_2 \text{Si}_{15} \text{O}_{18}$ представляет собой богатую железом разновидность лепидолита. Окраска

минерала серая или бурая. Уд. вес 2,9—3,2. Твердость 2—3. Встречается с лепидолитом или в тех же условиях, что и лепидолит, часто совместно с вольфрамитом, шеелитом, касситеритом, флюоритом, кварцем.

Литиофиллит $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ содержит от 8,5 до 9,3% Li_2O , от 28,6 до 40,9% MnO и от 3,9 до 16,4% FeO . Сравнительно редкий литиевый минерал от розового до желтого цвета, твердость 4,5—5, уд. вес 3,4—3,5. Встречается в пегматитах совместно с кварцем, бериллом, альбитом и турмалином.

Амблигонит $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ содержит от 7 до 10% Li_2O . Несколько более распространен, чем литиофиллит, и имеет некоторое промышленное значение. Цвет — белый с желтым, зеленым и голубым оттенками. Твердость 6, уд. вес 2,98—3,15.

Основными промышленными минералами являются сподумен, лепидолит и амблигонит. Месторождения сподумена и лепидолита известны в СССР, США, Швеции, на Мадагаскаре.

§ 68. ОБОГАЩЕНИЕ ЛИТИЕВЫХ РУД

Содержание лития в рудах невелико; так, сподуменная руда содержит обычно от 1,5 до 3% Li_2O , лепидолитовая около 1% Li . Поэтому первой операцией переработки литиевых руд является обогащение.

Обогащение литиевых руд затруднено вследствие низкого содержания в них лития, их малого удельного веса и немагнитности.

Способами обогащения основных промышленных сподуменных руд являются термическое обогащение (декриптация), флотация и хлорирующий обжиг.

Термическое обогащение, или декриптация, основано на способности сподумена при нагреве до $\sim 1000^\circ$ переходить из α -модификации с уд. весом 3,15 в β -модификацию с уд. весом 2,4; вследствие этого руда растрескивается и превращается в пыль, в отличие от кварца, остающегося в виде довольно крупных зерен.

Руду, измельченную до крупности 10—12 мм, нагревают при 1050° во вращающейся печи в продолжение 1 часа. После этого продукт подвергается воздушной сепарации или просеву с разделением тонкого порошка сподумена от более крупных зерен кварца.

Флотация сподумена осуществляется с помощью олеиновой кислоты, олеатов алюминия или натрия, жирных кислот и других органических флотореагентов. Например, руда, содержащая 20—23% сподумена, 35—45% полевого шпата, 2% слюды и 35—40% кварца, измельчается до крупности — 0,22 мм и промы-

вается 5%-ной плавиковой кислотой (для очистки и активизации поверхности частиц минерала); после этого пульпу интенсивно агитируют в реакторе с раствором, содержащим 3 кг едкого натра на 1 т руды, затем пульпа обрабатывается в мельнице в течение 30 мин. В пульпу, имеющую $pH = 6,5-8,5$, вводят коллектор — обычно олеиновую кислоту в количестве 1 кг на тонну руды и эмульсол 0,5 кг на тонну руды. Во время процесса флотации поддерживается $pH = 6,5-8,5$. (При pH пульпы больше 8,5 флотируется пустая порода, а при pH меньше 6,5 недостаточно велико извлечение сподумена).

Сподуменовый концентрат, полученный флотацией такой руды, содержит (без перечисток) до 5% Li_2O .

Хлорирующий обжиг. Тонкоизмельченная ($-0,22$ мм) сподуменовая руда смешивается с известняком и хлористым кальцием (на 100 кг руды 100 кг известняка и 17 кг $CaCl_2$) и подвергается обжигу во вращающейся печи при 1050° . При этом происходит хлорирование лития с образованием $LiCl$, отделяющегося возгонкой от остальной породы.

§ 69. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕПИДОЛИТОВЫХ И СПОДУМЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Товарными продуктами переработки литиевых концентратов являются соли ($LiCl$, Li_2CO_3 , Li_2SO_4) и гидроокись лития.

Процесс переработки начинается со вскрытия концентратов.

Вскрытие концентратов можно проводить несколькими способами; их можно объединить в следующие группы по признаку разлагающих реагентов:

1. Кислотные способы (разложение серной кислотой или смесью серной и плавиковой кислот).

2. Щелочное разложение (спекание или сплавление концентратов со щелочами, обработка растворами щелочей).

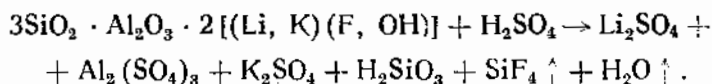
3. Солевые и комбинированные способы — спекание с сульфатом калия или со смесями карбонатов с хлоридами или сульфатами (например, $CaCO_3 + NH_4Cl$, $CaCO_3 + CaCl_2$ или $BaCO_3 + BaSO_4$).

Кислотные способы

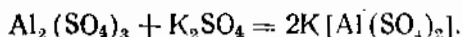
Вскрытие серной кислотой или смесью серной и плавиковой кислот используется мало как вследствие трудности разложения, так и вследствие загрязненности продуктов разложения сернокислыми солями компонентов пустой породы.

Некоторое применение имеет этот способ только для вскрытия лепидолита. Измельченный до крупности —160 меш лепидолит смешивается в стальном реакторе с крепкой серной кисло-

той в весовом соотношении 1 : 1,1, и смесь нагревается по режиму: 120° — 3 часа; 136° — 1 час; 156° — 1,5 часа; 194° — 1,5 часа; 200° — 1 час и 340° — 1/2 часа. При разложении образуются кремневая кислота и сернокислые соли лития, алюминия, калия, натрия, рубидия, цезия. Этот процесс схематически может быть представлен следующим образом:



После остывания полученной массы ее обрабатывают водой, затем отфильтровывают кремнекислоту и из раствора, содержащего сернокислые соли, удаляют большую часть алюминия в виде квасцов. Для образования квасцов добавляют сульфат калия:

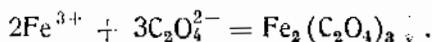


Растворимость квасцов с повышением температуры быстро увеличивается:

Температура, °С	0	15	30	60	100
Растворимость, г/100 г воды	3,0	5,0	8,4	24,8	154

Поэтому кристаллизацию квасцов проводят при охлаждении раствора до —5—0°.

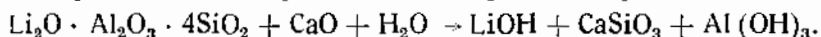
Для окончательного удаления алюминия раствор обрабатывают мелом (мел вводят до нейтрализации раствора) и добавляют свежесоздавленную гидроксид алюминия; при этом осаждаются алюминий вместе с калием в виде соединения $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гипс. Раствор, содержащий после этого Li_2SO_4 , а также примеси железа, марганца и CaSO_4 , после упаривания очищается. Очистка производится известковым молоком; железо и марганец удаляются в виде гидроксидов. После отделения раствора, содержащего Li_2SO_4 декантацией, оставшиеся следы железа и марганца удаляют осаждением щавелевокислых солей в присутствии окислителя. В качестве окислителя используют KClO_3 .



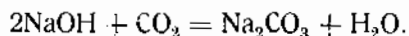
Осадок оксалатов отфильтровывают и из фильтрата добавкой крепкого раствора соды или поташа осаждают карбонат лития, который промывают и сушат при 60°. Отвальный раствор, содержащий K_2SO_4 , возвращают на осаждение алюминиевокалиевых квасцов.

Щелочные способы

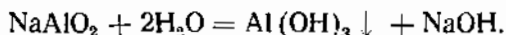
Обычно производят спекание или сплавление концентратов с обожженной известью, едким кали, поташом, мелом. Иногда концентрат обрабатывают непосредственно растворами щелочей. По одному из вариантов, сподуменовый концентрат (крупностью фракции—150 меш) смешивают с известью в отношении 100 : 193 вес. ч. и обрабатывают 500 л воды при перемешивании в течение 2 час. при 190—200°. В результате взаимодействия сподуменного концентрата с известью образуются: гидрат окиси лития, гидрат окиси алюминия и CaSiO_3 . Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Примесь Na_2O , содержащаяся в концентрате, в форме гидрата окиси натрия переходит в раствор, при этом содержание Na_2O в растворе достигает 1—4%. Алюминий и кремнекислота почти нацело остаются в твердой фазе. Частично алюминий в виде алюмината NaAlO_2 переходит в раствор. Для осаждения небольших количеств кальция и алюминия, перешедших в раствор, фильтрат, содержащий LiOH , подвергается карбонизации (пропусканию тока CO_2). При карбонизации присутствующий в растворе свободный NaOH нейтрализуется по реакции:



Вследствие резкого снижения щелочности раствора происходит гидролиз алюмината с осаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$:



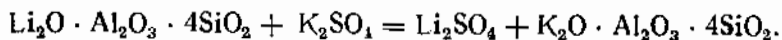
Получающаяся щелочь при воздействии CO_2 вновь связывается в соду до почти полного гидролиза алюмината и удаления алюминия в осадок.

Кальций переходит в осадок в форме CaCO_3 .

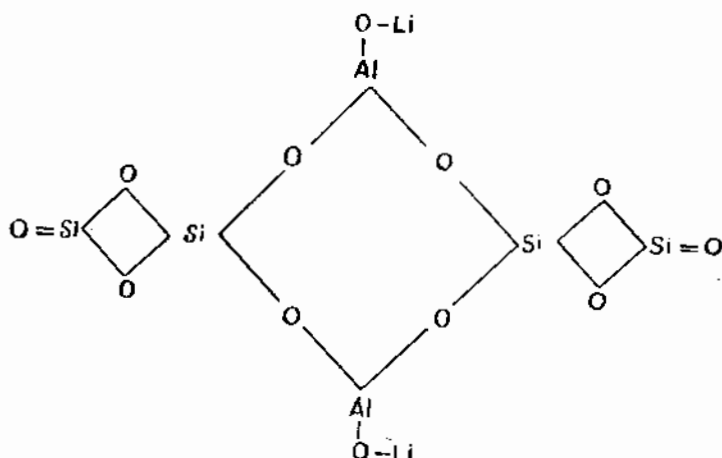
После выпаривания и повторной карбонизации получают карбонат лития.

Солевые способы

Сподумен с целью его разложения можно спекать с сульфатами железа, кальция, калия, хлоридами натрия, калия, кальция, хлористым аммонием и другими солями. Практически высокое извлечение дает лишь способ спекания сподумена с сернокислым калием (сульфатный метод). Разложение сульфатом калия основано на вытеснении (замещении) лития в сподумене калием:



Строение сподумена, по В. И. Вернадскому, может быть представлено структурной формулой:



Такое положение атомов лития и объясняет сравнительную легкость их замены атомами других щелочных металлов, особенно калия.

Объем атома калия больше объема атома лития, поэтому замещение лития калием возможно только при соответствующем разрыхлении кристаллической решетки сподумена, которое происходит при повышении температуры. Действительно, по исследованиям М. Н. Соболева, замена лития калием (т. е. процент выхода лития в состав растворимых солей при спекании) становится возможной лишь при повышении температуры спекания до 1100—1150°.

Температура °C	Процент замены лития калием в сподумене
800	0
1000	95
1150	100

Добавление сульфата натрия к сульфату калия при спекании сподумена повышает процент перехода лития в сульфат.

Сподумен подвергается термическому обогащению прокаливанием при 1000° (как указывалось выше), и сподуменная фракция отсеивается от более крупнозернистого кварца, после чего смешивается с избытком сульфата калия в весовом отношении 1 : (10—11). Спекание осуществляется при 1100—1150° в продолжение 2 час. обычно во вращающейся печи (для лучшего перемешивания-спекающихся компонентов). Полученный спек вы-

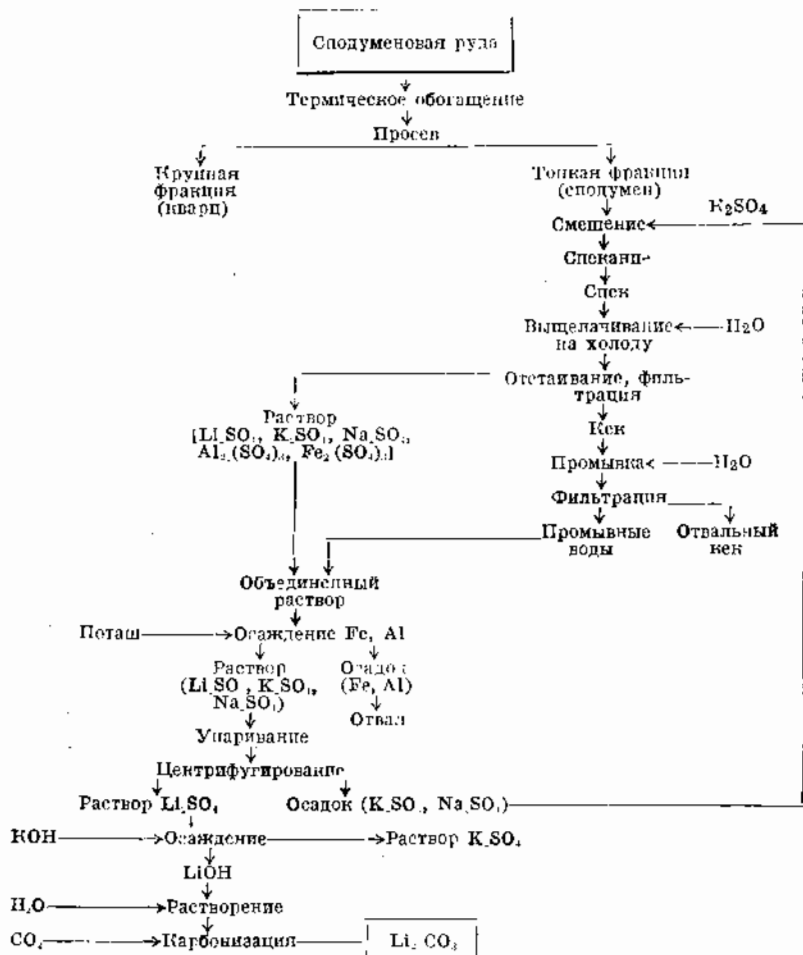


Рис. 92. Технологическая схема переработки сподумена сульфатным методом

щелачивается водой на холоду, так как растворимость Li_2SO_4 понижается с повышением температуры.

После отделения раствора от твердого остатка декантацией или отстаиванием и фильтрацией кек, практически нацело состоящий из алюмосиликата калия, направляется в отвал, а раствор, объединенный с промывными водами и содержащий наряду с Li_2SO_4 также K_2SO_4 и небольшие количества Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, обрабатывается поташом, осаждающим алюминий и железо в форме гидроксидов.

После фильтрования в растворе остаются Li_2SO_4 , K_2SO_4 и Na_2SO_4 ; раствор упаривают, причем в осадок выпадает большая часть сульфата калия, от которого раствор отделяется центрифугированием. Сульфат калия возвращается в процесс, а из раствора осаждают при 80° содой труднорастворимый карбонат лития или концентрируют раствор выпариванием; обрабатывают его едким кали и осаждают моногидрат лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который после отделения от жидкости растворяют в воде. Затем в раствор пропускают CO_2 для получения карбоната лития.

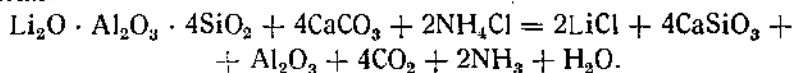
В последнем случае извлечение лития в карбонат вследствие меньшей растворимости его в воде по сравнению с LiOH повышается.

Технологическая схема переработки сподумена сульфатным способом, имеющим промышленное значение, приведена на рис. 92.

Комбинированные способы

Спекание сподумена производят чаще всего со смесью $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ или $\text{CaCO}_3 + \text{CaCl}_2$.

По первому из этих способов, разработанному М. Н. Соболевым, производят спекание сподуменового концентрата с мелом и хлористым аммонием (см. технологическую схему рис. 93). Сподуменовый концентрат смешивают с мелом и хлористым аммонием (весовые отношения 1:3:1) и спекают в подовых или вращающихся печах сначала при 250° , а затем при 750° . При этом происходит разрушение минерала и образование хлористого лития:

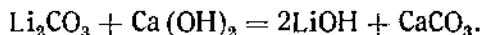


В спек переходит до 97—98% Li. Остальной литий уносится с пылью при спекании. Дальнейшая обработка может производиться двумя способами.

1. Выщелачивание спека водой на холоду. После выщелачивания раствор, содержащий LiCl и CaCl_2 , отфильтровывают от силикатного остатка.

Из раствора после выпаривания кристаллизуется смесь хлористого лития и кальция, которая может быть непосредственно использована для электролитического получения лития.

Для получения же окиси лития из раствора хлоридов осаждают карбонаты лития и кальция углекислым аммонием, который берется в избытке (125%) по сравнению с теоретически необходимым количеством. Осадок гидроокисей обрабатывают известковым молоком; при этом в раствор переходит гидроокись лития:



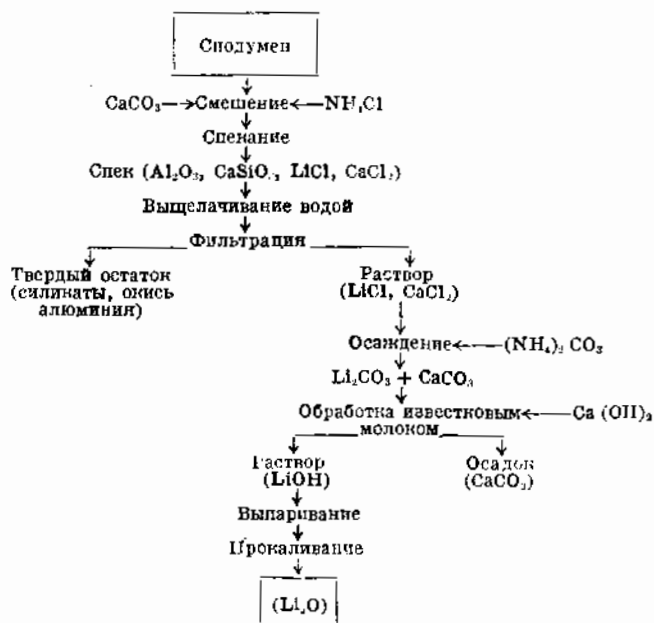


Рис. 93. Технологическая схема переработки сподуменового концентрата разложением мелом и хлористым аммонием.

Раствор упаривают, выделившиеся кристаллы сушат и прокачивают в токе водорода или вакууме с образованием Li_2O .

Иногда из раствора хлоридов натрия, калия и лития выделяют чистый хлорид лития. Для этого через раствор, содержащий LiCl , KCl , NaCl и CaCl_2 , пропускают ток сухого хлористого водорода. Все хлориды выпадают в осадок, а хлорид лития, остающийся в растворе, выкристаллизовывается выпариванием в виде $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эта соль после дегидратации поступает на электролиз для получения металлического лития.

2. Спек, содержащий LiCl , можно также прокачивать при $950\text{--}1100^\circ$ для возгонки хлористого лития.

Второй способ — спекание сподумена с CaCO_3 и CaCl_2 — осуществляется при $1150\text{--}1200^\circ$; образующийся при этом хлористый литий возгоняется и улавливается.

§ 70. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ

Металлический литий может быть получен следующими способами:

1. Электролизом расплавленных солей лития.
2. Электролизом неводных растворов солей лития.

3. Металлотермическим способом восстановления соединений лития.

Из этих способов нашли промышленное применение электролиз расплавленных сред и металлотермический способ.

§ 71. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

Способ получения металлического лития электролизом расплавленных сред был впервые разработан в СССР советскими учеными Н. А. Изгарышвым, С. А. Плетневым и А. Н. Ивановой в 1932—1934 гг. Электролизу подвергалась смесь $\text{LiCl} + \text{KCl}$, приготовленная путем смешения хлоридов, взятых в весовом отношении 1 : 1, что близко к составу эвтектики системы $\text{LiCl} - \text{KCl}$ [эвтектика образуется при 60% (мол.) LiCl и имеет температуру плавления 352°]. Электролизером в первых опытах Н. А. Изгарышева и С. А. Плетенева служил фарфоровый тигель; анодом — угольный стержень; катодом — железный стержень. Для защиты полученного лития от хлора анод окружался стеклянной трубкой. Процесс электролиза проходил при 8—10 а и 8 в, при $400\text{—}430^\circ$.

Дальнейшие работы были направлены на изыскание материала электролизера, а также диафрагмы, разделяющей анодное и катодное пространства, более стойкого к действию расплавленного электролита, чем фарфор. Таким материалом оказался природный тальковый камень. Полученный Н. А. Изгарышевым и

С. А. Плетневым литий в электролизерах из талькового камня содержал в качестве примесей 0,19% Mg, 0,5% Na и 0,23% K, т. е. был достаточно чистым.

Хлористый литий перед загрузкой в электролизер просушивался в сушильном шкафу при $300\text{—}400^\circ$ в продолжение 24 час. при толщине слоя рыхлой соли 3—4 см. Хлористый калий очищался перекристаллизацией и также просушивался.

Эскиз ванны, используемой для получения лития электролизом, приведен на рис. 94. Ванна состоит из железного кожуха, с толщиной стенок 4—5 мм, выложенного тальковым камнем или магнезитом; анодное и катодное про-

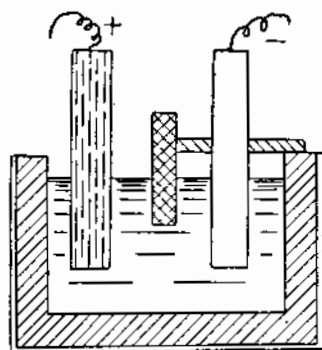


Рис. 94. Эскиз ванны для получения лития электролизом

странства разделены алундовой (Al_2O_3) перегородкой, не доходящей до дна электролизера. Соотношение объемов анодного и катодного пространства 1 : 2. Анод графитовый, катод — желез-

ный стержень. Катодная плотность тока 5 а/см^2 . Для отвода хлора у анодного пространства должна быть устроена бортовая вентиляция. В анодное пространство по мере прохождения электролиза и расходования хлористого лития вводятся новые порции последнего.

Литий, выделяющийся при электролизе, всплывает на поверхность расплавленного электролита и собирается под крышкой, закрывающей катодное пространство.

Из катодного пространства литий вычерпывается и отливаются в чушки. Электролиз проводится при температуре $400-430^\circ$; выход по току в электролизере (размерами $650 \times 500 \times 400 \text{ мм}$) при силе тока 400 а составляет около 75% . Расход электроэнергии на 1 кг лития составляет при напряжении 13 в около 66 квт-ч . Расходный коэффициент водного хлористого лития $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 16 кг/кг лития. При этом получается металл с содержанием 90% Li и выше, примесями являются натрий, магний (до $2,5\%$), железо (до $0,04\%$), калий (до 1%) и кремний (до $0,8\%$). Магний попадает в металл из талькового камня футеровки; содержание натрия зависит главным образом от степени чистоты хлористого лития, а содержание калия — от режима электролиза.

Металлический литий для освобождения от механических примесей электролита и окислов переплавляют в вазелиновом масле или парафине (во избежание его загорания).

Для предотвращения окисления металлический литий сохраняется в банках с инертной жидкостью, в качестве которой могут служить минеральные масла, а также парафин.

Удаляемый из ванны электролит при его чистке состоит из смеси $\text{KCl} + \text{LiCl}$, загрязненной графитовой пылью (образующейся от разрушения анода) и продуктами разрушения футеровки. Эта смесь перерабатывается для извлечения хлористого лития, который вновь возвращается в процесс электролиза. Для этого производится выщелачивание водой в железном реакторе. Полученный раствор имеет сильно щелочную реакцию за счет взаимодействия металлического лития, запутавшегося в электролите, с водой; поэтому он нейтрализуется соляной кислотой до слабо кислой реакции и упаривается до получения смеси $\text{LiCl} + \text{KCl}$. Практически эта смесь содержит до 60% LiCl .

Технологическая схема получения металлического лития электролизом показана на рис. 95.

Двойные литиевые сплавы могут быть также приготовлены электролизом смесей хлоридов лития и соответствующего второго компонента или с применением жидкого металлического катода. Например, сплавы лития с кальцием получаются электролизом

смесей LiCl и CaCl_2 , составленных в определенных соотношениях. Зависимость между составом получаемого сплава и состава

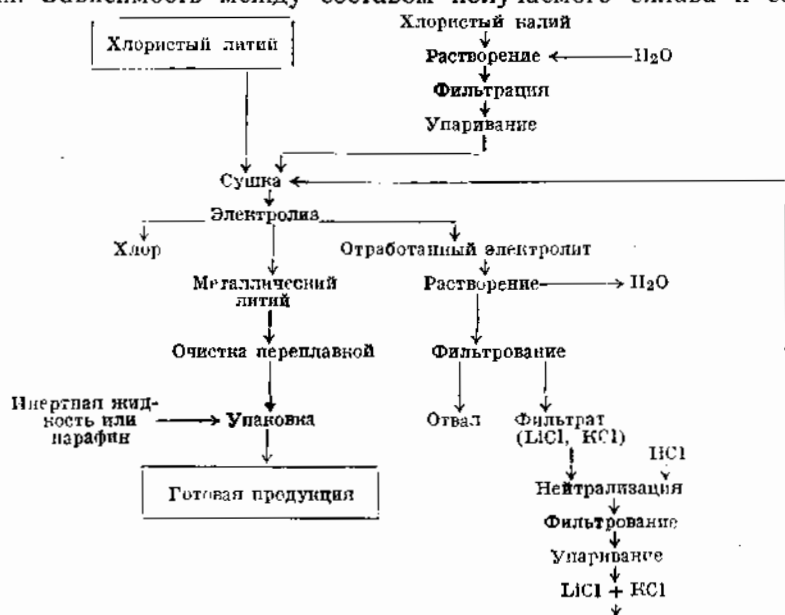


Рис. 95. Технологическая схема получения лития электролизом

вом исходной смеси приведена в табл. 35. Каждому составу сплава отвечает определенный состав смеси. Температура проведения электролиза зависит от состава смеси, что также видно из данных табл. 35.

Таблица 35

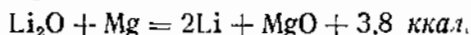
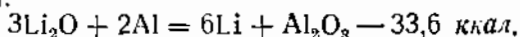
Зависимость температуры электролиза и состава сплава от состава электролита

Состав электролита %		Состав сплава %		Температура электролиза °C
CaCl_2	LiCl	Ca	Li	
34	66	66,8	33,2	560—580
50	50	78,0	21,8	560—580
60	40	85,3	14,3	590—610
70	30	86,7	13,2	630—650
80	20	90,5	8,6	630—650
90	10	95,3	4,8	720—740

При получении сплавов катодная плотность тока составляет 30—60 а/см^2 , анодная — до 1 а/см^2 , выход по току $\sim 90\%$.

§ 72. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЯ

Эти процессы основаны на восстановлении окиси, карбоната лития или непосредственно сподумена алюминием, кремнием или магнием в вакууме. Ниже приведены реакции восстановления окиси лития:

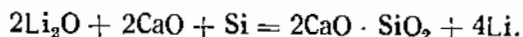


Таким образом, реакции восстановления окиси лития эндотермичны или сопровождаются выделением ничтожного количества тепла. Их осуществление возможно только в вакууме, где вследствие высокой упругости испарения металлического лития происходит сдвиг равновесия реакций восстановления в правую сторону и обеспечивается полнота их прохождения. Кроме того, получаемый в вакууме литий одновременно рафинируется возгонкой и предохраняется от окисления, неизбежного при образовании лития на воздухе.

В процессе восстановления образуются окислы восстановителей, склонные образовывать с окисью лития алюминаты, силикаты и т. д. Для предотвращения этого в шихту вводится окись кальция, образующая с Al_2O_3 или SiO_2 моноалюминат или силикат. Окись лития смешивается с окисью кальция и восстановителем (алюминием, магнием или феррокремнием), смесь брикетируется и помещается в трубчатую вакуумную печь, схема устройства которой показана на рис. 96. Рабочее пространство печи 7 соединено с конденсатором 1, конденсационным (диффузионным) насосом 2 и масляным ротационным насосом 4. Обогрев печи осуществляется нагревательными элементами, расположенными в трубчатом муфеле 6; температура контролируется термопарой с гальванометром 8.

Остаточное давление в системе перед процессом восстановления составляет 10^{-6} мм рт. ст.

Восстановление окиси лития кремнием осуществляется в продолжение 15 час. при $950-1100^\circ$. При этом протекает реакция:



Кремний (иногда феррокремний) берется в виде порошка с крупностью частиц, соответствующей фракции —100 меш, в количестве на 10% больше, чем это полагается по стехеометрическому расчету.

Выход лития, возгоняющегося после восстановления и конденсирующегося в пространстве под нагреваемой зоной (в конденсаторе 1), составляет 92—93%.

Металлический литий содержит от 0,01% Si, 0,01% Al и 0,04% Ca.

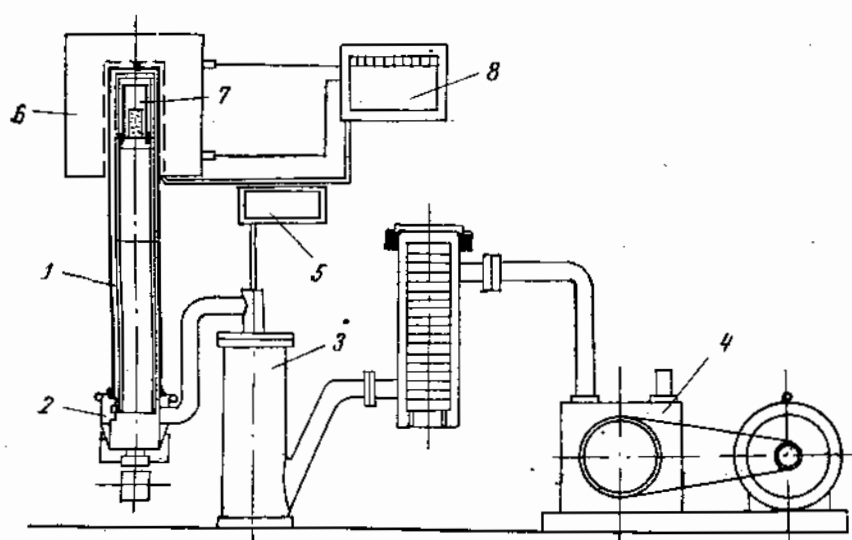
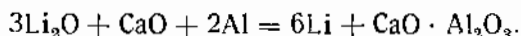


Рис. 96. Схема установки для получения лития вакуумно-термическим методом:

1 — конденсатор; 2 — диффузионный насос; 3 — промежуточная емкость; 4 — ротационный насос; 5 — вакуумметр; 6 — трубчатый муфель; 7 — рабочее пространство печи; 8 — термомопа и гальванометр

Восстановление окиси лития алюминием осуществляется по реакции:



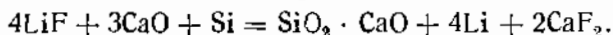
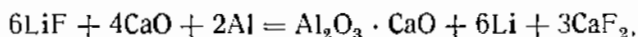
Алюминий при этом берется с 10%-ным избытком против теоретического количества для компенсации его потерь испарением при температурах восстановления. Процесс ведется при 900°, выход лития составляет 80—82%.

Восстановление окиси лития магнием затруднительно, вследствие того, что упругость паров магния выше, чем лития (точка кипения магния ~ 1100°, лития ~ 1336°). Поэтому при восстановлении Li_2O магнием можно получать не чистый литий, а сплавы лития с магнием.

Восстановление галогидных солей лития. Вследствие высокой летучести LiCl восстановление его до лития вакуумно-

термическим методом невозможно; поэтому восстановлению подвергается фтористый литий LiF (упругость паров LiF при 1390° всего около 81 мм рт. ст.). Фтористый литий смешивается с алюминием или кремнием и с окисью кальция. Последняя прибавляется для связывания получающихся Al_2O_3 и SiO_2 в аллюминат и силикат кальция, а также для соединения фтора во фтористый кальций. Образование фтористого кальция предупреждает улетучивание алюминия или кремния в виде соединений AlF_3 и SiF_4 с парами лития.

При нагревании смеси в вакууме проходят реакции:



В конденсате, полученном при алюминотермическом процессе, проведенном при 1000°, находится около 90% металлического лития, остальное — LiF; выход лития составляет 44,2%; при силикотермическом процессе, проведенном при 1100°, выход всего 22,7%.

Непосредственное восстановление сподумена производится следующим образом. Сподуменовый концентрат, измельченный до крупности частиц, соответствующей фракции — 200 меш, смешивают с CaO и алюминием или феррокремнием и нагревают в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) при 1050—1150°. Выход лития при этом 85%, чистота металла ~ 90%. Примесями являются калий и натрий, возгоняющиеся вследствие более высокой упругости паров этих металлов вместе с литием и собирающиеся в основном на наиболее холодных частях конденсатора.

Вакуумно-термические методы получения лития в настоящее время начинают применяться в промышленном масштабе.

§ 73. ОЧИСТКА ЛИТИЯ

Выше указывалось, что литий, получаемый методом электролиза, очищается переплавкой в вазелиновом масле или парафине (в последнем переплавка производится при 180—200°).

Для очистки от примеси калия литий переводится в токe водорода при 700—800° в гидрид LiH; калий при этом испаряется, а гидрид лития разлагается в вакууме при 1000°.

Очистка от натрия производится или осторожной обработкой лития водой (при этом натрий разлагается в первую очередь), или испарением лития в вакууме.

РАССЕЯННЫЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

К группе рассеянных относятся такие редкие металлы, которые не встречаются в природе в виде самостоятельных рудных скоплений. Некоторые из них не имеют даже собственных минералов.

Большей частью они находятся в виде изоморфной примеси в других, более распространенных минералах цветных и редких металлов и извлекаются попутно из отходов металлургических и химических производств.

Так, например, галлий, индий, таллий и германий содержатся в виде примеси в некоторых цинковых обманках и галените (сульфид свинца) и извлекаются из отходов цинкового и свинцового производства. Галлий встречается также в бокситах и железных рудах.

Таллий, селен и теллур рассеяны в колчеданах (пирите, халькопирите), рений — в молибдените.

Источниками извлечения рассеянных редких металлов служат различные отходы производства, в которых концентрируются эти металлы: пыли обжиговых печей, осадки гидрометаллургических процессов, шламы медерафинирующих заводов, отходы газовых заводов, камерный ил сернокислых заводов и др.

Ниже кратко рассмотрены процессы извлечения рассеянных металлов, — галлия, индия, таллия и германия из различных отходов металлургических и химических производств

Глава XII

ГАЛЛИЙ

§ 74. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЛЛИИ

Свойства галлия

Галлий относится к III группе периодической системы. Примечательно, что свойства галлия («экаалюминия») еще в 1871 г. (за 4 года до открытия элемента) были с большой точностью предсказаны Д. И. Менделеевым на основе открытого им периодического закона (табл. 36).

Таблица 36

Свойства галлия

Предсказанные свойства по Д. И. Менделееву в 1871 г. для «экаалюминия» (Ea)	Свойства галлия, открытые в 1875 г.
Атомный вес 68 Должен быть легкоплавким Удельный вес 5,9 Атомный объем 11,5 Не должен окисляться на воздухе	Атомный вес 69,72 Температура плавления 29,8° Удельный вес 6,9 Атомный объем 11,7 Слегка окисляется только при красном калении
Должен разлагать воду ¹ при красном калении;	Разлагает пары воды при высокой температуре
Формулы соединений: EaCl_3 , Ea_2O_3 , $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3$	Формулы соединений: GaCl_3 , Ga_2O_3 , $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$
Должен образовывать квасцы: $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{MeSO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ EaCl_3 летуч.	Образует квасцы: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ GaCl_3 кипит при 200°

¹ Имеются в виду пары воды.

