

А.А.ШЕГАЙ, Х.Т.ШАРИПОВ, М.А.ШЕГАЙ

**ТЕХНОЛОГИЯ
МОЛИБДЕНА И МАТЕРИАЛОВ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

ТАШКЕНТ – 2010

35.20

ШЗ8

А.А.Шегай, Х.Т.Шарипов, М.А.Шегай. Технология молибдена и материалов на его основе. –Т.: «Fan va texnologiya», 2010, 260 стр.

Рассматриваются физико-химические основы и практика процессов гидрометаллургической переработки молибденовых рудных концентратов и техногенных отходов, производства важнейших соединений молибдена (окислов, галогенидов, карбидов), способов получения порошкообразного и компактного молибдена, а также важнейших сплавов на основе молибдена.

Большое внимание уделено новым направлениям в гидрометаллургии молибдена и производстве компактного металла методами порошковой металлургии, плавки и зонной очистки металла. Рассмотрены физические, химические и механические свойства молибдена, области его применения.

Предназначается для инженерно-технических и научных работников предприятий и научно-исследовательских институтов, преподавателей, аспирантов, магистров и бакалавров металлургических и химико-технологических вузов, специализирующие по химии и технологии редких металлов.

Рекомендовано к изданию решением Учебно-методического совета Ташкентского химико-технологического института. Утверждено протоколом №5 от 12 июня 2010 года.

ББК 35.20я73

УДК: 669.053.4

Ответственный редактор: Беглов Б.М – академик, д.т.н.

Рецензент: Атакузиев Т.А – д.т.н., профессор

ISBN 978–9943–10–404–4 © Изд-во «Fan va texnologiya», 2010.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие новых отраслей науки, техники и промышленности, а также прогресс в создании материалов нового поколения, обладающих уникальными свойствами и выдерживающие нагрузки в критических условиях эксплуатации немыслимо без применения редких и тугоплавких металлов, в частности молибдена.

В наши дни к молибдену приковано внимание многих ученых, инженеров, конструкторов. Молибден благодаря уникальным свойствам стал одним из важнейших материалов для конструкционных сталей. Его по праву можно назвать металлом XXI века. Сегодня нельзя представить себе ни одной высоколегированной стали, которая могла бы обойтись без молибдена.

В данной книге изложены первичные сведения о молибдене, его свойствах, возможностях и перспективах использования, физико-химические основы и практика процессов производства молибдена. Освещены теоретические вопросы технологии, описаны основные стадии процесса производства молибдена. Большое внимание уделено новым направлениям в гидрометаллургии молибдена. Рассмотрены вопросы утилизации отходов и экологические проблемы. Обобщен отечественный и зарубежный опыт последних лет.

В 60-70 годах вышло немало учебников и монографий, посвященных вопросам химии и технологии молибдена, среди которых нельзя не отметить учебник «Молибден» А.М.Зеликмана, вобравшего в себя различные аспекты технологии переработки традиционного молибденового сырья. Однако переход к рыночной экономике требует вовлечения в производство различного рода нетрадиционного молибденсодержащего сырья в виде техногенных отходов производства и отслуживших свой срок материалов на основе молибдена.

С другой стороны, программы высших учебных заведений по подготовке специалистов в области металлургии и химической технологии редких металлов включают в себя дисциплины по глубокой переработки с получением продукции более высокой

степени готовности, т.е. материалов на основе чистых металлов. Последние не имеют своего отражения в этих учебниках.

В связи с этим, авторы сделали попытку обобщить достижения в области технологии получения молибдена из различного вида молибденсодержащего сырья, используя материалы, научные труды научно-исследовательских институтов России и стран СНГ, а также накопленный опыт работы авторов на предприятиях редкометальной отрасли и преподавания курса «Химия и технология редких металлов» в Ташкентском химико-технологическом институте.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Румянцеву В.К., сотрудникам кафедры технологии редких и рассеянных элементов Санкт-Петербургского технологического института д.т.н. А.А.Блохину за ценные замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

Авторы не претендуют на полноту освещения всех аспектов химии и технологии молибдена и материалов на его основе. Так, уже сегодня достигнуты успехи по применению наноматериалов в технологии получения особо чистых металлов и нанотехнологий при получении материалов с уникальными свойствами. Книга содержит много справочного материала и рассчитана не только бакалаврам и магистрам, обучающимся по специальностям «металлургия» и «химическая технология редких металлов», но и инженерно-техническим работникам, работающим в цветной металлургии.

Авторы будут признательны всем, кто выскажет свои замечания и пожелания по данной книге, которые будут учтены при дальнейшей работе.

1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Наиболее распространенный минерал молибдена молибденит по внешнему виду очень похож на два известных еще в древности минерала, - графит, галенит. Древним грекам был известен минерал свинца - галенит PbS , который они называли «молибденой», а чистый свинец «молибдосом». Однако по внешнему виду галенит очень похож на графит и еще на один минерал, который называется теперь молибденитом, т.е. сульфид молибдена MoS_2 . Вплоть до конца XVIII века молибденит не умели отличать от графита и галенита. И, подобно им, применяли его для карандашей.

В 1778г. шведский химик Шееле открыл в минерале, называвшемся «молибденой», новый элемент, который и был назван, по минералу, молибденом.

В виде металла молибден был получен в 1792г. путем восстановления трехокиси молибдена углеродом, однако полученный металл был загрязнен карбидами.

В XIX веке молибденом заинтересовался сначала Берцелиус, а затем многие другие исследователи, которых привлекло необычайное разнообразие свойств соединений молибдена.

До конца XIX века область применения молибдена ограничивалась выработкой красителя - молибденовой сини и реактива – молибдата аммония.

Однако после того как было обнаружено, что молибден, подобно вольфраму, улучшает качество сталей и при этом действует более резко на повышение прочности (0,3% Мо могут заменить 1% W) производство молибдена и его соединений начинает заметно развиваться.

В конце XX века была разработана технология получения ферромolibдена, и с этого момента молибден все шире и шире используется в производстве различных легированных сталей и сплавов с особыми физическими свойствами. К тому же времени относится и начало производства металлического молибдена методом металлокерамики, использование металла в электротехнике, в частности светотехнике – производстве электрических ламп накаливания.

С развитием металлургической промышленности резко возрастает добыча молибденовых руд и производство молибдена.

В начале XX века мировая добыча составляла 20-30 т. молибдена в год, то к началу первой мировой войны добывалось 110 т. в год, а началу второй мировой войны – 16617 т. в год.

2.СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА

2.1.Физические свойства

Молибден относится к V группе периодической системы. Порядковый номер-42, атомный вес-95,95 .

По внешнему виду - серебристо-белый металл. Он кристаллизуется в решетке объемно-центрированного куба с параметрами $a = 3,14\text{\AA}$.

Удельный вес молибдена $10,3\text{ г/см}^3$.

Температура плавления молибдена 2610° , т.е. приблизительно на 1000° выше точек плавления обычных высокотемпературных сплавов. Из широко доступных металлов только вольфрам и тантал превосходят молибден по тугоплавкости.

В таблице 1 приведены физические свойства молибдена [1].

Таблица 1.

Физические свойства молибдена

Температура плавления, $^\circ\text{C}$	2610,00
Модуль упругости при $27^\circ \times 10^{-6}$, кг/см^2 .	3,20
Модуль упругости при $870^\circ \times 10^{-6}$, кг/см^2	2,70
Модуль упругости при сдвиге при $27^\circ \times 10^{-6}$, кг/см^2	1,22
Модуль упругости при сдвиге при $870^\circ \times 10^{-6}$, кг/см^2 .	1,06
Коэффициент Пуассона при 27°	0,324
Коэффициент Пуассона при 870°	0,321
Плотность при 20° , г/см^3	10,20
Удельный вес	10,22
Относительная электропроводность (по сравнению с медью), %.	34,00
Электросопротивление при 0° , $\text{мком}\cdot\text{см}$.	5,21
Теплопроводность при 21° , $\text{кал/сек}\cdot\text{см}\cdot\text{град}$.	0,31
Удельная теплоемкость (в интервале $0-100^\circ$), $\text{ккал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$.	0,061
Коэффициент линейного расширения $\times 10^6$ (в интервале $0-100^\circ$). . .	4,81
Сечение поглощения тепловых нейтронов, барны.	2,40

Модуль упругости молибдена при комнатной температуре равен около $3,2 \cdot 10^6\text{ кг/см}^2$. Это – одно из самых высоких значений модуля для промышленных сплавов. С ростом температуры модуль изменяется незначительно. Так, при 870° он все еще приблизительно на $1/3$ выше модуля упругости стали при комнатной температуре.

По теплопроводности молибден в несколько раз превосходит обычные высокотемпературные сплавы. В сочетании с низкой удельной теплоемкостью это обеспечивает отсутствие больших термических напряжений при быстром нагреве и охлаждении. Поэтому напряжения, возникающие в молибдене при перепаде температур, бывают меньше, чем для большей части иных сплавов.

Коэффициент линейного расширения составляет лишь 30-50% от соответствующего коэффициента для большей части сталей. Это гарантирует лучшее сохранение размеров при высоких температурах и уменьшает опасность образования трещин за счет температурного градиента.

Электропроводность молибдена сравнительно высока (около 1/3 электропроводности меди) и позволяет использовать молибден для электротехнических целей. Молибден обладает также хорошими свойствами для использования в контактных материалах.

Механические свойства. Механические свойства молибдена зависят главным образом от предшествующей обработки давлением при нагреве выше температуры рекристаллизации. Ни молибден, ни его прокатанные сплавы не поддаются термической обработке. На свойства молибдена и его сплавов существенное влияние оказывает ряд факторов: степень деформации, температура обработки давлением, температура отжига, скорость нагружения, степень чистоты. Поэтому для сообщения необходимых свойств требуется тщательный контроль за технологическим процессом.

В таблице 2-4 приведены механические, термические и электрические свойства молибдена [2].

Таблица 2.

Механические свойства молибдена

Свойство	Молибден
Твердость по Н _В , кг/мм ² :	
Спеченный штабик	150-160
Кованный штабик	200-230
Лист толщиной 2 мм	240-250
Предел прочности при растяжении, кг/мм ² :	
Проволока, неотожженная в зависимости от диаметра	140-260 (удлинение 2-5%)

Поволока отожженная Однокристалльная нить	80-120 (удлинение 20-25%) +35 (удлинение 30%)
Модуль упругости, кг/мм ² : Проволока Однокристалльная нить	28500-30000 29750
Предел текучести, кг/мм ² : Проволока, неотожженная диаметром 0,1-0,5 мм Проволока отожженная диаметром 0,1-0,5 мм	59,5 38,5

Таблица 3.

Термические свойства молибдена

Свойство	Молибден
1	2
Температура °С: Плавления Кипения	2625+50 ~4700
Упругость пара в зависимости от температуры, мм рт.ст.:	
1530°	6,4x10 ⁻⁹
1730°	8x10 ⁻⁹
1930°	4x10 ⁻⁹
2130°	-
2270°	1x10 ⁻⁹
2730°	-
3100°	1
3130°	-
3990°	-
Скрытая теплота давления, кал/г	~50
Скрытая теплота испарения, кал/г	1600
Удельная теплоемкость, кал/г·град	
20-100°	0,065
1000°	0,075
Теплопроводность кал/см·сек·град	
20°	0,35*
1000°	0,236*
2000°	0.220*

1	2
Физические свойства высших окислов молибдена (MoO_3)	
Удельный вес	4,69
Теплота образования, ккал/моль	180,4
Температура плавления, °С	795
Температура кипения, °С	115
Растворимость в воде, г/л	~0,4

Таблица 4.

Электронная эмиссия молибдена

Электронная эмиссия, ма/см^2	
830°	-
1000°	1×10^{-9}
1630°	$8,3 \times 10^{-1}$
1730°	-
2230°	800

Молибден отличается весьма высокой температурой плавления, низкой упругостью паров даже при температуре 2000°С и малым коэффициентом термического расширения.

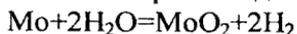
2.2.Химические свойства

Химические свойства молибдена определяется его положением в периодической системе. Высокая химическая активность и многообразие соединений молибдена связано с его электронной конфигурацией - $4d^5 5s^1$ - для которой характерен более широкий набор валентных состояний и, как следствие этого, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в более широких пределах. В настоящем разделе остановимся лишь на важнейших соединениях молибдена, которые представляют интерес для технологии.

Взаимодействие с газами

Кислород. Компактный молибден на воздухе при обыкновенной температуре не окисляется; при нагревании свыше 600°С

металл окисляется с образованием трехоксида MoO_3 . В чистом кислороде молибден сгорает в трехокись при $500-600^\circ\text{C}$, при 700°C окисляется парами воды по реакции:



Трехокись молибдена MoO_3 – ангидрид молибденовой кислоты. Белое с зеленоватым оттенком вещество, при нагревании желтеющее и заметно возгоняющееся при температурах ниже температур плавления.

Температура, °C	734	785	814	851	892	955	1082	1151
Давление пара, мм. рт.ст.	1	2	10	20	40	100	400	760

Температура плавления MoO_3 составляет 795°C , температура кипения, как видно из вышеприведенных данных, 1151°C . Теплота образования MoO_3 составляет, по данным [4]-178,1 ккал/моль.

Растворимость трехоксида молибдена в воде незначительна. Приводимые в литературе данные о растворимости ее при нормальной температуре сильно расходятся: 0,4 [5], 1,07 [7] и около 2 г/л [6]. Для горячей воды (79°C с растворимостью составляет 21,06 г/л) [7].

Трехокись молибдена взаимодействуя с водой образует молибденовую кислоту. Она же получается при действии кислот на растворы молибдатов. Молибденовая кислота образует два типа гидрата: дигидрат $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ желтого цвета и моногидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2MoO_4 белого цвета. При нагревании (около 60°C) дигидрат переходит в моногидрат, а последний (при температурах порядка $115-130^\circ\text{C}$) – в ангидрид MoO_3 .

Как ангидрид, так и кислота обладают несколько амфотерным характером, хорошо растворяясь в растворах щелочей и аммиака с образованием молибдатов (солей молибденовой кислоты); они растворимы также в минеральных кислотах.

В соответствии с амфотерным характером молибденовой кислоты в щелочных и нейтральных ее растворах молибден существует в виде аниона MoO_4^{2-} , в слабокислых- как анион MoO_7^{2-} , а в сильнокислотных- в виде диоксокатиона молибденила- MoO_2^{2+} , образующий соли с минеральными и органическими кислотами типа $(\text{MoO}_2)\text{SO}_4$ или $\text{MoO}_2 \text{L}_2$, где L-органический лиганд.

К.Б. Яцимирский и Н.И. Алексеева [8] считают, что при концентрации ниже 10^{-4} -М. молибденовая кислота существует в слабокислых растворах в виде мономерной молекулы, а при более высоких ее концентрациях начинается полимеризация молекул H_2MoO_4 , характер которой зависит от рН раствора: в кислых растворах (рН < 4) образуются гомонуклеарные комплексы $(H_2MoO_4)_n$, при рН от 4-6 соединения типа $(HMoO_4)_{n-1}(MoO_4)^{(n+1)}$ при рН выше 6,5 полимеризация отсутствует.

Низшие окислы молибдена

При восстановлении трехокси молибдена водородом получают промежуточные окислы, соответствующие низшим степеням валентности молибдена.

Предполагалось следующая схема восстановления [9]:



Глемзер [10], используя электронный микроскоп установил ряд промежуточных соединений между шести и пентавалентным молибденом: Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} . Существование окисла Mo_2O_5 не подтверждено.