В 1875 г. элемент был открыт Лекок де Буабодраном в цинковой обманке спектральным методом.

Галлий мягкий металл сербристобелого цвета

Физические свойства галлия

Удельный вес:

твердый галлий 5,904

жидкий галлий 6,095

Температура плавления, °C 29,8

Температура кипения, °C 2000—2100

Удельная теплоемкость, кал/г·град.

при 0—24° (твердый) 0,09

при 21—100° (жидкий) 0,098

Коэффициент линейного расширения:

твердый $1,8 \cdot 10^{-5}$

жидкий:

100° $12 \cdot 10^{-5}$ 900° $9,7 \cdot 10^{-5}$

Удельное электросопротивление, ом·см:

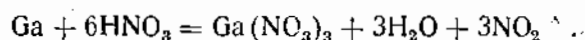
твердый (0°) $53,4 \cdot 10^{-6}$ жидкий (30°) $27,2 \cdot 10^{-6}$

Нормальный электродный

потенциал, в -0,52

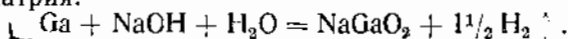
Жидкий галлий подобен ртути. При быстром охлаждении жидкий галлий может сохраняться в переохлажденном состоянии до -40°. При переходе из жидкого в твердое состояние объем галлия увеличивается на 3,2%.

На воздухе при обычной температуре галлий устойчив. Сухой кислород окисляет металл при температуре выше 260° с образованием GaO, образующей защитную пленку, предохраняющую металл от дальнейшего окисления. Галоиды взаимодействуют с галлием уже при комнатной температуре. Галлий не разлагает воду. Азотная кислота всех концентраций при комнатной температуре практически не растворяет галлий; нагретая кислота медленно действует по реакции:



В серной и соляной кислотах галлий медленно растворяется на холоду и быстро — при нагревании с выделением водорода. Плавиковая кислота легко растворяет галлий.

Галлий медленно растворяется в горячих концентрированных растворах едкого натра с выделением водорода и образованием галлата натрия:



Химические соединения галлия

Наиболее устойчивы соединения трехвалентного галлия; одно- и двухвалентные соединения менее стойки.

Оксид и гидрооксид галлия. Высший оксид галлия — Ga_2O_3 — не растворимое в воде вещество белого цвета. Оксид обычно получают путем обезвоживания гидроокиси галлия $Ga(OH)_3$.

Ga_2O_3 плавится при 1740° без разложения. Теплота образования Ga_2O_3 256 ккал/моль. Оксид при температуре $850-900^\circ$ восстанавливается водородом до металла.

Гидрооксид галлия $Ga(OH)_3$ осаждается из растворов солей галлия в виде белого студенистого осадка, не растворимого в воде.

Гидрооксид имеет ярко выраженный амфотерный характер и растворяется (подобно гидроокиси алюминия) в кислотах и щелочах. При растворении в щелочи образуется галлат натрия: $Ga(OH)_3 + NaOH = NaGaO_2 + 2H_2O$.

При растворении в кислотах образуются соли галлия — сульфат $Ga_2(SO_4)_3$, хлорид $GaCl_3$ и др.

Кислотные свойства у гидроокиси галлия выражены несколько сильнее, чем у гидроокиси алюминия, поэтому начало выделения $Ga(OH)_3$ из растворов наблюдается при $pH = 3,4$, а $Al(OH)_3$ — при $pH = 4,1$.

В отличие от $Al(OH)_3$ гидрооксид галлия растворяется не только в сильных щелочах, но и в растворах аммиака. При кипячении из аммиачного раствора вновь выпадает гидрооксид.

Кроме Ga_2O_3 , известны окислы GaO и Ga_2O . GaO получается при восстановлении Ga_2O_3 водородом при температуре $730-830^\circ$; Ga_2O в виде темнокоричневого порошка получается при нагревании Ga_2O_3 с металлическим галлием. Температура плавления Ga_2O выше 660° . При температуре $650-700^\circ$ Ga_2O испаряется.

Хлорид галлия. Трихлористый галлий $GaCl_3$ бесцветное гигроскопическое вещество, дымящее на воздухе. Хлорид плавится при 78° и кипит при 200° . Теплота образования хлорида 125 ккал/моль.

Из солянокислого раствора хлорид хорошо экстрагируется эфиром, что используется для отделения галлия от примесей других элементов.

Коэффициент распределения $GaCl_3$ между эфиром и водным раствором (отношение концентрации в эфире к концентрации в водном растворе) достигает величины 74,4 при концентрации соляной кислоты 5,5—6 н.

Сульфат галлия. При растворении гидроокиси галлия в серной кислоте получают растворы сульфата галлия. Сульфат

кристаллизуется в виде кристаллогидрата $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. С сульфатами щелочных металлов сульфат галлия образует комплексные соли (типа квасцов), например $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ферроцианид галлия. При добавлении ферроцианида калия в раствор, содержащий соль галлия, выделяется белый, труднорастворимый даже в сильноокислых растворах ферроцианид галлия $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Это может быть использовано для отделения галлия от многих элементов, в частности от алюминия, кадмия, висмута, хрома и свинца.

Области применения

Широкого промышленного применения галлий еще не получил. В настоящее время определены следующие области использования галлия.

Термометры для высокой температуры. Галлий обладает низкой температурой плавления при высокой температуре кипения (2000—2100°). Это позволяет использовать его для изготовления термометров для измерения высоких температур (600—1300°) с футляром из кварца.

Легкоплавкие сплавы. Галлий образует с рядом металлов (висмутом, свинцом, оловом, кадмием, индием, таллием и др.) легкоплавкие сплавы, имеющие температуру плавления ниже 60°.

Предложен ряд легкоплавких сплавов, содержащих галлий, для сигнальных устройств (спринклерных предохранителей), применяемых в пожарном деле. Действие этих сигнальных устройств основано на расплавлении сплава при превышении определенной температуры, что вызывает автоматическое включение системы распыления воды.

Низкоплавкий сплав, содержащий 60% Sn, 30% Ga и 10% In, предложен для термометров взамен ртути.

Имеются указания, что небольшие добавки галлия к алюминию улучшают пластические свойства последнего, а добавки галлия к магнию повышают его временное сопротивление разрыву.

Зеркала. Галлий обладает способностью хорошо прилипать к стеклу, что позволяет изготавливать галлиевые зеркала. Зеркала обладают высокой отражательной способностью. При длине волны 4,360 Å отражательная способность составляет 75,6%, при длине волны 5,890 Å—71,3%. Жидкий галлий отражает 88% падающего на него света.

Другие области применения. Предложено применять сплав алюминия с галлием вместо ртути в качестве катода ламп ультрафиолетового излучения, используемых в медицине. Излучение, получаемое от этого сплава, обогащено лучами го-

лубых и красных частей спектра, что улучшает терапевтическое действие их. Галлий может заменять ртуть в выпрямителях (келотронах).

Известно применение солей галлия в качестве компонента свежащихся красок (для возбуждения флюоресцентного свечения соединений), в аналитической химии, в медицине и в качестве катализаторов в органическом синтезе.

§ 75. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ГАЛЛИЯ

Содержание галлия в земной коре $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ (вес.). Собственных минералов галлия в земной коре не найдено. В природе галлий тяготеет в основном к элементам, которые являются его соседями по периодической системе (рис. 97).

Связь галлия с алюминием определяется близостью химических свойств этих элементов, а также близостью ионных радиусов Al^{3+} (0,57 Å) и Ga^{3+} (0,63 Å). Последнее обуславливает возможность замещения ионов алюминия ионами галлия в кристаллической решетке основного промышленного минерала алюминия — боксита. Содержание галлия в боксите колеблется от 0,01 до 0,0001 %.

Связь галлия с цинком обусловлена тем, что цинковая обманка ZnS и сульфид галлия GaS изоморфны — кристаллизуются в однотипной кристаллической решетке с параметром $a \approx 5,5$ Å.

Содержание галлия в цинковой обманке достигает 0,002 %. Наряду с галлием в цинковой обманке часто содержатся другие рассеянные редкие металлы: индий, таллий и германий.

Больше всего содержится галлия (0,75—1,8%) в весьма редком минерале германия — германите Cu_3GeS_4 .

Анализ некоторых углей показал содержание в них галлия и германия. В процессах газификации угля эти элементы концентрируются в пыли (саже). Так, пыль газовых заводов Англии содержит от 0,38 до 0,75% Ga_2O_3 и 0,29—1,24% GeO_2 .

Накопление галлия в летучих частях золы и саже объясняется летучестью его низшего окисла Ga_2O , который испаряется при 650—700°.

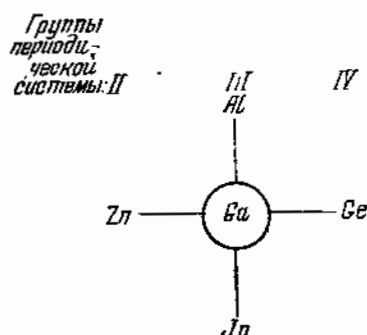


Рис. 97. «Геохимическая звезда» галлия

Галлий обнаружен также в некоторых железных рудах, что объясняется близостью ионных радиусов Fe^{3+} (0,67 Å) и Ga^{3+} (0,63 Å).

Основными источниками получения галлия являются отходы алюминиевого и цинкового производства. Перспективный источник — отходы газовых заводов. Германит — весьма редкий минерал и не является промышленным источником галлия.

Ниже рассмотрено поведение галлия в процессах переработки боксита и способы его извлечения из отходов алюминиевого производства. Поведение галлия в цинковом производстве изложено в главе «Индий», а способы его извлечения из пыли газовых заводов — в главе «Германий».

§ 76. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

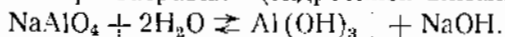
Основным видом алюминиевого сырья являются бокситовые руды. В бокситах алюминий находится в виде минералов, представляющих собой гидратированную окись алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Содержание галлия в бокситах колеблется от сотых до десятых долей процента. Для того чтобы проследить поведение галлия на различных стадиях производства алюминия, необходимо кратко, в общих чертах, рассмотреть технологию производства алюминия.

Производство алюминия из бокситовой руды состоит из двух стадий: производства глинозема (чистой окиси алюминия) и электролитического получения алюминия из глинозема. Производство глинозема в основном осуществляют двумя способами:

1. Способ Байера, разработанный и осуществленный в России, состоит в обработке бокситовой руды растворами едкого натра в автоклавах под давлением 15 ат. При этом окись алюминия переходит в раствор в виде алюмината натрия. Из раствора алюминий выделяют в виде гидроокиси.

Гидроокись алюминия осаждается в результате гидролиза алюмината натрия, причем осаждение гидроокиси ускоряется введением в раствор «затравки» (гидроокиси алюминия).



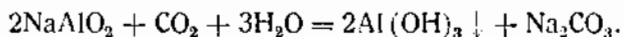
Операция выделения гидроокиси с применением затравки называется «выкручиванием».

Полученную гидроокись затем прокаливают для получения окиси алюминия.

Маточный раствор после выпаривания с целью повышения концентрации едкого натра возвращается на операцию выщелачивания новой порции боксита.

2. Второй способ состоит в спекании бокситовой руды с содой и известью с последующим выщелачиванием спека водой. Алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия.

Выделение алюминия из раствора производят путем пропускания в раствор углекислого газа (процесс карбонизации). В результате карбонизации алюминий осаждается из раствора в виде гидроокси:



В обоих процессах галлий вместе с алюминием переходит в раствор в виде галлата натрия NaGaO_2 .

В процессах выкручивания и карбонизации гидроокись алюминия осаждается раньше гидроокиси галлия. Вследствие этого маточные растворы процесса выкручивания и последние фракции осадков, выпадающих в процессе карбонизации, обогащены галлием. Так, например, при переработке французских бокситов, содержащих 0,0025% Ga, по способу Байера, в циркулирующих маточных растворах после выкручивания содержание галлия достигает 0,1% по отношению к содержанию Al_2O_3 в растворе, т. е. материал обогащен в 40 раз по сравнению с перерабатываемым сырьем.

Последние фракции осадков процесса карбонизации также содержат повышенное количество галлия. Эти обогащенные галлием продукты служат источниками извлечения галлия.

При электролитическом получении алюминия галлий выделяется на катоде вместе с алюминием.

При последующем электролитическом рафинировании алюминия галлий вместе с медью концентрируется в остаточном анодном сплаве. Его содержание здесь достигает 0,2%. Остаточные анодные сплавы после рафинирования алюминия также могут служить источниками получения галлия.

Переработка отходов алюминиевого производства, обогащенных галлием, состоит из двух стадий. В первой стадии получают галлиевый концентрат, во второй — чистое соединение галлия, из которого получают металлический галлий.

Для концентрирования галлия необходимо отделить галлий от основной массы алюминия.

Это осуществляется путем последовательного повторения одной или нескольких операций.

Для разделения алюминия и галлия может быть использовано различие pH выделения гидроокиси алюминия и галлия. Схема разделения, основанная на этом принципе, приведена на рис. 98.

Боксит, содержащий галлий растворяется в циркулирующем растворе едкого натра. Из полученного раствора, содержащего алюминат и галлат натрия, выделяют «выкручиванием» гидро-

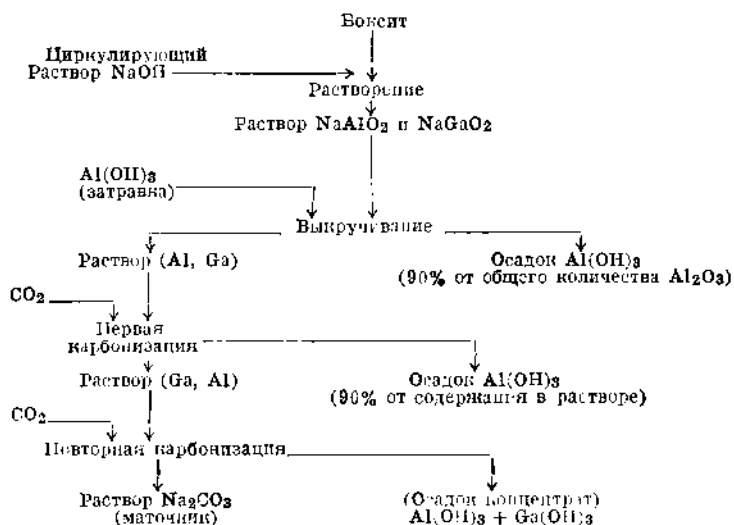


Рис. 98. Технологическая схема процесса получения галлиевого концентрата из отходов алюминиевого производства

окись алюминия. В маточном растворе остается галлий с частью алюминия. Затем раствор подвергают двухстадийной карбонизации. На первой стадии выделяется гидроокись алюминия, на второй стадии — гидроокись алюминия вместе с гидроокисью галлия. В результате получают продукт, содержащий до 10% Ga_2O_3 .

Кроме описанного выше способа, основанного на различии рН выделения гидроокисей алюминия и галлия, возможны следующие способы отделения галлия от алюминия с целью концентрирования галлия.

Осаждение алюминия из растворов известковым молоком. При обработке раствора известью алюминий осаждается в виде мало растворимого в воде гидроалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Галлий остается в растворе, из которого осаждается при насыщении раствора углекислым газом. Получающиеся осадки содержат 1—4% Ga_2O_3 .

Осаждение галлия купферроном. Купферрон $C_6H_5 - N - NO$
|
 ONH_4

представляет собой аммонийную соль нитрозофенилгидроксиламина. Купферрон количественно осаждает из кислых растворов ряд металлов: железо, ванадий, цирконий, титан, ниобий, тантал, молибден, галлий и др. При этом ионы металлов замещают аммонийный радикал и, возможно, частично адсорбируются получающимися объемистыми осадками.

Купферроном не осаждаются алюминий, бериллий, фосфор, марганец, никель, хром, которые могут быть отделены от галлия при осаждении последнего этим реактивом. Осаждение галлия купферроном используется в аналитической химии и некоторых технологических схемах извлечения галлия из сырья.

Схема получения галлиевого концентрата по купферроному методу приведена на рис. 99.



Рис. 99. Технологическая схема получения галлиевого концентрата по купферроному способу (По П. А. Резник и З. В. Мироновой)

Гидроокись алюминия растворяют в серной кислоте. Раствор фильтруют, доводят до кислотности 1,5—2-н. (7—10%-ная H_2SO_4).

К раствору, охлажденному до 6—10°, добавляют 6%-ный раствор купферрона.

После длительного отстаивания объемистый осадок фильтруют и прокаливают при 600°. При этом органическое соединение разрушается, и остается смесь окислов. Алюминий не осаждается купферроном, однако захватывается осадком. Железо осаждается вместе с галлием. Этим способом из материала, содержащего (в пересчете на сухой продукт) 96,4% Al_2O_3 , 0,01% Ga_2O_3 , 0,08% Fe и примеси — титан, молибден, ванадий, кальций, кремний, можно получить галлиевые концентраты, содержащие 2—3% Ga_2O_3 , 61—65% Fe_2O_3 , 25—30% Al_2O_3 .

Для отделения железа прокаленный осадок может быть сплавлен с содой и сплав обработан водой. В раствор переходят галлий и алюминий, а железо остается в осадке.

При повторном осаждении галлия из раствора купферроном получается богатый галлием продукт, содержащий 30—50% Ga_2O_3 .

Осаждение фторидов алюминия. К раствору алюмината натрия, содержащему галлий, добавляют плавиковую кислоту. При pH примерно 2,5 из раствора осаждается часть алюминия в виде фторида и комплексного фторида $Na_3[AlF_6]$ (криолит). Галлий вместе с частью алюминия остается в растворе. При нейтрализации кислого раствора до pH примерно 5,5 галлий и алюминий осаждаются в виде гидроокисей и основных солей. Осадок обрабатывается при нагревании известковым молоком, содержащим небольшое количество едкого натра. Галлий в виде галлата переходит в раствор, а алюминий остается в осадке. Из раствора галлий выделяют в виде гидроокиси путем насыщения раствора углекислым газом. Получаемый осадок содержит до 25% Ga_2O_3 .

Осаждение основной уксуснокислой соли. Если к раствору, содержащему галлат натрия, добавить в большом избытке уксусную кислоту, то после длительного стояния (примерно 48 час.) выпадает мало растворимый в воде мелкокристаллический осадок основного ацетата галлия состава: $4Ga(CH_3COO)_3 \cdot 2Ga_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Растворимость соли в воде 5:1000. Выше 160° соль разлагается с образованием окиси галлия.

Осаждение галлия в виде ферроцианида. Из кислого раствора ферроцианид калия $K_4[Fe(CN)_6]$ осаждает малорастворимый в воде $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$. Алюминий при этом не осаждается.

При прокаливании ферроцианида галлия происходит разложение соли с образованием смеси окислов Ga_2O_3 и Fe_2O_3 , из которой может быть извлечен галлий.

§ 77. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ

Для получения чистых соединений галлия из богатых галлием продуктов используют способность хлорида галлия растворяться в эфире.

Богатый галлием продукт растворяют в соляной кислоте и раствор интенсивно перемешивают с эфиром.

Коэффициент распределения $GaCl_3$ между эфиром и водой при кислотности ~ 15% равен 74,4.

Из этого следует, что хлорид галлия будет растворяться в эфире до тех пор, пока концентрация его в эфире не достигнет величины в 74,4 раза большей, чем концентрация его в воде. Следовательно, галлий весьма полно может быть извлечен в эфирный слой, в то время как примеси остаются в водном растворе.

Эфирный слой, содержащий хлорид галлия, отделяют от водного раствора и заливают в испаритель, содержащий дистиллированную воду. При нагревании испарителя до температуры 40—50° эфир испаряется, а содержащийся в нем хлорид галлия растворяется в воде.

Из полученного раствора чистого хлорида галлия после создания необходимой щелочности раствора выделяют электролизом металлический галлий.

§ 78. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАЛЛИЯ

Металлический галлий получают электролизом раствора галлата натрия. Электролизу подвергают раствор, содержащий 50 г/л галлия и небольшое количество свободного NaOH. Электролиз ведут при температуре не выше 30°. Могут быть применены графитовые электроды. В качестве катода может быть использован жидкий галлий. Напряжение на клеммах ванны 5 в. Выход по току 45—57%.

Глава XIII

ИНДИЙ

§ 79. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНДИИ

Свойства индия

Элемент индий открыт в 1863 г. спектральным методом в цинковой обманке. Новый элемент принимали за аналог цинка. Д. И. Менделеев исправил принятый ранее атомный вес индия и поместил индий в III группу периодической системы.

Индий — серебристо-белый мягкий металл.

Физические свойства индия

Удельный вес	7,3
Температура плавления, °C	155
Температура кипения, °C	2000—2100*
Удельная теплоемкость, кал/г град:	
твердый (0—150°)	0,056
жидкий	0,062
Твердость H_B , кг/мм ²	1,0
Временное сопротивление разрыву, кг/мм ²	1,25
Удельное электросопротивление, ом·см:	
твердый (0°)	$8,2 \cdot 10^{-6}$
жидкий (155°)	$29 \cdot 10^{-6}$
Нормальный электродный потенциал, в	—0,34

* По данным исследований Д. С. Андерсона (1943 г.). До этого указывалась температура кипения индия 1450°.

На воздухе индий устойчив. При нагревании выше точки плавления металл окисляется с образованием окиси In_2O_3 . С хлором и бромом индий взаимодействует при комнатной температуре, с йодом — при нагревании. В воде в присутствии воздуха индий медленно корродирует.

Индий растворяется в азотной, соляной и серной кислотах всех концентраций.

Летучие соединения индия окрашивают пламя в сине-фиолетовый цвет.

Свойства химических соединений

Индий образует соединения, в которых он может быть одновалентным, двухвалентным и трехвалентным. Однако устойчивы только трехвалентные соединения.

Окись и гидроокись индия. Окись In_2O_3 — желтое нерастворимое в воде вещество. Получается при окислении индия на воздухе или прокаливании гидроокиси $\text{In}(\text{OH})_3$. Теплота образования In_2O_3 222,5 ккал/моль. Окись восстанавливается водородом до металла. При нагревании выше 850° In_2O_3 диссоциирует с образованием In_2O_4 .

Гидроокись индия осаждается щелочами из растворов солей индия в виде белого студенистого осадка; рН начала осаждения гидроокиси индия 3,7. Гидроокись обладает амфотерными свойствами, однако кислотные свойства выражены в меньшей степени, чем у гидроокиси галлия. Гидроокись индия близка по свойствам к гидроокиси алюминия. Так, $\text{In}(\text{OH})_3$ растворяется (правда, трудней, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$) в избытке едкого натра с образованием индата натрия Na_3InO_3 , но не растворяется в избытке аммиака. Растворы индата натрия неустойчивы. При кипячении из раствора снова выпадает гидроокись индия.

Хлорид индия InCl_3 — бесцветное легколетучее соединение. Давление паров InCl_3 над твердой солью достигает 1 ат при 498° . Хлорид плавится под давлением при 586° . Соль хорошо растворима в воде. Растворы InCl_3 получают при растворении In_2O_3 или металла в соляной кислоте.

Сульфат индия $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ — растворимая в воде соль, кристаллизующаяся из нейтрального раствора в виде кристаллогидрата $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Из кислых растворов выделяется комплексная кислота $\text{H}[\text{In}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

С сульфатами одновалентных металлов сульфат индия образует комплексные соли типа квасцов, например $\text{K}[\text{In}(\text{SO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Сульфиды индия. При пропускании сероводорода в нейтральный или слабнокислый раствор соли индия выделяется желтый осадок сульфида индия In_2S_3 .

Осаждение сульфида индия из 0,03—0,05-н. раствора соляной кислоты позволяет отделить индий от железа, алюминия, галлия и ряда других элементов.

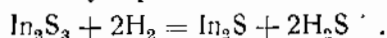
При продолжительном кипячении с разбавленными кислотами желтый сульфид переходит в более устойчивую красную модификацию.

Желтый сульфид растворим в азотной кислоте, красный — трудно растворим.

Красный сульфид образуется также при непосредственном соединении индия с серой.

Сульфид In_2S_3 плавится при 1050° .

При нагревании в токе водорода In_2S_3 восстанавливается с образованием черного сульфида одновалентного индия:



С сульфидами щелочных металлов In_2S_3 образует растворимые сульфосоли, например NaInS_2 .

Области применения

Индий получил в последние годы сравнительно широкое промышленное применение.

Индий в основном используют в качестве антикоррозионных покрытий.

Особенно важно его применение для покрытия подшипников в мощных двигателях внутреннего сгорания (например, в самолетах и автодвигателях). Используемые здесь подшипники на основе кадмия (с добавками 2,25% Ag и 0,25% Cu) или медно-свинцовые подшипники при высокой температуре разъедаются смазочными маслами. Для защиты от коррозии поверхность подшипника покрывают индием. Покрытие наносится электролитическим способом, затем производят нагревание для того, чтобы индий диффундировал в основной сплав. При этом получается покрытие, защищающее подшипник от коррозии при работе в самых жестких условиях.

Применяют покрытия индием (с целью защиты от коррозии, а также как декоративные) ряда цветных металлов и серебра. Обычно после электролитического нанесения индия на изделия последние нагревают с целью диффузии индия в поверхностный слой. Серебро, покрытое индием таким способом, не чернеет.

Индиевые покрытия обладают высокой, хотя и несколько меньшей, чем серебряные, отражательной способностью. В отличие от серебряных индиевые покрытия не тускнеют и сохраняют коэффициент отражения постоянным. Это использовано для изготовления рефлекторов.

Подобно галлию, индий входит в состав некоторых сплавов для зубных пломб и легкоплавких сплавов.

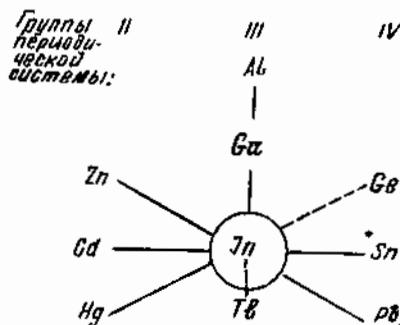
Оксид индия может быть применен для окраски стекла в интенсивно желтый цвет.

§ 80. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНДИЯ

Содержание индия в земной коре 10^{-5} весовых процентов. Индий концентрируется в сульфидных минералах, главным образом в цинковой обманке, а также в халькопирите и минералах, представляющих собой сульфостаннаты и сульфоантимонаты свинца и цинка.

Расположение индия в периодической системе (рис. 100) в некоторой степени объясняет геохимическую связь его с рядом элементов.

Связь с кадмием и словом обусловлена близостью атомных радиусов индия и этих элементов, связь с цинком и свинцом — обычной близостью свойств элементов, расположенных по диагонали в периодической системе; связь с галлием и алюминием определяет принадлежность их к одной группе. Основным источником получения индия является минерал сфалерит (ZnS), в котором содержание индия колеблется от 0,1 до 0,001%.



В производстве металлического свинца и цинка индий концентрируется в промежуточных продуктах и отходах производства, из которых он извлекается.

Кроме индия сульфиды цинка и свинца часто содержат рассеянные редкие металлы: галлий, таллий и германий.

Производство металлического цинка из сульфидных цинковых концентратов осуществляется пирометаллургическим и гидрометаллургическим способами. Ниже рассмотрено поведение индия на различных стадиях процессов производства цинка и способы извлечения индия из различных отходов производства.

§ 81. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ЦИНКА

Пирометаллургия цинка включает следующие основные стадии:

1. Окислительный обжиг намертво сульфидного концентрата с получением огарка, содержащего окись цинка.

2. Восстановление огарка углем в ретортных печах. В процессе восстановления (при температуре 1200—1300°) цинк дистиллируется (температура кипения цинка 900°) и конденсируется в конденсаторах в виде жидкого цинка.

Кроме цинка, получается ряд полупродуктов и отходов: цинковая пуссыера (тонкая, частично окисленная цинковая пыль, улавливаемая в так называемых алонжах), конденсаторная пыль и ретортные остатки (раймовка).

3. Рафинирование черного цинка путем отстаивания, а затем редистилляции в ректификационных колоннах (аппараты, в

которых производится разделение материалов, имеющих различную температуру кипения). В процессе редистилляции цинк очищается от основных примесей — свинца, кадмия, железа и др.

При окислительном обжиге сульфидного концентрата индий остается в огарке в виде окиси индия. Улетучивания индия практически не происходит. При восстановлении огарка в вертикальных ретортах до 75% In дистиллируется и попадает в черновой цинк. Так, например, при содержании в цинковом концентрате 0,0035% In в полученном черновом цинке содержание индия 0,007%, а в ретортных остатках 0,0015%.

Казалось бы, что индий, имеющий температуру кипения 2000°, не должен дистиллироваться с цинком. По всей вероятности, здесь происходит перегонка индия с парами цинка.

При рафинировании черного цинка в ректификационных колоннах индий, как высококипящий металл, концентрируется с высококипящим металлом — свинцом в «свинцовой» колонке. Свинцовоцинковый сплав после выпуска из колонки отстаивается. При этом происходит ликвация (расслаивание) по удельному весу. В нижнем слое концентрируется свинец. Полученный после ликвации свинец содержит 0,6—1,2% In, а рафинированный цинк — меньше 0,0001% In.

Кроме индия, в свинце содержится 1,2—8% Zn, от сотых до тысячных долей процента Sb, Bi, Cu, As, Sn, Cd, Fe и 0,01—0,1% Ti. Свинец, полученный после редистилляции, является наиболее обогащенным индием отходом пирометаллургического производства цинка. Он служит источником получения индия.

Ниже описан производственный процесс извлечения индия, применяемый в Германии при переработке цинковых концентратов, содержащих 0,0035% In.

Извлечение индия из обогащенного индием свинца. Извлечение индия из обогащенного им свинца осуществляется в две стадии:

1. Получение обогащенных индием окислов цинка и свинца в процессе окислительного рафинирования свинца.

2. Выщелачивание окислов, содержащих индий, серной кислотой и выделение из раствора технического индия.

Схема процесса приведена на рис. 101.

Окислительное рафинирование. Для очистки от цинка, индия и других примесей свинец подвергают окислительному рафинированию. Для этого свинец плавят в отражательной печи и через жидкий металл, поддерживаемый при температуре 700—800°, продувают воздух. В первую очередь при действии воздуха окисляется цинк, у которого сродство к кислороду выше, чем у свинца. Когда содержания цинка и индия в свинце становятся равными, индий окисляется одновременно с цинком. Кроме

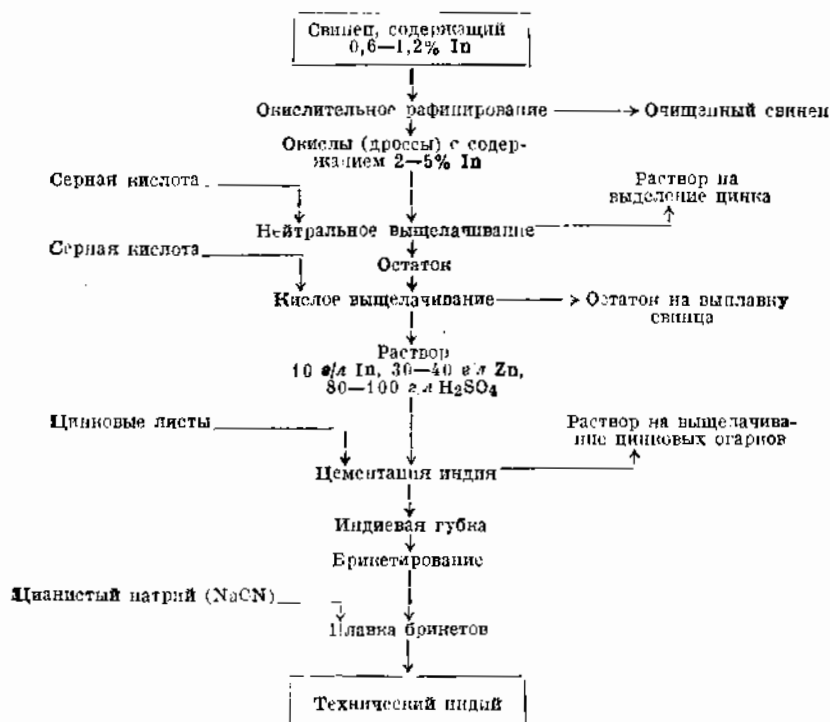


Рис. 101. Технологическая схема производства технического индия из свинца

индия, окисляется кадмий и ряд других металлов. Часть свинца также окисляется с образованием глета PbO .

Получающиеся окислы образуют на поверхности свинцовой ванны слой порошкообразной изгарины (дросса). Изгарина содержит от 1 до 7% In. Изгарина снимается с поверхности свинца и для удаления захваченных при этом мелких корольков свинца просеивается через сито.

Выход окиси примерно 24–25% от веса свинца.

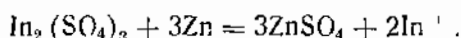
Состав изгарины, получающейся при окислительном рафинировании свинца, содержащего 0,6–1,2% In, колеблется в значительных пределах, однако наиболее характерно содержание 2–5% In. Так, в одной из типичных плавок более 50% дроссов имело состав 2,31% In, 15,6% Zn, 73,2% Pb, остальное — кислород и другие компоненты.

Выщелачивание. Изгарину измельчают в шаровой мельнице до крупности 0,5 мм и выщелачивают разбавленной (10–20%-ной) серной кислотой при нагревании до 90°. Выщелачивание проводят в две стадии.

Первоначально производят «нейтральное» выщелачивание, применяя недостаточное количество кислоты для растворения всего цинка. При этом растворяется часть цинка (примерно 75%), а окись индия не растворяется, так как при неполном растворении окиси цинка рН раствора равен 5,2, что выше рН начала выделения гидроокиси индия (рН = 3,7).

Раствор сливают и производят последовательно от двух до четырех выщелачиваний разбавленной (20%-ной) серной кислотой для растворения всего индия. Кек после выщелачивания должен содержать менее 0,1% In. Кислотность в конце выщелачивания 8—10%. Выщелачивание производится в освинцованных чанах. Содержащийся в изгарине таллий также переходит в раствор.

Выделение индия цементацией. Из объединенного сернокислого раствора, полученного после выщелачивания, содержащего $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ индий выделяется цементацией на цинковых листах. Процесс цементации основан на вытеснении индия из раствора металлическим цинком:



Нормальный электродный потенциал цинка равен $-0,76$ в, индия $-0,34$ в, и, следовательно, индий как более электроположительный металл, чем цинк, должен выделяться на цинке. Содержащийся в растворе таллий также цементируется, так как его нормальный потенциал равен $-0,336$ в. Процесс цементации производится при комнатной температуре и длится 70—100 часов.

Исходные растворы содержат примерно 10 г/л In, 30—40 г/л Zn, 80—100 г/л H_2SO_4 .

Металлический индий в виде пористой массы (губки) оседает на цинковых листах и легко с них снимается. После промывки водой губчатый индий прессуют в брикеты на гидравлическом прессе. Брикеты плавят в графитовых тиглях под защитным слоем цианида натрия. Затем индий отливают в чушки.

Средний состав (в %) получающегося по этому способу технического индия приведен ниже:

Ag	<0,01	Sn	0,3—1,5
Sb	0,02—0,01	Tl	0,2—1
Bi	<0,005	Cd	<0,5
Cu	0,005—0,18	Fe	<0,01
As	<0,01	Zn	0,2—1,5
Pb	<3	In	по разности до 100%

Общее извлечение индия из свинца в этом процессе 90% и выше.