Двуокись MoO_2 имеет темный коричневато-фиолетовый цвет, не растворима в воде и в щелочах. Обладая основным характером, она немного растворяется в минеральных кислотах, в частности в серной кислоте. Теплота образования двуокиси молибдена составляет 130 кал. MoO_3 образуется на катоде в виде черного осадка при электролизе раствора молибдата в уксуснокислой - или слабосернокислой среде (выделяющийся катодный осадок гидратирован и имеет состав $(MoO_3 \cdot 3H_2O)$

Водород. Водород химически не взаимодействует с молибденом вплоть до точки плавления. Однако водород растворяется в молибдене. Растворимость водорода растет пропорционально квадратному корню из величины давления газа и увеличивается с повышением температуры [11]. Ниже приведена растворимость водорода ($p = 1 \text{ ат}$) в молибденовой проволоке:

Температура, °С	400	500	600	700	800	900	1000
Растворимость, см ³ H ₂ в 100 г металла	0,165	0,175	0,185	0,21	0,25	0,29	0,50

При нагревании в вакууме выше 1000°C водород может быть полно удален из молибдена.

Азот и аммиак. В системе молибден – азот установлены три нитридных фазы [12.13]: β-фаза $\text{MoN}_{0,40}$ (Mo_5N_2); γ-фаза $\text{MoN}_{0,5}$ (Mo_2N); δ-фаза MoN . Они получены азотированием порошка молибдена аммиаком в интервале температур 400-745°C.

Хегедюш с сотрудниками [14], изучавшие нитрирование порошка молибдена азотом и аммиаком термогравиметрическим методом, установили, что чистый азот не взаимодействует с порошком молибдена, чему препятствуют пленки окислов. Однако, в присутствии водорода при температуре 760°C происходит быстрое нитрирование до состава $\text{MoN}_{0,23}$.

Аммиак нитрирует порошок уже при 355°C. При 510°C образуется нитрид $\text{MoN}_{0,47}$, при 660°C $\text{MoN}_{0,84}$. С повышением температуры до 910°C нитрирование протекает в малой степени. При температурах выше 900°C в вакууме порошок можно полно денитрировать.

Компактный молибден при атмосферном давлении и температурах выше 1200°C поглощает азот, выше 1500°C образуются нитридные фазы.

Ниже приведены данные Нортон и Маршалла [15] о поглощении азота молибденовой проволокой ($p = 1 \text{ ат}$):

Температура, °C	1200	1600	2000	2400
Поглощение азота, см ³ в 100 г металла	0,84	3,44	8,4	16,0

Абсорбцию азота молибденом изучали в ряде других работ [11.16.17], данные которых сильно расходятся между собой, что требует уточнения.

Окислы азота N_2O , NO , NO_2 при температурах 700-800°C окисляют молибден до MoO_3 .

Пары воды при 600-700° быстро взаимодействуют с молибденом MoO_2 и MoO_3 .

2.3. Состояние молибдена в водных растворах различных реагентов и расплавах

Молибден устойчив против действия неокисляющих минеральных кислот на холоду и при нагревании: соляной, серной (до 50%-ной концентрации), фосфорной, плавиковой. Это иллюстрирует таблица 5, составленная по данным работы [18]. Концентрированная серная кислота (выше 75%) при нагревании до кипения активно окисляет молибден.

Азотная кислота и царская водка быстро растворяют молибден. Хорошие растворители молибдена – смеси азотной и серной кислот, используемые для растворения молибденовых кернов, на которые навивают вольфрамовые спирали.

В перекиси водорода молибден растворяется со значительной скоростью, что используют в химическом анализе для растворения проб проволоки или тонкого листа [19].

Водные растворы гидроокисей калия и натрия различной концентрации не действуют на молибден на холоду и, в очень малой степени – при нагревании без окислителей. Щелочной раствор феррицианида окисляет молибден, что используют для травления металлографических шлифов.

Таблица 5.

Коррозия молибдена (отжженные пластины) в различных минеральных кислотах [18]

(размер образцов 1,6x25x50 мм; объем раствора 30 мм³; время испытаний 38 ч; аэрация воздухом; коррозия, мм/год)

Температура, °С	HCl		HCl+0,5FeCl ₃			
	20%	37%	20%	37%		
20	0,00025	0,0005	0,747	0,003		
71	0,0035	-	4,064	-		
Кипения	0,0023*	-	6,35	-		
Температура, °С	H ₂ SO ₄		H ₃ PO ₄		HF	
	20%	50%	10%	50%	25%	49%
20	-	-	0,00068	0,00063	0,0005	0,00025
71	0,0025	0,00076	-	-	-	-
Кипения	-	0,00635*	0,0033*	0,0038*	0,508	0,406

* Без аэрации воздухом.

В растворе аммиака молибден медленно корродирует, покрываясь темным налетом [20].

Расплавленные щелочи и сода при доступе воздуха окисляют молибден с образованием молибдатов. Добавки окислителей (нитрат или хлорат калия, перекиси) сильно ускоряют окисление.

3. СОЕДИНЕНИЯ МОЛИБДЕНА

3.1. Соединения с углеродом

Оксид углерода и углеводороды при температурах выше 800° взаимодействуют с молибденом, образуя карбид.

Двуокись углерода и сернистый газ окисляют металл, примерно начиная с 800-900°С.

Карбид молибдена не разлагается разбавленными кислотами. Он отличается очень большой устойчивостью по отношению к различным химическим реагентам и разлагается только при сплавлении со щелочами при доступе воздуха.

Молибден образует два карбида Mo_2C и неустойчивый MoC , не имеющего практического значения.

Для получения карбида смесь порошкообразного металлического молибдена с сажей (в стехиометрических отношениях) нагревают при 1500-1600°С в восстановительной атмосфере (обычно в токе водорода). Температура плавления карбида 2380°С. Содержание углерода в карбиде составляет 5,8%. Удельный вес карбида 8,9. Теплота образования отрицательная -4,2 ккал/моль [3].

3.2. Соединение с серой

Сернистые соединения молибдена, в частности сульфид четырехвалентного молибдена MoS_2 является основной формой природного соединения.

MoS_2 , при нагревании на воздухе, окисляется до MoO_3 , а в токе водорода восстанавливается до металлического молибдена. Легко реагирует при нагревании с хлором, образуя MoCl_5 . Эти свойства MoS_2 имеют важные значения в металлургии молибдена.

Природный дисульфид MoS_2 ($\alpha\text{-MoS}_2$) кристаллизуется в гексагональной сингонии дигексагонально-бипирамидальный

(пр.гр. D6h- 6/ммт), слоистого типа, а синтетический политипная-ромбодрическая.

По данным А.Н. Зеликмана и Л.В. Беляевской [27] дисульфид плавится с разложением в интервале температур 1600-1700°C, причем идет интенсивное разложение с образованием низшего сульфида, вероятно Mo_2S_3 . На образование Mo_2S_3 указывают и более ранние исследования [4].

А.Н. Зеликман и О.Е. Крейн [25] разработали оптимальные условия синтеза дисульфида путем взаимодействия MoO_3 или CaMoO_4 с элементарной серой в расплаве соды при 600-700°C.

Интересные данные приводят в статье Е.Я. Роде и Б.А. Лебедев [28], изучавшие трисульфид MoS_3 . Этот сульфид может быть получен не только указанным выше «мокрым» путем, но и термическим разложением тиосоли $(\text{NH}_4)_2 \text{MoS}_4$ без доступа воздуха.

Если же он получен мокрым путем, то осадок всегда содержит избыток серы против стехиометрического до соотношения $\text{Mo:S} = 1,0:3,7$. Часть избыточной серы можно удалить сероуглеродом, но и после этого состав осадка не соответствует отношению 1:3, а приближается к 1:3,3.

При нагревании трисульфида без доступа воздуха наблюдается последовательное разложение фаз с испарением серы и переход к MoS_2 при 900-1000 °C.

Серу при температурах выше 400°C вступает в реакцию с образованием дисульфида.

Сероводород реагирует выше 700-800°C.

3.3. Галогениды

Металлический молибден в виде порошка реагирует с фтором при комнатной температуре. При взаимодействии молибдена с фтором образуется бесцветный гексафторид молибдена MoF_6 (т. кип. 35°C), который легко гидролизуется.

Хлорирование молибдена при нагревании дает только пентахлорид $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ — твердое красное вещество, по структуре очень похоже на $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ [24]. Бензол и полярные органические растворители растворяют $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$. В растворе соединение мономерно и, очевидно, сольватировано. От кислородосодержащих

растворителей оно легко отрывает кислород с образованием оксосоединений и быстро гидролизуется водой.

Хлорид $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ обычно используется в качестве исходных соединений – диалкиламидов, алкоголятов, металлорганических соединений и карбониллов.

Так называемые «дигалогениды» M_6Cl_{12} содержат кластерные ионы $[\text{M}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ [24], такие же, как образуемые ниобием и танталом. Но в отличие от последних, в которых 12 атомов хлора образуют мостики, лежащие над ребрами, они содержат 8 мостиковых атомов хлора, располагающихся над гранями. Кластеры молибдена отличаются тем, что они не могут обратимо окисляться.

В дихлориде молибдена структурные фрагменты $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ соединяются мостиковыми атомами хлора (по четыре на каждый такой фрагмент), а два оставшихся положения занимают концевые (немостиковые) атомы хлора

Водные растворы катионов $[\text{M}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ неустойчивы по отношению к таким сильным нуклеофилам, как OH^- , CN^- или SH^- .

С хлором молибден образует ряд хлоридов, состав которых зависит от температуры и других условий хлорирования. Например при хлорировании молибдена хлором или фосгеном при 600°C образуется MoCl_3 , а при более низких температурах – MoCl_5 . На влажном воздухе MoCl_5 окисляется, давая оксихлорид MoO_2Cl_2 , а при растворении в воде гидролизуется, образуя MoOCl_3 .

Легкость возгонки оксихлорида молибдена используется для очистки трехокси молибдена от вольфрама и других элементов [13]: при $600\text{-}700^\circ\text{C}$ трехокись молибдена реагирует с хлоридом натрия по реакции



Тогда как трехокись вольфрама при этом практически не вступает в реакцию с хлоридом натрия. Оксихлорид молибдена, возгоняясь, конденсируется в виде желтоватого вещества.

В солянокислых растворах пятивалентный молибден также образует не одно, а три различных соединения, в зависимости от концентрации соляной кислоты [26]: MoO_2Cl при концентрации кислоты ниже 2-н., MoOCl_3 при кислотности выше 3-н., а в еще более кислых растворах, по-видимому, комплексный ион $[\text{MoOCl}_5]^-$.

3.4. Силициды

Силицид молибдена был получен еще Муассаном при сплавлении металлического молибдена с кремнием в дуговой электропечи. Впоследствии, силициды были подробно исследованы и в настоящее время, изучены достаточно полно [30].

Молибден образует три силицида - Mo_3Si , Mo_3Si_2 , MoSi_2 .

Дисилицид молибдена MoSi_2 отличается высокой химической стойкостью: до 1000°C силицид молибдена не взаимодействует с расплавами свинца и олова; расплавленные цинк, серебро и ртуть почти не действуют на него. Но расплавленный алюминий активно реагирует с MoSi_2 , так как образуется алюминид молибдена.

При температуре $1300\text{--}1700^\circ\text{C}$ силицид молибдена может быть применяем как «окалиностойкое» вещество, и с этой точки зрения представляет интерес как материал для теплообменников ядерных реакторов [30].

Силицид молибдена устойчив в кислотах (кроме смеси азотной и плавиковой кислот), тем более что на его поверхности постепенно образуется пассивирующий слой окиси кремния.

3.5. Гетерополикислоты и их соли

Для молибдена характерна склонность к образованию комплексных соединений. С фосфором, мышьяком, кремнием и некоторыми другими элементами образует комплексные гетерополикислоты и соответствующие им соли. Эти соединения образуются путем замещения кислорода в фосфорной, кремниевой и других кислотах ионами $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{2-}$ и $(\text{MoO}_4)^{2-}$ [2].

Простейшими комплексными соединениями являются изополикислоты общей формулы $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MoO}_3$ (где y всегда больше x) и их соли. К этому типу соединений относятся в частности, парамолибдаты. Молибден образует также комплексные соединения типа гетерополикислот, т.е. производных различных кислот в которых атомы кислорода заменены кислотными остатками других кислот. Одно из подобных соединений молибдена – фосфорно-молибденовокислый аммоний – широко применяется для весового определения фосфора. Фосфорномолибденовокислый аммоний представляет собой практически нерастворимую в воде и кислотах ярко-желтую соль. Восстановление этого соединения

каким-либо восстановителем приводит к образованию молибденово сини, малейшие количества которой окрашивают раствор в синий цвет и позволяют, поэтому открывать и определять весьма малые количества молибдена или фосфора колориметрическим методом. Известны еще более сложные гетерополисоединения молибдена в которые входит не только ион $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, но и анион ванадиевой кислоты. Это комплексные фосфорномолибденованадиевые соединения, которые также применяются в аналитической химии для определения фосфора колориметрическим способом [31].

Обширные исследования гетерополикислот молибдена проводились Е.А. Никитиной [32], изучавшей кремнемолибденовую кислоту, которая нашла важное практическое применение для извлечения рубидия и цезия из соликамских карналлитов.

Роль центрального атома в гетерополикислотах молибдена может играть не только фосфор, но и другие элементы – мышьяк, кремний, бор, германий. Относительно строения гетерополикислот до настоящего времени нет еще единого мнения, и этот вопрос продолжает привлекать внимание исследователей. Так, методом рентгеноструктурного анализа установлено [34], что на один центральный атом всегда приходится 12 атомов адденда и 40 атомов кислорода.; если в состав гетерополисоединения входят и молибден, и вольфрам (или любой другой из этих элементов и ванадий), то суммарное число атомов обоих элементов всегда равно 12, так что состав таких гетерополикислот может быть выражен формулой $(\text{AMo}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40})^m$, где А- центральный атом. Е.Я. Роде и Н.А. Кротов [35] изучали кремневольфрамовую кислоту методами термографии, термогравиметрии и физико-химического анализа (изотермы разложения и диаграммы состояния), и также приходят к выводу о том, что при полном удалении кристаллизационной воды состав кремневольфрамовой кислоты отвечает формуле $\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$. Количество кристаллизационной воды в соединении $\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть различным – 31, 24, 17, 14 и 6 [35].

Комплексные соединения. Комплексные соединения редких металлов, а точнее склонность их к образованию координационных соединений открывают новые возможности применения комплексов редких металлов в технологии, технике, медицине и сельском хозяйстве. Многочисленные исследования, выполненные зарубежными и отечественными авторами, привели к развитию нового перспективного направления «Координационная химия

редких и благородных металлов». В результате показано высокая селективность ряда органических лигандов к комплексообразованию с близкими по природе редкими металлами. Это обстоятельство широко используется в технологии редких металлов при их разделении и очистке. Выявленные теоретические закономерности образования комплексов позволяют установить механизм процессов сорбции, экстракции и других гидрометаллургических процессов в технологии редких металлов.

Весьма разнообразны комплексные соединения молибдена с органическими лигандами – карбоновыми кислотами и их производными гидроксамовыми кислотами, различными аминами и др. Различным аспектам химии координационных соединений молибдена с органическими лигандами посвящены работы [36], М.А.Порай-Кошица [37-40], Х.Т.Шарипова [40-54].

3.6. Коррозия в жидких металлах

Некоторые сведения о стойкости молибдена в жидких металлах при различных температурах приведены в табл. 6. [55]. Молибден устойчив в расплавленных свинце и висмуте при 980°C и сопротивляется действию этих металлов под нагрузкой при 815 °C. При совместном погружении нержавеющей стали и молибдена в жидкий натрий при 1000 °C в течение 40ч. не было обнаружено коррозии.

Таблица 6.

Стойкость молибдена против разъедания жидкими металлами

Металл	Точка плавления, °C	Стойкость ¹ при 600 °C
Hg	-38,9	Хорошая
Na, K их сплав	От -12,5 до 98	Хорошая
Ga	29,8	Неудовлетворительная
Bi	271	Хорошая
Pb	327,4	Хорошая
Li	186	Неизвестная
Mg	650	Хорошая
¹ Стойкость молибдена в жидких металлах при 300 °C хорошая		

4. МОЛИБДЕНОВАЯ КИСЛОТА

Молибденовая кислота получается при действии кислот на растворы молибдата или при взаимодействии MoO_3 с водой. Кислота, как отмечалось выше, образует два водных соединения (гидраты) – дигидрат $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ярко-желтого цвета и моногидрат H_2MoO_4 белого цвета.

При нагревании дигидрат постепенно переходит в моногидрат, а при температурах 115-130°- в MoO_3 .

Свежеосажденная кислота – белый объемистый, осадок, имеющий большую влажность. Просушенная на воздухе молибденовая кислота – мелкокристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Благодаря амфотерному свойству молибденовая кислота хорошо растворима в растворах щелочей и аммиака с образованием солей – молибдатов, но в то же время растворяется и в минеральных кислотах (в отличие от вольфрамовой кислоты).

В щелочных и нейтральных растворах молибден существует в виде аниона MoO_4^{2-} , слабокислых – анион $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, сильнокислых – диоксомолибденил MoO_2^{2+} .

В воде молибденовая кислота растворяется незначительно (табл. 7.) [116].

Таблица 7.

Растворимость молибденовой кислоты в воде

Температура, °С	Растворимость, г MoO_3 на 1000 г раствора	Температура, °С	Растворимость, г MoO_3 на 1000 г раствора
15,2	2,126	45,0	3,648
25,6	2,684	60,0	4,665
36,0	3,075	80,0	5,185

4.1. Соли молибденовой кислоты

Как уже указывалось, при растворении трехоксида молибдена и молибденовой кислоты в растворах щелочей и аммиака образуются соли молибденовой кислоты – молибдаты. В зависимости от соотношения между MoO_3 и окислами щелочного металла из растворов можно получить соли различного состава.

В растворах, содержащих избыток щелочи, получаются нормальные молибдаты, соответствующие общей формуле Me_2MoO_4 (где $Me-Na^+$, K^+ или NH_4^+). С уменьшением избытка щелочи состав образующихся солей усложняется. Полученные в этих условиях соли можно рассматривать как соли изополикислот молибдена состава $xH_2O \cdot yMoO_3$ (y всегда больше x) и выразить общей формулой $xMe_2O \cdot yMoO_3$.

Известны следующие типы таких солей:

$Me_2O \cdot MoO_3 \cdot nH_2O$	- нормальные молибдаты,
$Me_2O \cdot 2MoO_3 \cdot nH_2O$	- димолибдаты,
$3Me_2O \cdot 7MoO_3 \cdot nH_2O$	- парамолибдаты,
$5Me_2O \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$	- парамолибдаты,
$Me_2O \cdot 3MoO_3 \cdot nH_2O$	- метамолибдаты,
$Me_2O \cdot 4MoO_3 \cdot nH_2O$	- метамолибдаты,
$Me_2O \cdot 10MoO_3 \cdot nH_2O$	- декамолибдаты.

Молибдаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Молибдаты кальция, железа, меди, свинца, цинка, в воде мало растворимы.

Наиболее технически важные молибдаты.

Нормальный молибдат натрия образуется при реакции едкого натра с MoO_3 или молибденовой кислотой. Полученная соль кристаллизуется в двух формах: при температуре выше 10° - в форме беловатых перламутровых чешуек состава $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, при температуре ниже 10° - в форме $Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$.

При удалении влаги из этих форм образуется безводный Na_2MoO_4 , которая плавится при температуре 687° .

Парамолибдат натрия — соль отвечает формуле $5Na_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 38H_2O$ и может быть получена кристаллизацией из растворов молибдата натрия при условии соотношения в них $Na_2O \cdot MoO_3$ меньше 1, но больше $1/3$. Свежевыкристаллизованная соль хорошо растворима в воде, однако после обезвоживания растворимость резко падает.

Нормальный молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ кристаллизуется из растворов молибдата аммония, содержащих большой избыток аммиака. Кристаллы имеют форму моноклинных призматических пластинок. На воздухе молибдат аммония распадается с выделением аммиака и превращается в полимолибдаты.

При повышении температуры до 120-130° происходит полное разложение соли с образованием MoO_3 .

Парамолибдат аммония – наиболее технически важная соль молибденовой кислоты. Парамолибдат является основным полуфабрикатом при переработке молибденового сырья с целью получения металлического молибдена. Соль может быть получена при выпаривании или нейтрализации аммиачных растворов молибдата аммония в виде бесцветных или слегка зеленоватых призматических кристаллов. Удельный вес парамолибдата аммония 3,31, насыпной вес колеблется в пределах 1,10-1,15.

Соль может быть выражена формулой: $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Более точно отвечает составу парамолибдата вторая формула.

На воздухе соль устойчива. При нагревании до 150° соль разлагается с отщеплением аммиака и превращается в $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$. При температуре 250° и выше удаляется остаток аммиака и образуется MoO_3 .

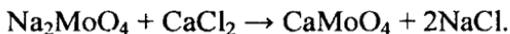
Кристаллы парамолибдата аммония хорошо растворимы в воде, аммиачной воде, соде, щелочах и кислотах. Растворимость в воде при 20° около 300 г/л, при 80-100°- до 500 г/л.

Метамолибдаты. Аналогично вольфраму молибден может образовать метасоли, являющиеся солями метамолибденовой кислоты $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Как сама кислота, так и ее соли, хорошо растворимы в воде.

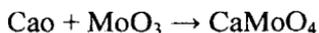
Соли образуются при нейтрализации щелочного раствора молибдата. Так, при нейтрализации раствора Na_2MoO_4 до pH=3,2-3,5 образуется метамолибдат натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$.

Из растворов метасолей неорганические кислоты не выделяют молибденовой кислоты.

Молибдат кальция CaMoO_3 – белый мелкокристаллический порошок удельного веса 4,28, плавящийся без разложения при температуре 1520°. Молибдат кальция может быть получен при взаимодействии водного раствора молибдата с хлористым кальцием:



Другим способом получения является непосредственное взаимодействие чистых окислов MoO_3 и CaO при температурах выше 400°.



Последняя реакция, как показали исследования А.Н. Зеликмана и Л.В. Белявской, протекает с большой скоростью при температуре 600°.

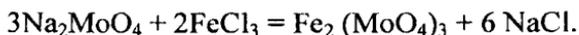
В природе молибдат кальция встречается в виде минерала повеллита. Молибдат кальция имеет очень малую растворимость в воде. Исследования В.И. Спицина, И.Г. Савич и А.Н. Несмеянова дали следующие результаты:

Температура, °С	0	20	50	80	100
Растворимость, %	0,0044	0,0058	0,0058	0,0236	0,02

В аммиачной воде молибдат кальция растворяется также незначительно. Несколько лучше растворяется в соде, однако и в этом случае реакция протекает очень медленно, вероятно, из-за образования на зернах молибдата пленок нерастворимого углекислого кальция. Хорошо разлагается кислотами.

Молибдат кальция весьма важный для металлургии продукт молибдена. Он применяется для выплавки ферромolibдена и для непосредственного введения в стали с целью их легирования молибденом.

Молибдат железа. Молибдат трехвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ может быть осажден из раствора молибдата натрия в виде желтого осадка при действии хлорного или серноокислого железа:

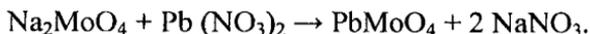


Осадки получаются лишь при определенном pH раствора (pH = 3,5). При более высоком значении pH осадок содержит гидроксид железа и окрашен в коричневый цвет. При более низком pH осадок содержит молибденовую кислоту. В природе молибдат трехвалентного железа встречается в виде минерала молибдата.

Осажденный $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ хорошо растворим в аммиачной воде.

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

Молибдат свинца PbMoO_4 образуется по реакции:



Соль осаждается в виде белого мелкокристаллического осадка.

Молибдат свинца в воде практически не растворяется. Свежеосажденный PbMoO_4 хорошо растворим в азотной кислоте и едком натре. Температура плавления PbMoO_4 - 1089° .

Молибдат меди может быть высажен из водного раствора молибдата натрия в виде светло-зеленого осадка. Состав осадка зависит от условий осаждения. При нагревании смеси CuO и MoO_3 в интервале температур $300-650^\circ$ образуется безводный молибдат состава CuMoO_4 в виде порошка желто-зеленого цвета.

Молибдаты меди не растворимы в воде, но достаточно хорошо растворяются в растворах аммиака.

При обработке молибдата меди содовым раствором, по данным А.И. Зеликмана и Л.В. Белявской, полный переход молибдена в раствор может быть достигнут при расходе 1,12 г-моля соды на 1 г-моль молибдата меди, однако и в этом случае растворение идет очень медленно.

4.2. Перекисные соединения

При действии перекиси водорода на растворы молибденовой кислоты выделяется надмолибденовая кислота, представляющая собой желтое кристаллическое вещество. Перекисные соединения типа надкислот образуют, как известно, также аналог молибдена – хром, но в отличие от надхромовой кислоты надмолибденовая кислота не экстрагируется эфиром.

Перекисные соли – пермолибдаты, или надмолибдаты получают при действии 30%-ной перекиси водорода на растворы молибдатов щелочных металлов. Так, из насыщенного раствора молибдата натрия выделяется на холоду (при 0°) пермолибдат состава NaMoO_8 . При комнатной температуре он постепенно переходит в желтый пермолибдат состава Na_2MoO_6 , а при нагревании разлагается со взрывом. Желтый пермолибдат более устойчив и взрывается лишь при нагревании до 200°C . В водных

растворах пермолибдаты постепенно разлагаются с отщеплением кислорода [5].

Общая формула перекисных соединений – Me_2MoO_x (где x может изменяться от 5 до 8) [3].

Так, например, получены [24] $SrMoO_5 \cdot nH_2O$ кремового цвета, $rMoO_6 \cdot 3H_2O$ желтого, $SrMoO_7 \cdot 3H_2O_5$ красного. Действием пергидроля на $CaMoO_4$ получают желтый $(CaMoO_6)_2 O \cdot 9H_2O$. Если к раствору хлорида кобальта, охлажденному до $-50^\circ C$, добавить пермолибдат натрия Na_2MoO_6 (красный) и осторожно повысить температуру, то выпадет черный вязкий осадок $Co_2(MoO_6)_3$; получен также пермолибдат состава $Co_2(MoO_5)_3 \cdot nH_2O$.

Различают «истинные» перекиси типа $MeMoO_6$ и «пергидраты перекисей» $MeMoO_8 \cdot 4 H_2O$, т.е. $MeMoO_6 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

4.3. Молибденовые сини

При действии восстановителей на растворы молибденовых соединений образуются так называемые «синие окислы», или «молибденовая синь», представляющие собой соединения, содержащие шести- и пятивалентный молибден. Обычно образуются рентгеноаморфные продукты, однако Глемзер [10] получил и кристаллические осадки гидратированных окислов, которым он приписывает формулы $Mo_8O_{23}(OH)_6$, $Mo_4O_{11}(OH)_2$ и $Mo_2O_4(OH)_2$. Эти соединения, в противоположность аморфным, устойчивы в щелочах и в растворах аммиака [23].

Реакция образования молибденовой сини – весьма чувствительная реакция на молибден (значительно более чувствительная, чем аналогичная реакция на вольфрам), широко используется в различных вариантах как для определения самого молибдена так и элементов связанных с ним в комплексные соединения (например, фосфора в термамолибденовой кислоте и т.д.). Окислительно-восстановительный потенциал системы Mo^6/Mo^5 равен +0,5 в, поэтому для восстановления можно применять растворы двухвалентного олова или трехвалентного титана (E_0 систем Sn^{4+}/Sn^{2+} и Ti^{4+}/Ti^{3+} менее положительны) или различные менее электроположительные металлы – олово, висмут, свинец, кадмий, цинк, и др, а также некоторые органические соединения, например глюкозу.

5. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ МОЛИБДЕНА

5.1. Минералы молибдена, руды и их обогащение

Применение молибдена было известно задолго до его открытия. Так в XIV веке в Японии изготавливали сабли из стали содержащей молибден. Примерно во второй половине XIX века в технике начали использовать некоторые соединения молибдена, в частности молибдат аммония как реактив при определении фосфора и молибденовую синь как краситель.

К 1900г. мировое производство молибдена составляло всего лишь 11 тонн. Стимулом к развитию добычи молибденовых руд послужило открытие в конце XIX в. влияния присадок молибдена на свойства стали.

Интенсивное развитие производства молибдена началось с 1925г., после открытия крупнейшего месторождения Клаймакс в США. К этому времени были усовершенствованы способы обогащения бедных, в частности мелко вкрапленных молибденовых руд, изучены свойства различных сталей, легированных молибденом.

5.1.1. Минералы и руды молибдена

Известно около 20 минералов молибдена. Наиболее часто встречающиеся из них: молибденит MoS_2 ; повелит CaMoO_4 ; молибдит (ферромolibдит) $\text{Fe}(\text{MoO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; вульфенит PbMoO_4 ; молибдошеелит $\text{Ca}(\text{W},\text{Mo})\text{O}_4$; чиллагит $\text{Pb}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$; кехлинит $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)\text{O}_2$; линдгрениит $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2$ ураномолибденит $\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$. Промышленное значение имеют лишь первые четыре минерала.

Молибденит MoS_2 – самый распространенный минерал молибдена. Молибденит мягкий, свинцово-серого цвета минерал с металлическим блеском. Плотность MoS_2 4,7-4,8; твердость по шкале Мооса 1,0-1,5.

В последнее время найдено редко встречающаяся ромбоэдрическая модификация молибденита в Армении, Альпах и в Канаде.

При нагревании на воздухе до 500 °C минерал легко окисляется. Азотная кислота и царская водка окисляют молибденит. Молиб-

денит медленно окисляется в водных растворах при pH выше 10. Присутствие в растворах ионов Fe^{2+} ускоряет окисление [6, 22].

Повелит $CaMoO_4$ – наиболее распространенный минерал зон окисления молибденовых месторождений. Обычно встречается в форме пленок на молибдените, цвет грязно-серый, иногда зеленоватый. Плотность 4,35-4,52, твердость 3,5. Повелит легко растворяется в соляной кислоте, чем пользуются в химическом анализе для отдельного определения окисленного и сульфидного молибдена.

Молибдит (ферромolibдит) $Fe(MoO_4) \cdot nH_2O$ – молибдат трехвалентного железа. Цвет лимонно-желтый. Плотность молибдита 4,5. Минерал растворяется в соляной и серной кислотах, разлагается растворами аммиака и щелочей.

Молибдит и молибденосодержащие окислы железа представляют некоторый интерес как источник молибдена при разработке месторождений с развитыми зонами окисления. Так, в крупнейшем месторождении США Клаймакс в верхних зонах месторождения около 25% присутствует в виде молибдита.