Рафинирование технического индия. Для получения индия высокой степени чистоты технический индий подвергают рафиниро-

ванию. Для этого технический индий растворяют в серной кислоте концентрации 360 г/л при нагревании до 80°. Для ускорения растворения слитки прокатывают в листы толщиной ~ 0,3 мм, что обеспечивает большую поверхность растворения.

В нерастворившемся остатке содержатся серебро, медь, свинец. Отфильтрованный раствор, содержащий 225 г/л In и 65—70 г/л свободной H_2SO_4 , выдерживается длительное время (70—100 час.) в контакте с листами прокатанного технического индия. На металлическом индии цементируется примесь олова. Выделение олова заканчивается, когда его содержание не превышает 0,003 г/л.

Раствор фильтруют. Кроме индия в растворе содержатся примеси кадмия, железа, цинка и таллия. Для удаления таллия и кадмия доводят содержание индия до 50 г/л, содержание свободной H_2SO_4 до 100 г/л и раствор выдерживают 60—100 час. в контакте с пластинами из цинка, содержащего 1% In и 0,3% Cd. На цинке такого состава цементируются таллий и кадмий, в то время как индий не осаждается. Индий не выделяется цементацией на цинке в этих условиях, так как при высокой концентрации серной кислоты и концентрации индия 50 г/л образуется комплексный анион $[In(SO_4)_2]^-$ и катионов индия в растворе мало.

В этом процессе важно, чтобы цинковые пластины имели свежую активную поверхность. Поэтому их ежедневно переплавляют и, если нужно, корректируют содержание индия и кадмия. Раствор отделяют от губки. Он содержит весь индий, примеси железа и цинка, а также незначительную примесь меди, олова, таллия и кадмия. Металлический индий извлекают из раствора цементацией его на алюминиевых листах высокой степени чистоты.

К раствору добавляют немного (~ 20 см³/л) чистой соляной кислоты и для начала цементации нагревают раствор до 60°. После начала процесса нагревание прекращают, так как реакция цементации экзотермическая.

Осаждение идет быстро. За первый час осаждается около 95% In. Выделившийся за первый час индий как более чистый собирается отдельно. Остающаяся часть индия выделяется за последующие 24 часа, и извлеченный индий возвращается в процесс очистки.

Индиевая губка легко снимается с алюминиевых листов. Так как губка чистого индия легко окисляется на воздухе, ее выдерживают в течение 24 час. под водой при комнатной температуре. При этом индий пассивируется (покрывается тонкой пленкой окиси). Полученный индий брикетируют и переплавляют в графитовых тиглях под слоем NaOH и NaCN в слитки. Металл имеет чистоту 99,99%.

Содержание примесей в рафинированном индии, %:

Cu	0,001—0,004	Cd	<0,001
Sn	<0,002	Zn	0,0002—0,005
Tl	<0,001	In	по разности до 100

§ 82. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ЦИНКА

Гидрометаллургическое производство цинка состоит из следующих стадий:

1. Обжиг сульфидного концентрата в многоподовых механических печах, в результате которого получают огарок, содержащий окись и сульфат цинка.

2. Выщелачивание огарка слабыми растворами серной кислоты.

3. Очистка растворов перед электролизом.

4. Электролитическое выделение цинка из растворов.

При обжиге индий, галлий и таллий остаются в огарке в виде окислов.

Выщелачивание огарка производят в две стадии: 1) кислое выщелачивание и 2) нейтральное.

При кислом выщелачивании получающиеся растворы содержат часть неиспользованной серной кислоты. В раствор, кроме цинка, переходят железо, медь, кадмий, индий, а также галлий и таллий, если они содержатся в концентрате.

Кислые растворы затем поступают на нейтральное выщелачивание. При нейтральном выщелачивании происходит нейтрализация растворов за счет дополнительного растворения части окиси цинка. Окись цинка может растворяться до тех пор, пока pH раствора не достигнет величины 5,2, отвечающей pH начала выделения гидроокиси цинка.

Так как pH начала выделения гидроокиси железа 2,5, гидроокиси галлия 3,4, гидроокиси индия 3,7, то гидроокиси этих металлов при нейтральном выщелачивании должны выпадать в осадок и концентрироваться в отвальных кеках выщелачивания.

Галлий обычно полностью переходит в отвальный кек, а индий — частично или полностью, в зависимости от установившегося значения pH раствора при нейтральном выщелачивании.

Таллий остается в растворе в виде сульфата.

При недостаточной нейтрализации раствора (pH ниже 3,7) часть индия остается в сернокислом растворе. При последующей очистке раствора от меди и кадмия он попадает (вместе с таллием) в медно-кадмиевый кек.

Очистка растворов сульфата цинка перед электролизом от меди и кадмия осуществляется путем цементации этих металлов цинковой пылью.

Процесс основан на различии величин нормальных потенциалов цинка, меди и кадмия (табл. 37). При этом индий и таллий, как более электроположительные, чем цинк, также цементируются.

Таблица 37

Нормальные потенциалы металлов

Элемент	Zn	Cd	In	Tl	Ga	Cu
Нормальный потенциал, в	-0,76	-0,4	-0,34	-0,336	-0,52	+0,34

Таким образом, источниками получения индия могут быть отвальные кеки выщелачивания и медно-кадмиевая губка.

Ниже рассмотрены некоторые распространенные способы извлечения индия из кадмиевой губки и отвальных ксков выщелачивания.

Извлечение индия из кадмиевой губки

При растворении кадмиевой губки в серной кислоте, взятой в недостаточном количестве для полного растворения кадмия и цинка, индий остается в нерастворившейся части, так как в этом случае pH раствора выше, чем pH выделения гидроокиси индия. Эти остатки после разложения кадмиевой губки обогащены индием.

В качестве примера приведем состав остатка после разложения кадмиевой губки: 0,01 — 0,04% In; 20—28% Cu; 17—20% Cd; 7—10% Zn; 0,2—1,5% Fe; 0,02—0,03% Tl; ~8% SiO_2 .

Первоначально из материала подобного состава получают индиевый концентрат, из которого затем извлекают индий.

Получение индиевого концентрата. Получение концентрата большей частью основано на фракционной цементации меди, индия и кадмия цинковой пылью (рис. 102).

Остаток от разложения кадмиевой губки растворяют при нагревании до 70—80° в 20%-ной серной кислоте при отношении Т : Ж = 1 : 3—1 : 2,5. В раствор переходят цинк, медь, кадмий, индий, железо, таллий. Извлечение индия в раствор составляет 87—89%.

Для коагуляции кремневой кислоты в раствор добавляют коагулятор (столярный клей). После отстаивания раствор фильтруют.

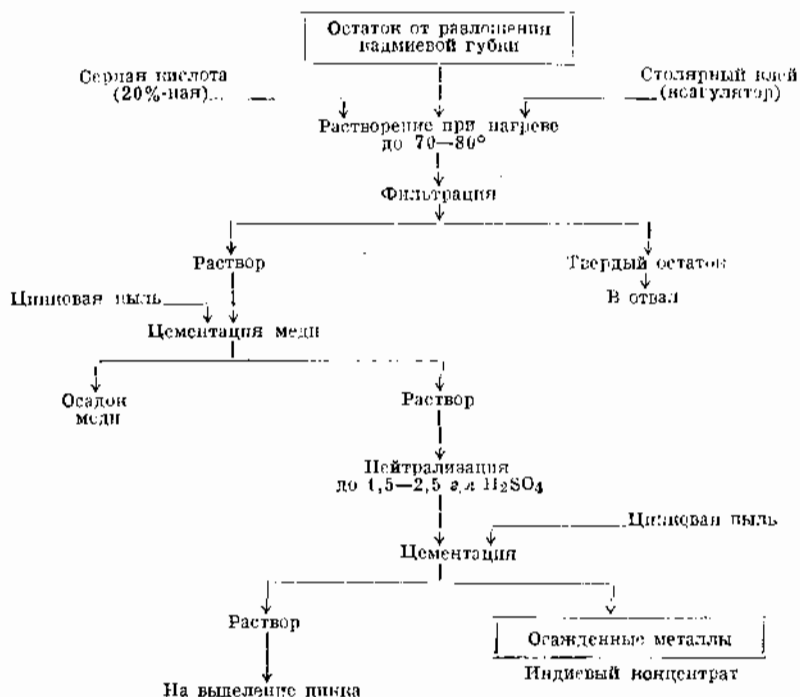


Рис. 102. Технологическая схема получения индиевого концентрата из остатка от разложения кадмиевой губки (По Н. А. Касаткиной)

Из раствора первоначально осаждают медь, которая при недостатке добавленной в раствор цинковой пыли осаждается в первую очередь (потенциал $\text{Cu} + 0,34$). Вместе с осадком меди теряется 3–5% индия.

После отделения основного количества меди в раствор вновь добавляют цинковую пыль в количестве, недостаточном для осаждения всего кадмия, с тем, чтобы преимущественно цементировать индий.

Процесс цементации производится из предварительно нейтрализованного раствора (до содержания 1,5–2,5 г/л H₂SO₄) при нагревании его до 80–90°. При этом в осадок выпадает около 85% In.

Получающийся концентрат имеет следующий примерный состав: ~2% In; до 40% Cu; 20–35% Cd; 5–8% Zn и примеси железа, алюминия, хрома, кремнезема.

Если в исходном материале содержится таллий, он может быть осажден до цементации в виде хромата таллия (Tl₂CrO₄) с помощью K₂Cr₂O₇ или в виде хлорида.

Переработка индийского концентрата. Первые стадии переработки направлены на отделение меди, как основной составной части концентрата. Поэтому здесь опять повторяются операции фракционной цементации на цинковой пыли. Для облегчения растворения концентрата в серной кислоте предварительно его подвергают окислительному обжигу. Растворение производят в 20%-ной серной кислоте, причем количество кислоты берется с недостатком (из расчета на растворение только 85—90% кадмия) с тем, чтобы индий не переходил в раствор. Остаток растворяется в разбавленной серной кислоте при нагревании, и из раствора цементируют медь цинковой пылью или выделяют медь фракционным электролизом, доводя содержание ее в растворе примерно до 1 г/л (до полного выделения меди индий на катоде не выделяется). Далее из раствора цементируют цинковой пылью индий вместе с кадмием. Содержание индия в осажденных металлах повышается до 12—18%. В растворе остаются железо, алюминий, цинк. Металлы снова растворяют в серной кислоте.

Дальнейшие операции состоят в последовательной обработке растворов аммиаком и едким натром.

При обработке аммиаком в осадок выпадают гидроокиси индия, железа и алюминия, а кадмий, медь и цинк остаются в растворе в виде комплексных аммиаков типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Гидроокиси растворяют в серной кислоте и раствор обрабатывают едким натром при нагревании. При этом выпадают в осадок $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в растворе остаются цинк, алюминий, олово, свинец в виде цинката, алюмината, станната и плюмбита натрия. Повторение операций обработки аммиаком и едким натром приводит к получению раствора, содержащего немного примесей. Окончательное отделение тяжелых металлов может быть произведено осаждением сероводородом сульфидов меди, кадмия, свинца, олова из кислого раствора (концентрация H_2SO_4 — 10%).

Из раствора сульфата индия, содержащего только примесь железа, индий выделяется цементацией, как описано выше, или электролизом.

По одному из описаний электролиз ведется из раствора, содержащего 8—10 г/л H_2SO_4 . Анод графитовый. Катодная плотность тока 100—150 а/м²; напряжение на ванне 2 в. Чистота металла достигает 99,99%.

Извлечение индия из отвальных кеков после выщелачивания цинковых огарков

Основными компонентами отвальных кеков являются сульфат свинца, гидроокись и окись железа, окись цинка, кремнезем.

С целью извлечения свинца отвалыные кеки обычно направляют (вместе с обожженными свинцовыми концентратами) на восстановительную плавку в шахтную печь. При этом получают черновой свинец и шлак. Индий распределяется между черновым свинцом и шлаком примерно в равных количествах. Часть индия летит и концентрируется в пыли.

Поведение индия при переработке шлаков свинцовой плавки. В шлаке свинцовой плавки остается цинк, железо, часть свинца, кремний и другие компоненты в виде окислов.

Шлаки свинцовой плавки перерабатывают с помощью вельц-процесса или фьюминг-процесса.

Вельц-процесс состоит в нагревании смеси измельченного шлака с углем и известняком во вращающейся трубчатой печи при температуре 1100—1200°. Окислы цинка и свинца восстанавливаются углем до металлов, пары металлов затем окисляются в атмосфере печи и окислы улавливаются в пылеуловителях.

Фьюминг-процесс состоит в продувке расплавленного шлака угольной пылью. При этом окислы металлов восстанавливаются, металлы испаряются, затем в парах окисляются избытком воздуха и в виде окислов улавливаются.

Вместе с окислами цинка и свинца в пыли улавливаются окислы кадмия, мышьяка, сурьмы, олова, висмута, а также индий.

При переработке окислов, получающихся при фьюминг- или вельц-процессе, попутно извлекается индий.

Окислы выщелачивают серной кислотой. При этом в раствор переходят цинк и индий.

При нейтрализации раствора содой примерно до $\text{pH} = 4$ получают гидратные осадки, содержащие от 10 до 20% In, из которых извлекают индий, как описано ниже.

Поведение индия в процессах рафинирования черного свинца. При окислительном рафинировании свинца, как указывалось (см. стр. 316), почти весь индий переходит в изгарину (дроссы).

Один из описанных способов переработки дроссов состоит в плавке их в отражательной печи в смеси с углем и сульфатом натрия. В результате плавки получают штейн (в основном сульфиды меди), шпейзу (арсениды и антимониды ряда металлов) и шлак. В последнем концентрируется индий.

В состав шлака входят: 2,5—3% In; 4—5% Sn; 35% Pb; 5,5% Cu; 2% As; 1,8% Sb и др. Основную часть меди извлекают из шлака флотацией.

Хвосты флотации подвергают восстановительной плавке в электродуговой печи при температуре 1480—1590°. В результате плавки получается сплав свинца примерно следующего состава: 78% Pb; 10% Sn; 4,6% In; 4,3% Sb. Часть окиси индия вместе с другими окислами летит при плавке и улавливается в уловителях.

Полученный свинцовый сплав поступает на электролитическое рафинирование. Процесс состоит в анодном растворении свинца. Электролитом служит кремнефтористоводородная кислота (10% H_2SiF_6) в смеси с кремнефтористым свинцом (60—80 г/л PbSiF_6).

При пропускании тока свинец и олово растворяются и затем осаждаются на катоде, образуя свинцовооловянный сплав (90—92% Pb, остальное Sn).

Индий вместе с сурьмой остается в анодном шламе. Шлам имеет следующий примерный состав: 33% In; 37% Sb; 12% Cu; 8% Sn; 3% Pb; 1% As.

Извлечение индия из анодного шлама и гидратного осадка. Анодный шлам может перерабатываться вместе с гидратным осадком, полученным при переработке вельц-окиси или фьюминг-окиси например, по следующему варианту.

Разложение серной кислотой. Шлам и гидратный осадок обрабатывают концентрированной серной кислотой при температуре 300°.

При этом индий, свинец и медь окисляются и образуют сульфаты; сурьма, олово и мышьяк образуют окислы.

Полученная масса выщелачивается водой. В раствор переходят индий, медь и небольшое количество мышьяка. Свинец, олово и большая часть мышьяка остаются в остатке и отделяются от раствора фильтрацией.

Выделение меди из раствора. Раствор нейтрализуют содой до $\text{pH} = 1$, затем в него опускают пластины из черногого индия. На пластинах происходит быстрая цементация меди, которая увлекает с собой мышьяк.

Выделение индия. Индиевые пластины с осадком меди на них извлекают из раствора и заменяют пластинами из цинка или алюминия.

При $\text{pH} = 1,5$ происходит быстрая цементация индия. Осадок индия промывают, сушат и затем переплавляют под слоем едкого натра. Полученный индий подвергают электролитическому рафинированию. Черновой индий содержит 99—99,5% In.

Глава XIV

ТАЛЛИЙ

§ 83. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТАЛЛИИ

Свойства таллия

Элемент таллий открыт в 1861 г. спектроскопически Круксом в камерном или сернокислотных заводов. Он был обнаружен по характерной зеленой линии в спектре.

Таллий — мягкий металл серебристо-белого цвета. На воздухе при обычной температуре он окисляется и покрывается темной пленкой окиси. По своим механическим свойствам, а также некоторым физическим свойствам таллий близок к свинцу.

Физические постоянные таллия

Удельный вес	11,85
Температура плавления, °C	303
Температура кипения, °C	1457
Твердость H_B , кг/мм ²	3
Временное сопротивление разрыву, кг/мм ²	0,9
Удельная теплоемкость, кал/г·град:	
α -таллий (0—230°)	$C_p = 0,26 + 1,5 \cdot 10^{-5} T$
β -таллий (230—303°)	0,035
жидкий таллий	0,035
Удельное электросопротивление, ом·см:	
твердый (20°)	$18 \cdot 10^{-6}$
жидкий (303°)	$74 \cdot 10^{-6}$
Нормальный электродный потенциал, в	-0,336

Таллий имеет две кристаллические модификации: гексагональная α -модификация устойчива до 230°; выше этой температуры устойчив β -таллий с кубической гранцентрированной решеткой. Параметры решетки α -таллия: $a = 3,45$ А, $c = 5,520$ А; для β -таллия: $a = 4,841$ А. Выше 100° таллий быстро окисляется на воздухе с образованием окислов Tl_2O и Tl_2O_3 .

В воде металлический таллий в присутствии воздуха медленно корродирует.

Металл быстро растворяется в азотной кислоте, медленной — в серной кислоте. В соляной кислоте таллий мало растворим, что объясняется образованием защитной пленки труднорастворимого хлорида таллия. В растворах щелочей таллий не растворяется.

С хлором, бромом и иодом таллий реагирует уже при комнатной температуре, с серой — при нагревании.

Химические соединения таллия

Таллий относится к III группе периодической системы.

В химических соединениях он выступает как одновалентный и трехвалентный элемент. Однако в отличие от галлия и индия одновалентные соединения таллия более устойчивы, чем трехвалентные. Одновалентные соединения таллия по ряду свойств близки к соединениям щелочных металлов и серебра, а также свинца, являющегося ближайшим его соседом справа по периодической системе. Так, гидрат закиси таллия хорошо растворим в воде и является сильным основанием. Карбонат таллия, подобно соде и поташу, растворим в воде. Сходство с щелочными металлами проявляется также в образовании таллием двойных сульфатов типа квасцов и образовании хлороплатината таллия $Tl_2 [Pt Cl_6]$.

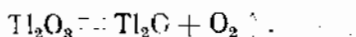
Сходство с серебром и свинцом проявляется в образовании таллием труднорастворимых галондных солей, хромата и сульфида. В отличие от иона серебра одновалентный ион таллия не образует аммиачных комплексов.

Ниже рассмотрены свойства некоторых соединений таллия.

Окислы и гидроокиси таллия. Таллий образует два окисла: окись Tl_2O_3 коричневого цвета и закись Tl_2O — черного цвета.

Tl_2O_3 получается при окислении металла в атмосфере озона. При окислении металла на воздухе образуется смесь окислов Tl_2O_3 и Tl_2O .

При температуре выше 100° Tl_2O_3 заметно диссоциирует с образованием Tl_2O :

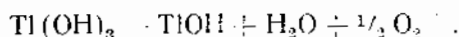


Однако полное разложение наступает только при $700 - 750^\circ$.

Закись таллия — гигроскопический порошок, плавящийся около 300° . Закись растворяется в воде с образованием основания $TlOH$. Растворимость $TlOH$ в воде составляет: при 0° — 20%, при 100° — 59,7%.

Теплота образования Tl_2O_3 120 ккал/моль; Tl_2O 43,2 ккал/моль.

Гидроокись таллия $Tl(OH)_3$ осаждается щелочами из растворов солей трехвалентного таллия в виде коричневого осадка. Гидроокись неустойчива и при стоянии на воздухе переходит в гидроокись одновалентного таллия $TlOH$.



Галоидные соли. Галоидные соли одновалентного таллия, кроме фтористой соли, мало растворимы в воде.

Физические свойства галоидных солей приведены в табл. 38.

Таблица 38

Свойства галоидных солей таллия

Свойства	TlF	$TlCl$	$TlBr$	TlI
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Желтоватый	Желтый
Удельный вес	—	7,0	7,5	7,07
Температура плавления °C	327	429	460	440
Температура кипения, °C	655	806	819	823
Растворимость в воде, %:				
при 0°	—	0,17	0,0024	0,0024
» 20°	45	0,32	0,0476	0,1063
» 40°	—	0,60	0,104	—
» 60°	—	1,02	0,204	—
Теплота образования, ккал/моль	77	49	42	31

Хлорид, бромид и иодид таллия светочувствительны и разлагаются под действием света.

Малой растворимостью этих солей пользуются для осаждения таллия из растворов.

Сульфат таллия. Tl_2SO_4 кристаллизуется из растворов в виде ромбических призм. Сульфат изоморфен с сульфатами калия, рубидия и цезия. С сульфатами трехвалентных металлов образует двойные соли, например $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Сульфат растворим в воде.

Температура °C	Растворимость Tl_2SO_4 , %
0	2,7
20	4,86
40	7,59
60	10,9
80	14,6

Карбонат таллия Tl_2CO_3 — растворимая в воде соль. Растворимость соли в воде при 18° — 4,95%, при 100° — 18, 6%.

Раствор имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза соли.

Сульфид таллия Tl_2S количественно осаждается сернистым аммонием или сероводородом из нейтрального или уксуснокислого раствора, содержащего таллий, в виде черного осадка. Сульфид растворяется в минеральных кислотах.

На воздухе сернистый таллий окисляется с образованием сульфата таллия.

Хромат таллия Tl_2CrO_4 — соль желтого цвета, нерастворимая в холодной азотной и серной кислотах. Это используется в технологии для выделения таллия из растворов. Растворимость соли в воде при 0° — 0,03%, при 100° — 0,2%.

Области применения

Таллий нашел применение в ряде областей техники:

1. Карбонат таллия добавляют в оптическое стекло (в том числе свинцовое) для придания стеклу высокой преломляющей способности.

2. Оксисульфид таллия применяется для изготовления экранов в фотоэлементах, чувствительных к инфракрасным лучам («таллофиды»). Эти фотоэлементы играют важную роль в военном деле.

3. Таллий добавляют в подшипниковые сплавы на основе свинца для увеличения их прочности. Сплав, состоящий из 72% Pb, 15% As, 5% Sn и 8% Tl, превосходит лучшие оловянные сплавы.

Сплавы Sn — Tl и Pb — Sn — Tl (70% Pb, 20% Sn, 10% Tl) хорошо сопротивляются коррозии в кислотах.

4. Соли таллия окрашивают пламя в зеленый цвет; это используется в сигнальных ракетах.

5. Соли таллия ядовиты. Они используются в медицине и для борьбы с вредителями (грызунами) в сельском хозяйстве.

§ 84. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Весовое содержание таллия в земной коре $3 \cdot 10^{-5}$ %. В природе он встречается преимущественно в виде изоморфной примеси в сульфидных минералах: цинковой обманке, свинцовом блеске, халькопирите, пирите и др.

Сходство одновалентного таллия с щелочными металлами объясняет его присутствие в слюдах и минерале лепидолите, в котором он изоморфно замещает калий.

Первоначальным источником таллия были камерный ил и пыль сернокислотного производства, для которого основным сырьем является пирит.

При переработке сульфидных медных концентратов таллий концентрируется в пыли обжиговых и плавильных печей.

В гидрометаллургическом производстве цинка таллий вместе с цинком переходит в сернокислые растворы. При очистке растворов от меди и кадмия (путем их цементации на цинковой пыли) таллий попадает в меднокадмиевый кек.

В настоящее время основными источниками извлечения таллия являются отходы цинкового производства (медно-кадмиевый кек) и пыли, получающиеся при обжиге цинковых, свинцовых и медных концентратов.

Обогащенные таллием материалы содержат от сотых долей до 1% таллия.

Извлечение таллия из отходов цинкового производства

Отходы цинкового производства — «цементные металлы», получающиеся при очистке сернокислых растворов, и пыль из электрофильтров содержат медь, свинец, кадмий, цинк, таллий, индий и ряд других примесей.

Содержание таллия в них колеблется от сотых до десятых долей процента в зависимости от содержания его в исходном сырье.

Переработка отходов цинкового производства с целью извлечения из них кадмия и таллия по И. Н. Плакину и Д. М. Юханову состоит из следующих основных стадий (рис. 103):

1. Двойной обжиг, целью которого является получение обогащенных кадмием и таллием возгонов («свинцово-кадмиевого оксида»).
2. Растворение возгонов в серной кислоте.
3. Осаждение из сернокислого раствора технического хлорида таллия, который затем подвергается дальнейшей переработке с целью получения сульфата таллия или металлического таллия.
4. Извлечение кадмия из сернокислого раствора после осаждения хлорида таллия.

Двойной обжиг производится во вращающихся печах периодического действия. Первый обжиг ведется при температуре 1100–1300° с добавкой угля. При этом цинк, свинец, кадмий и таллий возгоняются в виде окислов и улавливаются пылеулавливающими устройствами.

Возгон подвергают повторному обжигу при температуре 800—900° с добавкой хлористого натрия.

При этом возгоняются окислы и хлориды (температура кипения $TlCl$ 806°).

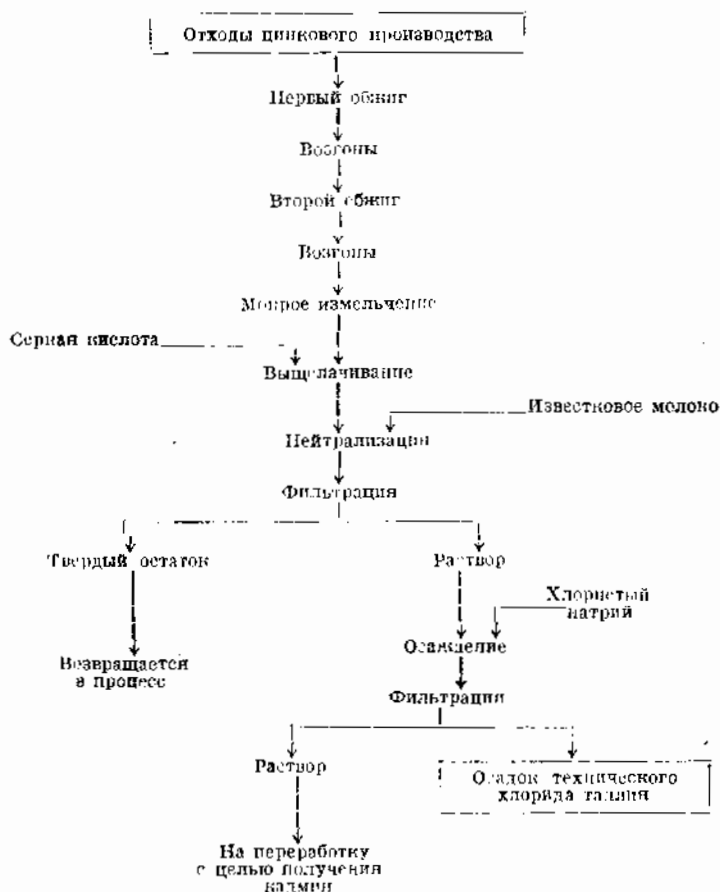


Рис. 103. Технологическая схема извлечения таллия из отходов цинкового производства

Продукт вторичной возгонки имеет следующий примерный состав: 14% Zn, 10% Cd, 35% Pb, 3 — 5% Tl, 1 — 3% Cl.

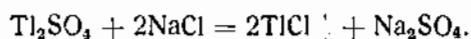
Выщелачивание производится при температуре 80°, при содержании серной кислоты в растворе 100—150 г/л, в освинцованных или выложенных керамической плиткой чанах.

В чан емкостью 60 м³ загружается 10—12 т возгонов. Выщелачивание заканчивается, когда содержание кислоты в растворе снизится до 2 г/л. Затем раствор нейтрализуют известковым молоком и горячую пульпу фильтруют на фильтрпрессах.

Кек с фильтра содержит весь свинец и ряд примесей.

Примерный состав кека: 35—40% Pb; 5—8% Zn; 1—3% As; 3—5% Cd; 0,5—0,7% Tl; 0,3—0,5% Cl. Этот продукт возвращается в процесс переработки отходов. Раствор содержит 50—70 г/л цинка, 5—8 г/л таллия, 15—20 г/л кадмия и 4—10 г/л мышьяка.

Из раствора таллий осаждают хлористым натрием в виде хлорида при температуре 10—30°. Осаждение протекает по реакции:



Так как растворимость TlCl в воде все же значительна (0,32% при 20°), то для обеспечения достаточно полного осаждения необходимо применять избыток осадителя.

В фильтрате после осаждения содержится 0,5 г/л Tl. Следовательно при содержании таллия в исходном растворе 5—8 г/л осаждается до 93% Tl.

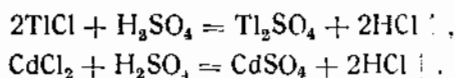
Полученный осадок технического хлористого таллия содержит 30% Tl и 15% Cd.

Переработка технического хлорида таллия

Технический хлорид служит исходным материалом для получения металлического таллия и сульфата таллия.

Технологическая схема переработки хлорида приведена на рис. 104.

Первой операцией является перевод хлорида таллия в сульфат путем разложения концентрированной серной кислотой при температуре 350—400°.



Операция производится в плоских чугунных котлах, обогреваемых газом. Густая шламистая масса перемешивается железной мешалкой. В конце процесса, длящегося около 24 час., получают сухой сыпучий продукт бледножелтого цвета.

Полученный сульфат содержит 28—32% Tl, 15—17% Cd, 1—2% Zn, 0,03—0,05% Cl.

Сульфаты подвергаются мокрому измельчению, при котором одновременно происходит их растворение. Затем для отделения таллия от кадмия, цинка и железа пульпу обрабатывают раствором соды в чанах с мешалками при температуре 80°.

При обработке содой карбонат таллия переходит в раствор, а карбонаты кадмия и основные карбонаты цинка и железа осаждаются:

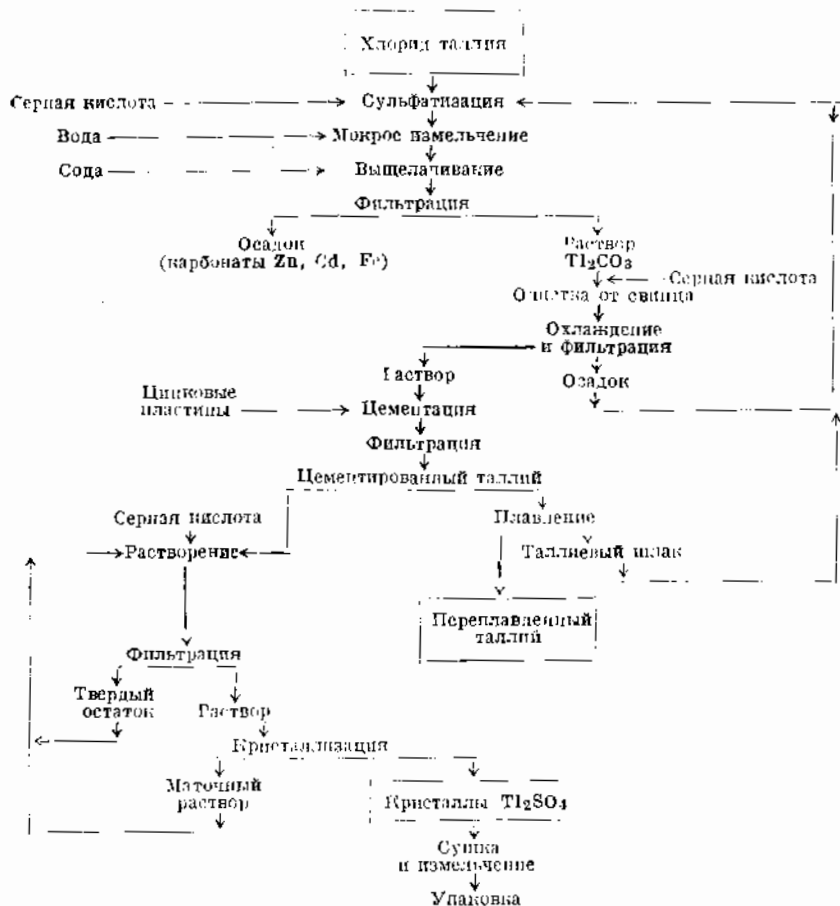
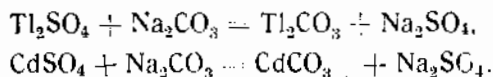
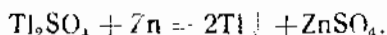


Рис. 104. Технологическая схема переработки технического хлорида таллия на металлический таллий и чистый сульфат таллия

Извлечение таллия в раствор составляет 85—90% от исходного содержания в техническом хлориде. Кек после содовой обработки содержит 6—8% Ti ; 20—33% Cd ; 0,1—0,2% Cl ; 2—4% Zn . Он возвращается в процесс производства технического таллия и кадмия.

Раствор после содовой обработки содержит 40 — 60 г/л таллия и примесь свинца. Для очистки от свинца раствор подкисляют серной кислотой. После охлаждения до 10 — 30° из раствора выпадает свинец в виде двойного сульфата $Tl_2SO_4 \cdot PbSO_4$. Выпавший осадок возвращается в процесс сульфатизации хлорида.

Из слабокислого раствора (0,5 — 1 г/л свободной H_2SO_4) металлический таллий выделяют цементацией на литых цинковых пластинах:



Цементация производится в гуммированных баках при температуре 40—50°. Таллий осаждается на листах в виде губки.

Цементация прекращается при снижении концентрации таллия в растворе до 0,1 г/л.

Осажденный таллий промывают, прессуют в брикеты и во влажном виде загружают в железные котлы для переплавки.

Плавку ведут под слоем древесноугольной пыли.

При плавке 10 — 12% Tl переходит в окислы, которые возвращаются в процесс сульфатизации. Получаемый металл содержит следующие примеси: 0,01 — 0,02% Pb ; менее 0,001% Cu ; менее 0,0005% Cd ; менее 0,0005% Fe ; следы Zn .

Для получения чистого сульфата таллия губчатый таллий растворяют в серной кислоте. Растворение ведут при температуре 80—100°.

Полученные растворы, содержащие 140—160 г/л Tl и 2—8 г/л свободной серной кислоты, поступают на упаривание и кристаллизацию.

Кристаллы Tl_2SO_4 отфильтровывают, а маточный раствор, содержащий 50 — 60 г/л Tl , возвращается в чан для растворения свежей порции губчатого таллия.

После пяти циклов кристаллизации маточные растворы, в которых накапливаются примеси (кадмий, цинк, железо), очищают путем обработки раствором соды.

Получаемый кристаллический сульфат таллия содержит 99,95% Tl_2SO_4 .

Извлечение таллия из пылей от обжига колчеданов

Пыль электрофильтров содержит от 0,015% до 0,3—0,6% Tl . Основными составляющими пыли являются медь, свинец, кадмий, железо, преимущественно в виде окислов. В пыли иногда содержится также рассеянный металл германий.

Пыль выщелачивают при нагревании разбавленной (5%-ной) серной кислотой в течение длительного времени. При этом до 90% Tl переходит в раствор.

Следует заметить, что значительное количество таллия может быть извлечено также при обработке водой, так как закись таллия растворима в воде.

При растворении в серной кислоте свинец остается в осадке. В раствор переходят цинк, кадмий, медь, железо.

Из сернокислого раствора таллий осаждают в виде хлорида добавлением HCl или NaCl и полученный хлорид перерабатывают, как описано выше. В других производственных вариантах из раствора вначале осаждают цинковой пылью медь, кадмий и таллий, а затем растворяют цементированные металлы, после чего из раствора осаждают хлорид таллия.