С точки зрения задач обогащения можно ограничиться подразделением молибденовых руд на следующие три группы:

1. Простые кварцево-молибденитовые руды, в которых содержание других сульфидов (пирит, халькопирит) незначительное. Молибденит залегает в кварцевых жилах, его содержание в рудах составляет десятые доли процента, иногда до 1%. К этому типу относится крупнейшее в мире молибденовое месторождение Клаймакс (Колорадо, США).

2. Медно-молибденовые руды, в которых содержание сульфидов меди и пирита преобладает. К медно-молибденовым относятся штокверкововкрапленные руды, связанные со вторичными кварцитами, а также медные порфириновые руды, содержащие молибденит. Содержание молибдена в медно-молибденовых рудах обычно низкое и выражается в сотых, а иногда тысячных долях процента. В СНГ к этому типу руд относятся руды таких медных месторождений, как Коунрадское и Большекульское в Казахстане, Кальмакырское (г.Алмалык) в Узбекистане, Каджаранское в Армении. Эти руды являются важным источником получения молибденовых концентратов.

3. Скарновые молибденово-вольфрамовые руды. В рудах этого типа молибденит вместе с шеелитом и сульфидами (пирит,

халькопирит) находится в кварцевых прожилках и гнездах, заполняющих трещины в скарнах (окремненных известняках, содержащих силикаты кальция, железа, алюминия). Наряду с молибденитом в руде обычно содержится повеллит.

К этому типу относится одно из крупнейших в мире Тырны-Аузское месторождение молибдено-вольфрамовых руд на Северном Кавказе (Кабардино-Балкарии РФ).

В рудах всех типов в той или иной мере могут быть развиты зоны окисления, в которых содержатся вторичные минералы – повеллит, ферримолибдит, молибденсодержащие окислы железа. Руды могут быть чисто окисленными (почти не содержащими молибденита) или смешанными, в которых наряду с молибденитом присутствуют окисленные минералы. Типичный пример – Сорское месторождение в Хакасии, где в зоне окисления, простирающейся на глубину 25-50м, находятся чисто окисленные и смешанные руды. Разведанные запасы молибдена в странах Северной и Южной Америки, Европы, Азии приведены в табл.8. [58].

Таблица 8.

**Разведанные достоверные запасы молибдена в
капиталистических странах
(тыс. тонн) по состоянию на 1997 год**

Страна или территория	Запасы	Страна или территория	Запасы
Всего	2870	Филиппины	1,5
В том числе:		Канада	320
США	1800	Норвегия	3
Чили	550	Мексика	1
Перу	100	Япония	2
Гренландия	90	Турция	2

Наиболее крупные производители молибденовых рудных концентратов в странах – США, Чили, Перу и Канада.

5.2. Обогащение молибденовых руд

Основной способ обогащения молибденовых руд – флотация. Лишь при доводке концентратов иногда используют методы магнитного обогащения (для удаления минералов железа, отделения вольфрамита), а также применяют химические методы для удаления примесей. Теория и практика флотации

молибденовых руд различного типа рассмотрена в капитальных монографиях Митрофанова, Полькина, Фишмана, Соболева. В этих книгах обобщен накопленный опыт флотации молибдена на отечественных и зарубежных предприятиях.

5.2.1. Получение молибденитовых концентратов

Молибденит – легко флотируемый минерал, обладающий гидрофобностью и хорошо смачиваемый углеводородами. Эффективными собирателями при флотации молибденита служат обычно керосин и трансформаторное масло, веретенное масло или другие нейтральные масла. Их добавляют частично при флотации вместе с пенообразователями – сосновым маслом или ксиленолом. Молибденит может флотироваться с одним лишь вспенивателем, однако собиратели, (керосин, масла) повышают флотируемость молибденита. Флотацию молибденита ведут в содовой среде при pH- 7,5-8 или несколько выше.

При обогащении рудных кварцево-молибденитовых руд флотацию первоначально ведут при крупном измельчении, получая грубые молибденовые концентраты, содержащие большие количества кварца в сростках с молибденитом. Грубые концентраты затем дополнительно измельчают (для разрушения сростков) и проводят перечистную флотацию. Если необходимо проводят несколько стадий измельчения и перечистки, в особенности при тонкой вкрапленности молибденита.

Для отделения примесей сульфидов (пирита, халькопирита) перечистку проводят, добавляя депрессоры сульфидов меди и железа – сернистый натрий или цианиды, а иногда – смеси этих депрессоров. В случае присутствия в руде или образования при измельчении тонких силикатных шламов, для лучшего их отделения, в перечистые операции добавляют жидкое стекло.

При флотации коллективного медно-молибденового концентрата на фабриках СНГ большей частью используют реагенты: трансформаторное масло, ксантогенат (собиратель для сульфидов меди) терпинеоль (вспениватель). Состав коллективных концентратов зависит от соотношения меди и молибдена в исходной руде. Так, если исходная руда включает 0,7% Cu и 0,01% Mo, в коллективном концентрате содержится ~25-30% Cu, ~0,3-0,5% Mo. Из медной порфировой руды, содержащей 1% Cu и 0,005% Mo,

получают коллективный концентрат с содержанием 15-18% Cu и 0,05% Mo. Возможны два пути разделения коллективного медно-молибденового концентрата:

- флотация молибденита при депрессии сульфидов меди сернистым натрием или цианидами;
- флотация сульфидов меди при депрессии молибденита крахмалом.

В промышленной практике распространен первый метод. Коллективный концентрат сгущают (для удаления избытка реагентов), добавляют сернистый натрий или цианиды для депрессии маслами и пенообразователями, проводя многократные его переочистки.

5.3. Состав молибденовых концентратов

Выпускаемые молибденовые концентраты по содержанию молибдена и примесей должны удовлетворять требованиям ГОСТ в соответствии с которым подразделяются на марки, приведенными в табл. 9. [58]:

Таблица 9.

Марки и состав молибденовых концентратов

Марка	Mo, %, не менее	Примеси, % не более				
		SiO ₂	As	Sn	P	Cu
КМ1	50,0	5,0	0,07	0,07	0,07	0,5
КМ2	48,0	7,0	0,07	0,07	0,07	1,0
КМ3	47,0	9,0	0,07	0,07	0,15	2,0

Кроме молибденитовых концентратов выпускают химические концентраты – продукты гидрометаллургической переработки полупродуктов обогащения. К ним относятся молибдат кальция (МДК) – продукт переработки медно-молибденовых и повелитовых концентратов и концентраты типа КМГ, получаемые при переработке шеелито-повеллитовых полупродуктов обогащения. Требования к составу химических концентратов приведены в табл.10. и 11. [58].

Таблица 10.

Технические условия на молибдат кальция

Марка	Mo, %, не менее	Примеси, % не более		
		Ca	P	S
МДК1	44	22	0,1	0,2
МДК2	40	24	0,2	0,3

Таблица 11.

Состав концентратов, получаемых при гидрометаллургической переработке шеелито-повеллитовых полупродуктов

Марка	Mo, %, не менее	Примеси, % не более					
		SiO ₂	As	Sn	P	Cu	WO ₃
КМГ1	50	3,0	0,10	0,05	0,05	0,15	3,0
КМГ2	48	5,0	0,15	0,07	0,07	0,25	4,0

Концентраты марок КМ1 и КМ2 предназначены для выплавки ферромolibдена марок М1, а марки КМ3 - для ферромolibдена марок Мо2 и Мо3 (табл.12 [58]):

Таблица 12.

Содержание примесей в ферромolibдене (не менее 55% Мо)

Марка	Примеси, % не более						
	C	Si	S	P	Sb	Cu	Sn
Мо1	0,10	1,0	0,10	0,10	0,05	0,80	0,05
Мо2	0,15	1,5	0,15	0,15	0,08	1,5	0,08
Мо3	0,20	2,0	0,20	0,20	0,10	2,5	0,10

Для производства чистой трехокиси молибдена пригодны молибденовые концентраты всех выпускаемых марок. Трехокись молибдена для производства металла на заводах СНГ получают термическим разложением парамolibдата аммония

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, чистоту которого характеризует табл. 13. [58].

**Состав парамолибдата аммония (1-ый сорт):
содержание примесей отнесено к количеству молибдена в
соли**

Примесь	Содержание, % не более	Примесь	Содержание, % не более
Кремний (SiO ₂)	0,03	Полуторные окислы	0,03
Марганец	0,01	В том числе Fe ₂ O ₃	0,01
Мышьяк	0,005	Щелочные металлы : (в пересчете на NaCl)	0,01
Никель	0,005		
Сера	0,05	Щелочноземельные металлы (CaO+MgO)	0,008
Фосфор	0,002		
Цинк	0,1		

6. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНОВЫХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Молибденовые концентраты являются исходным сырьем для производства многих соединений молибдена, применяющихся в технике.

Первым этапом переработки молибденовых концентратов при выпуске любого соединения в промышленности является окислительный обжиг, при котором концентрат, окисляясь, превращается в огарок, содержащий трехокись молибдена, загрязненная рядом примесей. Полученная трехокись называется техническим молибденовым ангидридом и является материалом для выплавки ферромolibдена, получения чистой трехокиси, молибдата кальция и других солей молибдена.

Для выплавки ферромolibдена используют концентраты, содержащие очень малые количества фосфора, мышьяка, серы и меди, так как эти примеси резко ухудшают качество получаемых в дальнейшем сталей. Выплавлять ферромolibден можно и из необоженного концентрата, однако этот метод практически не применяется ввиду загрязнения получаемого продукта серой.

С целью получения из огарка чистой трехокиси применяется метод возгонки его при высоких температурах или химическая переработка (гидрометаллургическая переработка).

При химической переработке огарок обрабатывают растворами аммиака, щелочи или соды. Молибден при этом переходит в раствор в виде молибдата аммония или натрия. После допол-

нительной очистки из растворов выделяется парамолибдат аммония или молибденовая кислота. При прокаливании полученных продуктов удается получить чистую трехокись молибдена.

Молибдат кальция может быть осажден из раствора молибдата натрия, или молибдата аммония хлористым кальцием, или известковым молоком.

Помимо окислительного обжига, имеются еще ряд способов вскрытия молибденита. К таким способам относится хлорирование концентрата, сплавление с сульфатом натрия и углем. Однако в настоящее время промышленного значения они не имеют.

Одним из распространенных методов является гидрометаллургический метод разложения молибденита азотной кислотой. Металлический молибден в виде порошка обычно получают восстановлением чистой трехокиси молибдена в токе водорода.

Сырьем для получения чистой трехокиси молибдена в СНГ служит в основном парамолибдат аммония, методы, получения которого будут рассмотрены ниже.

6.1. Способы переработки молибденитовых концентратов

Молибденитовые концентраты служат основным сырьем для производства ферромolibдена и химических соединений молибдена различной степени чистоты, главным из которых является трехокись молибдена, парамолибдат аммония, молибдат натрия и молибдат кальция.

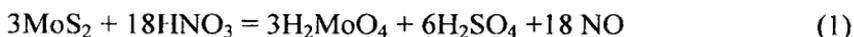
Основным и практически единственным широко применяемым в промышленности методом первоначальной обработки молибденита является окислительный обжиг, в результате которого в огарке получают трехокись молибдена, загрязненная примесями. Обожженный продукт является исходным материалом для выплавки ферромolibдена и получения чистых соединений молибдена.

При получении чистой окиси молибдена применяют либо способ возгонки MoO_3 , либо химическую переработку огарка. Последняя заключается в выщелачивании огарка растворами аммиака, соды и едкого натра. Молибден при этом переходит в растворов виде соответствующего молибдата, а затем выделяется из раствора в виде молибденовой кислоты или парамолибдата аммония, из которых получают чистую трехокись молибдена.

34091

В литературе описан ряд других методов вскрытия молибденита. Большинство из них не имеет в настоящее время практического применения.

Разложение кислотами. Многократная обработка молибденита горячей азотной кислотой приводит к окислению минерала и образованию молибденовой кислоты по реакции:



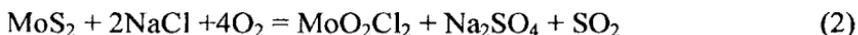
После отделения раствора молибденовая кислота может быть растворена в аммиаке или растворе щелочи с последующим осаждением из раствора чистых соединений. При кислотном вскрытии молибденита полное вскрытие минерала достигается лишь при многократной, длительной обработке его азотной кислотой.

Способ хлорирования приблизительно выражается уравнением:

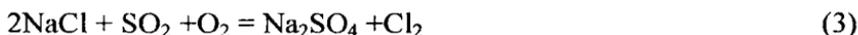


По одному из методов молибденитовый концентрат хлорируют при 270°, соответствующей температуре кипения MoCl_5 . При этом отгоняется хлорид молибдена, а хлориды железа, меди и кремнезем остаются в твердом остатке.

Хлорирование может также осуществляться в атмосфере, содержащей кислород. При этом в результате хлорирования образуется оксихлорид MoO_2Cl_2 . Для выделения молибденовой кислоты хлориды разлагают водой или паром. В качестве хлорирующего агента предложено использовать поваренную соль, при окислительном обжиге молибденита в смеси с поваренной солью образуются летучие оксихлориды молибдена, например по реакции:



Эта реакция протекает в две стадии: в первой стадии происходит окисление молибденита с образованием MoO_3 и SO_2 , во второй – реакция между NaCl и SO_2 , с выделением хлора:

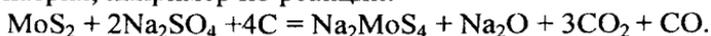


Активный хлор затем хлорирует трехокись молибдена.

Хлорирование целесообразно применять для различных промпродуктов и хвостов обогащения.

Даже при весьма низком содержании молибдена (от 0,1 до 1%) метод хлорирования обеспечивает высокое извлечение молибдена из перерабатываемого продукта. Другие методы (например, обжиг с последующим выщелачиванием) значительно менее эффективны, так как при тонкой вкрапленности минералов молибдена, характерной для очень бедного сырья, только газообразный реагент обладает необходимой «проникающей» способностью, обеспечивающий высокую степень разложения концентрата.

Способ сплавления с сульфатом и углем. Сплавление молибденита с Na_2SO_4 и углем приводит к образованию сульфомолибдата натрия, например по реакции:



При выщелачивании сплава водой сульфосоли переходят в раствор. Затем раствор подкисляют соляной или серной кислотой для выделения молибдена в виде трисульфида MoS_3 .

Метод предложен для некондиционных концентратов с повышенным содержанием меди. Основная масса меди отделяется при плавке благодаря легкости сплава по удельному весу: в верхней части концентрируются сульфосоли молибдена, вольфрама, мышьяка и олова, в нижней – сульфиды меди, свинца и висмута. Оставшаяся часть меди отделяется при водном выщелачивании сплава.

Метод может найти применение для извлечения молибдена из некоторых видов сложных промпродуктов обогащения, содержащих, кроме молибдена, медь, свинец, висмут и другие компоненты.

6.2. Окислительный обжиг молибденовых концентратов

Основной, широко применяемый в промышленности способ разложения молибденитовых концентратов, независимо от типа выпускаемого продукта, - окислительный обжиг. Продукт обжига (огарок), содержащий трехокись молибдена и ряд других соединений, служат исходным материалом для выплавки ферромolibдена и получения химических соединений (триоксида молибдена, молибдата кальция и др.).

В производстве химических соединений разложение молибденита можно осуществлять гидрометаллургическими методами, исключаящими предварительный окислительный обжиг.