Глава XV

ГЕРМАНИЙ

§ 85. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕРМАНИИ

Свойства германия

В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал свойства еще не открытого элемента IV группы — аналога кремния, который был условно им назван «экасилицием».

Спустя 15 лет, в 1886 г., А. Випклер открыл в минерале аргиродите $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ новый элемент, свойства которого почти точно совпали со свойствами, предсказанными Д. И. Менделеевым. Элемент был назван германием.

Германий — хрупкий металл светлосерого цвета, кристаллизующийся в кубической решетке типа алмаза. Удельный вес металла 5,4, температура плавления 959° , температура кипения 2700° .

При охлаждении расплавленного германия могут быть получены правильной формы октаэдрические кристаллы металла.

Германий увеличивается в объеме при затвердевании.

Металл обладает высоким электросопротивлением, значение которого сильно зависит от чистоты металла. В отличие от других металлов, электросопротивление германия увеличивается с повышением степени чистоты металла. Удельное электросопротивление металла высокой чистоты составляет $0,089 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Электросопротивление германия понижается с увеличением температуры, в то время как для большинства металлов закономерность обратная. Подобно кремнию, германий является полупроводником. Как полупроводник германий обладает детекторными (выпрямительными) свойствами, что используется в радиотехнике.

Германий устойчив на воздухе при обычной температуре. Окисление кислородом с образованием двуокиси германия происходит выше 700° .

Хлор и бром активно взаимодействуют с германием уже при комнатной температуре.

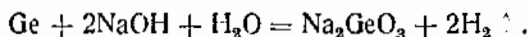
Нормальный электродный потенциал германия $0,25 \text{ в}$.

Металл устойчив против действия соляной кислоты и разбавленной серной кислоты.

Горячая концентрированная серная кислота растворяет германий с выделением SO_2 .

При действии на германий азотной кислоты образуется гидрат двуокиси германия $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Концентрированные растворы едкого натра при нагревании весьма медленно взаимодействуют с германием с образованием германата натрия:



Германий легко растворяется в разбавленном растворе перекиси водорода, что связано с образованием надгерманиевой кислоты.

Германий не образует карбидов и может плавиться в графитовых тиглях без существенного загрязнения углеродом.

Химические соединения германия

Наиболее типичны для германия четырехвалентные соединения. Кроме того, известны соединения двухвалентного германия, которые менее устойчивы и являются сильными восстановителями.

Двуокись германия. Двуокись германия GeO_2 — твердое вещество белого цвета. Двуокись мало растворима в воде (при 20° растворимость равна $\sim 0,4\%$). Температура плавления GeO_2 1115° . Выше 1250° двуокись заметно испаряется. Теплота образования 128 ккал/моль . Двуокись восстанавливается водородом при температуре $600\text{—}800^\circ$ до металла.

Из растворов солей германия щелочи осаждают аморфные белые осадки гидратированной двуокиси германия, содержащей переменные количества воды. Состав гидратного осадка может быть выражен лишь общей формулой $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Двуокись растворяется в растворах щелочей с образованием германатов — солей не выделенной в чистом виде германиевой кислоты.

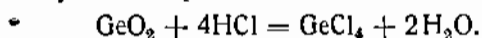
Окись германия GeO — темносерый порошок, не растворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах с образованием солей двухвалентного германия. Выше 700° окись замедленно возгоняется. Гидроокись германия $\text{Ge}(\text{OH})_2$ осаждается в виде коричневого осадка щелочами из растворов, содержащих ионы Ge^{2+} .

Гидроокись проявляет амфотерные свойства. При растворении в щелочах образуются германиты. В кристаллическом состоянии германиты не выделены. Растворы их являются сильными восстановителями.

Германаты. Известны соли, являющиеся производными метагерманиевой (H_2GeO_3) и ортогерманиевой (H_4GeO_4) кислот. Германаты щелочных металлов растворимы в воде, соли других металлов — мало растворимы в воде, но легко разлагаются кислотами. Водные растворы германатов щелочных металлов имеют щелочную реакцию, что является следствием гидролиза.

Хлориды германия. Четыреххлористый германий GeCl_4 представляет собой бесцветную жидкость удельного веса 1,88, дымящую на воздухе. Температура затвердевания хлорида минус 50° , температура кипения 83° .

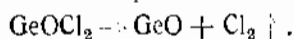
Хлорид образуется при действии хлора на металл и при растворении двуокиси германия в соляной кислоте:



Хлорид устойчив в водном растворе при концентрации HCl выше 6-н.; при меньшей концентрации протекает гидролиз с образованием $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При кипячении солянокислого раствора хлорид дистиллируется. Хлорид играет важную роль в технологии извлечения германия из различных видов сырья.

Известен оксихлорид германия GeOCl_2 , аналогичный по составу фосгену. Он представляет собой маслянистую жидкость, затвердевающую при -56° . Оксихлорид в воде гидролизуетсся с выделением не $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а гидроокиси $\text{Ge}(\text{OH})_2$. При нагревании оксихлорида происходит разложение его с выделением хлора и образованием окиси германия:



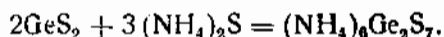
Фториды германия. При растворении двуокиси германия в плавиковой кислоте получают растворы, содержащие германофтористоводородную кислоту H_2GeF_6 . Известны соли этой кислоты. Так, при добавлении в плавиковокислый раствор фтористого калия кристаллизуется малорастворимая соль K_2GeF_6 . Безводный фторид германия GeF_4 — бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при -37° .

Сульфиды германия. Германий образует два сульфида: GeS_2 — белого цвета и GeS — коричневого цвета.

Они осаждаются сероводородом из слабокислых растворов, содержащих ионы Ge^{4+} и Ge^{2+} .

GeS_2 количественно осаждается лишь при концентрации кислот выше 4-н.

Дисульфид германия растворяется в сернистом аммонии с образованием тιοгерманата аммония:



При подкислении раствора снова выпадает дисульфид германия.

Гидриды германия (германоводороды). Германий образует ряд соединений с водородом, подобных водородным соединениям кремния и углерода.

Моногерман GeH_4 представляет собой при обычной температуре бесцветный газ. Температура сжижения минус 88° , температура затвердевания минус 166° .

Гидрид выше 280° легко диссоциирует на германий и водород.

Кроме GeH_4 , известны его гомологи Ge_2H_6 и Ge_3H_8 , представляющие собой бесцветные жидкости. Гидриды германия способны замещать водородный атом на атом галогена.

Одним из примеров подобных соединений служит германохлороформ GeHCl_3 — бесцветная жидкость (температура плавления минус 71° , температура кипения 75°).

Области применения

Основной областью применения германия является радиотехника. Детекторные свойства кристаллов германия использованы для выпрямления микроволн в радарных установках. В литературе имеются указания на то, что выпрямители с кристаллами германия имеют преимущества перед выпрямителями с кристаллами кремния.

Высокое электросопротивление германия обусловило его применение для получения пленочных сопротивлений, используемых в радиотехнике. Тонкая пленка германия, нанесенная на стекло, кварц или плотную керамику, обладает весьма высоким электросопротивлением.

Так, электросопротивление пленки, длиной 25 мм, нанесенной на стеклянную трубку диаметром 7 мм, колеблется (в зависимости от условий нанесения пленки) от 100 ом до нескольких мегом.

Нанесение пленки германия осуществляется путем термической диссоциации газообразного гидрида германия при температуре 370° .

Возможно применение германия для изготовления оптического стекла. Стекло, изготовленное на основе двуокиси германия, обладает более высоким коэффициентом преломления и дисперсией, большей плотностью и более низкой температурой размягчения и вязкостью, чем стекло на основе кварца.

Предложено применение германия как составной части некоторых сплавов.

Германий образует с золотом легкоплавкую эвтектику (356°) при содержании 12% Ge. Сплав обладает хорошими литейными

свойствами. При содержании в золоте более 8% Ge сплав приобретает свойство увеличиваться в объеме при затвердевании, что может быть использовано для изготовления точных отливок.

Эвтектический сплав имеет высокую твердость. Поэтому предложено использовать эвтектику Ge — Au для получения твердых покрытий на золоте или изделиях, покрытых золотом. Покрытие получается при погружении изделия в сплав при 400—450°.

Добавки германия к алюминию и сплавам типа дуралюмина увеличивают их прочность в большей степени, чем кремний, и улучшают прокатные свойства.

Германиевые бронзы (сплавы меди с германием) устойчивы против действия серной и соляной кислот. Бронзы с содержанием выше 25% Ge устойчивы также против действия азотной кислоты и растворяются только в царской водке.

§ 86. ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ

Содержание германия в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ весовых процента. Известны два германиевых минерала — аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ (5—7% Ge) и германит Cu_3GeS_4 * (6% Ge, 6—8% Fe и до 1,8% Ga). Однако эти минералы редки и не являются практическим источником германия.

В рассеянном состоянии германий находится в сульфидных минералах, преимущественно в сульфидах цинка и свинца. При обжиге цинковых концентратов часть германия летит в виде окислов и концентрируется в пыли.

В дистилляционном процессе производства цинка германий как высококипящий металл концентрируется в ретортных остатках.

В гидрометаллургическом производстве цинка германий попадает в отвальный кек (см. стр. 320), получающийся после выщелачивания обожженных цинковых концентратов. Очистка растворов сульфата цинка от германия должна производиться достаточно полно, так как уже малая концентрация германия (ниже 1 мг/л) оказывает вредное влияние на электролиз цинка.

В последние годы обнаружено присутствие германия в каменном угле. Так, содержание германия в углях Англии составляет 0,003%. Кроме того, в угле содержится галлий.

При коксовании угля германий и галлий остаются в коксе.

При сжигании угля и кокса и в процессах газификации (в газогенераторах и других установках) германий и галлий в виде окислов летят с газами и осаждаются в дымоходах и пылеуловителях вместе с летучими частями золы и сажей. Со-

* Формула минерала приближенная.

держание германия в пыли и саже газовых заводов достигает 1—2% (табл. 39).

Таблица 39
Состав различных пылей газовых заводов Англии, %

Компоненты	Коричневая пыль	Красная пыль	Черная пыль (сажа)
GeO_2	1,24	0,80	0,29
Ga_2O_3	0,75	0,73	0,38
SiO_2	29,33	27,92	11,50
Al_2O_3	15,15	12,90	5,10
Fe_2O_3	22,56	21,80	7,58
ZnO	8,54	2,29	0,14
CaO	4,16	3,80	4,04
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	3,45	5,45	4,92
As_2O_3	0,50	1,11	0,52
SO_2	10,00	14,55	4,03
TiO_2	0,90	0,72	0,18
C	—	—	49,99

Отходы цинкового производства, отходы процесса коксования, пыли газовых заводов и генераторных установок являются основными источниками получения германия. Кроме того, германий извлекается из минерала германита.

§ 87. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ СЫРЬЯ

Большинство способов извлечения германия из различных видов сырья основано на дистилляции хлорида германия (температура кипения 83°). Хлорид германия получается при обработке материала, содержащего германий, соляной кислотой при нагревании. Вместе с GeCl_4 летит хлорид мышьяка AsCl_3 (температура кипения 130°). Для разделения германия и мышьяка проводится повторная дистилляция солянокислого раствора в токе хлора. При этом AsCl_3 окисляется с образованием H_3AsO_4 , которая остается в растворе. В других процессах разделение хлоридов германия и мышьяка производят путем дистилляции в ректификационных колоннах.

Полученный хлорид германия для превращения в двуокись пропускают в воду. В воде GeCl_4 гидролизуются, и полученная гидратированная двуокись обезвоживается при $150\text{—}200^\circ$ с целью получения GeO_2 .

Ниже более подробно рассмотрен процесс производства германия, а также галлия из пыли и сажи газовых заводов.

§ 88. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ ИЗ ОТХОДОВ ГАЗОВЫХ ЗАВОДОВ

Схема одного из описанных в литературе процессов извлечения германия и галлия из отходов приведена на рис. 105.

Концентрирование германия и галлия в сплаве с медью. При восстановительной плавке пыли или сажи с окисью меди и углем с добавками соды, кварцевого песка и глинозема выплавляется медь, в которую переходит 90% Ge и 50—60% Ga, а основная масса пыли остается в шлаке. Шлаки подвергают повторной восстановительной плавке с окисью меди и углем для доизвлечения галлия. Общее извлечение галлия составляет 80%.

В среднем сплав содержит 3—4% Ge и 1,5—2% Ga. Кроме германия и галлия, в сплав переходят мышьяк, железо, часть серы и другие примеси.

Плавка производится в отражательной печи. В печь загружается порция шихты; после выплавки медного сплава шлак скачивается и загружается новая порция шихты.

В описываемом производстве загружали по 1 т шихты и повторяли загрузку до получения 10 т медного сплава, после чего сплав гранулировали (выливали в воду).

Обработка медного сплава и разделение германия и галлия. Для извлечения германия и галлия из сплава и получения раствора хлоридов сплав обрабатывают водным раствором хлорного железа, через который пропускается хлор. Растворение производится в сосудах из термостойкого стекла (типа Пирекс). В аппарат загружают сплав, заливают раствор хлорного железа и после нагревания раствора до кипения вводят хлор. Хлорное железо каталитически ускоряет взаимодействие сплава с хлором. Реакция экзотермическая. В раствор переходят хлориды меди (CuCl_2), германия (GeCl_4), галлия (GaCl_3). Мышьяк находится в растворе в виде мышьяковой кислоты (H_3AsO_4) и частично в виде AsCl_3 .

Полученный раствор переливают в стеклянный дистилляционный аппарат, в котором производится кипячение раствора при одновременном добавлении по каплям серной кислоты.

При достижении в процессе испарения 7-н. концентрации HCl вместе с хлоридом германия перегоняется соляная кислота: хлористый водород образует с водой при концентрации 7-н. HCl (20,2% HCl) азеотропную смесь, кипящую при 110°. (Азеотропными называются растворы, при испарении которых образуется пар того же состава, что и жидкость). Кроме того, при кипячении раствора испаряется часть мышьяка в виде хлорида (AsCl_3). Хлориды германия, мышьяка и соляная кислота поступают в конденсатор. Жидкость собирается в приемнике.

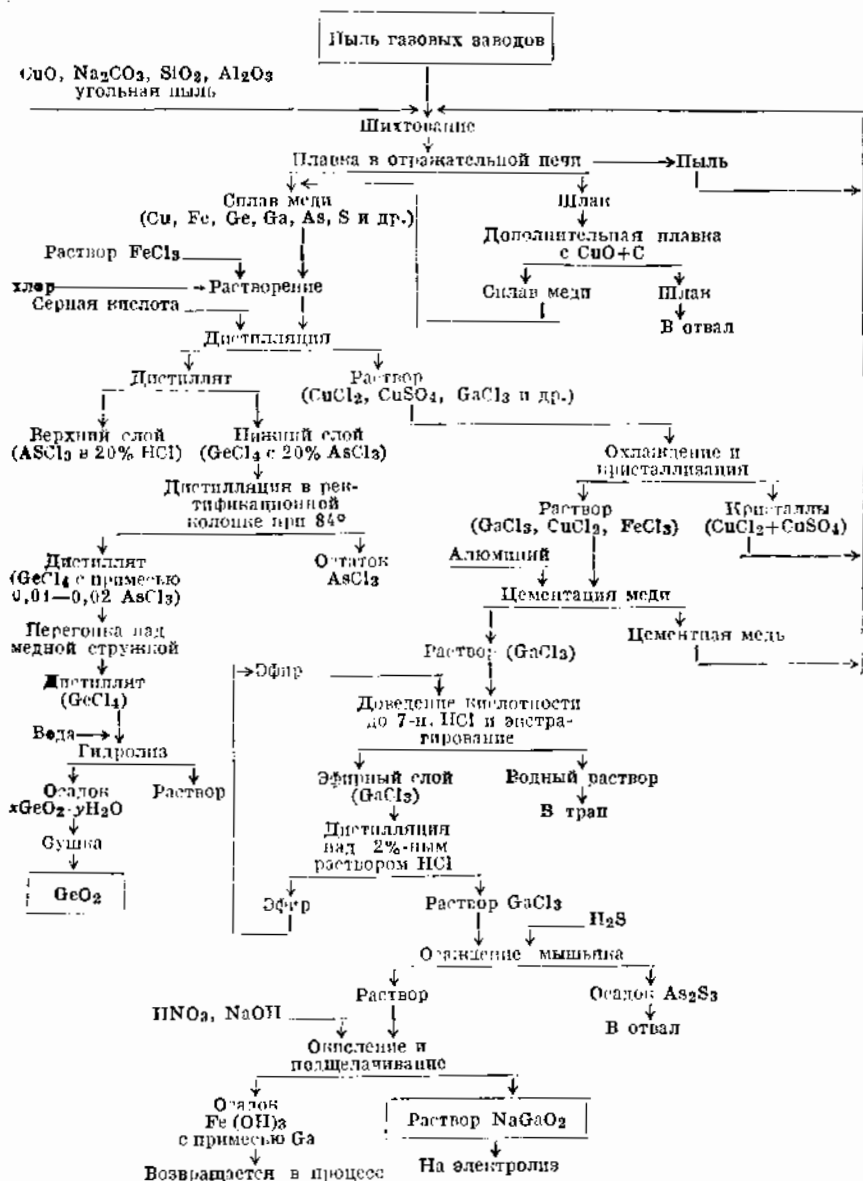


Рис. 105. Технологическая схема извлечения германия и галлия из пыли газовых заводов

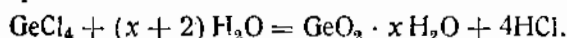
В конденсаторе происходит расслаивание жидкости на два слоя: нижний, содержащий GeCl_4 с 20% AsCl_3 , и верхний слой, состоящий из раствора AsCl_3 в 7-н. HCl , практически не содержащий германия. Нижний слой поступает на рафинирование с целью получения чистого хлорида германия.

Рафинирование GeCl_4 и получение GeO_2 . Нижний слой конденсата, содержащий смесь хлоридов германия и мышьяка, подвергается дистилляции в ректификационной колонке (аппарате для разделения жидкостей, имеющих различную температуру кипения).

Так как GeCl_4 кипит при 83° , а AsCl_3 при 130° , то удается произвести достаточно полное разделение. Получают GeCl_4 , содержащий только 0,02% AsCl_3 . Дополнительная очистка от мышьяка достигается перегонкой GeCl_4 из раствора, находящегося в контакте с медной сеткой или стружкой, помещенной в перегонный аппарат.

Примесь хлорида мышьяка в этих условиях взаимодействует с медью с образованием арсенида меди Cu_3As_2 . В перегнанном GeCl_4 содержание мышьяка снижается до 0,001%.

Полученный GeCl_4 затем подвергается гидролизу в водном растворе по реакции:



Гидролиз производят при перемешивании раствора в течение нескольких часов. Гидратный осадок фильтруют, промывают водой, подкисленной HCl , и сушат при $150\text{--}200^\circ$. Полученная двуокись германия служит исходным соединением для получения металла.

Извлечение галлия. Раствор после хлорирующей обработки медного сплава и дистилляции хлоридов германия и мышьяка содержит CuCl_2 , CuSO_4 , GaCl_3 и ряд примесей.

Для выделения основной массы меди горячий раствор охлаждают. Происходит кристаллизация CuCl_2 и CuSO_4 . Оставшаяся медь выделяется цементацией на алюминиевых листах или стружке. При этом трехвалентное железо восстанавливается алюминием до двухвалентного.

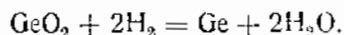
В очищенном от меди растворе концентрация HCl доводится до 7-н. и производится экстрагирование (извлечение) GaCl_3 изопропиловым эфиром (см. стр. 303). Раствор длительно перемешивается с эфиром, затем эфирный слой, содержащий GaCl_3 , отделяется.

Эфирный слой заливается в перегонный аппарат, в котором находится 2%-ный раствор HCl (в количестве, равном половине объема эфира). При нагревании аппарата до $60\text{--}70^\circ$ производится отгонка эфира, а содержащийся в эфире GaCl_3 остается в водном растворе.

Из полученного слабокислого раствора хлорида галлия сероводородом осаждают примесь мышьяка в виде As_2S_3 . После фильтрации из раствора сероводород удаляют кипячением и добавляют в раствор азотную кислоту для окисления остатка сероводорода. Затем раствор вливают в раствор едкого натра. Щелочной раствор, содержащий галлат натрия, поступает на электролиз (см. стр. 311).

§ 89. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ

Металлический германий получают восстановлением двуокиси германия водородом или углеродом. Затрудняющим обстоятельством является образование в процессе восстановления низшего окисла германия GeO , который легко возгоняется выше 700° , что снижает выход металла. Наиболее чистый металл получают восстановлением GeO_2 водородом по реакции:



Восстановление ведут в угольно-графитовых лодочках при температуре $600-700^\circ$ в трубчатых печах. При этом получают темносерый порошок. После восстановления водород вытесняют азотом и поднимают температуру печи до 1000° для переплавки порошка в слиток. При плавке в водороде получается пористый металл, так как жидкий германий поглощает водород, который выделяется в момент затвердевания.

Менее чистый металл получается восстановлением углеродом. Двуокись смешивают с углем, цианидом натрия и хлористым натрием (последний служит защитным флюсом). Процесс ведут при температуре 1200° в угольно-графитовых тиглях.

Возможен процесс электролитического получения германия. Электролиз ведется в ванне из расплавленного фторогерманата калия (K_2GeF_6) или криолита (Na_3AlF_6) в графитовом тигле с графитовым катодом. На катоде выделяются мелкие корольки металла. Выход в процессе низкий вследствие улетучивания низшего окисла.

Основной примесью в плавленом германии является кислород (в виде окиси), от которого он может быть очищен плавкой в вакууме или переплавкой в атмосфере водорода.

МЕТАЛЛУРГИЯ РТУТИ И СУРЬМЫ

Глава XVI

РТУТЬ

§ 90. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РТУТИ

Ртуть — металл, известный человеку с древних времен. Она является единственным металлом, существующим в природе при нормальных условиях в жидком состоянии. Ртуть добывали в Китае более трех тысяч лет назад (для лечения проказы). Древние римляне разрабатывали месторождения ртути на территории современной Италии и Испании.

Добыча ртути из киновари обжигом в ретортах — цилиндрических железных печах была описана Агриколой в 1556 г. Позже, в XVII в., для обжига ртутных руд были введены шахтные печи (Испания) и в XIX в. — пламенные печи (Италия). В 1880 г. русский инженер Чермак сконструировал новую шахтную печь, пригодную для обжига как крупной кусковой руды, так и рудной мелочи и нашедшую применение в ряде европейских стран.

В XX в. для обжига киновари стали использовать также механические многоподовые печи и вращающиеся трубчатые печи. Параллельно с усовершенствованием печей для переработки ртутных руд пирометаллургическим методом совершенствовались методы обогащения ртутных руд (особенно флотация) и их переработка гидрометаллургическим способом (или комбинированным — пирогидрометаллургическим).

Алхимики называли ртуть «живым серебром» и считали ее первоначалом образования золота, серебра, железа и других металлов.

Широкое применение ртути началось в средневековье. Она применялась как металл для изготовления амальгам благородных металлов и в форме соединений. Особенное распространение получила сулема HgCl_2 в качестве дезинфицирующего средства и киноварь HgS в качестве красителя красного цвета. Позже

начали использовать ртуть для изготовления взрывчатых веществ, электроприборов, физических приборов и т. п.

Крупное производство ртути создано в СССР на базе богатейших месторождений киновари. Только при советской власти добыча ртутных руд и металлургия ртути перестали быть предметом каторжного труда, издревле связанного с ртутным делом.

Большой вклад в технологию извлечения ртути из руд внесен советскими учеными и инженерами Н. П. Сажиним, И. П. Плаксиным, С. М. Мельниковым и др.

Свойства ртути

Ртуть относится к подгруппе тяжелых металлов II группы элементов системы Д. И. Менделеева; порядковый номер 80, атомный вес 200,61. Ртуть — серебристо-белый блестящий металл, жидкий при обычной температуре и затвердевающий при $-39,4^\circ$ в форме правильных октаэдров с ромбоэдрической решеткой ($a = 2,999 \text{ \AA}$, $\alpha = 70^\circ 31', 7$). Удельный вес ртути 13,55.

Термические свойства. Температура плавления ртути $-39,4^\circ$, температура кипения 357° . Испарение ртути начинается уже при комнатной температуре; упругость паров ртути в зависимости от температуры определяется уравнением:

$$\lg p = -\frac{31,6}{T} + 7,752 \text{ мм рт. ст.}$$

Скрытая теплота плавления ртути составляет 13,9 ккал/моль, а удельная теплота плавления 67,5 кал/г.

Объемный коэффициент теплового расширения ртути в интервале $0-100^\circ$ определяется формулой Д. И. Менделеева:

$$\beta_t = 1,801 \cdot 10^{-4} + 0,2 \cdot 10^{-7} t.$$

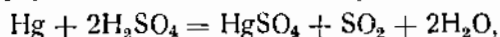
Поверхностное натяжение ртути одно из самых высоких для жидкостей (кроме расплавленного олова) и составляет на границе ртуть — насыщенные пары ртути при 15° 435,6; при 20° 471,6 и при 40° 468,2 дн/см. Теплопроводность ртути при 0° равна 0,0248, а при 17° 0,0197 кал/см·сек·град.

Электрические свойства. Удельное электросопротивление ртути в интервале температур $0-25^\circ$ составляет $94,07 \cdot 10^{-6} \text{ ом·см}$, температурный коэффициент электросопротивления в интервале $0-100^\circ$ равен 0,00099.

Термоэлектродвижущая сила ртути по отношению к платине для разности температур в 100° равна $-0,07 \text{ мв}$.

Химические свойства. В сухом воздухе при комнатной температуре чистая ртуть не окисляется, во влажном — покрывается темной пленкой закиси Hg_2O . Очень медленное окисление

возможно в сухом воздухе лишь вблизи температуры кипения ($\sim 350^\circ$). Ртуть непосредственно соединяется с серой (образование HgS) и хлором (HgCl_2) при нормальной температуре. Концентрированная серная кислота при комнатной температуре действует на ртуть очень медленно с образованием сульфата:



но быстро при нагревании. Разведенная азотная кислота переводит ртуть в азотнокислую $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с одновременным выделением NO_2 . Царская водка энергично растворяет ртуть с образованием HgCl_2 . Щелочи на ртуть не действуют. Электродный потенциал ртути составляет $+0,86$ в (Hg/Hg^{++}) и является одним из самых положительных (кроме платины и золота), поэтому щелочные, щелочноземельные металлы, а также марганец, хром, медь, железо и олово и вообще большинство металлов вытесняют ртуть из растворов ее солей.

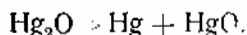
Ртуть обладает способностью растворять некоторые металлы с образованием амальгам, которые по физико-химической природе являются или твердыми растворами, или химическими соединениями ртути с соответствующими металлами.

Пары ртути вредно действуют на человеческий организм, отравляют кровь и нарушают нормальное функционирование нервной системы, вызывая так называемую «ртутную болезнь». Хлорная ртуть, или сулема HgCl_2 , и ряд других соединений ртути также являются сильными ядами, действующими на кишечник и вызывающими упадок сердечной деятельности.

Свойства соединений ртути

О к и с л ы. Ртуть образует три окисла — закись Hg_2O , окись HgO и перекись HgO_2 .

З а к и с ь р т у т и Hg_2O черного цвета осаждается при действии щелочи на раствор закисных солей ртути или при длительном воздействии на ртуть на холоду кислорода, содержащего озон. При нагревании на свету закись ртути легко разлагается на ртуть и окись ртути:



Согласно современным взглядам на валентность ртути, она во всех случаях равна двум; в закисных соединениях ртуть только формально одновалентна, так как образует группу $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, в которой по одной валентности затрачивается на связь между атомами ртути. Поэтому группа Hg_2 переходит в раствор в форме двухвалентного иона Hg_2^{2+} . Еще более вероятно, что группа Hg_2^{2+} является комплексным ионом, в котором один атом ртути двухвалентен, а другой непрочно удерживается силами

его электрического поля и не ионизирован, т. е. $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$. Такое представление легко увязывается с малой прочностью закисных соединений.

При действии на взвешенную в воде Hg_2O органических восстановителей получается тонкий порошок ртути, обладающий высокой реакционной способностью.

Оксид ртути HgO красного или желто-оранжевого цвета образуется при взаимодействии ртути с кислородом при температурах, близких к точке кипения ртути. Кроме того, HgO осаждается избытком щелочей из растворов окисных солей ртути, причем на холоду осаждается оксид ртути желтого цвета, а из горячих растворов — красного. Цвет осадка окиси ртути определяется крупностью ее частиц: чем тоньше осадок, тем он имеет более желтый оттенок.

Оксид ртути, особенно желтая, — непрочное соединение и при нагревании до 400° легко распадается на ртуть и кислород (при этом осадок желтой окиси ртути краснеет, темнеет и делается почти черным, что также обуславливается увеличением крупности частиц при нагревании, их рекристаллизацией).

Растворимость окиси ртути в воде составляет 50 мг/л . Удельный вес HgO 11,2. Температура плавления (под давлением) 500° , теплота образования из элементов $21,5 \text{ ккал/моль}$.

Перекись ртути HgO_2 образуется при действии перекиси водорода и K_2CO_3 на двуххлористую ртуть в спиртовом растворе. Свойства ее изучены мало. HgO_2 — весьма непрочное соединение, легко переходящее в оксид HgO с выделением кислорода.

Гидрооксид ртути $\text{Hg}(\text{OH})_2$ неустойчива, поэтому при действии щелочей на соли ртути образуется не гидрооксид, а желтая оксид ртути, не растворимая в избытке щелочи и легко образующая соли при действии кислот. Основные свойства ртути выражены, таким образом, слабо, поэтому ртуть дает многочисленные основные соли; этим же объясняется отсутствие ртутных солей многих слабых кислот (угольной и др.).

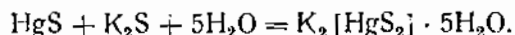
Сульфид ртути HgS (киноварь) образуется при непосредственном соединении ртути и серы. Вначале образуется полиморфное видоизменение HgS черного цвета, приобретающее при возгонке форму темнокрасных игол.

Сернистая ртуть на холоду активно разлагается только царской водкой и кипящей крепкой соляной кислотой.

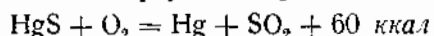
В последнем случае разложение сопровождается выделением сероводорода. При действии на сернистую ртуть горячей серной кислоты медленно образуется соединение $2\text{HgS} \cdot \text{HgSO}_4$, являющееся комплексом $[\text{Hg}(\text{HgS})_2]\text{SO}_4$.

Растворимость HgS в воде составляет всего $6,3 \cdot 10^{-27} \text{ моль/л}$. Сульфид ртути растворяется в крепких растворах сульфидов ще-

лочных и щелочноземельных металлов с образованием комплексных сульфидов ртути, например:



Сульфид ртути окисляется при высоких температурах с образованием непосредственно ртути и сернистого газа:



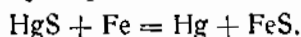
Это редкое и оригинальное течение реакции окислительного обжига киновари объясняется как непрочностью соединения HgS , так и непрочностью HgO . В зависимости от размеров зерен окисление HgS начинается при температурах от 230—300°. При более высоких температурах происходит полное разрушение HgS . Упругость пара HgS при 580° равна 1 ат, поэтому практически, начиная с 400°, реакция окисления киновари проходит в газовой фазе.

Присадка извести ускоряет реакцию перевода киновари в ртуть:



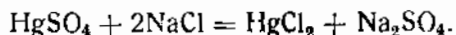
Эта реакция проходит даже при недостатке кислорода (воздуха).

Также ускоряет реакцию добавка металлов, вытесняющих ртуть из киновари, например:



Галогидные соединения ртути. Сводка свойств галогидных соединений двухвалентной ртути дана в табл. 40.

Хлорная ртуть HgCl_2 (сулема) получается при нагревании смеси HgSO_4 с NaCl в присутствии металлического марганца (катализатор):



Образующаяся при этом HgCl_2 возгоняется и осаждается в специальном конденсаторе. HgCl_2 образуется также при непосредственном соединении ртути с хлором.

Хлорная ртуть кристаллизуется в виде белых игл, кипит при 301°, слабо растворяется в воде и мало ионизирована в водных растворах (в децинормальном растворе степень ионизации ~ 0,01).

Диссоциация идет по схеме: $\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons (\text{HgCl})^+ + \text{Cl}^-$.

Сулема является плохим проводником электричества (электропроводность даже в расплавленном состоянии составляет $5 \cdot 10^{-6}$ от электропроводности расплавленной поваренной соли). Хорошо растворяется в органических растворителях (этиловые спирт и эфир), легко образует комплексные соединения при раст-

Таблица 40

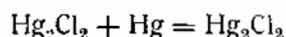
Свойства галонидных солей двухвалентной ртути

Свойства	HgF ₂	HgCl ₂	HgBr ₂	HgJ ₂
Удельный вес	8,9	5,4	6,1	6,3
Растворимость в воде при 20°, моль/л . . .	Гидролизует	0,3	0,017	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Температура плавления °C	645	275	237	259
Температура кипения °C	650	301	322	354
Теплота образования, ккал/моль	—	+53,4	+99,4	+25,3

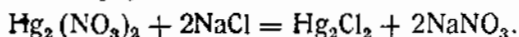
ворении в соляной кислоте или под действием хлоридов ряда металлов (например, H_2HgCl_4 , KHgCl_3 , Na_2HgCl_4 и др.).

Известны многочисленные основные соли ртути, образующиеся при кипячении водного раствора сулемы с окисью ртути, например $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ и т. п.

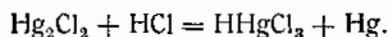
Хлористая ртуть Hg_2Cl_2 (каломель) получается восстановлением хлорной ртути:



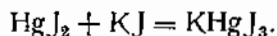
или осаждением из ртутных солей:



Каломель — вещество белого цвета, трудно растворимое в воде (разлагается водой при длительном кипячении), растворяется в соляной кислоте и растворах хлоридов металлов с образованием комплексных соединений:

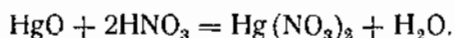


Иодная ртуть HgJ_2 осаждается из растворов солей Hg^{2+} растворимыми иодидами ряда металлов (например, NaI , KJ). При нормальной температуре иодная ртуть существует в красной модификации, переходящей при нагревании до 126° в желтую. Растворяется в водных растворах иодидов с образованием комплексных соединений, например:



Раствор комплексной соли $\text{K}_2\text{HgJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде с небольшой добавкой КОН (реактив Несслера) применяется в качественном анализе для открытия аммиака.

Азотнокислая ртуть $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получается при непосредственном кипячении ртути в избытке азотной кислоты или растворением окиси ртути в азотной кислоте:



Азотнокислая ртуть хорошо растворима в воде, теплота ее образования из элементов + 57,4 ккал/моль, из растворов кристаллизуется в форме гидратов [например, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. При нагревании водных растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ осаждаются трудно растворимые основные соли типа $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO}$.

Азотнокислая закись ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется при растворении избытка ртути в азотной кислоте; хорошо растворяется в воде; под действием избытка азотной кислоты переходит в азотнокислую ртуть. Из растворов кристаллизуется в виде $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С аммиаком образует черный осадок смеси ртути и азотномеркураммониевой соли ($\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgNO}_3$).

Сернокислая ртуть HgSO_4 получается при кипячении ртути с избытком концентрированной серной кислоты. После перекристаллизации в растворе серной кислоты образуется кристаллогидрат $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ белого цвета. Водой гидролизруется, переходя в основную соль $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$, слабо растворимую в воде.