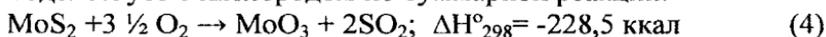
6.3. Физико-химические основы окислительного обжига молибденитовых концентратов

При обжиге молибденитовых концентратов протекает ряд химических реакций, которые могут быть подразделены на четыре группы:

1. Окисление молибденита кислородом до трехокси молибдена.
2. Вторичное взаимодействие молибденита с трехокисью молибдена с образованием низших окислов молибдена.
3. Окисление сульфидных минералов сопутствующих элементов (меди, железа, цинка, свинца) с образованием окислов и сульфатов.
4. Взаимодействие между трехокисью молибдена и кислородными соединениями других металлов (окислами, сульфатами, карбонатами) с образованием молибдатов.

6.3.1. Кинетика и химизм окисления молибдена

Дисульфид молибдена при температуре выше 500° интенсивно взаимодействует с кислородом по суммарной реакции.



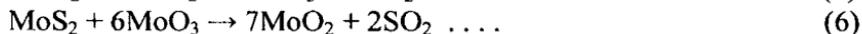
Реакции, сопровождающиеся столь большой убылью свободной энергии, практически необратимые: окисление MoS_2 должно протекать при столь угодно малой концентрации кислорода в газовой фазе.

По мере окисления частицы молибденита покрываются оболочкой образующейся трехокси молибденита. Поэтому скорость окисления определяется структурой окисной оболочки, через которую кислород и сернистый газ должны диффундировать в противоположенном направлении.

В результате изучения скорости реакции продуктов окисления компактных образцов молибденита (полученных прессованием порошка MoS_2 в цилиндрической прессформе) А.Н. Зеликман и Л.В. Беляевская пришли к следующим заключениям о кинетике и химизме окисления молибденита [27]:

1. В интервале температур 400-600°C молибденит взаимодействует с кислородом с образованием MoO_3 минуя стадию образования двуокиси молибдена. Наблюдаемая при температуре 600° промежуточная прослойка MoO_2 обусловлена реакцией вторичного взаимодействия MoS_2 с MoO_3 .

Таким образом, при 600°C протекают следующие реакции:



При 400-500°C единственный обнаруживаемый продукт окисления – MoO_3 , так как реакция (6) протекает при этих температурах со значительно меньшей скоростью, чем реакции (5) и (7).

2. Скорости и закономерности окисления MoS_2 при различных температурах зависят от структуры оболочек твердых продуктов. При 600°C оболочка MoO_3 рыхлая и не оказывает существенного диффузионного сопротивления. Зависимость глубины окисления от времени носит линейный характер, т.е. скорость процесса определяется скоростью химической реакции. (Осуществляется кинетический режим). Константа скорости $K_{600}=0,085$ мм/мин [58].

При 500°C окисная оболочка более плотная. В этом случае по мере ее утолщения происходит переход от кинетического режима к промежуточному, а затем к чистой диффузионному [26].

При 400°C окисная оболочка плотная и механически отделяет поверхность минерала от газовой фазы. Осуществляется чисто диффузионной режим, характеризуемый параболической зависимостью $x^2 = Ki$ ($K = 1,5 \cdot 10^{-12}$ мм²/мин.). Это объясняет отсутствие фронта окисления при 400° [58].

3. Первоначальный процесс взаимодействия кислорода с дисульфидом молибдена – химическая адсорбция молекул кислорода на поверхности минерала. Это объясняется реагированием с MoS_2 лишь тех молекул кислорода, которые адсорбированы на активных участках его поверхности, что приводит к ослаблению и даже разрыву связей атомов в молекуле кислорода.

При окислении молибденита переходными могут быть соединения типа оксисульфидов, образующихся в результате поверхностных реакций на участках со свободной валентностью (MoS_2):



Или



На образование промежуточных соединений подобного типа затрачивается энергия активации. Дальнейшее взаимодействие кислорода с ними идет самопроизвольно с выделением энергии.

Опубликованы работы, в которых изучалась кинетика окисления в кипящем слое частиц синтетического дисульфида молибдена (размер зерен 0,15 – 02 мм [5] и гранул молибденитового концентрата крупностью от 0,5 до 2,6 мм, имевших пористость ~55% [6]).

Величина кажущейся энергии активации, рассчитанная из кинетических данных, составляет 43ккал, что указывает на протекание процесса в кинетической области [6].

В интервале температур 550-620°C скорость окисления в кипящем слое не зависит от концентрации кислорода в газовом потоке, т.е. реакция имеет нулевой порядок по кислороду [5,6].

6.3.2. Температура воспламенения молибдена

Температура воспламенения сульфида – важная кинетическая характеристика реакции взаимодействия сульфида с кислородом. Выше температуры воспламенения окисление сульфида может протекать самопроизвольно, за счет теплоты реакции.

Температура воспламенения определяется соотношением между скоростью выделения тепла в результате экзотермической реакции $(dQ/dt)_{\text{пр}}$ и скоростью отвода тепла $(dQ/dt)_{\text{отв}}$. Выше температуры воспламенения $(dQ/dt)_{\text{пр}} > (dQ/dt)_{\text{отв}}$. Это обуславливает возможность самопроизвольного развития процесса. Окисление сульфида начинается при температурах ниже температуры воспламенения, но в этом случае $(dQ/dt)_{\text{пр}} < (dQ/dt)_{\text{отв}}$ [71].

Обжиг идет с большим выделением тепла и может протекать самопроизвольно. Дополнительный нагрев требуется только для зажигания материала в начале обжига и удаления остатков серы в конце.

При теоретически необходимом количестве воздуха отходящие газы должны содержать 13 % SO_2 . Обычно же обжиг проводят с

большим избытком воздуха, который с одной стороны способствует лучшему окислению материала, а с другой – понижает температуру обжига. Содержание SO_2 в отходящих газах производственных печей не превышает 5%.

Наряду с основной реакцией в процессе обжига проходит ряд побочных реакций, которые можно разбить на три основные:

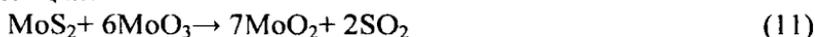
1. Взаимодействие между молибденитом и MoO_3 .

2. Окисление примесей с образованием окислов и сернокислых солей.

3. Образование молибдатов при взаимодействии между трехокисью молибдена и примесями.

Рассмотрим эти реакции:

Взаимодействие молибденита и MoO_3 . Исследованиями А.Н. Зеликмана было установлено, что при отсутствии воздуха внутри спекшихся кусков молибденит реагирует с трехокисью молибдена по реакции:



Возможно также реагирование с образованием промежуточного окисла Mo_4O_{11} :



Из термодинамических расчетов следует, что реакция (11) может протекать при температурах выше $250^\circ C$ (табл. 14.) [39].

Таблица 14.

Температура, $^\circ C$	ΔZ° , ккал/моль	Равновесное давление P_{SO_2} , ат
25	+14890	$3,44 \cdot 10^{-6}$
250	0,00	1,0
300	-3710	5,15
600	-21710	$5,2 \cdot 10^2$

Автором [25] было изучено взаимодействие MoO_3 с MoS_2 в интервале температур $400-700^\circ C$ в вакууме (при начальном давлении 0,1-0,5 мм рт.ст.) и в атмосфере аргона. В ходе реакции фиксировали количество выделившегося сернистого газа. О составе продуктов судили по фазовому рентгенографическому и химическому анализу.

Скорость взаимодействия резко увеличивается при температурах выше $550^\circ C$, что объясняется относительно высоким

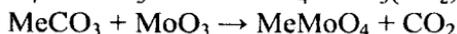
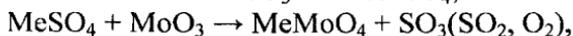
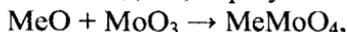
давлением пара MoO_3 и возможностью протекания реакции с участием газовой фазы (давление пара при 600°C $\sim 0,005$ мм рт.ст., при 700°C $\sim 0,05$ мм). Продукты реакции при $600-700^\circ\text{C}$ темно-коричневого цвета содержат двуокись молибдена.

Поскольку двуокись молибдена мало растворима в растворах аммиака или соды, используемых при выщелачивании молибдена из огарков, необходимо проводить обжиг в условиях, исключая возможность протекания реакции между MoS_2 и MoO_3 .

6.3.3.Образование молибдатов

6.3.3.1.Системы молибдат – трехокись молибдена

При окислительном обжиге молибденового концентрата примеси сульфидных минералов меди, железа, цинка, свинца превращаются в окислы, частично в сульфиды. В концентратах часто содержится карбонат кальция (минерал кальцит), иногда карбонат магния (магнезит). Окислы, сульфаты и карбонаты названных элементов в интервале температур $500-700^\circ\text{C}$ активно реагируют с трехокисью молибдена, образуя молибдаты:



Термохимические свойства ряда молибдатов приведены в табл. 15. [58].

Таблица 15.

Термохимические свойства некоторых молибдатов.

Молибдат	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	ΔH_{298}^0 ккал/моль	ΔZ_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0 э.е.
CaMoO_4	~ 1515	$-369,5 \pm 0,3$ [26]	$-314,0 \pm 0,3$ [26]	$29,3 \pm 0,2$ [27]
MgMoO_4	-	$-334,8 \pm 0,2$ [26]	$-309,7$ [26]	$28,4 \pm 0,2$ [27]
PbMoO_4	$1063,5$ [22]	$-249,7 \pm 0,9$ [25]	-	-
FeMoO_4	1056 [23]	$-257,2$ [24]*	$-236,1$ [24]*	$50,6$ [24]*
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	956 [23]	$-258,1$ [24]*	$-235,3$ [24]*	$30,9$ [33]
ZnMoO_4	990 [30]	$-708,2$ [28]	-	-
CuMoO_4	820 [15]	$-272,4$ [24]*	$-249,4$ [24]*	$37,6$ [24]*
	(с разложением)	$-225,7$ [24]*	$-202,7$ [24]*	$35,6$ [24]*
Na_2MoO_4	687	$-350,4$ [41]	-	$38,1$ [27]

* Оценочные значения

Возможность образования молибдатов при нагревании ряда окислов с трехокисью молибдена была установлена Тамманом и Вастергольдом [63] по термограммам нагревания смесей окислов.

В последующем условия образования молибдатов при нагревании окислов или солей различных металлов с MoO_3 изучали А.Н. Зеликман и Белявская [62,64], Гинстлинг и Фрадкина [65], Козманов [66], Рейнгольд и Смагунов [67]. В этих работах использовали дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый и химический анализы, проведен полный анализ химических свойств исходных смесей и продуктов их нагревания. Высокая химическая активность трехокси молибдена в рассматриваемых реакциях объясняется двумя обстоятельствами [62]:

а) низкой температурой начала спекания MoO_3 ($550\text{-}560^\circ\text{C}$), при которой атомы приобретают достаточную подвижность для обмена местами;

б) сравнительно высокой упругостью пара MoO_3 при температурах выше 500°C , обуславливает возможность протекания реакций с участием газовой фазы. При этом существенное значение имеет полимеризованность молекул MoO_3 в парах [75,76].

Молибдат кальция. Взаимодействие MoO_3 с CaO и CaCO_3 с образованием CaMoO_4 наблюдается при температурах 400 и 300°C соответственно и активно протекает при температурах выше 500°C [62,64,67].

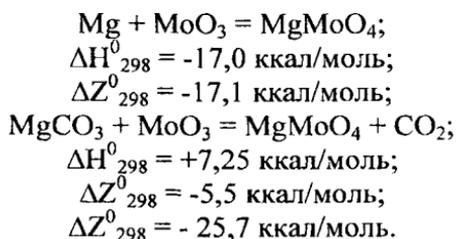
Реакция $\text{CaO} + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4$ сопровождается значительным тепловым эффектом ($\Delta H_{298}^0 = -42,4$ ккал/моль), что отмечается на термограммах нагревания. Между тем при нагревании смеси CaCO_3 с MoO_3 термические эффекты не наблюдаются, так как реакция $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$ протекает с очень малым изменением энтальпии ($\Delta H_{298}^0 = +0,25$ ккал). Однако убыль свободной энергии реакции значительна. Она может быть рассчитана по приближенному уравнению [58]:

$$\begin{aligned}\Delta Z_{T}^0 &= 250 - 39,8 T^* ; \\ \Delta Z_{298}^0 &= - 11,65 \text{ ккал}; \\ \Delta Z_{773}^0 &= - 30,55 \text{ ккал}.\end{aligned}$$

Взаимодействие CaCO_3 и MoO_3 наблюдается при температурах значительно ниже температуры диссоциации карбоната кальция ($800\text{-}900^\circ\text{C}$).

При температурах интенсивного протекания реакции (550-650°C) в начальный момент+ присутствующая в газовой смеси трехокись молибдена непосредственно реагирует с карбонатом кальция. В дальнейшем процесс состоит из возгонки MoO_3 , диффузии ее через оболочку CaMoO_4 , химического взаимодействия и диффузии CO_2 через оболочку твердого продукта.

Молибдат магния. Окись и карбонат магния реагируют с MoO_3 при температурах 500-700°C с образованием MgMoO_4 [48]:



Первая реакция протекает со значительным выделением тепла, вторая – эндотермическая, что обусловлено эндотермическим эффектом диссоциации карбоната магния.

Молибдаты железа. Молибдат двухвалентного железа FeMoO_4 образуется в результате реакции между FeO и MoO_3 в интервале температур 500-700°C при отсутствии воздуха (начало реакции наблюдается при 300°C). Цвет продукта черный. Благоприятные условия для возникновения FeMoO_4 создаются при образовании в процессе обжига спекшихся кусков, куда затруднен доступ воздуха. При нагревании на воздухе при температурах выше 500°C FeMoO_4 окисляется с образованием Fe_2O_3 и MoO_3 [62,66]. На термограммах нагревания смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ не наблюдается экзотермических эффектов, отвечающих взаимодействию в твердом состоянии. На этом основании, авторы работ [63,64] заключили, что между этими окислами нет химического взаимодействия, с образованием ферримолибдата $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Однако, Козманов [66] с помощью рентгенографии установил, что при нагревании смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, начиная с 700°C, образуется $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, причем непременное условие для протекания реакции – достаточно большая концентрация паров MoO_3 в окружающей атмосфере. Цвет продукта светло-песчаный. Тот же вывод о химическом взаимодействии между Fe_2O_3 и MoO_3 сделан в более

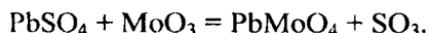
поздней работе [67], где был использован метод высокотемпературной рентгенографии, причем $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ образовался в интервале температур 530-600°C. Ферримолибдат при нагревании на воздухе диссоциирует на Fe_2O_3 и MoO_3 и быстро разлагается при 900°C.

Молибдат меди. Окись и сульфат меди реагирует с MoO_3 в интервале температур 300-700°C образованием CuMoO_4 – вещества желто-зеленого цвета. По данным работ [62,64], CuMoO_4 плавится с разложением при 820°C и образует эвтектику с MoO_3 , отвечающую составу 42,2% (по массе) CuMoO_4 , плавящуюся при 560°C. Согласно более поздней публикации, в системе MoO_3 - CuO существуют два молибдата: CuMoO_4 и $3\text{CuO}\cdot 2\text{MoO}_3$. Оба молибдата плавятся с разложением при 850 и 870°C соответственно. Авторы нашли, что эвтектика MoO_3 - CuMoO_4 плавится при 710°, а найденная в работе [64] температура эвтектики в действительности соответствует полиморфному превращению CuMoO_4 , наблюдаемому при 550-560°C.

Молибдат цинка. Реакция между окисью цинка и MoO_3 с образованием ZnMoO_4 наблюдается выше 400°C и интенсивно протекает в интервале 600-700°C [15]. Продукт реакции белого цвета с розовым оттенком.