Сернокислая закись ртути Hg_2SO_4 образуется при нагревании избытка ртути с концентрированной серной кислотой.

Соединения с металлами. Выше указывалось, что ртуть способна растворять некоторые металлы с образованием твердых растворов или химических соединений, так называемых амальгам.

При растворении калия в ртути образуется пять химических соединений: KHg , KHg_2 (самая высокая температура плавления в этой системе, равная 270°), K_3Hg_9 , K_2Hg_9 , KHg_9 . В системе натрий — ртуть найден также ряд соединений. Амальгамы калия и натрия на холоду медленно разлагаются водой.

По Тамману, растворимость металлов одной и той же группы в ртути увеличивается с возрастанием их атомного номера, например (в весовых процентах): Li — 0,09; Cs — 0,34; Mg — 0,24; Ba — 0,33; Zn — 2,15; Cd — 4,92; Sn — 0,62; Pb — 1,3; Fe — 0,0007; Co — 0,17.

Амальгамы щелочных металлов образуются со значительным выделением тепла; наоборот, амальгамы меди, серебра и золота весьма непрочны и легко разлагаются даже при температурах ниже температуры плавления с выделением избытка ртути. Поэтому на диаграммах плавокости систем Cu — Hg, Ag — Hg и

Аи — Hg нет максимумов, а имеются лишь переходные точки, соответствующие разложению химических соединений.

Особо важное техническое значение имеют амальгамы золота и серебра.

В системе Аи — Hg образуются химические соединения $AuHg_2$, Au_2Hg и Au_3Hg , а также α -твердый раствор ртути в золоте (рис. 106). Максимальная растворимость ртути в золоте 16,7% (атомн.) Hg.

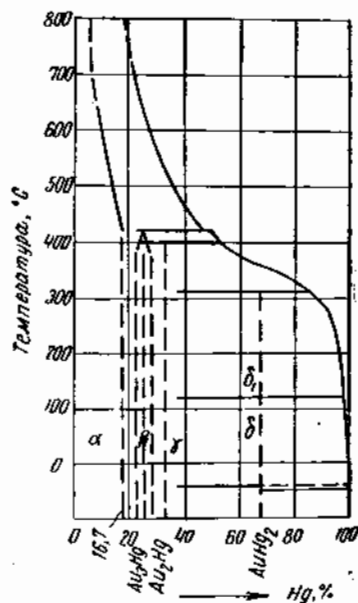


Рис. 106. Диаграмма состояния системы золото—ртуть (по И. Н. Плаксину)

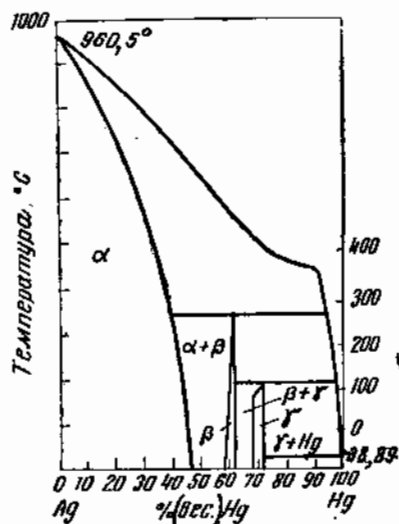


Рис. 107. Диаграмма состояния системы серебро—ртуть

При 420° соединение Au_3Hg разлагается с образованием твердого раствора ртути в золоте и жидкого расплава.

В системе Ag — Hg известны α -твердый раствор ртути в серебре с предельной концентрацией в 55% (вес.) Ag при 276° (рис. 107), а также две фазы переменного состава (β и γ); γ -фаза образована на основе химического соединения Ag_3Hg_4 и разлагается при 127° с образованием β -фазы и выделением ртути.

Образование амальгам используется в технике для извлечения золота и серебра из руд, а также для золочения и серебрянения металлов.

Области применения

Около 30% всей добываемой ртути применяется в металлическом виде для амальгамирования металлов: золота, серебра, олова, калия, свинца, в ртутных и кварцевых ртутных лампах, где используется свойство ртути излучать в парообразном состоянии ультрафиолетовые лучи, в качестве материала жидких катодов при электролизе из растворов (например, получение хлора и едкого натра), для выпрямителей, подвижных контактов, осцилляторов, в термометрии, лабораторной технике и т. д.

Кадмиевая, кадмий-оловянная и кадмий-олово-висмутная амальгамы размягчаются в горячей воде и затвердевают при 37—40°; они нашли применение для изготовления зубных пломб и в спринклерных устройствах.

Малые добавки ртути в свинцово-щелочноземельные сплавы содействуют увеличению их твердости; известны также припои с 4—8% Hg.

Известно применение ртути в ртутнопаровых котлах, питающих турбины. Ртутнопаровые установки имеют более высокий к. п. д., чем дизельные, и дают экономию топлива по сравнению с обычными паросиловыми установками до 40—45%. Известны ртутнопаровые установки мощностью до 20 000 кВт (с загрузкой в котел до 60 т ртути).

Ртутнопаровые насосы широко используются для создания глубокого (до 10^{-6} мм рт. ст.) вакуума в печах специального назначения, различных физических установках и т. п.

Однако главное применение (до 70%) ртуть находит в виде соединений в различных отраслях техники и медицины.

До 35% производимой ртути используется в медицине: сулема HgCl_2 в качестве дезинфицирующего средства (0,01%-ный водный раствор), каломель Hg_2Cl_2 как желудочное лекарство, азотно-ртутная соль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ для лечения кожных болезней и т. д. Кроме того, каломель применяется в электрохимии для нормальных элементов, сулема используется в фотографии в качестве усилителя, для травления и чернения стали, азотно-ртутная соль — для приготовления косметических препаратов и чернения медных предметов, гремучая ртуть $\text{Hg}(\text{CNS})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ — для детонаторов в военной технике и в буро-взрывных работах.

Цианистая ртуть $\text{Hg}(\text{CN})_2$ находит применение в гальванических ваннах, служащих для покрытия металлических предметов с целью предохранения их от окисления; иодная ртуть HgI_2 применяется в фотографии как усилитель и для изготовления «тяжелых жидкостей» (жидкость Туле).

При 70° яркокрасный цвет соединений HgCuJ_3 изменяется в темноту, а при температурах < 70° снова становится крас-

ным; благодаря этому свойству оно используется для сигнальной окраски моторов и деталей машин, которые не должны нагреваться выше 70° .

Красная модификация сернистой ртути HgS используется в качестве красной краски, например для резины, окись ртути — в качестве окислителя в органической химии, в медицине и как краска для подводных частей судов (окись ртути постепенно реагирует с NaCl , растворенным в воде, с образованием каломели, уничтожающей «живую коррозию» морских судов — грибки, раковины и т. п.).

§ 91. МИНЕРАЛЫ И РУДЫ РТУТИ

Содержание ртути в земной коре составляет $7,7 \cdot 10^{-6} \%$. Потенциал ионизации ртути (10,39 электрон-вольт) выше, чем золота (9,20 электрон-вольт) и серебра (7,13 электрон-вольт), т. е. ртуть более благородна, чем золото и серебро и, если бы наряду с процессами образования не происходило одновременного испарения ртути, она встречалась бы чаще в самородном состоянии, чем золото и серебро. Испарение ртути, имеющей высокую упругость паров даже при обыкновенных температурах, приводит к ее рассеянию в верхних частях земной коры.

Ртуть накапливается в жильных месторождениях одновременно с серой, часто ассоциируется с сурьмой, образуя иногда мощные ртутно-сурьмяные месторождения.

По расчетам А. Е. Ферсмана, общие запасы ртути в земной коре составляют $1,6 \cdot 10^{12}$ т, однако в месторождениях сосредоточено только 0,02% этого количества, а 99,98% находится в состоянии крайнего рассеяния (в миллионных долях процента).

Повышенные концентрации ртути отмечены в глинистых осадочных породах, где ее содержание доходит до $1,40 \cdot 10^{-5} \%$.

Содержание ртути в почвах составляет $0,1-29 \cdot 10^{-6} \%$, причем наименьшее его значение характерно для песчаных почв и наибольшее — для лесных. В небольших количествах ртуть содержится и в атмосфере, куда она попадает при извержениях вулканов, из горячих источников и с выделениями природного газа.

Наиболее часто из рудных минералов встречается киноварь, реже — антимонит. Другие сульфидные минералы встречаются редко. Из вторичных минералов часто, но в малых количествах, встречается самородная ртуть, каломель, монтроидид и оксигаллоиды.

Антимонит обычно сочетается с продуктами его окисления — охрами, кермезитом, сенаармонитом, валентинитом.

В ртутных месторождениях обычно встречаются следующие жильные минералы: кварц, кальцит, халцедон, флюорит, каолинит, реже сульфаты — барит, гипс, алунит.

В настоящее время известно 15—20 минералов ртути, из которых важными в промышленном отношении являются лишь киноварь (HgS), разновидность киновари метациннабарит и сурьмяно-ртутные минералы — ливингстонит $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ и шватцит $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{HgS}$.

Сернистая ртуть HgS встречается в виде тригонально-трапецоэдрической модификации киновари и кубической модификации метациннабарита. Чистый минерал содержит 86,2% Hg и 13,8% S . Цвет красный, иногда с побежалостью серовато-синего оттенка. Твердость 2—2,5, удельный вес 8,09—8,20. В отличие от метациннабарита киноварь не проводит электричества.

В некоторых месторождениях киноварь сочетается с антимонитом (Sb_2S_3), пиритом (FeS_2), реальгаром (AsS); реже — с арсенопиритом (FeAsS), сфалеритом (ZnS) и халькопиритом (CuFeS_2).

Крупные месторождения киновари расположены в Альмадене (Испания), Идрии (Югославия); бедные месторождения — в Новом Альмадене и Новой Идрии (США).

В СССР крупнейшими месторождениями являются Никитовское (УССР), открытое в 1879 г. горным инженером А. В. Миненковым, и Хайдарканское. В рудах Никитовского месторождения киноварь встречается в сочетании с антимонитом, тесно прорастающим ртутные минералы, а также с кварцем, арсенопиритом, пиритом.

Среднее содержание ртути в богатых рудах 8%, в бедных 0,5—0,7%.

Метациннабарит HgS , минерал кубической сингонии. Уд. вес 7,6—7,7, твердость 3, цвет серо-стальной. В отличие от киновари метациннабарит склонен к образованию комплексных минералов путем изоморфного замещения ртути цинком, а серы — селеном и теллуром. Продуктами такого замещения являются тиманнит (HgSe), колорадоит (HgTe), онофрит $\text{Hg}(\text{S}, \text{Se})$.

Ливингстонит $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ с содержанием ртути 22%. Цвет свинцово-серый, твердость 2,0; уд. вес 4,81. Ливингстонит сочетается с киноварью, стибнитом и серой. Основные месторождения в Мексике.

Шватцит $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{HgS}$ (блеклая ртутная руда) содержит 18% Hg . Этот минерал кристаллизуется в кубической системе в кристаллах от темносерого до железно-черного цвета. Основные месторождения в Восточной Германии и США.

Около 75% добычи ртути за рубежом приходится на Испанию и Италию; общая ежегодная мировая добыча ртути составляет около 5000 т.

Советский Союз по добыче ртутных руд и производству ртути занимает одно из первых мест в мире.

§ 92. ОБОГАЩЕНИЕ РТУТНЫХ РУД

Обогащению подвергаются бедные руды, прямая переработка которых пирометаллургическим методом (см. стр. 361) неэкономична вследствие того, что обжигу приходится подвергать большие массы руды, т. е. затрачивать большие количества энергии и использовать большие объемы обжиговых печей.

Обогащению подвергаются руды, содержащие 0,2—0,3% Hg. Часто ртутные руды являются полиметаллическими, т. е. содержат наряду со ртутью другие металлы, особенно сурьму. В последнем случае процесс обогащения направлен на получение коллективного ртутно-сурьмяного концентрата.

Минералы ртути обычно залегают в плотных и твердых горных породах (кварц, гранит). Поэтому процесс обогащения начинается с дробления и измельчения руды и заканчивается флотацией сульфидных минералов.

1. Крупное дробление руды производится в щековых дробилках. Дроблению подвергаются куски > 50 мм, отсеянные предварительно на грохотах. Обычно поступающие на дробление куски имеют размеры 200—300 мм, после измельчения — 40—50 мм.

2. Среднее дробление осуществляется на валках. Куски руды размерами 40—50 мм дробятся до 15—20 мм.

3. Тонкое измельчение производится в шаровых мельницах в водной среде. Для измельчения принимают отношение Т:Ж равное 1:1 или 2:1. Мельницы обычно футеруются марганцовистой или хромистой сталью.

Крупность рудного материала после измельчения приблизительно составляет (в %):

0,1—0,16 мм	...	65
0,15—0,6 »	...	25
0,6—2,5 »	...	10

4. Флотация. Флотация ртутных руд изучена в основном работами института Механобр.

Флотореагентами для бедных ртутных руд являются сосновое масло, этиловый или бутиловый ксантат, продукты перегонки торфяной и каменноугольной смол, крезоловая кислота и т. п.

При флотации ртутно-мышьяковых руд для подавления реалгара и арсенопирита применяются соответственно декстрины (250—400 г/т руды) и цианистый натрий (250—300 г/т).

При флотации комплексных ртутно-сурьмяных руд не удается получать достаточно чистые ртутные и сурьмяные концентраты, т. е. селективная флотация в этом случае не дает положительных результатов. В качестве флотореагентов при селективной флотации ртутно-сурьмяных руд применяют этиловый ксантат и сос-

новое масло при депрессировании антимонита окисью кальция, сернистым натрием, динатрийфосфатом, параамилофенолом и хромитом калия в щелочной среде.

Получаемые при этом результаты можно иллюстрировать табл. 41.

Таблица 41
Результаты селективной флотации ртутно-сурьмяной руды

Концентрат	Соотношение в концентрате Hg : Sb	Извлечение в концентрат %	
		Hg	Sb
Исходная руда . . .	4 : 1	—	—
Ртутный	12,7—12,5 : 1	71,8—80,6	17,1—22,9
Сурьмяный	0,47—0,5 : 1	3,3—6,9	31,0—39,5

Таким образом, селективная флотация ртутно-сурьмяных руд связана со значительными потерями ртути в сурьмяном концентрате.

Гораздо проще и с лучшими результатами проходит флотация ртутных руд, содержащих только киноварь.

По одной из технологических схем исходная руда, содержащая 0,76% Hg, подвергается дроблению и грохочению до крупности частиц — 100 меш, после чего проводится флотация с сосновым маслом. При этом получают концентрат с 21% Hg (извлечение из руды 87%); около 4,7% Hg уходит в отвальные хвосты, в которых содержание ртути достигает 0,04%. Общее извлечение ртути в концентрат и ряд побочных продуктов составляет при флотации обычно 92—95%.

Часто флотация осуществляется после концентрации измельченной руды на столах, т. е. обогащение производится комплексным методом: обогащением на столах и флотацией. Этот метод имеет ряд преимуществ, особенно для руд с крупной и средней вкрапленностью киновари. Так, при комплексном процессе руда измельчается только до крупности 10—20 меш, тогда как для флотации требуется более высокая степень измельчения (— 80 до — 100 меш). Кроме того, уменьшается загрузка флотомашин и расход флоторагентов, так как на флотацию после концентрации поступает только до 15% руды.

Перечистка столовых концентратов флотацией позволяет увеличить содержание ртути в концентратах до 25—30% вместо обычных 15—20%. Однако общее извлечение ртути в концентрат

снижается в комплексном процессе по сравнению с одной флотацией на 3—4%, т. е. до 88—92%.

Предварительное гравитационное обогащение ртутных руд в комплексном процессе на столах или отсадкой часто затруднено вследствие переизмельчения киновари. Для возможности совме-

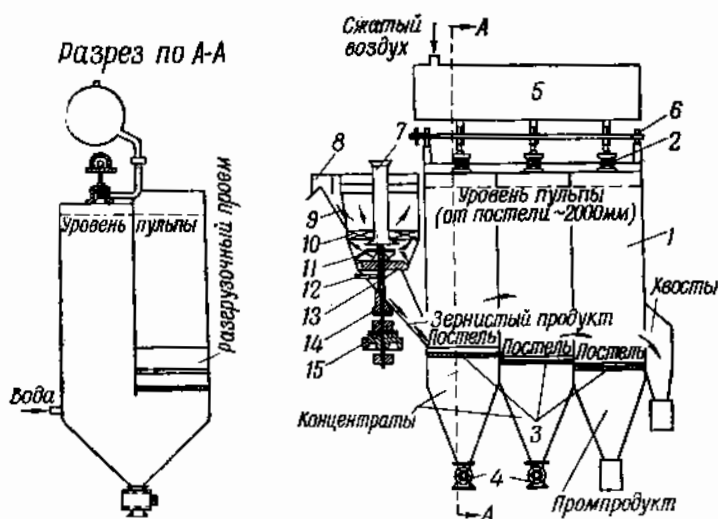


Рис. 108. Схема флотодешламатора К. А. Симонова,

1 — камеры отсадочной машины; 2 — золотник; 3 — решетки; 4 — секторные затворы; 5 — воздушный резервуар; 6 — приводной вал золотникового распределения; 7 — труба для загрузки; 8 — порог для слива флотохвостов; 9 — флотокамера; 10 — решетка; 11 — импеллер; 12 — диафрагма; 13 — разгрузочные отверстия; 14 — сальниковое уплотнение; 15 — привод

щения в этом случае процессов гравитации и флотации К. А. Симоновым предложено обогащать ртутные руды по способу флотодешламации. Принцип способа заключается во флотации руды, измельченной до крупности минус 7—8 мм; при этом флотируются только киноварь из тонких фракций материала, а освобожденные от шлама (дешламированные) хвосты направляются на мокрую отсадку. Схема флотодешламатора Симонова показана на рис. 108. Измельченная руда поступает через питатель 7 (установленный наклонно с целью увеличения поверхности пеноудаления) в флотокамеру, где находится гуммированный импеллер 11 с радиальными лопастями, приводящийся во вращение приводом 15. В воздушный резервуар 5 подается сжатый воздух через золотники (с помощью приводного вала золотникового распределения). Лопастимпеллера засасывают воздух из воздушного резервуара через подводящую трубу и разбивают его на

мелкие пузырьки, которые вместе с флотореагентами, поступающими через питатель, осуществляют флотацию. Пенный продукт снимается двумя параллельными лентоснимателями и удаляется из машины, а нефлотирующийся материал (порода и крупные зерна киновари) отбрасывается импеллером на периферию конусообразной камеры и под влиянием силы тяжести поступает в отсадочную машину 1. В подрешетные отделения отсадочной машины подается вода, которая проходит через отверстия диафрагмы 12 и выходит через сливной порог флотокамеры 8. В результате отсадки в первых двух камерах обесшламленный продукт разделяется на подрешетные концентраты: промежуточный продукт и отвалные хвосты.

В результате флотодешламации извлекают во флотоконцентрат 20—40% Hg, в концентрат отсадки 20—65% Hg. Общее извлечение в объединенный концентрат (флотационный и полученный отсадкой) составляет 90—95%. Содержание в нем ртути достигает 21—30%.

Принципиальная схема флотационного процесса обогащения ртутных руд показана на рис. 109.



Рис. 109. Принципиальная схема флотационного процесса обогащения ртутных руд (по С. М. Мельникову)

Руда измельчается до крупности частиц, соответствующей фракции —35 меш, измельченная руда классифицируется с помощью гидравлического классификатора; получающийся при этом слив поступает на флотацию, а осадок (пески) возвращается на измельчение.

Флотоконцентрат подвергается сгущению и фильтрации, после чего направляется на металлургическую переработку, а флотационные хвосты после пересортики возвращаются на основную

флотацию. Хвосты первой перерешетки подвергаются второй перерешетке, также с возвратом промежуточного продукта на флотацию и т. д.

§ 93. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ РТУТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Существуют три основных метода извлечения ртути из руд.

1. **Пирометаллургический**, заключающийся в окислительном обжиге ртутной руды при 700—750°; при этом сера киновари окисляется до SO_2 :



а пары ртути конденсируются с получением так называемой ступпы, из которой механическим путем отбивается ртуть. Этот способ пригоден только для богатых ртутных руд.

2. **Комбинированный** способ переработки бедных ртутных руд, состоящий в их предварительном обогащении с последующей пирометаллургической обработкой.

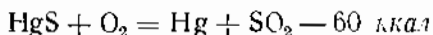
3. **Гидрометаллургический** способ переработки, применяемой к отвальным рудам, получаемым после амальгамации золота, серебра и других металлов. Способ основан на выщелачивании киновари сульфидом натрия с последующим выделением ртути из растворов металлическим алюминием.

§ 94. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ

Схема пирометаллургического способа извлечения ртути сводится в основном к дистилляционному обжигу ртутной руды и конденсации паров ртути из газов обжиговых печей.

Обжиг

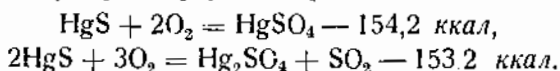
Физико-химические основы процесса. Обжиг киновари происходит по реакции:



при 700—750°. Ртуть испаряется и в виде паров уходит с топочными газами; концентрация и упругость ртутных паров в газах невелики.

Реакция окисления киновари начинается при 220—230° и активно протекает, начиная с 360—370°, т. е. уже при температуре, несколько превышающей температуру кипения ртути (357°). Так как упругость паров киновари составляет 1 ат при 580°, а реакция окисления начинается с 220—230°, то улетучивание киновари с печными газами при этом не происходит. Одновременно

с прохождением реакции окисления — дистилляции — могут образовываться сульфаты ртути по реакциям:



Образование сульфатов протекает в интервале 350—400°, при температурах выше 450° сульфаты ртути разлагаются. Из значений тепловых эффектов реакций образования сульфатов и окисления киновари следует, что окисление проходит активнее, чем сульфатизация, поэтому при быстром нагреве концентрата образование сульфатов практически не происходит.

Скорость обжига руды определяется, кроме температуры, крупностью частиц руд или концентратов, характером пустой (вмещающей) породы и структурными особенностями руды. В зависимости от крупности кусков, температура начала окисления киновари изменяется в пределах от 230 до 300—350° или, соответственно, при данной температуре изменяется время, необходимое для обжига концентрата. Рыхлые вмещающие руды (песчаник) позволяют проводить обжиг в более короткое время, чем плотные (кварц, базальт).

Для окисления тонко- или средневкрапленной киновари, требуется большее время, чем для обжига руд жильного типа с крупными вкраплениями киновари.

Режимы проведения процесса обжига ртутных концентратов следует корректировать, а иногда и совсем изменять с учетом поведения сурьмы, серы и других рудных компонентов.

Сурьма может присутствовать в руде в форме сульфидов (Sb_2S_3) и окислов (Sb_2O_3), образующих при нагреве до 500—520° соединения $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ (кермезит). Кермезит покрывает куски концентрата пленкой, затрудняющей доступ воздуха внутрь кусков, и тем самым препятствует дальнейшему окислению киновари. Это явление усиливается также вследствие плавления стибнита (Sb_2S_3 плавится при температуре 548°).

В присутствии достаточного количества кислорода воздуха стибнит (Sb_2S_3) окисляется сначала до летучей Sb_2O_3 , а затем до нелетучей четырехокси сурьмы Sb_2O_4 , диссоциирующей на Sb_2O_3 и кислород лишь при температурах 850—1000°.

Работами Г. А. Шахова и Я. Я. Слободского установлено, что при температуре между 395 и 425° происходит почти полное окисление киновари и восстановление ртути при отсутствии испарения сурьмы, остающейся нацело в огарке в виде Sb_2O_4 .

Мышьяк присутствует в ртутных рудах обычно в форме арсенирита (FeAsS), реалгара (AsS) и аурипигмента (As_2S_3). При окислительном обжиге они окисляются до арсенатов железа, свинца, цинка и т. п., остающихся в огарке. Некоторая часть мышьяка окисляется до As_2O_3 , летучего соединения, кипящего

при 500° и имеющего примерно такую же зависимость упругости пара от температуры, как и ртуть. Если предварительно не была произведена селективная флотация, то для освобождения от мышьяка проводят процесс конденсации при строгом температурном режиме, позволяющем отдельно улавливать As_2O_3 .

Сера присутствует в концентратах как в связанной форме, в виде киновари и других сульфидов, так и в свободном виде. Содержание серы до 2—3% не оказывает влияния на ход процесса обжига, большие же содержания свободной серы вызывают местные перегревы, ошлаковывание и образование в конденсационной системе черного сульфида ртути.

Технологическое осуществление процесса обжига. Обжиг ртутных руд и концентратов может проводиться в печах следующих типов: печи с непосредственным нагревом обжигаемой руды (шахтные, отражательные, трубчатые, многоподовые) и печи косвенного нагрева (муфельные, ретортные).

Шахтные печи. На рис. 110 схематически показана употреблявшаяся до 1938 г. на Никитовском заводе шахтная печь никитовского типа (Новака). Печи этого типа получили широкое распространение в Европе. Шахта печи загружалась рудой через колошник, снабженный водяным затвором для предотвращения попадания при загрузке паров ртути в атмосферу.

Водяной затвор крышки загрузочного устройства печи представлял собой кольцевой жолоб, наполненный водой, в который входила обечайка крышки. При загрузке крышка снималась, колоша заваливалась в загрузочный конус, затем крышка устанавливалась на место, и только после этого содержимое конуса спускалось в шахту печи. В шахтных печах других типов для этой же цели устраивались специальные заслонки.

Верхняя шахта несколько расширяется книзу (диаметр в нижней части, называемой распаром, равен, например, 2000 мм по сравнению с 1300 мм в колошниковой части). Нижняя шахта, наоборот, сужается книзу; стенки этой шахты называются заплечиками и переходят в цилиндрический горн. Горн и заплечики расположены на бетонном основании — лещади.

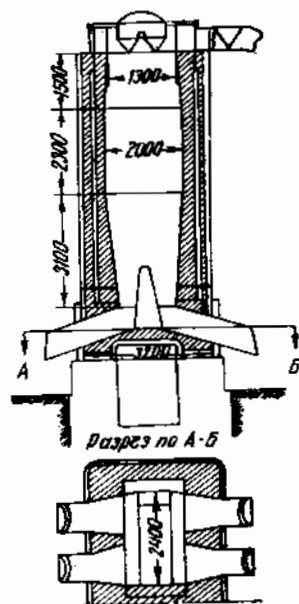


Рис. 110. Схема шахтной печи

Материал стенок верхней шахты — шамотный кирпич, а заплечиков и горна, подвергающихся воздействию особо высокой температуры — специальные сорта огнеупорного кирпича. Снаружи печь обшита железным каркасом.

У основания горна устроено разгрузочное отверстие для выемки из печи обожженной руды (огарка), а в нижней части шахты устроен конус для регулирования разгрузки и распределения воздуха, поступающего в печь.

В верхней части горна расположены фурмы (конические трубки) для вдувания воздуха в печь; фурмы изготовлены из бронзы и имеют двойные стенки, охлаждаемые водой.

У колошника печи устроена железная труба для отвода печных газов и паров ртути.

Колоша весом 150—200 кг, состоящая из крупной кусковой руды, смешанной с каменноугольным коксом (10% от веса руды), загружается в печь, и по мере выпуска огарка в нижней части печи производятся очередные загрузки.

В процессе работы печи горячие топочные газы, поднимаясь вверх, нагревают верхние слои шихты. Подогреваемая шихта сначала подсушивается, затем отдает конституционную (химически связанную) воду. В зонах печи с температурой 360° начинается процесс разложения киновари с выделением ртути, при 400—600° испаряются окислы мышьяка и сурьмы, при 600—700° происходит активное окисление сульфидов этих металлов.

Производительность шахтных печей составляла 7—15 т руды в сутки, разгрузка и загрузка производились через 2—3 часа, всего руда находилась в печи около 50 час. Извлечение ртути при обжиге составляло до 92%.

Переработка крупнокусковых руд с использованием дров и жидкого топлива (нефть, мазут) ведется обычно в шахтных печах с выносными топками.

Отражательные печи. Рудная мелочь (куски до 8—10 мм) не может обжигаться в шахтных печах, так как при обжиге мелочи забивается шахта, затрудняется выход обжигаемых газов, кусочки руды проваливаются вниз, не успевая нагреться и выделить ртуть. Для обжига рудной мелочи использовались до последнего времени отражательные печи с плоским подом. Схема отражательной печи для обжига ртутных руд показана на рис. 111.

Обогрев руды в отражательных печах производится топочными газами и пламенем от топлива, сжигаемого в топке. В качестве топлива можно использовать как твердое топливо (каменный уголь, дрова), так и жидкое (нефть), а также пылевидное топливо (каменноугольная пыль — «штыб» и т. п.).

Рудная мелочь или раздробленная кусковая руда загружается через затвор 4 на под слоем толщиной 80—100 мм, разравнивается и нагревается до 800—900° газами, идущими из топки 1 под подом по каналам 2. Руда после обжига разгружается через воронку 6 в вагонетку. Газы и ртутные пары выводятся

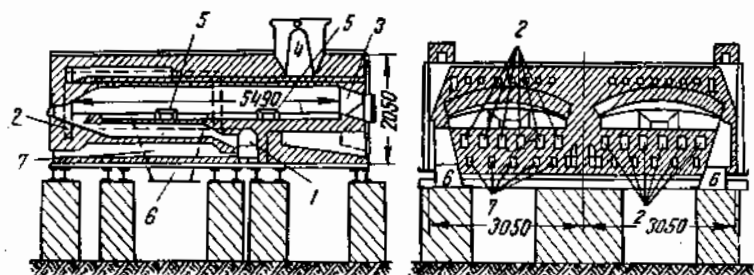


Рис. 111. Схема отражательной печи для обжига киновари:

- 1 — топка; 2 — каналы; 3 — проем для отвода ртутьсодержащих газов;
4 — затвор; 5 — окна для перегревания; 6 — воронка для разгрузки
огарка; 7 — каналы для подогрева воздуха

через проем 3. Окно 5 служит для перегревания руды. Перегревание производится железными скребками через каждые 30—40 минут.

Конструкция кладки печи делается плотной для предотвращения улетучивания паров ртути. Свод устраивается из динасового кирпича; боковые стенки выложены шамотным кирпичом в несколько рядов с внутренней засыпкой слоем мелкой глины; под из огнеупорного кирпича выкладывается на шиферных плитах, которые, в свою очередь, опираются на двутавровые балки. Между шиферными плитами и кирпичом укладывается слой из толченого кирпича и глины. Продолжительность службы пода 8—12 месяцев.

Обжиг ведут в течение от 1 (бедные руды) до 2—3 часов (богатые руды). Производительность печи 8—10 т в сутки; расход топлива (каменного угля) составляет 10—12% от веса руды.

Огарки отражательных печей обычно легкоплавки, красноватого цвета и содержат 0,009—0,044% Hg (при содержании ртути в исходной руде 0,8—1,0%).

Трубчатая печь (рис. 112). Трубчатая, или вращающаяся, печь представляет собой металлическую цилиндрическую трубу, установленную под некоторым углом к горизонту и приводимую во вращение с помощью зубчатого банджа, посаженного на трубу. Печь опирается на ролики, число пар которых зависит от длины трубы. Загрузка печи концентратом осуществ-

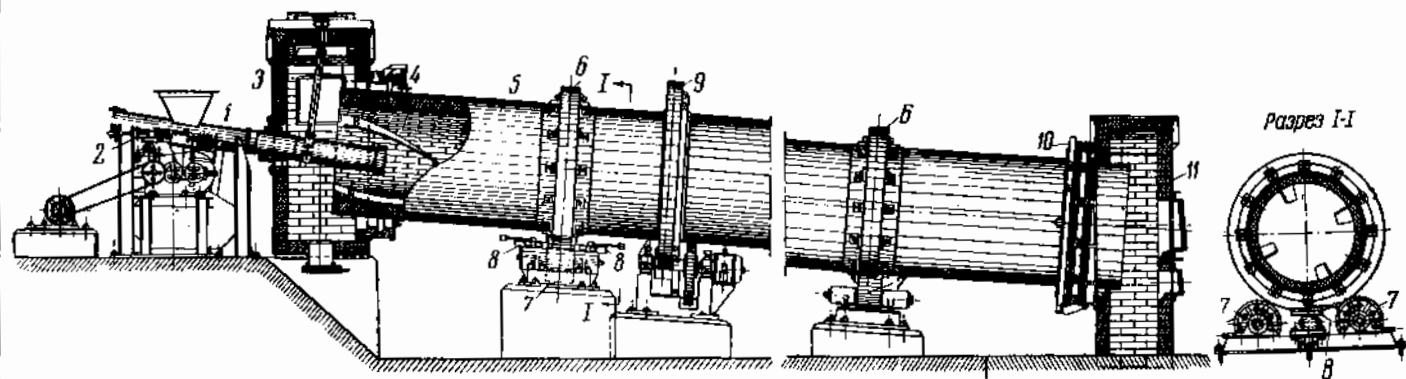


Рис. 112. Схема трубчатой печи:

1 — питатель; 2 — пружины, соединенные с храповым механизмом; 3 — пылевая камера; 4 — верхнее уплотняющее устройство; 5 — корпус печи; 6 — бандаж; 7 — опорные ролики; 8 — упорные ролики; 9 — ведомая шестерня привода; 10 — нижнее уплотняющее устройство; 11 — топочная камера

вляется с помощью питателя 1. Обжиг производится газами, образующимися в топочной камере 11, снабженной приемным бункером для огарков.

Корпус печи имеет длину 10,5—22 м, диаметр 1—2 м и изготавливается из 8—14-миллиметрового листового железа. На корпусе устроены стальные бандажы для опоры на ролики. Угол наклона корпуса для продвижения руды при вращении печи составляет 2—7°. Для воспрепятствования скольжению печи в сторону наклона в нижней части устраиваются упорные ролики, вращающиеся в горизонтальной плоскости.

Труба изнутри футеруется огнеупорным кирпичом с прокладкой теплоизоляционного слоя из инфузорной земли или асбеста.

Толщина футеровки 125—160 мм; срок службы футеровки из огнеупорного кирпича определяется условиями обжига; в среднем футеровка выдерживает переработку 8—18 тыс. т руды.

Топочные газы, содержащие пары ртути, проходят в пылевую камеру 3 (рис. 141), служащую для соединения вращающегося корпуса печи с пылеуловительной системой. Сечение пылевой камеры в 1,5—2,5 раза больше живого сечения корпуса печи. Пыль, собирающаяся в камере, обычно бедна ртутью и поступает в отвал. Иногда в одну пылевую камеру монтируются по две печи.

Корпус печи вращается с угловой скоростью 0,6—2 об/мин. Движение от электромотора передается с помощью шестеренной передачи к зубчатому бандажу печи, насаженному жестко на корпус. Вес корпуса с загрузкой составляет 15—90 т и установочная мощность мотора для привода печи во вращение соответственно 1—15 квт, а рабочая мощность до 7—8 квт.

Топка печи может быть различной конструкции, в зависимости от вида применяемого топлива. Пылевидное топливо обычно не используется, так как вызывает перегрузку пылеуловительной и конденсационной систем зольной пылью, редко применяется также газообразное топливо.

Обычно печи нагреваются теплом, получаемым от сжигания жидкого топлива — мазута. Распыление мазута производится воздухом (под давлением 3—14 ат) или, реже, паром как, например, в форсунке Шухова. Эта форсунка дает узкий длинный факел (от 2,5 до 3,5 м длиной). Температура обжига 700—750°, уходящие газы имеют температуру 200—250°.

Производительность печей колеблется в широких пределах от 20—120 т/сутки при коэффициенте заполнения печи 17—18%. Обжиг во вращающихся трубчатых печах обеспечивает высокую степень извлечения ртути при большей, чем в других типах печей, производительности; позволяет перерабатывать как крупнокусковую руду, так и рудную мелочь, что обусловило довольно широкое распространение этих печей в ртутной промыш-

ленности. Недостатком печей является большой пылеунос, который снижают или смачиванием руды или заменой вращения печи качанием (1—2 качания в минуту).

Ретортные печи. Принцип устройства и действия ретортных печей такой же, как у муфельных с той лишь разницей, что обжиг в ретортах производится без доступа воздуха или с регулируемой подачей воздуха.

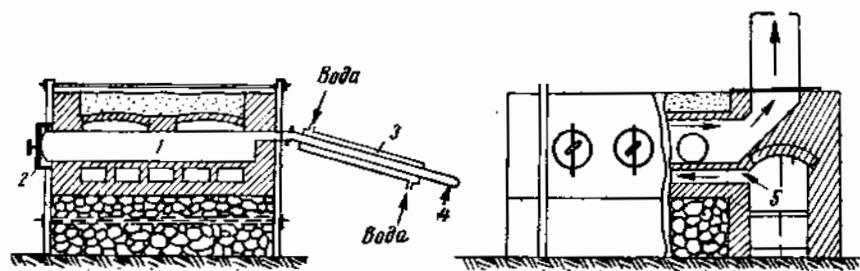


Рис. 113. Схема ретортной печи:

1 — реторта; 2 — дверца с винтом; 3 — конденсатор с водяной рубашкой; 4 — коллектор для ртути; 5 — топка

Схема стационарной ретортной печи показана на рис. 113. Блок горизонтально расположенных чугунных реторт 1 (от 1 до 12) круглого (диаметром 300—500 мм) или сегментообразного сечения (высотой 300 мм и шириной основания 50 мм) и длиной 2—3 м нагревается теплом от сжигания топлива (обычно — твердого) в топке 5.

В реторту загружается руда так, чтобы часть ее объема оставалась свободной; после загрузки дверца 2 реторты закрывается и замазывается глиной. Обжиг продолжается 6—12 час.; пары ртути проходят из реторты в приемник с водой или в конденсатор с водяной рубашкой. Загрузка руды в реторту составляет 40—100 кг.

Иногда реторты устраиваются наклонными (35—40° к горизонтали) для облегчения загрузки руды и выгрузки огарков.

Трудность управления процессом обжига в стационарных ретортных печах, а также большая длительность обжига, связанная с отсутствием перемешивания материала, привели к созданию конструкции вращающихся ретортных печей.

На рис. 114 показана схема механической ретортной печи конструкции инж. Н. П. Есипчука.

Печь состоит из вращающейся реторты 1, обогреваемой газами от сгорания жидкого топлива в форсунках топки 2, которые проходят по стояку 3, обогревают реторту и уходят по вертикальному каналу 4 в боров. Реторта, изготовленная

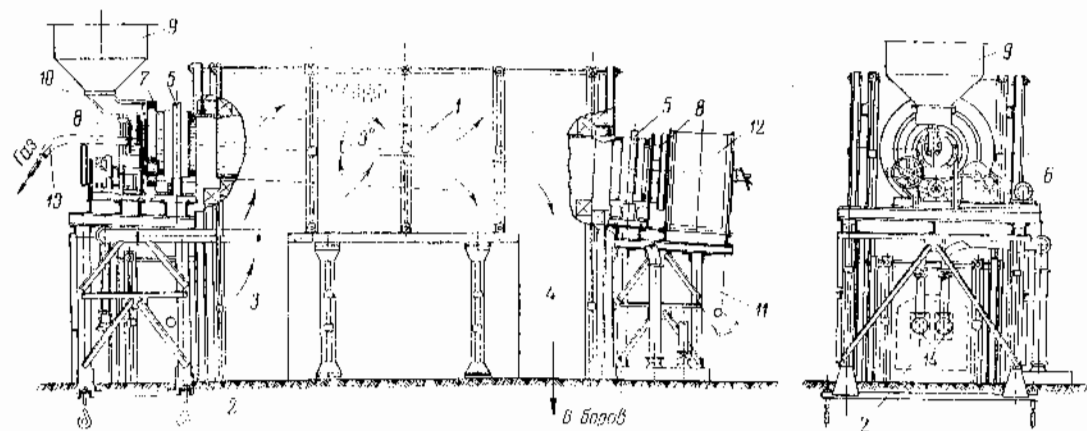


Рис. 114. Схема вращающейся ретортной печи:

1 — вращающаяся реторта; 2 — толчки; 3 — стойки; 4 — канал для вывода газов; 5 — бандажки; 6 — двигатель; 7 — система шестерен; 8 — уплотнение; 9 — загрузочный бункер; 10 — лопастный питатель; 11 — приемный бункер; 12 — неподвижная головка печи; 13 — труба для отвода продуктов дистилляции; 14 — форсунка

из стали ЭЯЗС (длина 8 м, диаметр 1 м) и установленная под углом 3° к горизонту, приводится во вращение аналогично трубчатой печи (см. стр. 365). Питание печи осуществляется с помощью лопастного питателя 10 системы Есипчука, огарок выгружается в приемный бункер 11. Газы с парами ртути отводятся по трубе 13 в конденсационную систему.

Скорость вращения реторты 0,5—0,8 об/мин, температура обжига 900° , производительность печи 8—20 т/сутки. Расход мазута на обогрев печи 100 кг/час, газа (при обогреве сжиганием газа) — 300 кг/час.

Многоподовые печи не получили сколько-нибудь широкого распространения в металлургии ртути вследствие сложности эксплуатации по сравнению, например, с трубчатыми печами, а также в связи с интенсивным пылением при пересыпке руды с пода на под, что вызывает необходимость усиленной пылеочистки. Кроме того, при закруплении кусков руды в процессе ее пересыпания с пода на под могут образоваться ваторы. Не нашли промышленного применения и муфельные печи.

Конденсация

Физико-химические основы процесса. Конденсация паров ртути, содержащихся в печных газах, наступает при охлаждении последних до температуры насыщения газа парами ртути или, как говорят, до точки росы. С понижением концентрации паров ртути в газах (т. е. их парциального давления) точка росы понижается.

В свою очередь концентрация паров ртути в газах понижается с уменьшением содержания ртути в обжигаемой руде.

Определить точку росы ртути можно по уравнению упругости пара:

$$\lg p = -\frac{3666}{T} + 7,752,$$

откуда

$$T = \frac{3666}{7,752 - \lg p} \text{ } ^\circ\text{K.} \quad (1)$$

Содержание ртути в насыщенном паре определяется по формуле:

$$X = \frac{p \cdot M \cdot 1000}{760 \cdot 22,4} \text{ г/м}^3, \quad (2)$$

где P — упругость паров ртути;

M — молекулярный вес ртути;

22,4 — объем молекулы паров ртути,

760 — давление, мм рт. ст.

С другой стороны, обозначая через a процентное содержание ртути в руде, а через n — количество газов, образующихся при обжиге одной тонны руды, можно определить содержание ртути x из равенства:

$$X = \frac{a \cdot 10000}{n} \text{ г/м}^3. \quad (3)$$

Приравнивая формулы (2) и (3), получаем:

$$p = 848,61 \cdot \frac{a}{n}$$

или

$$\lg p = \lg 848,61 + \lg a - \lg n. \quad (4)$$

Подставляя значение $\lg P$ из (4) уравнения в (1) и переходя к °C, окончательно получаем:

$$t = \frac{3066}{7,752 - \lg 848,61 - \lg a + \lg n} - 273^\circ\text{C}.$$

Практически при определении температуры конденсации руководствуются данными графика зависимости содержания ртути в насыщенном паре от температуры (рис. 115). Из этого гра-

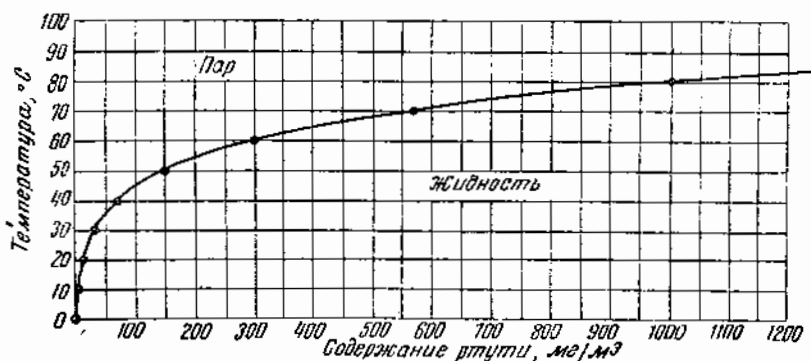


Рис. 115. Зависимость содержания ртути в насыщенном паре от температуры

фика следует, что возрастание температуры от 0 до 20° обуславливает незначительную потерю ртути с уходящими после конденсации газами; при более высоких температурах эти потери быстро возрастают. Поэтому при конденсации паров ртути газ охлаждают до 20°.

Ввиду высокой температуры и, следовательно, высокого теплосодержания печных газов площади теплообмена при конден-

сации должны быть достаточно большими для обеспечения значительного снижения температуры.

Таким образом для полного и успешного проведения конденсации паров ртути необходимы достаточная разность температуры газов до и после конденсации, достаточная площадь теплообмена при конденсации и высокая герметичность конденсационных установок для предупреждения попадания ядовитых паров ртути в атмосферу. Все эти задачи усложняются при конденсации паров ртути из газов, полученных обжигом бедных ртутных руд, где конденсированные частицы образуются в большем количестве, но меньшего размера (в виде пыли).

Одновременно со ртутью конденсируются пары окислов сурьмы, мышьяка, сульфиды ртути, сурьмы, а также осаждаются тонкие частицы окислов кремния, алюминия, кальция и др., не осевшие при предварительной газоочистке, проводящейся до конденсации. Полученный при этом материал носит название черновой ртути, или ступпы, следующего среднего химического состава:

Компоненты	Содержание, %
Металлическая ртуть	60,1—80,3
Сульфид ртути	0,25—3,4
Сульфат ртути	0,002—0,003
Сурьма общая	0,66—0,33
Sb_2O_3	0,02—0,37
As_2O_3	0,06—0,43
SiO_2	1,1—10,0
Al_2O_3	0,54—5,57
CaO	0,42—2,55

При этом наиболее богатые ртутью продукты получают в механических ретортных печах, а наиболее загрязненные — в трубчатых печах.

Ртуть в ступпе находится в форме мельчайших капелек, разделенных друг от друга частицами и пленками примесей и воды (содержание которой доходит до 30—50%). Эти пленки и частицы препятствуют слиянию капелек ртути в общую металлическую массу.

Для извлечения чистой ртути ступпа подвергается ручной или машинной отбивке, ведущей к разрыву пленок и объединению отдельных капель ртути.

Технология процесса конденсации. Общая технологическая схема процесса обработки ртутьсодержащих газов приведена на рис. 116.

Печные газы подвергаются очистке от пыли в пылеуловительных установках, затем направляются в конденсационную установку, скруббер с орошением, для освобождения от тонкодисперсных частиц ртути и далее — в выводную трубу.

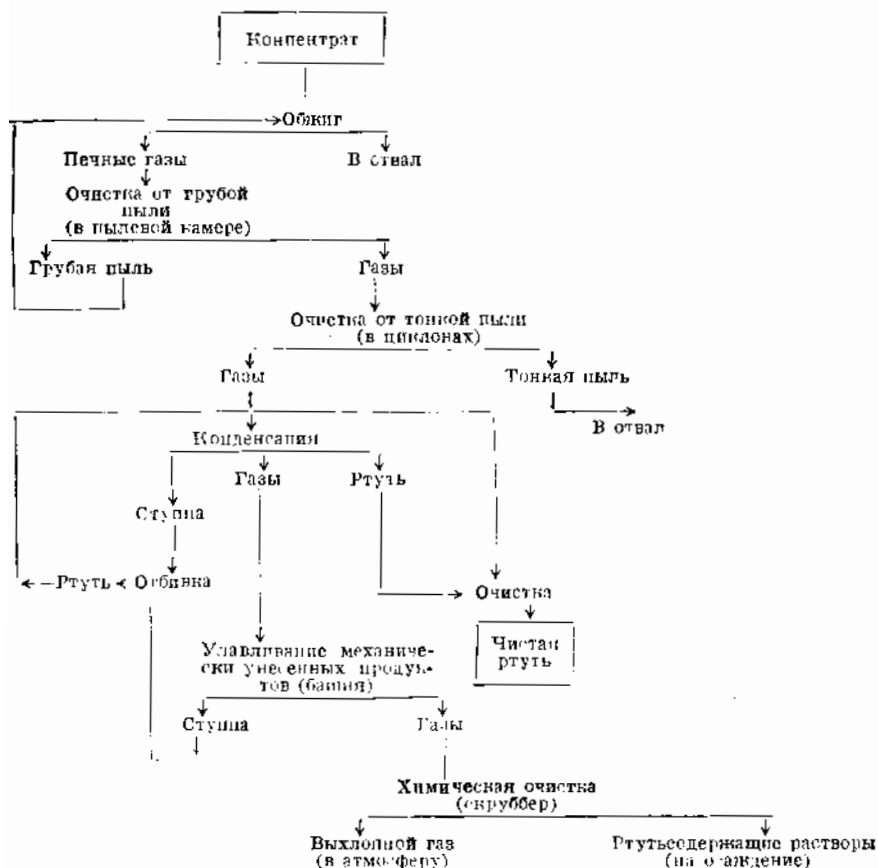


Рис 116. Технологическая схема газоочистки и конденсации

Очистка от пыли осуществляется последовательно в пылевой камере и батарейном циклоне. Количество пыли составляет от 0,25 до 3% веса обжигаемой руды, а концентрация ее в печных газах 30—40 г/м³, причем только 10—20% частиц пыли имеет размер 0,1—0,2 мм (крупная фракция); остальные же частицы чрезвычайно тонки (10⁻³—10⁻⁴ мм) и не могут быть осаждены прямолинейным прохождением через пылевую камеру.

В пылевых камерах крупные частицы пыли оседают на дно под действием силы тяжести; для возможно полного осаждения скорость запыленного газа в камере не должна превышать 0,1 м/сек.

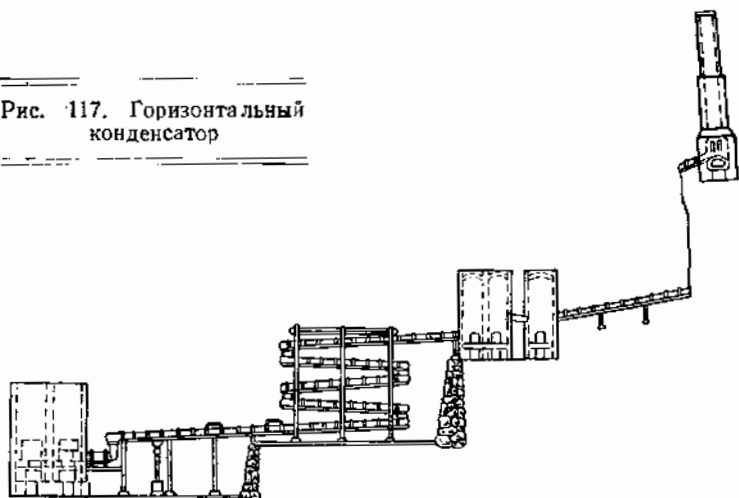
Для осаждения более тонких частиц применяются циклоны.

Осаждение в циклоне основано на принципе использования центробежной силы, возникающей при движении газового потока по винтовой линии непрерывно уменьшающегося диаметра. Часто несколько циклонов (от 3 до 40) объединяются в батареи, образуя так называемые батарейные циклоны.

Наиболее совершенная очистка от тонких фракций пыли (тумана) осуществляется в электрофилтрах, которые, однако, вследствие малых масштабов, а также высоких эксплуатационных расходов пока не нашли широкого применения в металлургии ртути.

Конденсация паров ртути производится в горизонтальных или вертикальных конденсаторах трубчатого или батарейного типа. Горизонтальные конденсаторы представляют собой систему труб значительной длины, иногда в виде зигзагов с некоторым подъемом в сторону дымовой трубы (рис. 117). Эти конденсаторы неудобны вследствие значительных габаритов, а также вследствие влияния температуры окружающего воздуха на конденсацию, поэтому они теперь не применяются.

Рис. 117. Горизонтальный конденсатор



Вертикальные конденсаторы (рис. 118), наоборот, занимают малую площадь, имеют легко регулируемое водяное охлаждение и удобны с точки зрения сбора продуктов конденсации. Недостатком этого типа конденсаторов является необходимость установки более мощного эксгаустера вследствие их высокого сопротивления, чем для конденсаторов горизонтального типа.

Материал конденсаторов должен быть достаточно стойким против ртути и кислых растворов, а также достаточно хорошо

теплопроводен. Обычно для этого используются чугун и сталь; в последнее время для этих целей находят применение керамические материалы.

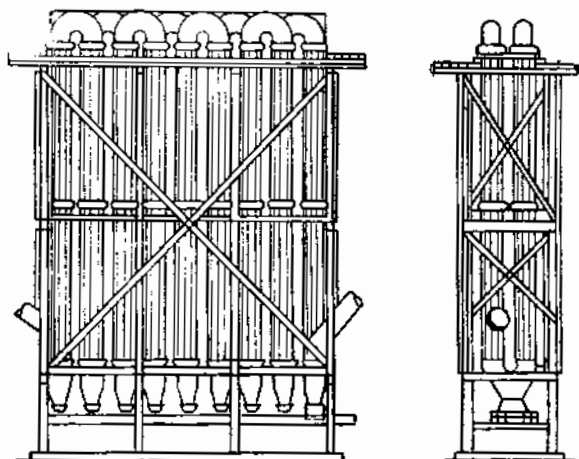


Рис. 118. Батарейный конденсатор (вертикальный)

Высокой коррозионной стойкостью наряду с хорошей теплопроводностью и удовлетворительной механической прочностью обладают также конденсаторы из бронзы и медно-никелевого сплава, однако их высокая стоимость не всегда окупается.

Из конденсаторов ступпа подается в приемники, наполненные водой и выполняющие функцию гидравлического затвора для предотвращения попадания ртутисодержащих паров в атмосферу.

После конденсаторов газы очищаются в скрубберах (без насадок — колец, цилиндров), имеющих только водяное орошение. Скрубберы имеют цилиндрическую форму и изготавливаются из дерева.

Для прогонки газов через конденсационную систему естественной тяги недостаточно и устанавливается ряд эксгаустеров: между печью и конденсатором, между конденсатором и скруббером и перед дымовой трубой.

Ступпа из конденсаторных приемников и скрубберов, представляющая собой ртуть, смешанную с примесями и большим количеством воды, отстаивается в продолжение суток, верхняя жидкость сливается декантацией, а донная пульпа, содержащая 30—40% влаги, направляется в промывочную машину. Здесь происходит отделение углерода и углеводородов, попадающих в ступпу при неудовлетворительном сгорании топлива и недостатке кислорода, а также разрушение изолирующих пленок приме-

сей под влиянием добавляемой щелочи. Промывка осуществляется в различных машинах типа контактных чапов, спиральных классификаторах и т. п. После промывки ступпа обезвоживается в сгустителе или конусе, а затем смешивается для связывания оставшейся влаги с негашеной известью (в количестве 25—30% от веса ступпы).

Подготовленная таким образом ступпа поступает на отбивку (выделение из нее металлической ртути). Ручная отбивка производится перетиранием ступпы с известью с помощью плоской перфорированной мешалки, в результате чего ртуть скапливается на дне отбивочного пресса. Процесс этот значительно вреден для здоровья рабочих, поэтому на советских заводах не применяется.

Машинная отбивка осуществляется на машинах, аналогичных глиномешалкам. Такие ступповые прессы (рис. 119) представляют собой чугунный котел, в центре которого вращается вал. На валу насажены крестовины, к которым прикреплены ножи. При вращении вала ножи перемешивают материал и отжимают ртуть.

Разливка ртути в баллоны производится с помощью автоматизированных устройств для уменьшения опасности отравления персонала парами ртути.

Общее извлечение ртути в конденсационной установке составляет 94—95%.

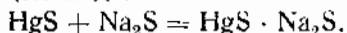
§ 95. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ

Гидрометаллургические методы извлечения ртути используются только для переработки отвалов после амальгамации, так как для извлечения ртути из собственно ртутных руд экономически выгоднее пирометаллургический способ.

В СССР гидрометаллургия ртути разработана И. Н. Плаксиным, Н. П. Сажиным, С. А. Плетневым, Г. Е. Капланом и другими исследователями. Сущность гидрометаллургического метода заключается в обработке отвалов реагентами, переводящими ртуть в раствор, после чего ртуть осаждается из растворов цементацией или электролизом.

Выщелачивание

Выщелачивание ртути из отходов амальгамации серебра производится растворами сернистого натрия. В этих отходах ртуть находится в сульфидной форме, поэтому реакция может быть написана в следующем виде:



Реакцию проводят в присутствии едкого натра (до 0,5%), назначение последнего воспрепятствовать гидролизу сложного сульфида.

И. Н. Плаксиным использовались концентраты с содержанием 48,38% Hg и 8,78% Sb (остальное SiO_2). При обработке концентратов раствором Na_2S извлечение ртути в сложный сульфид составило 99,7—99,9%. Обработка проводилась 13%-ным раствором Na_2S , при продолжительности выщелачивания 10 час. и отношении Ж : Т = 2 : 1. При отношении Ж : Т > 2 происходит гидролиз сложного сульфида, при Ж : Т < 2 пульпа трудно смачивается.

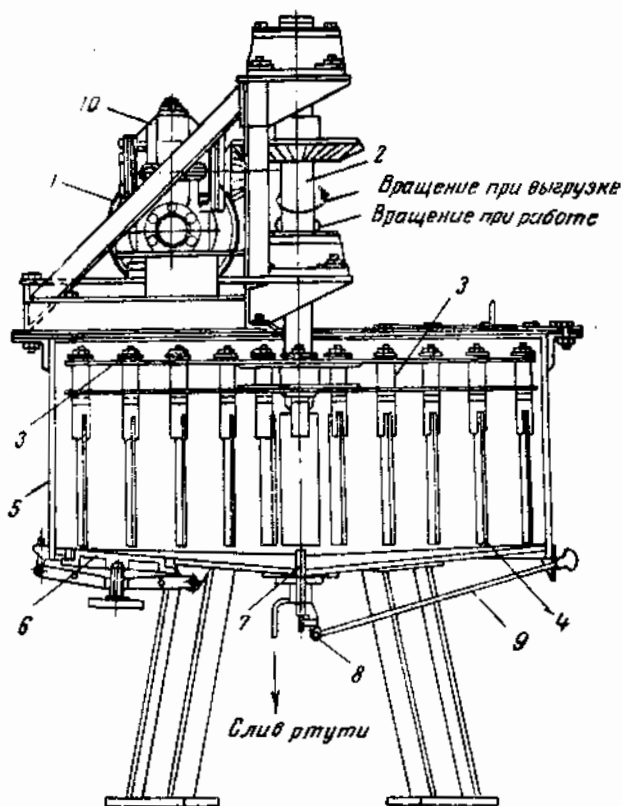


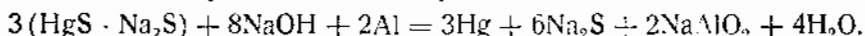
Рис. 119. Отбивочная машина:

1 — двигатель; 2 — вал; 3 — крестовины; 4 — ножки; 5 — чаша;
6 — люк для разгрузки ступицы; 7 — отверстие для слива ртути;
8 — рычажное устройство для выпуска ртути; 9 — рукоятка;
10 — редуктор

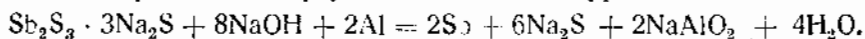
Одновременно с выщелачиванием HgS происходит и выщелачивание Sb_2S_3 , причем последняя растворяется быстрее, чем сульфид ртути.

Цементация

Для цементации ртути из растворов сложных сульфидов ртути — натрия и сурьмы — натрия употребляется алюминий. Цементация осуществляется по реакции:



Одновременно со ртутью осаждается сурьма:



Алюминий в форме стружки в количестве 0,167 т на 1 т ртути вводится в раствор, содержащий $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$.

Почти весь Na_2S регенерируется, как это следует из уравнений реакций цементации.

Кроме металлической ртути, при цементации получается осадок, состоящий из смеси ртути с амальгамами алюминия и сурьмы и содержащий 42—43% Hg, 34—35% Sb, 6—7% Al. Таким образом, гидрометаллургическая переработка ртутных руд дает возможность одновременно извлекать сурьму.

Схема гидрометаллургической переработки ртутных руд приведена на рис. 120.

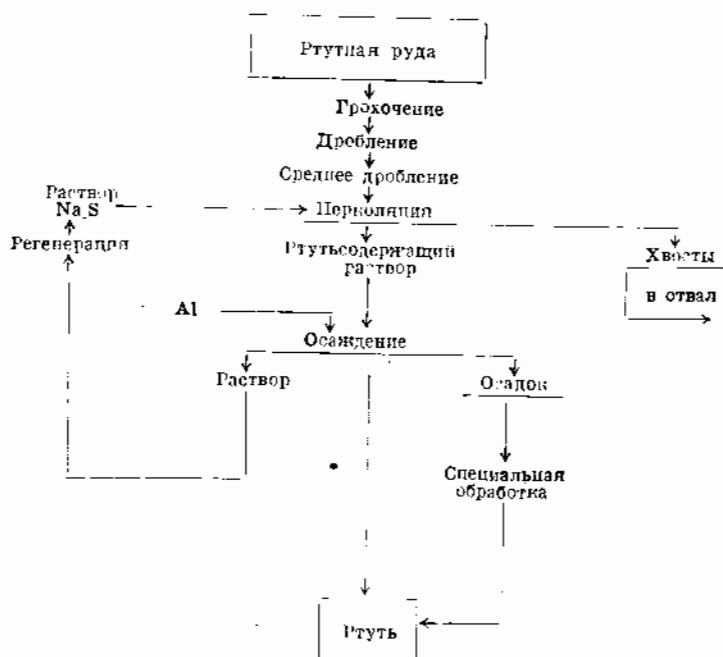


Рис. 120. Схема гидрометаллургической переработки ртутных руд (по И. Н. Плаксиному)

Электролиз

Электролиз сернистых растворов при гидрометаллургической переработке комплексных ртутно-сурьмяных руд разработан в СССР С. А. Плетеновым и С. Л. Сосуновым.

Электролиз растворов, содержащих 7% Na_2S , 0,5% NaOH и 30 г/л Hg , ведут в ванне с железными анодами и катодами при плотности тока 25—100 а/м² и температуре 55°. Анодное и катодное пространства разделены диафрагмой, в качестве анолита используется раствор соды. Выход ртути по току составляет 91—99%, содержание ртути в отходящем растворе 10 г/л.

Одновременно со ртутью на катоде осаждается сурьма; отделение ртути производится отжатием катодного осадка.

§ 96. ОЧИСТКА РТУТИ

Ртуть, получаемая пиро- и гидрометаллургическим способами, содержит ряд загрязнений — механические, амальгамы металлов, органические, газообразные и т. п.

Очистка от механических примесей может производиться фильтрованием ртути через замшу или шинельное сукно или отделением примесей в восходящей струе, причем при движении ртути примеси, обладающие малым удельным весом, всплывают наверх.

Очистка от органических примесей осуществляется обработкой ртути сухими щелочами или их растворами [NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$]. В последнем случае ртуть по каплям пропускается через вертикальную колонку, наполненную раствором щелочи.

Очистка от примесей металлов производится: 1) путем их окисления при продувке воздухом (с последующим отделением всплывших на поверхность окислов фильтрованием); 2) анодным растворением, основанном на различии потенциалов ртути и ее примесей (менее благородные примеси переходят в раствор азотной и серной кислот) или 3) электрическим рафинированием в растворе перхлората ртути.

Для получения весьма чистой ртути может производиться дистилляция ее в вакууме, основанная на разности упругости паров ртути и металлических примесей.

Очистка от газов разработана С. В. Птициным и состоит в перегонке ртути с перегревом ртутных паров до 900—1000° и последующей их быстрой конденсации при одновременном отсосе неконденсируемых газов.

Осушка ртути производится обычно в вакууме, причем ртуть для лучшей очистки от влаги распыляется. Удобный

прибор, для осушки ртути предложен Г. Е. Капланом и Н. И. Ардашевым (рис. 121).

Ртуть из сосуда 1 поступает в подогреватель 2 и далее в камеру распыления 3. Вода при этом испаряется и отсасывается вакуумным насосом в ловушки.

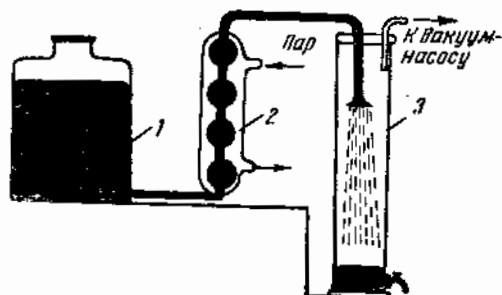


Рис. 121. Аппарат для осушки ртути:

1 — сосуд со ртутью; 2 — подогреватель; 3 — камера распыления

§ 97. МЕРОПРИЯТИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ НА РТУТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

При описании технологии извлечения ртути из руд уже указывалось на чрезвычайную вредность паров ртути и на некоторые меры по предотвращению их попадания в атмосферу производственных помещений.

Эта особенность ртутных предприятий обуславливает обязательность ряда мер как технического, так и санитарно-организационного порядка по охране труда и технике безопасности.

В связи с этим предусмотренные директивами XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы мероприятия по завершению в основном механизации тяжелых и трудоемких работ в промышленности, а также по обеспечению дальнейшего улучшения охраны труда в промышленных предприятиях имеют особо важное значение для ртутной промышленности. Конкретные мероприятия в этом отношении, неуклонно проводящиеся на ртутных предприятиях Советского Союза, в основном сводятся к следующему.

При обогащении ртутных руд. Организация эффективной вентиляции у дробильно-размольных агрегатов обогатительных фабрик, а также принятие других мер к снижению пыления руд и рудных концентратов ртути (например, смазывание руд при транспортировке и т. п.).

При переработке ртутных концентратов. Наиболее полная герметизация печей для обжига (устройство

затворов при загрузке и выгрузке, механизация и автоматизация всей работы с печами, устранение из промышленности печей, эксплуатация которых связана с преимущественным использованием ручного труда), тщательная организация системы пылеулавливания и конденсации (герметизация пылеуловительных и конденсационных установок, орошение выхлопных газов и т. п.), полная механизация переработки ступпы (механизированная передача ступпы в машины для ее переработки, сбор продуктов переработки ступпы в герметично закрывающиеся баллоны).

Кроме этих, чисто технических мероприятий, проводятся санитарно-организационные мероприятия: систематический контроль за концентрацией ртути в воздухе производственных помещений, контроль за соблюдением работающими правил личной гигиены, систематическая промывка стен и полов помещений горячей водой с мылом или раствором марганцевокислого калия, устройство хорошо оборудованных душевых, еженедельная стирка спецодежды и т. п.

Проведение всех этих мероприятий обеспечивает здоровые условия труда на ртутных предприятиях Советского Союза.

Глава XVII

СУРЬМА

§ 98. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СУРЬМЕ

Исторические сведения

Соединения сурьмы были известны еще в глубокой древности. В XI в. сурьмой называли ее сернистые соединения. Сурьма использовалась алхимиками для разделения золота и серебра, а также в качестве медикамента.

Подробное описание свойств и способов получения сурьмы и ее различных соединений было впервые дано Василием Валентоном в конце XVI в.

В дальнейшем развитии промышленности сурьма нашла себе применение как ценная составляющая ряда сплавов, а ее соединения применялись в химической, резиновой и других отраслях промышленности. В царской России сурьмяной промышленности не существовало.

Впервые в СССР стали выплавлять трехсернистую сурьму (крудум) из штуфной руды Кадамджайского месторождения в 1929 г.

С этого времени в СССР стала развиваться отечественная сурьмяная промышленность.

В 1935 г. на Тургайском месторождении стали добывать штуфной стибнитовый концентрат для выплавки крудума.

Однако наряду с использованием штуфных руд в Советском Союзе изучались способы получения концентратов из бедных руд. В капиталистических странах, где рентабельность производства определяется получением максимальной прибыли, переработка бедных сурьмяных руд, их обогащение считаются невыгодным. Поэтому такие руды не являются источником сырья в этих странах.

В СССР, в условиях планирования всего народного хозяйства, рентабельность переработки бедных руд и их комплексное использование решаются иначе. Поэтому наряду с эксплуатацией богатых штуфных руд в Советском Союзе перера-

бывают также и бедные руды, использование которых может намного лет обеспечить потребность народного хозяйства в сурьме. Поэтому в настоящее время разработаны методы извлечения сурьмы из руд, содержащих 1,5—2% Sb.

Свойства сурьмы и ее соединений

Сурьма находится в V группе периодической системы. Атомный вес ее 121,76, удельный вес — 6,62, температура плавления 630°, температура кипения 1440°, теплоемкость — 0,0509 кал/г, теплопроводность при 18° — 0,042 кал/см·сек·град.

Сурьма существует в нескольких модификациях. Кроме металлической сурьмы, бывает желтая сурьма, получающаяся при быстром охлаждении паров, черная, коллоидная сурьма и взрывчатая сурьма. Практическое значение имеет только металлическая сурьма; все остальные модификации не стойки и редко встречаются.

Металлическая сурьма имеет серебристобелый цвет с слабым синеватым оттенком, причем последний тем сильнее, чем больше загрязнений находится в металле.

Сурьма очень хрупка и легко истирается в порошок.

Кристаллизуется сурьма в ромбоэдрах. Вид излома зависит от чистоты металла и быстроты охлаждения. Чистый металл при медленном охлаждении под слоем шлака образует на поверхности игольчатые кристаллы, напоминающие форму звезд.

При обыкновенной температуре сурьма на воздухе не окисляется, при нагревании выше точки плавления сгорает, образуя белый дым — окислы сурьмы.

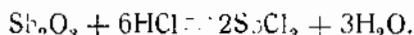
Вода и разбавленные кислоты на сурьму не действуют. Концентрированные соляная и серная кислоты растворяют сурьму, образуя соответственно хлористую и сернокислую сурьму (SbCl_3 и $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$).

Концентрированная азотная кислота окисляет сурьму до гидрата сурьмяного ангидрида ($x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Это соединение мало растворимо в воде и в азотной кислоте и выпадает в осадок в виде белого порошка.

С кислородом сурьма образует три окисла: Sb_2O_3 , Sb_2O_4 и Sb_2O_5 .

Оксид сурьмы — Sb_2O_3 — может быть получен сжиганием металлической сурьмы в токе воздуха. Она представляет собой белый кристаллический легко возгорающийся порошок с температурой плавления 635°. Sb_2O_3 имеет слабо основные и ясно выраженные кислотные свойства. В кислотах (кроме соляной

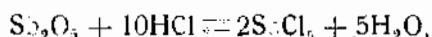
кислоты) не растворяется. При растворении в соляной кислоте образуется треххлористая сурьма:



При растворении в щелочах или сплавлении с окислами щелочных металлов трехокись сурьмы образует соли метасурьмянистой кислоты, не существующей в свободном состоянии



При нагревании на воздухе Sb_2O_3 может быть получен белый, почти не растворимый в воде окисел Sb_2O_4 . При более сильном нагревании (около 900°) этот окисел начинает разлагаться с образованием трехоксида сурьмы. Пятиокись сурьмы — Sb_2O_5 не может быть получена окислением сурьмы или ее низших окислов. Она получается осторожным нагреванием гидрата окиси, образующегося при растворении сурьмы в азотной кислоте. Желтоватый порошок сурьмяного ангидрида — Sb_2O_5 , мало растворимый в воде (1 г/л), имеет амфотерные свойства. При растворении в кислотах сурьмяный ангидрид образует соли этих кислот:

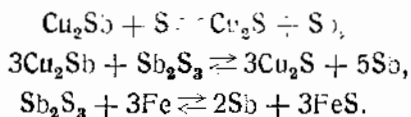


при растворении в щелочах — соли сурьмяной кислоты. Известны соли мета-пиро- и ортосурьмяной кислоты (KsbO_3 , $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, NaH_2SbO_4 и т. д.).