Систему MoO_3 - ZnO изучали авторы работ [68] и [69], данные которых несколько расходятся. По данным Зобниной и Кислякова [69], молибдат цинка плавится конгруэнтно при 990°C и образует эвтектику с MoO_3 состава, % (мол.) 81,3 MoO_3 и 18,7 ZnO , плавящуюся при 660°C. По данным работы [68], эвтектика имеет состав 15,9% (мол.) ZnO и плавится при 707°C.

Молибдат свинца. Окись свинца PbO и трехокись молибдена реагируют при температурах выше 340°C с образованием PbMoO_4 [62]. Взаимодействие сульфата свинца с MoO_3 отмечается выше 550°C [67]:



Система MoO_3 – PbMoO_4 имеет одну эвтектику при содержании 49% (по массе) PbMoO_4 , плавящуюся при 670°C. Молибдат свинца плавится без разложения при 1063°C [68].

7. ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Для обжига концентратов применяются следующие виды обжиговых печей [146]:

1. Подовые печи с ручным перемешиванием.
2. Трубчатые вращающиеся печи.
3. Многоподовые печи с механическим перемешиванием.
4. Печи обжига в «кипящем слое».

Выбор того или иного типа печи зависит от состава обжигаемых концентратов и главным образом от масштабов производства.

7.1. Подовые печи

Подовые печи – наиболее старый и примитивный вид обжиговых печей, применяемый при небольших объемах производства. Подовые печи разделяют на две группы: огневые (пламенные) и муфельные. Основным отличием этих групп является то, что в муфельных печах топочные газы, омывающие муфель, не смешиваются с газами, выделяющимися при обжиге, и не загрязняют огарка, тогда как в огневых печах такого разделения газов нет.

Огневая печь (пламенная) – состоит из топки, рабочей камеры и газоотводящей системы.

Топкой называется та часть печи, в которой происходит сжигание топлива. Для твердого топлива топки состоят из колосниковой решетки, на которой располагается топливо, поддувала – пространства под решеткой, через которое подается на колосники воздух, необходимый для сгорания топлива, и топочного пространства, расположенного над колосниковой решеткой.

Рабочей камерой называется та часть печи, в которой производится окисление концентрата и получение огарка. От топки рабочая камера отделяется порогом, препятствующим попаданию огарка в топку, а также предохраняющим материал от загрязнения золой и несгоревшими частицами топлива. Помимо этого, порог способствует лучшему перемешиванию горячих газов и воздуха.

При работе на жидком или пылевидном топливе вместо топок с колосниковой решеткой применяются форсунки.

Колосниковые топки располагаются в передней части печи в торцевой стенке, форсунки же могут быть установлены в любой части печи по ее длине.

Газоотводящая система состоит, из газоходов, вентилятора для отсоса выделяющихся газов и выбросной трубы. Для улавливания пыли, образующейся при обжиге концентрата, по ходу газов устанавливаются пылевые камеры или другие пылеулавливающие аппараты. На рис. 1. изображен разрез огневой печи.

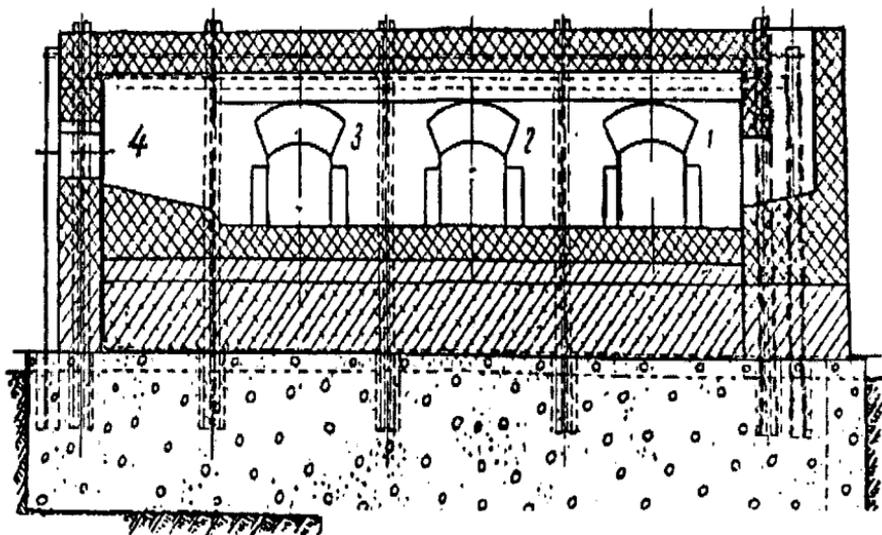


Рис. 1. Разрез огневой печи для обжига молибденита.
1,2,3 – окна; 4 – отверстие для форсунки.

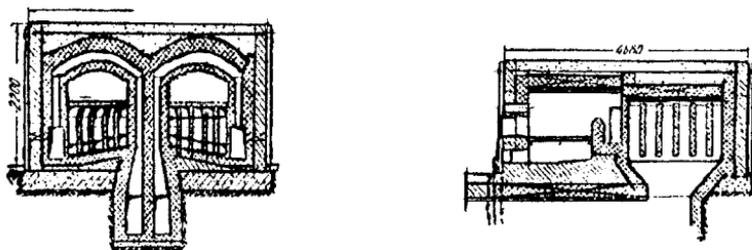


Рис. 2. Спаренная муфельная печь.

Муфельные печи – На рис. 2. изображена спаренная муфельная печь. При обжиге в муфельных печах определенное количество концентрата загружается в под. Обогрев муфеля производится через стенки топочными газами, поэтому для муфельных печей характерно постоянство температур по всей поверхности пода.

Нужная температура поддерживается путем уменьшения или повышения интенсивности горения топлива. В остальном, обжиг в муфельных печах почти не отличается от обжига в огневых.

Недостатки подовых печей. Главным недостатком обжиговых печей являются:

- Большие затраты ручного труда.
- Малый съем огарка с квадратного метра площади пода.
- Большие потери ценного концентрата, вызванные большим пылеуносом и значительными механическими потерями. По данным одного из заводов, эти потери составили 4,9% всего концентрата, пошедшего на обжиг.
- Значительный расход топлива.

7.2.Трубчатые (барабанные) вращающиеся печи

Для обжига молибденовых концентратов применяются барабанные вращающиеся печи. Конструкция печи изображена на рис.3.

Применение печей с вращающейся трубой позволяет значительно повысить съем огарка и дает возможность осуществить непрерывный обжиг.

Недостатком печей с вращающейся трубой является отсутствие возможности точного регулирования температуры по длине печи, вследствие чего температура повышается до 750-800°, материал оплавляется, комкуется и налипает на стенки. Образующийся MoO_3 частично возгоняется. Налипание при перегреве может быть настолько значительным, что образовавшиеся на стенках печи кольцеобразные настывы из спеченного материала полностью перекрывают сечение печи и преграждают доступ очередным порциям концентрата. Такие настывы производственники, часто, называют «козлами». Однако даже при отсутствии настывей, образовавшиеся при перегреве комья материала диаметром 10-40 мм плохо поддаются обжигу, вследствие чего материал, выходящий из печи, приходится размалывать и дополнительно обжигать.

Температурный режим печи, являющийся основным показателем обжига, зависит от величины загрузки, количества подаваемого воздуха, количества сульфидной серы в концентратах, а также от количества тепла, вводимого при сжигании топлива.

Как показали опытные работы, лучшие результаты могут быть получены при установке двух барабанных печей последовательно с таким расчетом, чтобы в первой из них проходило выгорание основной массы сульфидной серы, при температуре 560-580° за счет тепла реакции, а во второй – выжигались остатки серы при температуре 620-640° за счет нагрева.

К другим недостаткам барабанных печей может быть отнесен значительный пылеунос, поэтому перед выбросом газов в атмосферу должно быть хорошо налажено система пылеулавливания.

7.3. Многоподовые печи с механическим перемешиванием

В практике СНГ многоподовые печи для обжига молибденовых концентратов применяются редко, хотя широко используются для обжига железных, цинковых, медных и других сульфидных концентратов.

В США многоподовые печи для обжига молибденита установлены на предприятиях компании «Клаймакс Молибдениум».

Устройство печи. Печь (рис. 4) состоит из цилиндрического вертикального стального корпуса, футерованного изнутри шамотным кирпичом, вертикального полого центрального вала с перегребными устройствами, футерованного снаружи, механического привода, воздушной и газоотводящей систем.

Число подов в печах колеблется от 8 до 12. Диаметр барабана печи 4-5,4 м.

Корпус печи для удобства обслуживания устанавливается на колоннах высотой до 3 м. Под корпусом расположен привод печи. Для обслуживания подов в корпусе против каждого пода имеются специальные дверцы.

Центральный полый вал печи проходит по всей ее высоте и крепится на специальном подпятнике, установленном в фундаменте. Рукава по всей своей длине имеют полости для воздушного охлаждения.

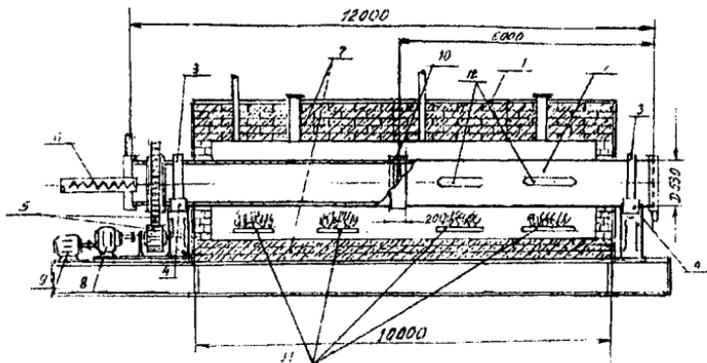


Рис. 3. Схема печи с вращающейся трубой.

Номера узлов	Наименование узлов	Кол-во	Материал
1	Корпус печи	1	Ст.3, Ст.7
2	Труба L=6000мм, D= 530мм	2	20X23H18
3	Бандаж	2	Ст.45
4	Опорные ролики	4	Ст. 40x50
5	Зубчатая передача (шестерня с внешним зацеплением)	Ведущая шестерня Ведомая шестерня	Ст.45 Ст.50 Ст.35, 35А Ст.5, 45А
6	Шнек занрузочный	1	Ст.40, Ст.50
7	Огнеупорный кирпич 230x114x65мм	-	ШБ-5
8	Редуктор 24М-80	2	
9	Электродвигатель	1	
10	Муфта	1	20X23H18
11	Горелки газовые	4	Н/СТ
12	Накладки ребер жесткости	16	20X23H18

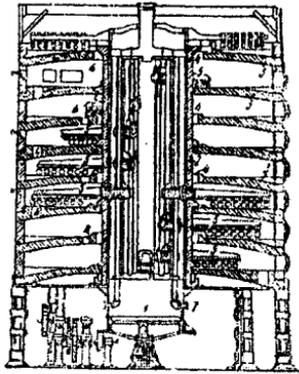


Рис. 4. Разрез многоподовой печи:

1—опора для вала; 2—центральный вал; 3—свод печи; 4—отверстия в подах; 5—перегребатели; 6 — кожух печи; 7—воздушные трубы.

К рукавам подсоединяются съемные чугунные или стальные гребки. Внутри вала имеется специальная разводка воздушных труб для охлаждения рукавов. Таким образом, центральный вал печи одновременно служит несущей конструкцией вращающегося перегребного механизма и местом для монтажа труб воздушного охлаждения.

В каждом своде сделаны отверстия, через которые может просыпаться концентрат. Расположение отверстий чередуется: на всех нечетных подах отверстия размещаются вокруг центрального вала, на всех четных — по периферии.

Вращение перегребного вала с системой перегребающих устройств осуществляется с помощью электромотора через шестерчатый привод печи. Скорость вращения вала $2/3-1$ об/мин.

Воздух подается индивидуально на каждый под. Образующиеся газы отводятся от каждого пода отдельно, в связи с чем температуру по подам можно регулировать.

Работа печи. При пуске печи материал нагревается с помощью газовых горелок, установленных на нескольких подах. При нормальной работе горелки работают только на нижних подах.

Концентрат загружается на верхний просушивающийся под, передвигается гребками по поду и пересыпается на второй под и т.д. Постепенно материал загорается и в горящем состоянии,

пересыпаясь с пода на под, окисляется. С нижнего пода разгружается готовый огарок.

Хорошее перемешивание, а также интенсивное окисление во взвешенном состоянии в момент пересыпания материала, возможность точной регулировки температур позволяет получать весьма качественные огарки с содержанием остаточной сульфидной серы не выше 0,2%.

Производительность печей достигает 60-70 кг с квадратного метра в сутки.

К недостаткам печей следует отнести быстрый выход из строя гребков, а также значительный пылеунос, составляющий 8-10% от исходного материала. Однако, как показала практика работы, при хорошем пылеулавливании пыль удается почти полностью вернуть в процесс.

Контроль производства. При обжиге устанавливается контроль за количеством концентрата поступающего на обжиг; температурой, тягой и охлаждением; качеством обжига по степени выщелачиваемости огарка и содержанию в нем сульфидной серы; количеством, составом и запыленностью отходящих газов.

7.4. Обжиг в кипящем слое

Способ основан на продувании воздуха через слой нагретого концентрата. Название «кипящий слой» часто заменяется другими терминами: псевдожидкий слой, вихревой слой. Большинство этих терминов основано на стремлении выразить сходство свойств кипящего слоя с жидкостью.

Свойства кипящего слоя. Если расположить слой зернистого материала на решетке и продувать через него воздух, то с увеличением скорости подаваемого воздуха будет наблюдаться изменение физических свойств сыпучего материала.

При небольших скоростях воздуха слой лежит неподвижно и объем его не изменяется. Воздух, проходя снизу вверх, как бы фильтруется. Слой материала называется в этом случае «фильтрующим слоем».

При увеличении скорости воздуха наступает момент, когда давление воздуха становится равным весу слоя зернистого материала. Частицы материала в слое уже поддерживаются потоком воздуха и отделяются одна от другой. Объем слоя растет.

Слой становится похожим на вязкую жидкость. Он может, как жидкость перемещаться от верхнего уровня к нижнему, перетекать по трубам.

При перемешивании слоя твердым предметом последний почти не встречает сопротивления.

Частицы материала начинают интенсивно перемешиваться, слой напоминает собой кипящую жидкость и называется «кипящим слоем».

Мелкие зерна материала при кипении выносятся из слоя, однако их вынос не превышает какой-то определенной величины.

Еще более значительное увеличение скорости воздуха приводит к тому, что из слоя начинает выноситься и более крупные зерна, весь слой постепенно поднимается и переходит во взвешенное состояние.

На рис.5. изображены три стадии состояния зернистого материала.

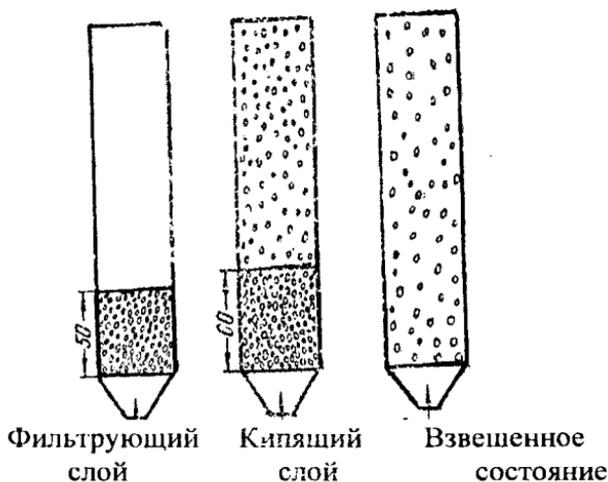


Рис. 5. Три стадии состояния зернистого материала.

Таким образом, в определенном интервале скоростей воздуха можно иметь устойчивое, равномерное «кипение» материала. При кипении происходит интенсивное перемешивание материала с воздухом. Этот принцип и положен в основу обжига в кипящем слое.

Основные преимущества обжига в кипящем слое следующие:

1. В кипящем слое все частицы концентрата имеют хороший контакт с воздухом, поэтому процессы окисления протекают с большей скоростью. Производительность печей обжига в кипящем слое во много раз больше, чем производительность всех других печей.

2. Циркулирующий концентрат является эффективным переносчиком тепла, а непрерывное перемешивание слоя обеспечивает выравнивание его температуры даже при реакциях с большим выделением тепла. Благодаря этому, применив охлаждение, температуру слоя можно поддерживать на заданном уровне и свести до минимума нежелательные побочные реакции.

3. Ввиду хорошего перемешивания и постоянства температуры получаемый огарок всегда однороден.

4. Для обжига в кипящем слое можно применять концентраты с любой влажностью, так как влага, попадающая в кипящий слой, мгновенно испаряется.

5. Обжиг протекает за счет тепла, выделяющегося при реакции, поэтому энергетические затраты при обжиге в кипящем слое резко сокращаются.

6. Обжиг в кипящем слое создает благоприятную почву для эксплуатации печей с высокой производительностью, с полной механизацией и автоматизацией процесса при хорошем качестве получаемого материала.

Для качественного обжига молибденовых концентратов, как уже отмечалось, важными условиями являются:

- а) строгое соблюдение температурного режима;
- б) обеспечение хорошего контакта материала с воздухом для ликвидации возможной реакции образования;
- в) снижение интенсивности реакций в твердой фазе, связанных с образованием различных молибдатов.

Все эти условия могут быть обеспечены при обжиге в кипящем слое, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется проектированию и строительству таких печей.

7.5. Печь для обжига в кипящем слое

Разрез печи и схема установки показаны на рис. 6 и 7. Печь состоит из огнеупорной камеры, воздухораспределительной

решетки (подины), устройства для загрузки и для охлаждения слоя газоходов для удаления газов.

Огнеупорная камера имеет размеры в плане 2400x800 мм при высоте 8 м. Футеровка камеры выполнена слоем жароупорного бетона.

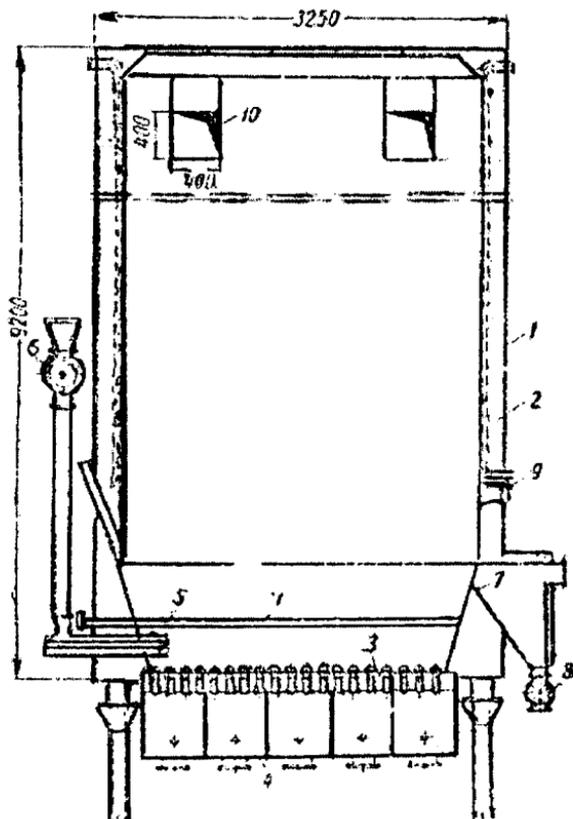


Рис. 6. Вертикальный разрез печи кипящего слоя:
 1—металлический кожух; 2—жароупорный бетон;
 3—беспровальная подина; 4—воздухораспределительные коробки;
 5—шнековый питатель; 6—шлюзовый питатель; 7—разгрузочный порог;
 8—шлюзовый затвор; 9—отверстие для форсунки;
 10 — отверстия для удаления газов; 11—холодильник.

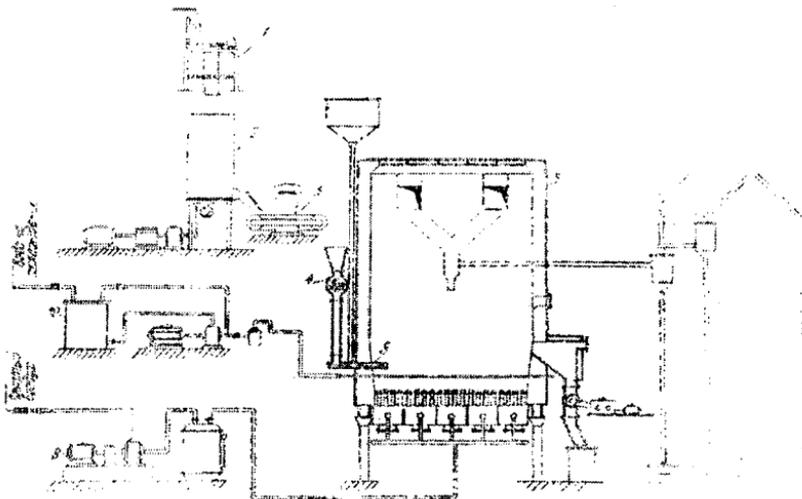


Рис. 7. Схема установки печи кипящего слоя:

- 1—вибросито; 2—бункер с тарельчатым питателем; 3—ленточный питатель с весовым устройством; 4—шлюзовый питатель; 5—шнек; 6—печь кипящего слоя; 7—пылеулавливающие циклоны; 8 — дымосос; 9—компрессор; 10—система подачи охлаждающей воды.

8. ПРОИЗВОДСТВО ЧИСТОЙ ТРЕХОКСИ МОЛИБДЕНА

Основным потребителем чистой трехокси молибдена является промышленность, производящая металлический молибден. Последняя использует трехокись весьма высокой степени чистоты. Содержание MoO_3 должно составлять не менее 99,95%. Чистую окись молибдена получают из огарка методом возгонки MoO_3 или его химической переработки. В последнем случае получение MoO_3 часто сочетается с производством других важных товарных продуктов — парамолибдата аммония, молибдата кальция и молибдата натрия.

Получение MoO_3 по способу возгонки [2].

Молибденовый ангидрид начинает испаряться ниже температуры плавления (в интервале 600-795°). Однако скорость испарения в этом случае невелика. Заметное увеличение упругости паров MoO_3 наступает при температуре плавления (795°)

(Табл. 16.). При температуре 1155° давление паров MoO₃ достигает 760 мм рт.ст.

Таким образом, процесс испарения MoO₃ может быть осуществлен при сравнительно низких температурах порядка 900-1100° [2].

Таблица 16.

Давление пара MoO₃

Температура, °С	Давление, мм рт.ст.	Температура, °С	Давление, мм рт.ст.
600	0,000	850	23,4
610	0,009	900	53,9
625	0,018	950	105,1
650	0,050	1000	179,8
720	0,600	1050	288,3
750	1,750	1100	476,2
800	10,100	1155	760,0

Испарения ускорятся, если пары MoO₃ непрерывно удалять струей воздуха. Скорость испарения может быть также увеличена применением вакуума.

Поскольку исходный материал для осуществления процесса обычно является огарок, важно рассмотреть влияние различных примесей на величину упругости паров MoO₃. Окись кальция и CaCO₃ при температуре 450° реагирует с MoO₃ с образованием CaMoO₄, который термически устойчив и практически не диссоциирует до 1200°. Молибдат меди выше 820° разлагается на MoO₃ и CuO. Молибдат двухвалентного железа окисляется с разложением на Fe₂O₃ и MoO₃. Окись железа и кварц практически не взаимодействуют с MoO₃ и не оказывают влияния на процесс возгонки.

Молибдат свинца PbMoO₄ заметно испаряется при температуре 1050° (температура плавления соли) без разложения. Поэтому в присутствии свинца, во избежание загрязнения возгонов свинцом, процесс следует проводить при температуре ниже 1000°. На рис. 8 приведена схема одного из вариантов процесса возгонки [32]. Обожженный молибденит помещается в кварцевый тигель наклонно вращающейся печи. Наклонное положение позволяет увеличить испарение трехоксида молибдена. Тигель нагревается электроспиралью до температуры 900-1000°, при которой огарок

находится в расплавленном состоянии. В тигель непрерывно подается воздух, струя которого уносит пары MoO_3 . Над печью установлен зонтик, через который воздух с парами MoO_3 подается вентилятором в мешочный фильтр.

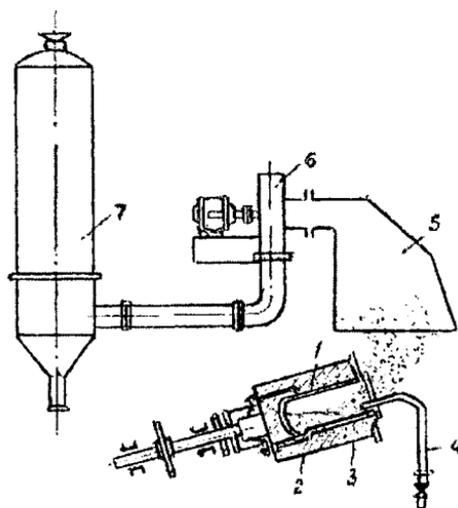


Рис. 8. Схема установки для возгонки MoO_3 :

- 1—кварцевый тигель; 2—кожух; 3—электронагреватель; 4—труба для подачи сжатого воздуха; 5—вытяжной колпак; 6—вентилятор; 7—мешочный фильтр.

Полученный в результате возгонки молибденовый ангидрид весьма дисперсен. Он имеет «вес утряски» $-0,5 \text{ г/см}^3$ и чистоту $99,95 \pm 0,02\%$.

Процесс возгонки может быть осуществлен в печи непрерывного действия с движущимся подом. В общих чертах печь такого типа описана Уиллером [58]. Обожженный молибденит загружается на непрерывно движущийся под печи, покрытый кварцевым песком. Нагрев производится при помощи силитовых стержней. Нагреватели, расположенные над движущимся подом, поддерживают внутри печи температуру $980-1040^\circ$. Расплавленный MoO_3 пропитывает песчаный настил и таким образом создает

«постоянную постель» пода. Над поверхностью пода просасывается воздух, уносящий пары MoO_3 в мешочные фильтры. Материал проходит под нагревательными элементами один раз. За это время успевает испариться около 60% MoO_3 . Остаток снимается с пода скребком и удаляется шнеком. Молибден извлекается из остатка химическими методами. Получающаяся чистая окись (99,97% MoO_3) представляет собой весьма пушистый порошок, неудобный для транспортировки. Перед упаковкой его слегка увлажняют дистиллированной водой, уплотняют и сушат. Насыпной вес в результате увлажнения увеличивается в семь раз.

9. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОГАРКА

Наиболее распространенным является аммиачный способ, принципиальная схема которого приведена на схеме 1. Огарок выщелачивают раствором аммиака. Из полученного аммиачного раствора после очистки его от примесей выделяется парамолибдат аммония или молибденовая кислота.

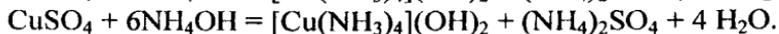
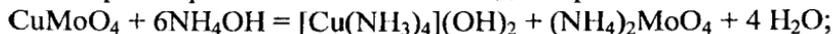
В соответствии с пр. веденной схемой ниже рассматриваются основы и производственное осуществление процесса.

Выщелачивание. При выщелачивании огарка растворами аммиака трехокись молибдена растворяется с образованием молибдата аммония по реакции:



Кроме трехокси молибдена в огарках могут присутствовать молибдат кальция, молибдат двухвалентного железа, молибдаты меди и цинка, сульфаты кальция и меди, двуокись молибдена, кремнезем, окись железа и другие примеси.

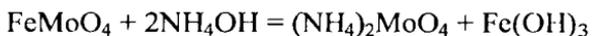
Молибдат кальция практически нерастворим в аммиаке и остается в хвостах после выщелачивания. Молибдат и сульфат меди легко растворяются в аммиачной воде по реакциям:



Вследствие этого большая часть меди из огарка переходит в аммиачные растворы.

Аналогично ведут себя молибдат и сульфат цинка.

Ферромолибдат разлагается при обработке аммиачным раствором, однако, реакция протекает сравнительно медленно вследствие образования пленок нерастворимой гидроксидной окиси железа:



Частично двухвалентное железо переходит в раствор в виде железоаммиачного комплекса:



Двуокись молибдена практически не растворима в аммиачном растворе. В хвостах выщелачивания остаются молибдат кальция, частично молибдат меди, неокислившийся молибденит, двуокись молибдена, кремнезем, окись железа и другие нерастворимые примеси.

Таким образом, извлечение молибдена в раствор зависит от содержания примесей в исходном концентрате, а также от полноты окисления молибденита. Извлечение в раствор колеблется от 95 до 80%, а выход хвостов примерно от 20 до 30%, причем содержание молибдена в хвостах составляет 10-25% и выше в зависимости от степени извлечения молибдена. Выщелачивание огарка производится на холоду растворами аммиака концентрации 8-9% в железном выщелачивателе, в которой легко обеспечивается герметичность. Кроме того, используют выщелачиватели с механическими мешалками. Количество взятого на выщелачивание аммиака должно на 10-15% превышать теоретически необходимое. При недостатке аммиака может образоваться малорастворимый парамолибдат, который остается в хвостах выщелачивания.

Для извлечения всего выщелачиваемого молибдена. Применяют трех-, четырехкратную обработку по принципу противотока.

На повторное выщелачивание поступают влажные или предварительно просушенные растворы и вторично обожженные хвосты выщелачивания.

Крепкие щелока (уд. вес 1,12-1,16) содержат 140-190 г MoO_3 в 1 л.

Очистка растворов от примесей. Основными примесями в растворах являются медь и небольшое количество двухвалентного железа.

Очистка аммиачных растворов от примесей производится путем осаждения сульфидов сернистым аммонием.