С серой сурьма образует трехсернистую и пятисернистую сурьму. Эти соединения легко растворяются в растворах щелочей и сернистых щелочных металлов с образованием солей тиосурьмянистой и тиосурьмяной кислот.

Сродство к сере у сурьмы сильнее, чем у меди, никеля, железа и других металлов.

Последнее свойство позволяет при переработке сплавов отделить медь от сурьмы, а также выделить сурьму из руд.



Сурьма образует сплавы с большинством металлов. Мягким металлам она придает твердость и хрупкость.

Сурьма легко сплавляется с железом, образуя твердые хрупкие, белые сплавы. Известны два соединения сурьмы с железом — FeSb_2 и Fe_3Sb_2 . С медью сурьма образует разнообразные окрашенные сплавы, известные еще с древних времен.

Медь образует с сурьмой два химических соединения: Cu_5Sb_2 и Cu_2Sb .

Свинец сплавляется с сурьмой в любых соотношениях. Химических соединений сурьма со свинцом не образует. Эвтектика с 13% Sb плавится при 246°. Олово сплавляется с сурьмой в любых соотношениях.

Применение сурьмы и ее соединений

Сурьма и ее соединения имеют большое значение в народном хозяйстве страны. Сплавы различных металлов с сурьмой обладают повышенной твердостью и сопротивлением коррозии. При остывании эти сплавы расширяются и дают поэтому отливки, хорошо заполняющие формы.

Наиболее важными являются свинцово-и оловянносурьмяные сплавы, которые находят применение в производстве аккумуляторных пластин, антифрикционных сплавов, типографского шриф-та и некоторых видов боеприпасов.

Состав сплавов и области их применения приведены в табл. 42.

Таблица 42

Состав применяемых сурьмяных сплавов

Сплав	Содержание, %					Назначение и название сплава
	сурьма	свинец	олово	медь	прочие метал-лы	
Сурьмяно-свинцовый	5,0—30,0	70,0—94,0	—	—	—	Аккумуляторные пластины, оболочки кабелей
	2,4	96,2	—	—	Цинк 1,0	Стениоль
Сурьмяно-свинцово-медный	44,5	33,3	—	22,2	—	Дюрен-металл
Сурьмяно-свинцово-оловянный	7,0—10,0	75,0—89,0	4,0—15,0	—	—	Тугоплавкие свинцовые припой
	10,5	32,5	48,8	—	—	Клише-металл
	11,70	82,21	6,0	Следы	—	Модельный металл для литья
Сурьмяно-свинцово-оловянно-медный	5,0—30,0	50,0—77,0	2,0—25,0	2,0—4,7	—	Типографские шрифты
	1,5—26,0	0,0—86,0	7,0—90,0	3,0—22,0	—	Подшипниковые сплавы
	10,0—15,0	0,0—77,0	5,0—86,0	2,3—9,0	—	Белый металл

Помимо сплавов, сурьма применяется в различных отраслях промышленности в виде соединений: окислов, солей сурьмяных кислот, сернистых соединений, галлоидных соединений и др. Трехокись сурьмы (Sb_2O_3) применяется как заменитель окиси олова в белых эмалях. Сурьмянокислая окись свинца применяется в производстве масляных красок и в керамическом производстве.

Трехсернистая сурьма — Sb_2S_3 — применяется в пиротехнике и спичечной промышленности, а также является основным сырьем для получения сурьмяных препаратов.

Красная модификация трехсернистой сурьмы служит для окраски резины.

Треххлористая сурьма — SbCl_3 (сурьмяное масло) употребляется для воронения стали, для окраски цинка в черный цвет и в качестве протравы.

§ 99. МИНЕРАЛЫ И РУДЫ

Минералы сурьмы

Наиболее распространенным сурьмяным минералом является сурьмяный блеск или стибнит (антимонит) — Sb_2S_3 — минерал свинцово-серого цвета с металлическим блеском. Температура плавления 546° . Твердость его 2, удельный вес 4,52—4,62. Значительное число минералов сурьмы является продуктами окисления сурьмяного блеска. К таким относятся: минералы сенармайтит и валентинит, представляющие собой трехокись сурьмы; сурьмяная охра, известная в виде минералов сервантита, или желтой сурьмяной руды — Sb_2O_4 , стибиканита — $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кермезита, или красной сурьмяной руды — $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$.

Более редко встречаются минералы, представляющие соли сурьмяных кислот. Кроме того, сурьма входит в состав многих сложных минералов вместе с медью, свинцом, серебром и другими металлами.

Руды и месторождения

Среднее содержание сурьмы в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-5} \%$. Первичная сурьмяная руда — сурьмяный блеск — типичный жильный минерал. Встречается преимущественно в кварцевых жилах и сопровождается иногда пиритом, халькопиритом, арсенопиритом, киноварью и висмутовым блеском. В СССР к этому типу относятся золото-сурьмяные месторождения Урала.

Другой тип руд представлен также сурьмяным блеском, но связан с полиметаллическими рудами (серебро-свинец-цинк). В СССР такая ассоциация резко выражена в Верхоянском хребте. Наиболее распространенным является третий тип руд, представляющий систему сложноветвящихся жил. Главным рудным ми-

нералом служит сурьмяный блеск, который у поверхности нередко окисляется и переходит в валентинит, сервантит и стибиконит. Такой тип месторождений в СССР развит в Средней Азии, на Кавказе и в Амурском крае.

Основными производителями сурьмы в настоящее время являются Мексика, Боливия, Китай, Чехословакия. Кроме того, добыча сурьмяных руд производится во Франции, Италии, Португалии, Венгрии, Индо-Китае и Африке. Кондиционные товарные руды, идущие в непосредственную переработку, на мировом рынке обычно классифицируются следующим образом:

1) бедные	с содержанием стибнита	10—25%	
2) средние	»	»	25—40%
3) богатые	»	»	40—60%
4) очень богатые	»	»	60—90%

Монометаллические руды с содержанием сурьмы ниже 1% практически теперь не используются. Однако комплексные руды представляют интерес и при более низком содержании сурьмы

§ 100. ОБОГАЩЕНИЕ СУРЬМЯНЫХ РУД

В зависимости от содержания сурьмы в рудах последние поступают или непосредственно в пирометаллургическую обработку, или подвергаются предварительному обогащению. В капиталистических странах, где обогащение бедных руд считается невыгодным, добываются преимущественно богатые руды, и обогащение сурьмяных руд, как правило, не применяется. Методы обогащения сурьмяных руд разработаны преимущественно в СССР, где эксплуатируются и бедные месторождения. Легко обогащаются только сульфидные руды. Окисленные руды обогащаются плохо. Наиболее распространенным и эффективным методом обогащения является флотация, которая иногда комбинируется с ручной рудоразборкой и мокрой отсадкой. Такая комбинированная схема представлена на рис. 122.

Комплексные сурьмяные руды подвергаются селективной флотации. При этом интерес представляют руды, содержащие ртуть, серебро, вольфрам. В этом случае содержание сурьмы может быть даже ниже 1,25%. Комплексное использование металлов в сурьмяной руде очень снижает стоимость сурьмяного концентрата, так как вольфрамовый концентрат стоит в 10—13 раз больше сурьмяного концентрата, стоимость ртути в 50 раз больше и т. д. Поэтому совместное извлечение дорогостоящих концентратов из сурьмяных руд значительно снижает стоимость сурьмяного концентрата. Сурьмяные концентраты выпускаются с содержанием сурьмы от 24 до 65%, при извлечении от 72 до 95%. Состав сурьмяных концентратов с повышенным содержанием сурьмы приведен в табл. 43.

Таблица 43

Состав сурьмяных концентратов, %

Sb	As	Fe	Pb	Cu	S
53,0—57,0 57,0—60,0	0,2—0,3 Следы	1,0—1,5 Не опр.	Следы 0,1—0,2	Следы Нет	23,0—27,0 25,0—30,0

Техническими условиями ЦМТУ 1160—41 был установлен один сорт флотационного концентрата, применяемого для производства металлической сурьмы: сурьмы общей не менее 30%, сурьмы окисленной не более 8%, мышьяка не более 0,25%, меди 0,03%, свинца 0,08%, влаги 5%.

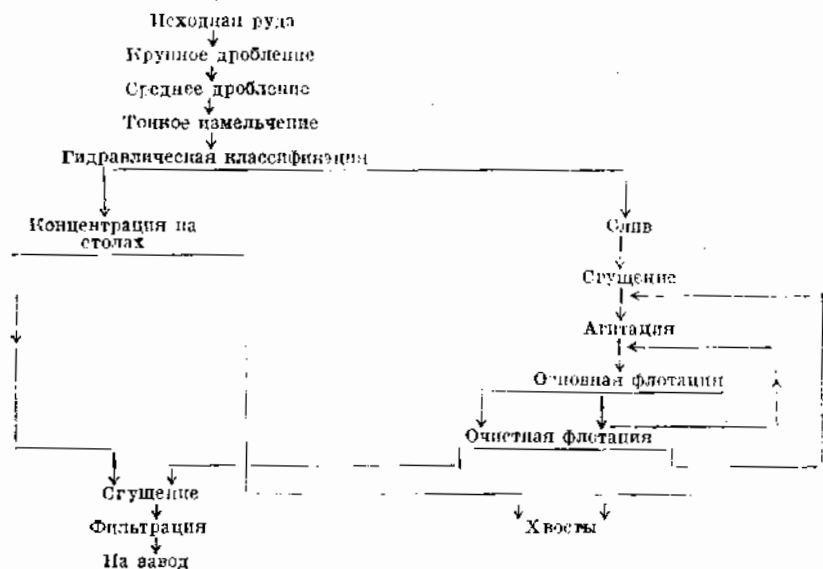


Рис. 122. Схема обогащения сурьмяных руд

§ 101. ОБЗОР СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ СУРЬМЯНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Для переработки сурьмяных руд и концентратов применяются пирометаллургические, гидрометаллургические и электролитические методы.

Пирометаллургический метод

Пирометаллургическим методом из сурьмяных руд и концентратов получают три товарных продукта: трехсернистую сурьму (крудум), техническую трехокись сурьмы и металлическую сурьму.

Трехсернистая сурьма применяется преимущественно для рафинирования сурьмы от железа. Кроме того, из трехсернистой сурьмы выплавляют металлическую сурьму. Выплавка трехсернистой сурьмы может производиться на местах добычи. Последующая выплавка металлической сурьмы из крудума производится уже на больших заводах, так как транспортировка крудума и металлической сурьмы выгоднее перевозок сырой руды и концентратов.

Полученная трехсернистая сурьма содержит от 80 до 97% Sb_2S_3 . Из руд, содержащих более 90% Sb_2S_3 , крудум не выплавляют. Такая руда поступает непосредственно на выплавку металлической сурьмы.

Трехсернистая сурьма получается непосредственно выплавлением — зейгерованием — из кусковой высокосортной руды при температуре 600—800°.

Зейгерование ведут в тиглях, вертикальных керамических трубах или в отражательных печах.

Трехокись сурьмы получают из бедных руд или отходов от зейгерования путем дистилляционного обжига с последующим улавливанием трехокиси сурьмы.

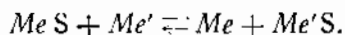
Обжиг с улетучиванием ведут в шахтных, муфельных, отражательных и вращающихся печах. Полученные при обжиге газы, содержащие трехокись сурьмы, отводятся через дымоход в конденсационную систему.

Металлическая сурьма может быть получена восстановительной плавкой, осадительной плавкой и прямой плавкой в шахтных печах. При этом сначала получают черновую сурьму, которая затем подвергается рафинированию.

Восстановительная плавка состоит из двух стадий: обжига руды и восстановления полученных окислов до металла.

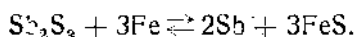
В качестве восстановителя применяются древесный уголь, каменный уголь или кокс. Плавка ведется в тиглях, отражательных и шахтных печах.

Осадительной плавкой называется процесс, основанный на вытеснении металла из его сульфида другим металлом, обладающим большим сродством к сере, чем первый металл:



Для выплавки сурьмы из ее сульфидных соединений применяют железо (стружка, скрап и т. д.). Взаимодействуя с трехсер-

нистой сурьмой, железо образует сульфид, а металлическая сурьма выплавляется на дне ванны:



Осадительная плавка применяется для чистых и богатых руд. Плавка ведется в тиглях или отражательных печах.

Прямая плавка в шахтных печах производится только для очень богатых и главным образом окисленных руд.

Гидрометаллургический метод

Гидрометаллургический метод извлечения сурьмы представляет большой интерес для комплексных золото- и серебряно-сурьмяных руд, а также для бедных сурьмяных руд. В качестве растворителя соединений сурьмы применяются растворы сульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов, щелочей, кислот и хлорного железа.

Из полученных растворов сурьма выделяется в виде металла либо цементацией, цинком или алюминием, либо электролизом.

Электролитические методы

В основном электролитический метод применяется для выделения сурьмы из растворов сульфидных щелоков, а также рафинирования черновой сурьмы. Рафинирование черновой сурьмы может проводиться как огневым способом, так и электролизом. Огневой способ состоит в том, что черновую сурьму плавят с содой. Примеси железа и меди удаляются при добавлении крудума. При этом железо и медь в виде сернистых соединений уходят в штейн. Мышьяк удаляется в виде арсената натрия в шлак.

Содержание сурьмы в руде, а также наличие и характер примесей определяют методы извлечения ее из руд и концентратов. Для различных сортов руд обычно применяют различные методы переработки.

А. Сульфидные руды

С содержанием сурьмы 15 — 25% — дистилляционный обжиг или гидрометаллургическая переработка.

С содержанием сурьмы 25—45% — восстановительная плавка в шахтной печи.

С содержанием сурьмы свыше 45% — осадительная плавка.

Б. Окисленные руды

С содержанием сурьмы 25 — 30% — восстановительная плавка в шахтной печи.

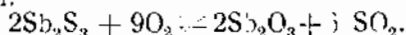
С содержанием сурьмы свыше 40% — восстановительная плавка в отражательных печах.

§ 102. ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХСЕРНИСТОЙ СУРЬМЫ (КРУДУМА) И ТРЕХОКИСИ СУРЬМЫ

Получение крудума

Трехсернистую сурьму получают выплавлением (зейгерованием) ее из богатой кусковой руды при температуре 600 — 800°. Качество крудума тем лучше, чем больше температура зейгерования приближается к температуре плавления трехсернистой сурьмы (548°).

В процессе выплавления сернистой сурьмы часть ее окисляется по реакции:



Таким образом выплавленный крудум содержит и окись сурьмы.

При небольшой производительности для зейгерования применяются шамотные тигли. Для этого два тигля помещаются один над другим. В дне верхнего тигля имеется отверстие, через которое выплавленный крудум вытекает в нижний тигель.

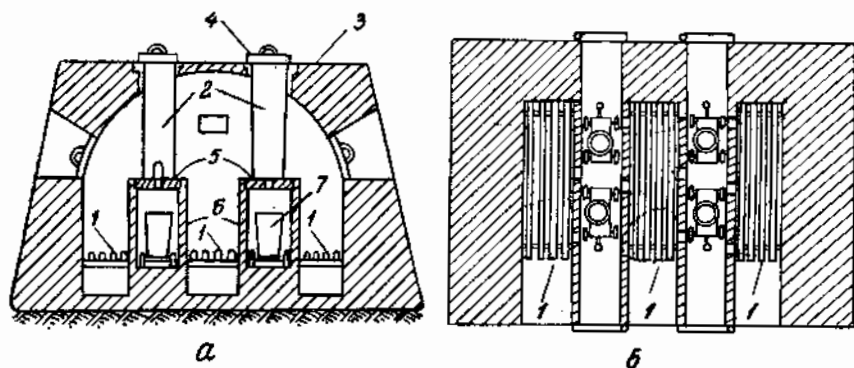


Рис 123. Печь для выплавления сульфида сурьмы с вертикальными трубами:

а — вертикальный разрез; б — план

Тигель вмещает от 5 до 25 кг руды.

Обогрев в тигельных печах может производиться любым способом.

Для увеличения производительности применяется зейгерование в вертикальных трубах. Печь, представленная на рис. 123, имеет три параллельные колосниковые топки 1, между топками устанавливаются четыре трубы 2 из огнеупорной глины, которые

проходят через свод печи 3 и сверху закрываются крышками 4. Трубы аппаратов поставлены на шамотные подставки с отверстиями 5 для спуска сульфида. Шамотные подставки лежат на плоском перекрытии каналов 6, проходящих через печь, в которых перемешаются подвижные тигли 7 — приемники для стекающего сульфида. Печь сначала прогревают и доводят до температуры 600—700°, после чего в трубы загружают кусковую руду. Величина кусков в диаметре 50—70 мм. Сульфид плавится и стекает в приемники, заменяемые по мере наполнения. Твердые остатки, содержащие 12—20% Sb, выгребают через боковые отверстия внизу труб и направляют на дистилляционный обжиг для получения трехокиси сурьмы. В каждую трубу (при длине трубы 1 м, верхнем диаметре 0,25 м и нижнем 0,20 м) загружается 250 кг руды. Продолжительность одной операции 3 часа. Суточная производительность четырехтрубной печи равна 8 т руды. Выход крудума 50%. Расход каменного угля составляет 30—35% от веса руды. Керамиковые трубы выдерживают до 20 суток непрерывной работы.

При больших размерах производства применяются пламенные печи. Такие печи имеют наклонный под (рис. 124) с углублением, по которому жидкий сульфид стекает в приемник. Размеры печей могут быть различные, в зависимости от масштабов производства.

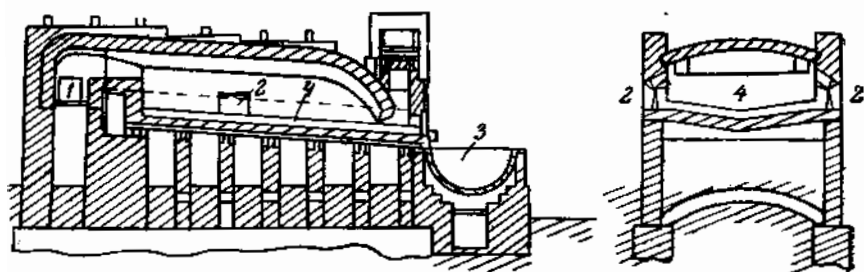


Рис. 124. Отражательная печь для выплавки крудума:

1 — топка; 2 — загрузочное окно; 3 — обогреваемый приемник; 4 — наклонный под

При всех способах получения крудума устучивается значительное количество Sb_2O_3 , которую можно собрать в пылесосовых аппаратах. Качество крудума зависит от состава руды.

Примерный состав крудума (в %):

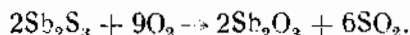
Sb_2S_3	77,17
Sb_2O_3	19,08
Металлическая сурьма	2,54
FeS	1,1
Нерастворимый остаток	0,05

Итого 99,94

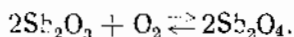
Недостатком зейгерования является необходимость применения руды с большим содержанием сурьмы (35—40%) и невозможность полного извлечения сурьмы (выход составляет 50 — 70%).

Получение трехокси сурьмы

Трехокись сурьмы получается в результате дистилляционного обжига и последующего улавливания Sb_2O_3 . В процессе обжига происходит окисление сульфида сурьмы в трехокись:



При избытке воздуха трехокись сурьмы переходит в летучую четырехокись:



Для уменьшения окисления трехокси сурьмы в четырехокись рекомендуется производить обжиг при ограниченном доступе воздуха.

Большое значение для нормального протекания процесса имеет размер кусков руды. Чем богаче руда, тем крупнее должны быть куски руды. Скорость окисления и улетучивания зависит от величины поверхности. Чем больше поверхность, т. е. чем мельче руда, тем скорее идет процесс и скорость образования Sb_2O_3 будет превышать скорость ее удаления, что создаст благоприятные условия для образования Sb_2O_4 .

Для увеличения скорости удаления Sb_2O_3 необходимо, очевидно, поднять температуру обжига. Однако в этом случае начнется интенсивный процесс плавления. Расплавленный крудум залет колосники, что сильно осложнит доступ воздуха к обжигаемой массе и тем самым затруднит дальнейший процесс обжига. При переработке бедных руд даже при нагреве до 1000—1050° этого явления не наблюдается. Расплавленный крудум выплавляется постепенно, не заливая колосников. Поэтому трехокись обычно получают из бедных руд или из остатков от зейгерования.

Основным условием хорошего обжига, т. е. образования трехокси сурьмы, является низкая температура (400—450°) при ограниченном притоке воздуха. Но ввиду того, что метод получения чистой трехокси основан не только на образовании Sb_2O_3 , но и на ее отгонке в паробразном состоянии, температура обжига выбирается 1000—1050°. Более высокая температура вызывает размягчение пустой породы, что ведет к торможению процесса.

Вредными примесями в рудах являются мышьяк, свинец, кадмий и висмут. Вследствие летучести их соединений они загрязняют трехокись сурьмы.

Обжиг с улетучиванием ведут в шахтных, муфельных, отражательных и вращающихся трубчатых печах.

Наибольшее применение имеют шахтные печи (рис. 125), дающие наиболее богатую трехокись, не загрязненную рудной пылью.

Во вращающихся печах получается огарок с меньшим содержанием сурьмы, однако трехокись содержит значительное коли-

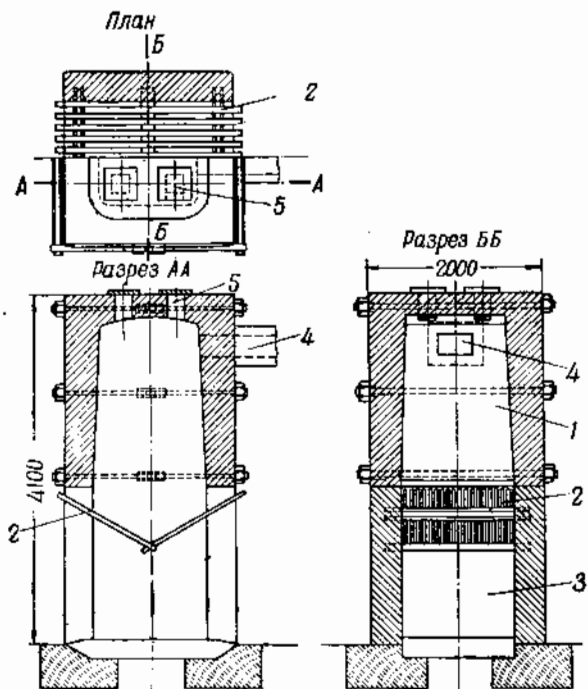


Рис. 125. Шахтная печь для обжига кусковой сурьмяной руды:

1 — шахта печи; 2 — колосники; 3 — подколосниковое пространство; 4 — газоход; 5 — загрузочные люки

чество примеси пустой породы, так как процесс обжига протекает с непрерывным перемешиванием. Это вызывает сильное пыление и повышенный унос металла из печи. Муфельные и пламенные печи почти не применяются, так как имеют малую производительность и требуют большого расхода топлива, что сильно увеличивает стоимость трехокиси сурьмы.

Для обжига в шахтных печах шихту составляют из угля или кокса и кусковой руды (мелочи не более 10%). Если мелкой руды имеется более 10%, то она агломерируется в брикеты с 7—8% глины. Шихта загружается в шахтную печь квадратного сечения с длиной стороны квадрата от 1,5 до 3,5 м. Размеры печи зависят от содержания сурьмы в руде: чем беднее руда, тем

должно быть больше поперечное сечение печи. Высота печи 3—4 м.

На высоте около 1,5 м устанавливается наклонная колосниковая решетка. Угол наклона колосников 30° . Наклонная решетка облегчает удаление из печи огарков.

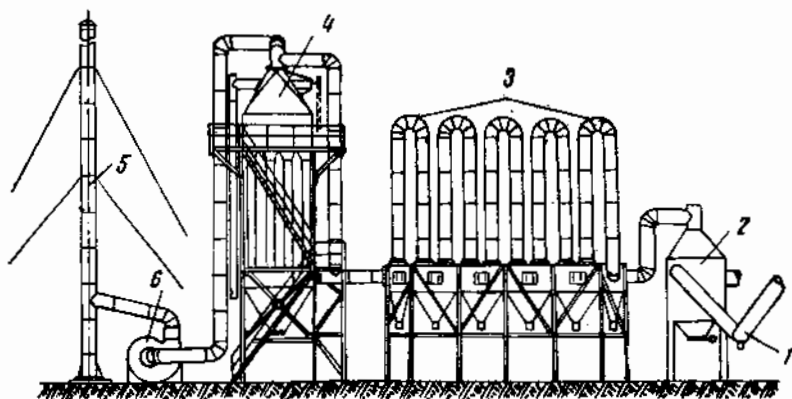


Рис. 126. Пылеуловительная система для Sb_2O_3 :

1 — газоход от печей; 2 — мешочный фильтр; 3 — холодильники; 4 — электрофильтр; 5 — дымовая труба; 6 — вентилятор (экстаузер)

Высота загрузки шихты поддерживается 1—1,5 м. Необходимый для горения воздух засасывается через шихту экстаузером (вентилятором), находящимся в конце конденсационной системы (рис. 126). Регулировка подачи воздуха производится шибером, установленным в борове за печью. Полученные при обжиге газы и Sb_2O_3 отводятся через газоход в конденсационную систему.

Производительность печи колеблется от 4 до 10 т руды в сутки.

Огарки содержат 1—2% Sb.

Для конденсации и улавливания трехокси сурьмы применяются: конденсационные трубы, конденсационные камеры, коксовые башни, мешочные фильтры и электрофильтры.

В настоящее время электрофильтры вытеснили коксовые башни и мешочные фильтры. После прохождения через электрофильтр газы, уходящие в атмосферу, содержат только от 5 до 10 мг трехокси сурьмы на 1 м³ газа.

Трехокись сурьмы, уловленная в конденсационной системе, частично загрязнена примесями. В ближайших к печи отделениях конденсационной системы обычно осаждается трехокись сурьмы, загрязненная рудной пылью, четырехокисью сурьмы и окисью

свинца; в более дальних отделениях — загрязненная трехокисью мышьяка.

Поэтому выход чистой трехокиси сурьмы составляет 40 — 60% от всей уловленной в конденсационной системе; остальная часть направляется в переплавку на металлическую сурьму.

§ 103. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ

Как уже указывалось, металлическая сурьма производится тремя способами: осадительной плавкой, восстановительной плавкой и прямой плавкой из руд в шахтных печах.

Осадительная плавка

Осадительная плавка основана на том, что металлы с большим сродством к сере, чем сурьма, вытесняют последнюю из ее сульфида, а сами, соединяясь с серой, переходят в сульфиды. Мера сродства является максимальной полезная работа реакции, выражающаяся уравнением

$$A = -RT \ln K,$$

где K — константа равновесия реакции;

R — газовая постоянная.

Чем больше величина максимальной работы реакции взаимодействия между металлом и любым другим элементом, тем прочнее образующееся соединение, а следовательно, тем выше сродство металла к данному элементу.

Поскольку переменной составляющей в выражении максимальной работы для данной температуры является только константа равновесия реакции (R — величина постоянная), то величина сродства может определяться значением константы равновесия.

В простейшем случае зависимость константы равновесия реакции от температуры выражается уравнением:

$$\lg K = -\frac{W}{4,571T} + C,$$

где W — тепловой эффект реакции.

Из уравнения следует, что чем больше тепловой эффект реакции, тем больше абсолютное значение $\lg K$ и тем больше положительная величина максимальной работы реакции.

Отсюда следует, что качественное суждение о сродстве металлов к сере или к любому другому элементу можно ориентировочно оценить по величине тепловых эффектов образования данных соединений — в рассматриваемом случае сульфидов металлов.

В табл. 44 приводятся значения теплот образования некоторых сульфидов из элементов.

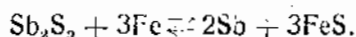
Таблица 44

Теплота образования некоторых сульфидов при температуре 25°

Наименование сульфида	Теплота образования 1 г-моля сульфида ккал	Теплота образования, отнесенная к 1 г-молю серы ккал	Наименование сульфида	Теплота образования 1 г-моля сульфида ккал	Теплота образования, отнесенная к 1 г-молю серы ккал
ZnS	63,0	126,0	Cu ₂ S	33,5	67,0
CdS	49,7	99,4	FeS ₂	65,5	65,5
FeS	37,5	75,0	Bi ₂ S ₃	84,8	56,6
PbS	37,5	75,0	Sb ₂ S ₃	80,8	53,8
CuS	26,0	52,0			

Из данных таблицы видно, что теплота образования трехсернистой сурьмы, отнесенная к 1 г-молю серы, значительно ниже таковой для FeS и PbS.

Таким образом, введение железа в реакционную ванну ведет к образованию сульфида железа за счет обессеривания сурьмы по реакции:



Хотя эта реакция и обратима, однако при температурах выше 1100° она сдвинута почти полностью в сторону образования сурьмы.

В результате осадительной плавки образуются две расплавленные фазы: металлическая и сульфидная. Кроме того, благодаря присутствию пустой породы и флюсов образуется еще третья фаза — шлаковая.

Сульфидная фаза, представляющая собой в основном сульфид железа с растворенными в нем небольшими количествами сульфидов сурьмы, мышьяка и др., называется штейном.

Реакция замещения сурьмы железом протекает на границе раздела металлической и сульфидной фаз. При этом железо переходит в сульфид, который растворяется в сульфидном слое, а освобождающаяся сурьма переходит в металлический сплав.

Следовательно, чем больше поверхность соприкосновения этих двух фаз, тем быстрее и успешнее пройдет реакция. Это условие обеспечивается хорошим перемешиванием (шихтовкой) мелко-раздробленной руды и мелких кусков железа.

Тесный контакт между сульфидом сурьмы и железом может быть обеспечен только при наличии богатой руды, приближающейся по составу к Sb₂S₃. Всякие загрязнения и пустая порода препятствуют контакту сульфида сурьмы с железом и тормозят осаждение сурьмы.

Ввиду этого процесс осадительной плавки применяется только для богатых руд, содержащих 50—55% Sb.

В шихту руды и железа добавляют поваренную соль, соду или сульфат натрия в смеси с углем для того, чтобы снизить высокий удельный вес сернистого железа (штейна). Без этих добавок высокий удельный вес штейна затрудняет отделение его от металлической сурьмы.

Осадительную плавку ведут в тиглях или отражательных печах. Плавка в тиглях применяется только при небольших размерах производства, так как емкость тиглей колеблется от 25 до 45 кг шихты.

При крупном производстве осадительную плавку ведут в отражательных печах. В этом случае возможны большие потери сурьмы, вызванные способностью Sb_2O_3 улетучиваться. Для уменьшения потерь при осадительной плавке в отражательную печь загружают руду в ванну печи, содержащую расплавленный шлак. Быстрое погружение руды или крудума под слой шлака уменьшает окисление Sb_2S_3 .

Плавка длится 10—14 час. Выход сурьмы в черновой металл составляет 80—85%. В шлаках и штейне находится до 8% Sb потери от улетучивания и уноса пыли достигают 12%.

В черновом металле содержится 93—98% Sb. Основной примесью является железо, кроме того, в ней присутствует мышьяк и сера.

Черновой металл подвергается рафинированию одним из существующих методов.

Восстановительная плавка

Для проведения восстановительной плавки предварительно необходимо произвести обжиг руды. Обжиг может производиться с окислением сульфида до Sb_2O_3 и ее возгонкой или «намертво» с получением нелетучей четырехоксида Sb_2O_4 .

Обжиг с возгонкой Sb_2O_3 пригоден для бедных руд, а также для руд, содержащих благородные металлы, которые остаются в огарке после обжига и могут быть из него извлечены.

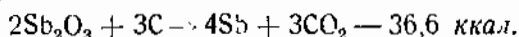
Метод обжига «намертво» применяется редко для еще более бедных руд.

Обжиг «намертво» производится в отражательных, многоподовых механических и трубчатых вращающихся печах при температуре 400—500° при большом избытке воздуха.

Для восстановления окислов сурьмы применяется низкая температура. Этим достигается уменьшение перехода примесей других металлов, которые восстанавливаются при более высокой температуре, и, кроме того, уменьшение потери сурьмы от улетучивания.

В качестве восстановителя применяется древесный, каменный уголь или кокс.

Процесс восстановления окислов сурьмы протекает согласно следующей реакции:



В качестве флюса для восстановительной плавки обычно применяются сода, поташ, сульфат натрия и поваренная соль. Эти материалы дают достаточно легкоплавкий шлак с малым удельным весом и небольшой вязкостью при температуре плавления, что обеспечивает более совершенное его отделение от металла.

Шлаки от восстановительной плавки содержат до 20—25% Sb и подвергаются вторичной переплавке.

Примерная схема переработки сурьмяных руд методом восстановительной плавки приведена на рис. 127.

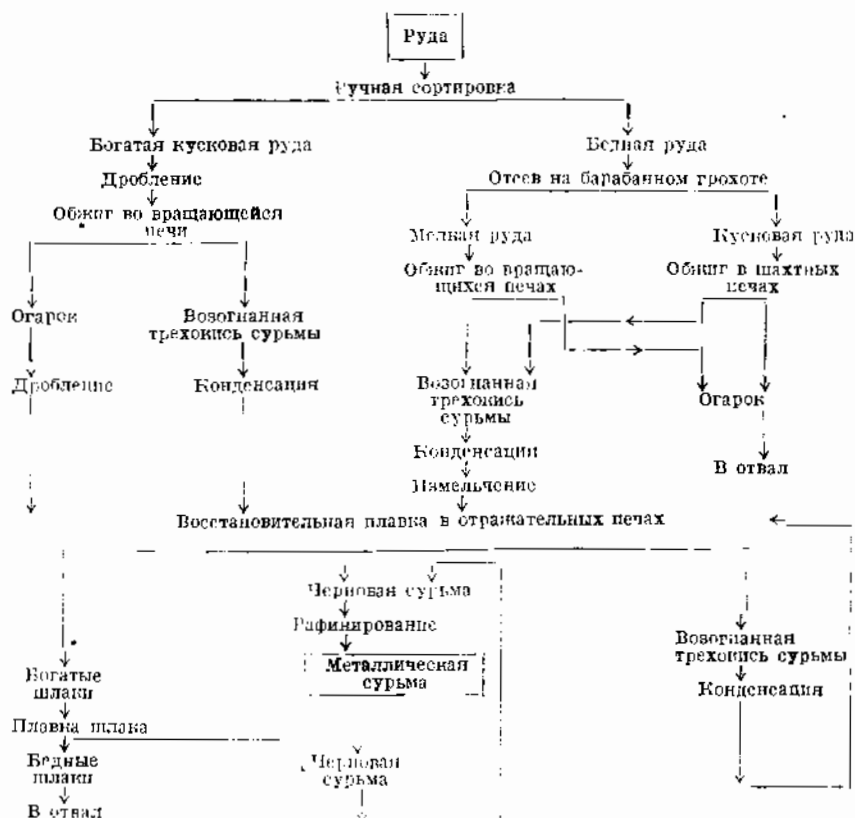


Рис. 127. Схема переработки сурьмяных руд

Восстановительная плавка производится в тиглях, отражательных и шахтных печах.

Плавка в тиглях экономически не выгодна, стоимость переработки очень высока. Расход топлива составляет 70—80% от веса руды, значителен также расход на тигли и рабочую силу. Поэтому плавка в тиглях применяется только для очень богатых руд при малых масштабах производства. В тигли загружают по 10—15 кг обожженной руды или трехокси, 10% угля и 10—15% кальцинированной соды и поваренной соли. Продолжительность плавки 5—6 час. Тигли выдерживают 10—12 плавов.

Плавка в отражательных и шахтных печах более экономична. Наибольшая производительность и наименьший расход топлива имеет место при плавке в шахтных печах, но процесс осложняется необходимостью брикетирования материала и тем, что черновая сурьма значительно более загрязнена примесями, чем при плавке в отражательной печи.

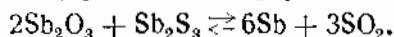
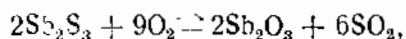
При восстановительной плавке необходимо наличие пылеуловительной системы, так как потери сурьмы от улетучивания очень велики — от 12% и более.

Прямая плавка в шахтных печах

Прямая выплавка сурьмы из окисленных руд в шахтных печах известна давно. В настоящее время этот метод применяется для окисленных руд, содержащих 25—40% Sb, из которых только 10—20% находятся в форме сульфидов. Черновая сурьма, получающаяся этим методом, содержит 5—7% Fe и 1—2% S.

Большой интерес представляют попытки применить этот метод к сульфидным рудам, содержащим 20—40% Sb. Большая производительность шахтных печей, дешевизна флюсов (известняк и кокс), малый расход топлива говорят за то, что этот метод имеет большое будущее.

Процессы, происходящие при прямой плавке сульфидных руд, еще слабо изучены, однако можно предположить, что расплавленный стибнит окисляется за счет печных газов и образующаяся трехокись вступает во взаимодействие с сульфидом, образуя металл:



Полученная металлическая сурьма непрерывной струей вытекает из летки печи. Плавка сопровождается большими потерями Sb_2O_3 за счет уноса газами.

В зависимости от качества руды и способа обработки состав черновой сурьмы и количества примесей могут колебаться в ши-

роких пределах. В табл. 45 приведены примерные составы черновой сурьмы, полученной различными методами.

Таблица 45

Состав черновой сурьмы, %

Состав	Способ получения					
	осадительная плавка				восстановительная плавка	плавка в шахтной печи
	I	II	III	IV		
Sb	94,5	91,0	87,5*	97,7	98,65	90,0
Fe	3,0	7,6	9,22	1,42	0,72	6,2
As	0,2	He опр.	0,25	0,28	0,36	He опр.
Cu	He опр.	» »	0,30	0,22	He опр.	» »
Pb	» »	» »	0,16	0,15	» »	» »
S	2,0	1,0	2,13	0,35	0,05	2,0

* Сульфатная пихта.

§ 104. РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОЙ СУРЬМЫ

Как видно из данных табл. 45, черновая сурьма содержит от 1,5 до 13% примесей. Основными примесями являются железо, мышьяк и сера. Для получения сурьмы, отвечающей требованиям промышленности, необходимо производить очистку черновой сурьмы от примесей — рафинирование.

Рафинирование черновой сурьмы ведется огневым или электролитическим способом.

Огневое рафинирование

Для удаления железа и меди используют большую степень родства этих металлов к сере по сравнению с сурьмой.

При добавлении к расплавленной черновой сурьме крудума (Sb_2S_3) или богатой руды железо и медь уходят в штейн в виде сернистых соединений:



Мышьяк удаляется в виде арсената при плавке в окислительной атмосфере с содой или поташом. Для этого в рафинировочную печь после слива штейна загружают соду (или поташ) и селитру. Окислы мышьяка растворяются в соде, образуя арсенаты, и удаляются в виде шлака. Шлаки от рафинировочной плавки

содержат до 17% сурьмы и используются как добавка к шихте осадительной плавки.

При плавке с содовым шлаком также удаляется и сера. Кроме того, содовый шлак с сурьмой образует так называемый «звездчатый» шлак состава $m\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Na}_2\text{O}$. Помимо удаления серы, назначением такого шлака является предохранение сурьмы от окисления воздухом. Поверхность слитков хорошо очищенного металла при остывании под слоем звездчатого шлака покрывается дендритными кристаллами (рис. 128), похожими на звезды.

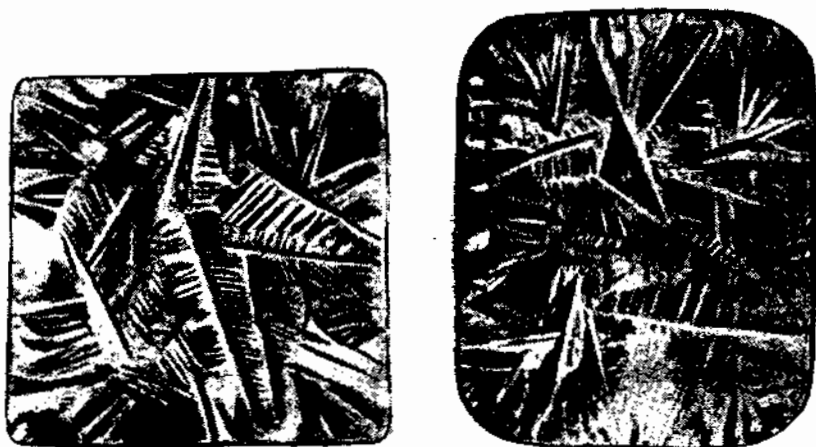


Рис. 128. Вид поверхности затвердевшей сурьмы высокого качества (99,6% Sb)

Рафинирование производится в тиглях или отражательных печах, аналогичных применяемым при восстановительных плавках.

Для получения сурьмы высших марок с минимальным количеством примесей железа и мышьяка было предложено рафинирование под содовым шлаком с продувкой металла воздухом.

При этом, образующиеся окислы мышьяка растворяются в соде и переходят в шлак. Железо также удаляется до тысячных долей процента. Шлак, насыщенный примесями сливается, а на расплавленный металл наводится новый шлак. При двукратной наводке шлака примеси железа и мышьяка удаляются достаточно полно. Выход сурьмы в чистый металл 89,5%. Полученный металл отвечает техническим условиям на сурьму высших марок.

Продувка воздухом может осуществляться в конвертере с основной футеровкой.

Свинец и благородные металлы не могут быть удалены огневым рафинированием, а потому для очистки сурьмы, содержащей эти примеси, применяют электролитическое рафинирование.

Электролитическое рафинирование

Электролитическое рафинирование применяется главным образом для получения сурьмы высших марок, а также для рафинирования черновой сурьмы, содержащей благородные металлы.

Рафинирование производится в освинцованных ваннах. В качестве анода берут литые пластины рафинируемой сурьмы с вплавленными медными ушками для подвешивания. В качестве катода берут медную жест, с которой сурьма снимается очень легко, не загрязняясь медью.

Электролитом служит водный раствор трехфтористой сурьмы (SbF_3) в смеси плавиковой и серной кислот. Содержание плавиковой кислоты в электролите не превышает 20 г/л, а серной кислоты — не менее 60 г/л.

Для получения электролита неочищенную металлическую сурьму, измельченную в порошок, кипятят в чугунных котлах с концентрированной серной кислотой. На 100 кг сурьмы берется 250 кг серной кислоты. К полученной кашеобразной массе, содержащей еще много свободной серной кислоты, добавляют плавиковую кислоту. Происходит быстрое растворение сурьмы. Полученный концентрированный раствор, содержащий приблизительно 200 г/л сурьмы, разбавляют водой и фильтруют.

Электролиз идет без нагрева при плотности тока 100 а/м^2 при напряжении 0,4 в. Наиболее удобные размеры анодов $500 \times 700 \text{ мм}^2$ при толщине 45 мм и весе около 100 кг. Расстояние между анодами 140 мм.

Такая установка, работающая на анодной сурьме, содержащей 98—99% Sb, дает очень чистую катодную сурьму (99,99%).

Недостатком электролиза во фтористом электролите является то, что мышьяк в нем хорошо растворяется и осаждается на катоде вместе с сурьмой. Поэтому таким методом нельзя получить сурьму, очищенную от мышьяка. Для удаления мышьяка приходится прибегать к дополнительному рафинированию металла с помощью переплавки его с едким натром и селитрой.

Анодный шлам, содержащий благородные металлы, поступает на извлечение последних, а отработанный электролит кипятят в свинцовом котле, снабженном холодильником. Конденсат, стекающий из холодильника, представляет собой 10—12%-ную плавиковую кислоту, которая снова поступает на электролиз. Из остатка после отгонки плавиковой кислоты можно выделить олово.

Схема процесса электролиза приведена на рис. 129.

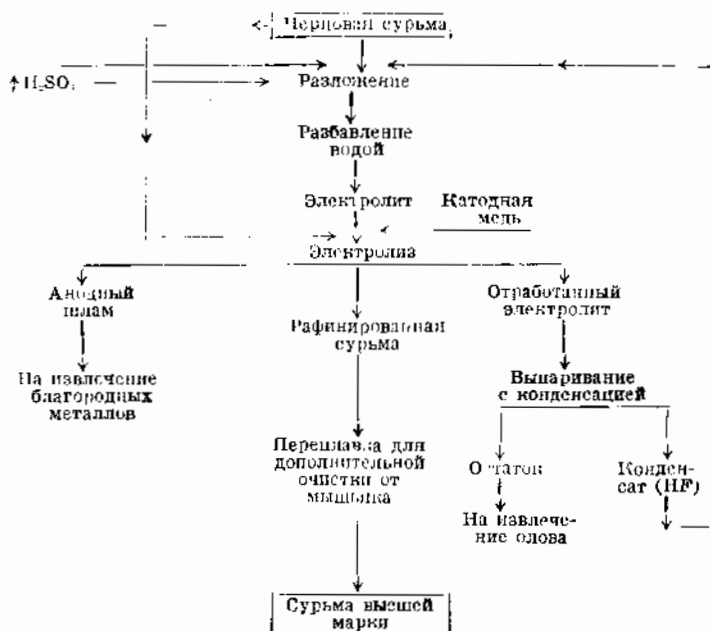


Рис. 129. Схема процесса электролиза

Согласно ГОСТ 1089—41 имеется пять марок сурьмы, состав которых приведен в табл. 46.

Таблица 46

Состав сурьмы по ГОСТ 1089-41

Марка сурьмы	Сурьма и свинец в сумме, %	В том числе свинца, %	Примесей не более, %					Примерное назначение
			Cu	As	S	Fe	всего примесей	
Cu ₀	99,85	0,7	0,04	0,02	0,1	0,02	0,15	Специальные аккумуляторы Аккумуляторы и литографские сплавы Баббиты Гальваностереотипы и припой
Cu ₁	99,65	1,0	0,08	0,05	0,1	0,03	0,35	
Cu ₂	99,50	2,0	0,10	0,05	0,10	0,05	0,50	
Cu ₃	99,40	0,4	0,2	0,25	0,1	0,15	0,60	
Cu ₄	98,80	0,8	0,3	0,25	0,4	0,25	1,20	

§ 105. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУРЬМЯНЫХ РУД

Процессы растворения

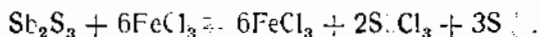
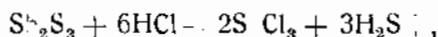
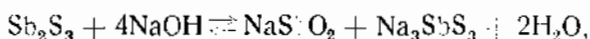
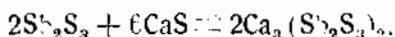
Применение гидрометаллургических методов переработки сурьмяных руд имеют большое практическое значение для бедных комплексных руд (медно-свинцово-сурьмяных, серебряно-сурьмяных руд и т. д.), а также для переработки отходов после пирометаллургической обработки (остатки от зейгерования, огарок после дистилляционного обжига и т. д.).

Ввиду того, что примесь сурьмы очень вредна в процессах извлечения золота и серебра, а также при плавке медных и свинцовых концентратов, ее стараются удалить возможно полней в первых стадиях переработки комплексных руд. Большинство известных гидрометаллургических способов разработано применительно к таким рудам.

Гидрометаллургическая переработка сурьмяных руд состоит из двух стадий:

1. Растворение (выщелачивание) сурьмяных минералов.
2. Выделение сурьмы или ее соединений из раствора.

В качестве растворителя сурьмяных минералов могут быть применены растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2S , K_2S , CaS и т. д.), едкого натра, соляной кислоты, хлорного железа и пр. При растворении протекают следующие реакции:

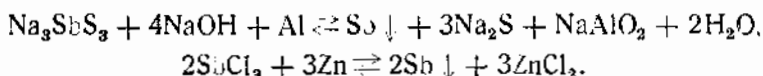


Наиболее часто применяются растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов концентрации 20—25%. В этом случае растворение проводят в железной аппаратуре при перемешивании и нагревании. Перемешивание может осуществляться либо механической мешалкой, либо острым паром (при этом совмещается процесс нагревания с процессом перемешивания).

Полученный раствор отделяется фильтрованием от осадка, в котором остается основная часть золота, серебра, меди и свинца. Из полученных растворов сурьма осаждается химическими методами или электролизом.

Осаждение сурьмы химическими методами

Поскольку в ряду напряжений сурьма стоит правее железа, цинка, алюминия, последние вытесняют ее из растворов. Сурьма выделяется в виде цементного осадка согласно реакциям:

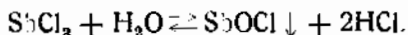


Практически процесс осуществляется следующим образом: тонкоизмельченная руда обрабатывается соляной кислотой. Получается раствор хлористой сурьмы. После нейтрализации избыточной кислоты известью сурьма цементируется железом или цинком. Осадок цементной сурьмы после промывки переплавляется под слоем поташа.

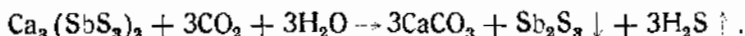
Особый интерес представляет цементация сурьмы из сульфидных растворов алюминием ввиду его дешевизны.

Сурьма может быть выделена также из раствора в виде различных соединений.

Из солянокислых растворов сурьма может быть выделена гидролизом с применением больших количеств воды в форме хлорокиси:

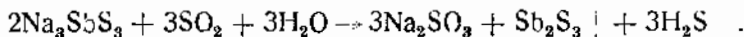


Из сернистых растворов сурьма может быть выделена в виде Sb_2S_3 с помощью углекислого и сернистого газа. При выщелачивании золото- и серебро-сурьмяных руд холодным 7%-ным раствором CaS сурьма переходит в раствор, а золото и серебро остаются в нерастворимом остатке. Полученный раствор обрабатывают углекислым газом; при этом сначала выпадает CaCO_3 , который отфильтровывается. Дальнейшая обработка раствора углекислым газом вызывает выпадение Sb_2S_3 согласно реакции:



Выделяющийся при реакции сероводород служит для регенерации раствора CaS .

Другим примером может служить концентрат, который, кроме стибнита, содержит примесь пирита, арсенопирита и золота. При обработке растворами сернистого натрия перечисленные сопутствующие минералы остаются в осадке, а стибнит переходит в раствор в виде сульфосоли сурьмы. Раствор обрабатывают газами обжиговых печей, содержащими SO_2 :



Осаждение сурьмы электролизом

Наиболее эффективным методом выделения сурьмы из растворов является метод электролиза. Электролиз можно вести

из солянокислых, фтористоводородных, щелочных и сульфощелочных растворов.

При электролизе солянокислых растворов сурьма выделяется в форме взрывчатой модификации соединений, что создает большие затруднения для использования этого метода в промышленном масштабе. При электролизе фтористых растворов сурьма выделяется в форме обыкновенной ромбической модификации. Однако этот метод не пригоден для извлечения сурьмы из руд, так как пустая порода (кварц и пр.) требует большого расхода плавиковой кислоты. Кроме того, в электролите растворяется не только сурьма, но и целый ряд других металлов, например медь и мышьяк, которые при электролизе осаждаются вместе с сурьмой. Поэтому такой способ не нашел применения на практике.

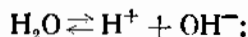
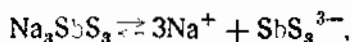
Наибольшее промышленное значение имеет электролиз щелочных и сульфощелочных растворов.

Н. А. Изгарышев и С. А. Плетенев разработали способ получения сурьмы из сульфидных сурьмяных концентратов. Электролиз ведут из раствора Sb_2S_3 в 10%-ном $NaOH$ и 0,13%-ном KCN со свинцовым анодом и диафрагмой. Свинцовый анод погружен в анолит (раствор соды). Применение диафрагмы дало возможность ввести непрерывное растворение сурьмы и ее осаждение на катоде.

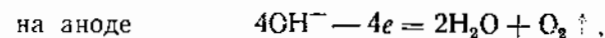
Напряжение разложения раствора чистой Na_3SbS_3 при 25° равно напряжению разложения воды, т. е. 1,7 в. Таким образом первичным электрохимическим процессом на катоде является выделение водорода, который в момент выделения восстанавливает сульфосоль сурьмы.

Процесс электролиза щелочных растворов сурьмы можно представить следующим образом:

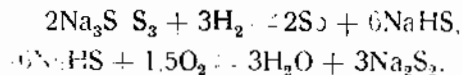
1) диссоциация в водном растворе:



2) электродные процессы:



3) вторичные процессы:



При дальнейшем окислении Na_2S_2 получается серноватистокислый натрий.

Применение диафрагмы на анодах, затрудняя диффузию электролита, обеспечивает преимущественный разряд ионов гидроксила и тем самым более низкую концентрацию полисульфида и тиосульфида в растворе, а также затрудняет проникновение этих соединений к катоду.

Процесс выделения сурьмы электролизом начали применять в промышленности лишь в 1940 г.

Медно-сурьмяные руды перерабатываются гидрометаллургическим способом с применением электролиза с 1942 г.

Сурьма находится в этих рудах в форме серебристого тетраэдрита с примесью некоторых количеств пирита и арсенопирита.

В течение ряда лет эта руда рассматривалась как источник получения серебра. Коллективный концентрат поступал на свинцовый завод, где при его переработке возникали трудности из-за высокого содержания сурьмы и меди. В последние годы завод перерабатывал концентраты двух сортов:

- 1) содержащий 25% Cu; 20% Sb и около 16 кг/т Ag;
- 2) содержащий 30% Cu; 18% Sb и около 11 кг/т Ag.

Технологическая схема переработки коллективных концентратов представлена на рис. 130.

Прибывающие на завод концентраты подаются порциями по 4,5 т в стальные чаны, в которых находится около 20 т раствора с содержанием 250 г/л сернистого натра и 10 г/л сурьмы. Пульпа перемешивается механической мешалкой. Нагрев пульпы производится глухим паром с помощью змеевика.

Выщелачивание ведется при температуре 100° в течение 8—10 часов.

Пульпа после выщелачивания подается в сгуститель центробежным насосом. Осветленный слив сгустителя поступает на электролиз, а шлам после фильтрации и промывки на барабанном вакуумном фильтре поступает на выплавку меди.

Электролиз раствора производится в ваннах объемом 1 м³ ($1,52 \times 0,76 \times 0,81$) с электродами из мягкой стали. Каждый анод устанавливается в индивидуальную раму из стали, обтянутую с обеих сторон парусиной. Электролиз происходит при силе тока 1500 а и напряжении 2,5 в.

Ванны расположены каскадно, что обеспечивает циркуляцию раствора самотеком. Свежий анолит, приготовленный из отработанного католита с добавкой раствора соды, имеет щелочность, эквивалентную 225 г/л каустической соды. Отработанный анолит содержит около 175 г/л каустической соды. Свежий католит содержит 50 г/л сурьмы и имеет щелочность, эквивалентную 250 г/л каустической соды. Отработанный католит содержит 8—10 г/л

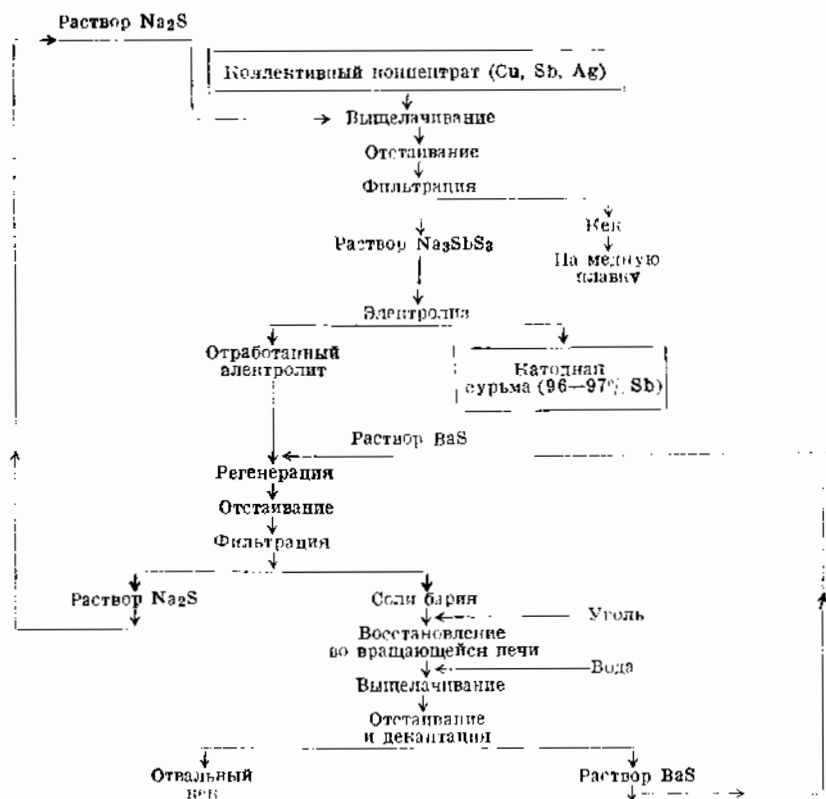
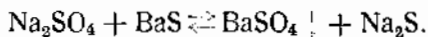


Рис. 130. Технологическая схема переработки коллективных концентратов

сурьмы и 280 г/л каустической соды. Весь отработанный анолит с частью католита регенерируется путем добавки к нему горячего раствора сернистого бария, содержащего 250—300 г/л BaS. Сернистый барий переводит окисленные соли натрия в сернистый натр. При этом выпадают в осадок сернокислые и сернистокислые соли бария.



Регенерация производится в стальных чанах с мешалками при нагревании до 95°.

Пульпа после регенерации перекачивается в сгуститель, из которого осветленный раствор поступает на выщелачивание и частично на приготовление анолита, а соли бария после обезвоживания их на дисковом фильтре смешиваются с угольной пылью в смесителе.

Шихта загружается во вращающуюся печь, отапливаемую мазутом. Температура разгрузочного конца печи — 950°.

Обожженный продукт выщелачивается промывной водой от предыдущего выщелачивания, в результате чего получается раствор с концентрацией сернистого бария 250—300 г/л. Этот раствор после декантации направляется на регенерацию электролита, а остаток идет в отвал.

Катодная сурьма в виде зернистого металла снимается один раз в трое суток и промывается горячей водой. Полученная сурьма содержит 96—97% Sb, 2—3% As и примерно 0,4% суммы меди, свинца, железа и висмута.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

К главе I

1. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. IV, Изд. АН СССР, 1939.
2. А. А. Сауков. Геохимия, Госгеолиздат, 1950.
3. И. Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов, ГОНТИ, 1932.
4. О. А. Сонгина. Редкие металлы, Металлургиздат, 1951.
5. И. С. Степанов и Э. П. Либман. Цветные металлы, № 5, 1947.
6. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких элементов, Металлургиздат, 1953.

К главам III и IV

1. А. Н. Зеликман. Металлургия вольфрама и молибдена, Металлургиздат, 1949.
2. Н. Н. Зарубин и А. Н. Копчик. Производство тугоплавких металлов, ГОНТИ, 1941.
3. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Выпуск Вольфрам, Госгеолиздат, 1948.
4. В. П. Елютин, Ю. А. Павлов и Б. Е. Левин. Производство ферросплавов, ч. II, Металлургиздат, 1950.
5. Ц. Я. Смителлс. Вольфрам, Лондон, 1952.

К главе V

1. А. Н. Зеликман, Металлургия вольфрама и молибдена, Металлургиздат, 1949.
2. Н. Н. Зарубин и А. Н. Копчик. Производство тугоплавких металлов, ГОНТИ, 1941.
3. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Молибден, Госгеолиздат, 1948.
4. В. П. Елютин, Ю. А. Павлов и Б. Е. Левин. Производство ферросплавов, ч. II, Металлургиздат, 1950.
5. Киллефер и Линц. Соединения молибдена, Нью-Йорк — Лондон, 1952.

К главе VI

1. В. И. Спицын, И. В. Лапчик. О взаимодействии пентаокси ниобия с едким натром. — Журнал прикладной химии, т. XV, № 4, 1942; т. XXVI, № 2, 1953, стр. 117 — 123.
2. Майерс и Гринвуд. Переработка танталита и производство карбида тантала. — Просидинг Аустрализиен Инститют оф Майнинг энд Металлурджи, 129, 1943, 41 — 53.
3. Ли. Производство тантала, вольфрама и молибдена. — Кэмикл Инджиниринг, 55, 9, 1948, 110.
4. Г. С. Савченко и И. В. Тананаев. Исследования в области комплексных фтористых соединений тантала и ниобия. — Журнал прикладной химии, т. XIX, № 10—11, 1946, т. XX, № 5, 1947.

5. Г. А. Меерсон, Г. Л. Зверев, Ф. М. Зубкова. Исследование растворимости комплексных фтористых солей тантала и ниобия. — Цветные металлы, № 8, 1939, стр. 97.
6. Н. М. Зарубин и А. Н. Копчик. Производство тугоплавких металлов, Гостехиздат, 1941, стр. 216 — 234.
7. Г. Г. Уразов, И. С. Морозов, — Журнал прикладной химии, т. XIII, вып. 12, 1940, стр. 1760.
8. В. И. Спицын и И. В. Лапицкий, — Журнал общей химии, вып. 7, 1940, стр. 655; вып. 9, 1940, стр. 785.
9. А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. Металлургиздат, 1940.
10. Майерс, Спекание электролитического танталового порошка. — Металлургия, 38, 1948, 307; 39, 1948, 7.
11. В. И. Спицын и Л. Кашистанов, Получение тантала восстановлением фторотантала калия натрием, — Цайтшифт Альгемайне Хеми, 182, 1929, 207.
12. Дриггс и Лиллендаль. Электролитическое получение тантала, — Джорнел Индастриел Инджиниринг Кемистри, 23, 1931, 634.
13. Болке. Ковкие тантал и ниобий, — Металс Технолоджи, 4, 1938.
14. Смиттелс, Восстановление фторониобата калия натрием, — Металс Индастри, Лондон, 38, 1931, 336.

К главе VII

1. Г. П. Лучинский, Химия титана, Госхимиздат, 1941.
2. Е. Ф. Белецкий и И. В. Рискин, Химия и технология пигментов, Госхимиздат, 1949.
3. Г. П. Лучинский, Четыреххлористый титан, Оборонгиз, 1939.
4. Я. М. Липкес, Титан и его применение в технике, Оборонгиз, 1945.

К главе VIII

1. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 45, Цирконий, Гостеоллиздат, 1947.
2. Е. Креч, Цирконий и его соединения. — Журнал прикладной химии, т. X, 1937, стр. 1931 — 1947.
3. Меллор. Справочник по неорганической и теоретической химии, т. VII, 1943, стр. 101 — 105.
4. Л. К. Ахрап-Симонова. О гидролизе хлорида циркония. — Журнал прикладной химии, т. XI, № 6, 1938, стр. 941.
5. П. Шмид, О получении окиси циркония из состава некоторых солей циркония. — Цайтшифт анорганише унд альгемайне Хеми, 167, 1 — 2, 1927, 369.
6. В. Я. Кроль, В. В. Стефенс, Ш. П. Хольмс. Производство ковкого циркония на опытной фабрике. — Джорнел оф Металс, 188, 12, 1950, 1445 — 1453.
7. Очистка циркония, Пеинт Манюфакчер, 23, 1, 1953, 3 — 4.

К главе IX

1. Кроль, Стефенс, Хольмс. Производство ковкого циркония на опытной фабрике. — Джорнел оф металс 188, 12, 1950, 1445 — 1453.
2. Потвин и Фарнхэм. Производство циркония и титана в Германии, Канадиен Майнинг энд Металлурджикл Бюлетин, октябрь, № 414, 1946

К главе X

1. О. Н. Морозова. Химия редких элементов, ГОНТИ НКТП, 1938.
2. Я. А. Фиалков и С. Д. Шаргородский. — Журнал общей химии, т. XVIII, вып. 10, 1948, 1847.
3. А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов, Металлургиздат, 1940.

4. И. Е. Вилькомирский и М. Б. Рейфман. — Цветные металлы, № 4, 1946, стр. 63.
5. О. А. Сонгина. Редкие металлы, Металлургиздат, 1951.
6. А. А. Болдырев. Цветные металлы, № 4—5, 1938, стр. 87.
7. И. Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов, ГОНТИ, 1932.
8. А. И. Беляев. Металлургия легких металлов, Metallurgizdat, 1949.
9. Ю. К. Делимарский и Е. П. Скобеев. — Журнал физической химии, т. 22, вып. 9, 1946, стр. 1005.
10. Р. Ф. Кьельгрен. — Трансекшнс оф электрокемикл Сосайти, 93, 1948, 122.
11. А. И. Беляев и Л. А. Фирсанова. Труды Минцветметзолота, № 14, 1946, стр. 204.

К главе XI

1. О. Н. Морозова. Химия редких элементов, ГОНТИ НКТП, 1938.
2. Э. П. Либман. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 41, Литий, Госгеолиздат, 1947.
3. С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров. — Журнал прикладной химии, т. 20, № 5, 1947, стр. 406.
4. Стил, 107, 14, 1940 51—54.
5. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы, Изд. АН СССР, 1952.
6. И. Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов, ГОНТИ, 1932.
7. О. А. Сонгина. Редкие металлы, Metallurgizdat, 1951.
8. Г. П. Александров. — Журнал прикладной химии, т. 17, 1944, стр. 183.
9. М. Н. Соболев, В. В. Лотов и А. М. Асосков. — Редкие металлы, № 3, 4—5 и 6, 1932, стр. 33—37.
10. И. А. Изгарышев и С. А. Плетенев. — Цветные металлы, № 4, 1932, стр. 536.
11. С. А. Плетенев и А. П. Иванова. — Редкие металлы, № 3, 1934, стр. 40.
12. А. И. Беляев. Очерки по истории металлургии легких металлов, Metallurgizdat, 1950.
13. Г. Ф. Вальдман. — Металлург, № 8, 1937, стр. 85.
14. В. Кроль и Шлехтен. — Металс технолоджи, Тэкникл пабликэйшн, № 2179, т. 14, № 4, 1947.
15. Р. Стауфер. — Металс технолоджи, Тэкникл пабликэйшн, № 2263, № 9, 1947.
16. Г. Осборг. Литиум, Электрокемикл, сосайти, Нью-Йорк, 1935.

К главам XII—XV

1. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. IV, Изд. АН СССР, 1939.
2. Э. П. Либман. Рассеянные редкие элементы, ОНТИ, 1936.
3. В. М. Кострикин и Б. Н. Иванов-Эмин. Галлий в отходах процессов коксования и газификации. — Журнал прикладной химии, т. XIII, № 10, 1940, стр. 1498—1503.
4. Галлий. Хими Индастри, 67, 1, 1952, стр. 55.
5. П. А. Резник и З. В. Миронова. Получение галлиевого концентрата из отходов алюминиевого производства. — Цветные металлы, № 12, 1940, стр. 60—64.
6. Н. А. Касаткина. Получение индия из отходов производства. — Новости техники, № 17—18, 1940, стр. 27—28.
7. Б. Н. Иванов-Эмин. Методы химического определения галлия и индия в минеральном сырье, Госгеолиздат, 1946.

8. Клейнерт. Индий из руд Роммельсберга Майнинг Мэгезин 83, 3, 1950, 146—151.
9. Миллс, Хант, Тарнер. Новый электрохимический процесс извлечения индия. — Джорнел оф электрохимикл Сосайти, 100, 3, 1953, 126.
10. И. П. Новохотский и С. К. Калинин. Доклады Академии наук СССР, т. XXII, 7, 1939, стр. 430—431.
11. И. Н. Плаксин, Д. М. Юханов. Гидрометаллургия, Metallurgizdat, 1949, стр. 589—596.
12. Яффе Мк. Мюллен. Технология германия, Электрохимикл Сосайти, 89, 1946, 18.
13. Экстрагирование и очистка германия и галлия. — Джорнел оф Эпилайд Кэмистри, 1, 12, 1951, 545.
14. Э. Эйнеке. Галлий, Лейпциг, 1937.
15. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 53, 57, 61. Госгеолиздат. 1948.

К главе XVI

1. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 34, Ртуть, Госгеолиздат, 1947.
2. Б. В. Некрасов. Курс общей химии, Госхимиздат, 1948.
3. И. Н. Плаксин. Metallургия благородных металлов, Metallurgizdat, 1943.
4. А. А. Сауков. Геохимия, Госгеолиздат, 1950.
5. Н. Л. Вензоровский-Троицкий. Metallургия ртути и развитие ртутного дела в СССР, Metallurgizdat, 1933.
6. С. М. Мельников. Ртуть, Metallurgizdat, 1951.
7. И. Н. Плаксин и Д. М. Юханов. Гидрометаллургия, Metallurgizdat, 1949.

К главе XVII

1. Г. А. Шахов. Metallургия сурьмы, ГОНТИ, 1932.
2. Н. П. Сажин. Сурьма, Metallurgizdat, М.—Л., 1941.
3. И. Н. Плаксин и Д. М. Юханов, Гидрометаллургия, Metallurgizdat, 1949.
4. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. Сурьма, Госгеолиздат, 1948.
5. Справочник металлурга по цветным металлам под редакцией проф. докт. Н. Н. Мурача, Metallurgizdat, 1947.

Редактор В. Н. Высоцкий
 Редактор издательства О. М. Камаева
 Технический редактор М. К. Антонович

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
76	21 стр.	$\lg K_{p_3} = -\frac{111}{T} + 0,845$	$\lg K_{p_3} = -\frac{1111}{T} + 0,845$	Тип.
173	1 стр.	$23,5 \cdot 10^{-6}$	$42 \cdot 10^{-6}$	Авт.
203	1 стр.	гранецентрированную	объемноцентрированную	»
251	5 стр.	разлагающие воду	разлагаемые водой	»
308	Схема	(90% от общего количества Al_2O_3)	(~60% от общего количества Al_2O_3)	»
329	4 стр.	$3 \cdot 10^{-5}\%$	$3 \cdot 10^{-4}\%$	»
347	12 стр.	435,6	485,6	»
405	11 стр.	$Sb_2S_3 + 6FeCl_3 \rightleftharpoons 6FeCl_2 + 2SbCl_3 + 3S \downarrow$	$Sb_2S_3 + 6FeCl_3 \rightleftharpoons 6FeCl_2 + 2SbCl_3 + 3S \downarrow$	Счит.
405	14 стр.	$2Sb_2S_3 + 6CaS \rightleftharpoons 2Ca_3(Sb_2S_3)_2$	$Sb_2S_3 + 3CaS \rightleftharpoons Ca_3(Sb_2S_3)_2$	Авт.
407	4 стр.	в форме взрывчатой модификации соединений	в форме взрывчатой модификации	Ред.