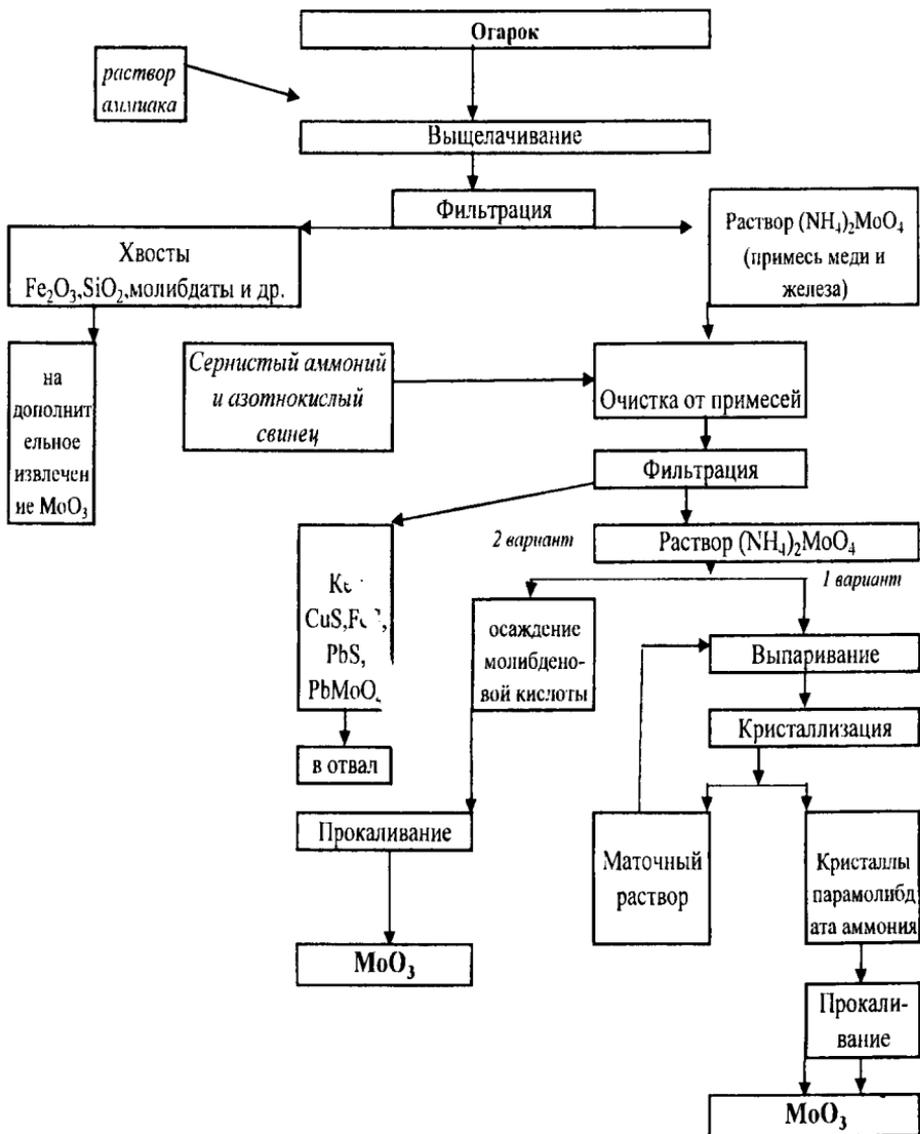
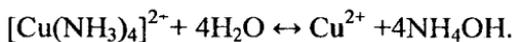


Схема 1. Технологическая схема переработки молибденового огарка аммиачным способом.

Произведение растворимости $L_{\text{CuS}}=8,5 \cdot 10^{-45}$, растворимость CuS составляет $9,1 \cdot 10^{-23}$ моль/л. Это означает, что медь практически полностью может быть выведена из раствора [2].

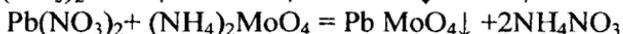
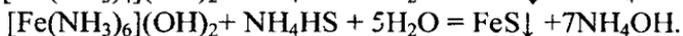
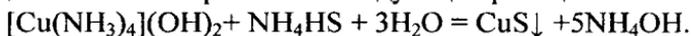
Несмотря на то, что медь связана в прочный комплекс, в растворе имеется некоторая концентрация ионов Cu^{2+} , соответствующая равновесию диссоциации:



Благодаря связыванию ионов Cu^{2+} в CuS равновесие смещается до тех пор, пока не произойдет полное осаждение меди [2]. Железо также практически полностью осаждается из раствора, так как растворимость FeS составляет всего $6 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Для достижения полного осаждения меди и железа в виде сульфидов неизбежно вводят некоторый избыток сернистого аммония. Для удаления последнего в растворы после проверки полноты осаждения меди и железа добавляют азотнокислый свинец. При этом сульфидная сера связывается в нерастворимый сульфид свинца, а избыточные ионы Pb^{2+} образуют нерастворимый молибдат свинца.

В результате обработки сернистым аммонием и азотнокислым свинцом удается очистить раствор от меди и железа и избежать загрязнений его серой. Этим способом, однако, не удаляются примеси цинка и никеля.

В процессе очистки протекают следующие реакции:



Для уменьшения потерь молибдена в виде PbMoO_4 в сульфидном осадке операцию очистки производят, тщательно контролируя процесс с тем, чтобы избыток добавляемых реактивов был минимальным.

Выделение молибдена из аммиачных растворов. Метод нейтрализации. При нейтрализации растворов молибдата аммония в зависимости от конечной кислотности раствора и режима нейтрализации выпадают осадки различного состава и структуры.

При нейтрализации соляной кислотой аммиачного раствора, нагретой до $60-70^\circ$ при $\text{pH}=3,5-4$, выделяются кристаллические

осадки полимолибдатов аммония (парамолибдат, тримолибдат), а при нейтрализации до $\text{pH}=2-3$ – смесь полимолибдатов с молибденовой кислотой. При вливании нагретого до $80-90^\circ$ раствора молибдата аммония в соляную кислоту до установления $\text{pH}=2-3$ выпадает осадок, состоящий в основном из молибденовой кислоты.

Преимущество имеет метод нейтрализации, при котором получают осадки, легче поддающиеся фильтрованию. Для более полного выделения молибдена методом нейтрализации необходимо исходить из концентрированных растворов. С этой целью аммиачные растворы выпаривают примерно до содержания $320-330\text{г/л MoO}_3$ в аппаратах из нержавеющей стали с паровой рубашкой. Нагретый до $60-70^\circ$ раствор нейтрализуют в эмалированном чане до $\text{pH}=3,5-4$ (лиловая окраска бумажки конго). При этом из раствора выделяется $94-96\%$ Мо в виде мелкокристаллического легко фильтруемого осадка полимолибдата аммония. Из маточного раствора, который содержит $8-10\text{г/л MoO}_3$, дополнительной нейтрализацией до $\text{pH}=2-2,5$ осаждают молибденовую кислоту. Этот труднофильтруемый, содержащий адсорбированные примеси осадок растворяют в аммиаке и раствор возвращают на нейтрализацию.

При выделении молибдена из растворов методом нейтрализации основная часть примесей меди и железа, а также цинка и никеля остается в маточном растворе, что позволяет исключить (при невысоком содержании примеси меди). Описанную выше операцию сульфидной очистки растворов. Однако, осадки полимолибдатов и, особенно молибденовой кислоты, всегда содержат адсорбированные примеси меди и железа. Для получения триоксида молибдена высокой степени чистоты промытый осадок полимолибдатов вновь растворяют в аммиаке и повторно осаждают. Осадок промывают холодной водой, фильтруют на центрифуге, сушат при 100° и прокаливают при $400-450^\circ$. Молибденовый ангидрид, полученный из переосажденного продукта, имеет следующий примерный состав: $99\%\text{MoO}_3$, $0,05\%\text{NaCl}$, $0,02\%\text{FeO}$, $0,03\%\text{SiO}_2$.

Выделение парамолибдата аммония. Нормальный молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ устойчив в растворах, содержащих избыток гидроокиси аммония. При выпаривании аммиачного раствора аммиак удаляется, вследствие чего происходит образование

парамолибдата аммония:



При удалении аммиака выпариванием равновесие в приведенной выше реакции сдвигается вправо; однако при этом необходимо сохранять некоторый избыток аммиака (около 4-6% свободного NH_3) во избежание образования других молибдатов с меньшим содержанием аммиака. Молибдаты более кислые, чем парасоль, часто образуются при местном перегреве выпариваемого концентрированного раствора в виде монокристаллического мало растворимого в воде осадка. Очищенные от примеси тяжелых металлов растворы молибдата аммония, содержащие 120-140 г/л MoO_3 (уд. вес такого раствора 1,09-1,12), подвергают выпариванию при 80°C в чанах из нержавеющей стали с паровой рубашкой. Контроль процесса выпаривания обычно ведется по удельному весу раствора. В табл. 17. [2] приведена зависимость удельного веса растворов от концентрации соли. Выпаривание производится до удельного веса 1,38-1,40 (примерно 400 г/л MoO_3), после чего растворы спускаются на кристаллизацию. Пары воды и аммиака проходят через конденсаторы. Аммиачная вода используется в процессе выщелачивания.

Таблица 17.

Удельный вес водных растворов молибдата аммония. [26]

Уд.вес	Градусы Боме	Концентрация $3(\text{NH}_4)_2\text{O} * 7\text{MoO}_3 * 4\text{H}_2\text{O}$ на 1000 мл раствора, г	Уд.вес	Градусы Боме	Концентрация $3(\text{NH}_4)_2\text{O} * 7\text{MoO}_3 * 4\text{H}_2\text{O}$ на 1000 мл раствора, г
1,01	3	16	1,16	20	234
1,02	4	32	1,17	21	248
1,03	5	48	1,18	22	264
1,04	6	57	1,19	23	278
1,05	7	80	1,20	24	294 ¹
1,06	8	98	1,21	25	310
1,07	9	100	1,22	26	324
1,08	11	124	1,23	27	342
1,09	12	138	1,24	28	356
1,10	13	150	1,25	29	371
1,11	15	165	1,26	30	386
1,12	16	174	1,27	31	402
1,13	17	190	1,28	32	420
1,14	18	206	1,29	33	442
1,15	19	220	1,30	34	445
			1,39	42	500 ²

¹ Концентрация насыщения при 20° .

² Примерная концентрация насыщения при $80-90^\circ$.

Кристаллы парамолибдата отделяют от маточного раствора центрифугированием. Крупнокристаллический осадок можно непосредственно загружать в корзину центрифуги без применения фильтровальной ткани. При мелкокристаллическом осадке необходимо применять тканевый мешок. Кристаллы промываются холодной дистиллированной водой непосредственно в центрифуге.

При первой кристаллизации выпадает примерно 50-60% соли, содержащейся в растворе, при второй кристаллизации 20-25%.

Маточные растворы являются пересыщенными. Они имеют уд. вес 1,30-1,32 вместо отвечающего насыщенному раствору 1,16-1,18. После дополнительного упаривания до уд. веса 1,39-1,40 маточные растворы снова сливаются на кристаллизацию.

Проводится до пяти кристаллизаций. Парамолибдат первых двух кристаллизаций представляет собой продукт весьма высокой чистоты. Соль, выпадающая при последних кристаллизациях менее чиста. Последние маточные растворы могут содержать значительное количество азотнокислого аммония, который образуется в растворе в процессе очистки от примесей. Поэтому соли последних кристаллизаций часто загрязнены азотнокислым аммонием, концентрация которого достигает насыщения в хвостовых маточных растворах.

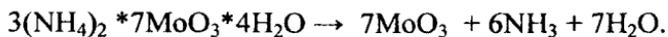
В табл. 18. [2] приведено примерное содержание примесей в парамолибдате аммония.

Таблица 18.

Примерное содержание примесей в парамолибдате аммония, %, не более

Наименование примеси	1 сорт	2 сорт
Полуторные окислы: ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) в том числе Fe_2O_3	0,03 0,01	0,03 Не нормируется
Никель	0,005	0,005
Марганец	0,01	0,01
Мышьяк	0,005	0,005
Фосфор	0,002	0,002
Сера	0,05	0,05
Остаток после хлорирования	0,15	0,15
В том числе:		
Кремниевая кислота	0,03	Не нормируется
Щелочноземельные металлы (Ca+Mg)	0,008	0,02
Щелочноземельные металлы в пересчете на NaCl	0,01	Не нормируется

Из хвостовых маточных растворов молибден осаждают в виде молибдата кальция или молибдата железа. В первом случае раствор обрабатывают известковым молоком, во втором – раствором хлорного железа. Молибдат железа может быть добавлен к огарку, поступающему на выщелачивание аммиаком. Для получения трехокси молибдена парамолибдат аммония прокаливают при температуре 450-500°:



Прокаливание производят в трубчатых электрических печах. Лодочки из нержавеющей стали непрерывно продвигаются вдоль трубы печи. Для уменьшения потерь, связанных с частичным пылеуносом трехокси молибдена, необходимо устанавливать пылеуловители. Возможна регенерация из газов аммиака путем его конденсации вместе с парами воды.

На схеме 2 приведена наиболее распространенная общая схема химической переработки обожженного молибденита. В схему включена также описываемая ниже переработка хвостов после аммиачного выщелачивания.

• 10. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

При обогащении полиметаллических молибденовых руд, например медно-молибденовых, получают бедные 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 – повелита, молибдита.

Содержание молибдена в концентратах колеблется примерно от 5- до 20 % при высоком содержании меди, железа и других примесей. Так, например, низкосортные молибденитовые концентраты, полученные при обогащении медно-молибденовой руды одного из месторождений, содержали 10-13% Mo; 3,5% Cu; 12,4% SiO₂; 22,1% Fe₂O₃; 29,5%S.

Исследование технологии переработки концентратов этого типа были проведены проф. А.Н.Григорович [78].

Огарок после обжига такого концентрата содержит, кроме MoO_3 , молибдаты меди, железа, кальция.

Примерно такой же состав имеют хвосты после выщелачивания аммиаком огарка, получаемого из кондиционного молибденитового концентрата. Хвосты содержат 10-20% Mo , находящегося в основном в форме молибдатов кальция и железа, частично в виде MoO_3 и MoS_2 . Кроме того, в хвостах остается весь кварц, содержащийся в огарке, а также соединения фосфора, мышьяка и меди.

Для извлечения молибдена из такого сырья применяют преимущественно два способа:

1) просушенные и обожженные хвосты или концентрат выщелачивают растворами едкого натра или соды при нагревании; молибден переходит в раствор в виде молибдата натрия;

2) обожженный концентрат или хвосты спекают с содой при температуре $650-750^\circ$ и выщелачивают спек с водой.

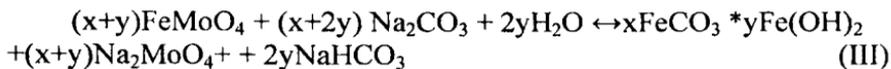
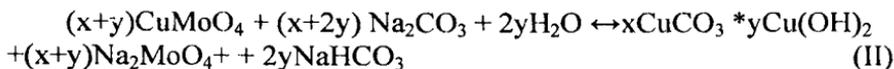
Выбор способа обработки определяется составом материала и характером соединений молибдена. Аммиак в этом случае не применим, так как молибдаты кальция не разлагаются аммиаком, а молибдат железа медленно взаимодействует с ним. Кроме того, при высоком содержании меди в огарке, что характерно для низкосортных концентратов, медь переходит в аммиачный раствор, затрудняя дальнейшую переработку.

Из растворов молибдата натрия молибден осаждают в виде молибдата кальция или молибдата железа. Обе соли могут служить исходным сырьем для выплавки ферромолибдена. Молибдат кальция, кроме того, непосредственно используют для введения присадок молибдена, при плавке стали.

Для извлечения молибдена из хвостов выщелачивания обычно используют способ спекания с содой, который обеспечивает более высокое извлечение молибдена. При переработке низкосортных концентратов применяют окислительный обжиг с последующим выщелачиванием огарка растворами соды.

В процессе выщелачивания, помимо растворения трехоксида молибдена, протекают реакции обменного разложения между содой и молибдатами кальция, меди и железа с образованием молибдата натрия, карбоната кальция и основных карбонатов меди и железа:





Необходимый избыток реагентов зависит от величины констант равновесия реакций между раствором соды и молибдатами.

Для первой реакции константа равновесия выражается отношением равновесных концентраций соды к концентрации молибдата натрия [2]:

$$K_1 = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{MoO}_4]}$$

На основании экспериментальных данных А.Н. Зеликманом и Л.В. Беляевской выведено уравнение зависимости константы равновесия реакции взаимодействия раствора соды с молибдатом кальция (молибдаты кальция меди и железа были получены путем прокаливании при 600° смеси соответствующего окисла с MoO₃),

$$\text{Lg } K_1 = - 838,5/T + 2,877$$

где, K₁ – выражает отношение молярных концентраций.

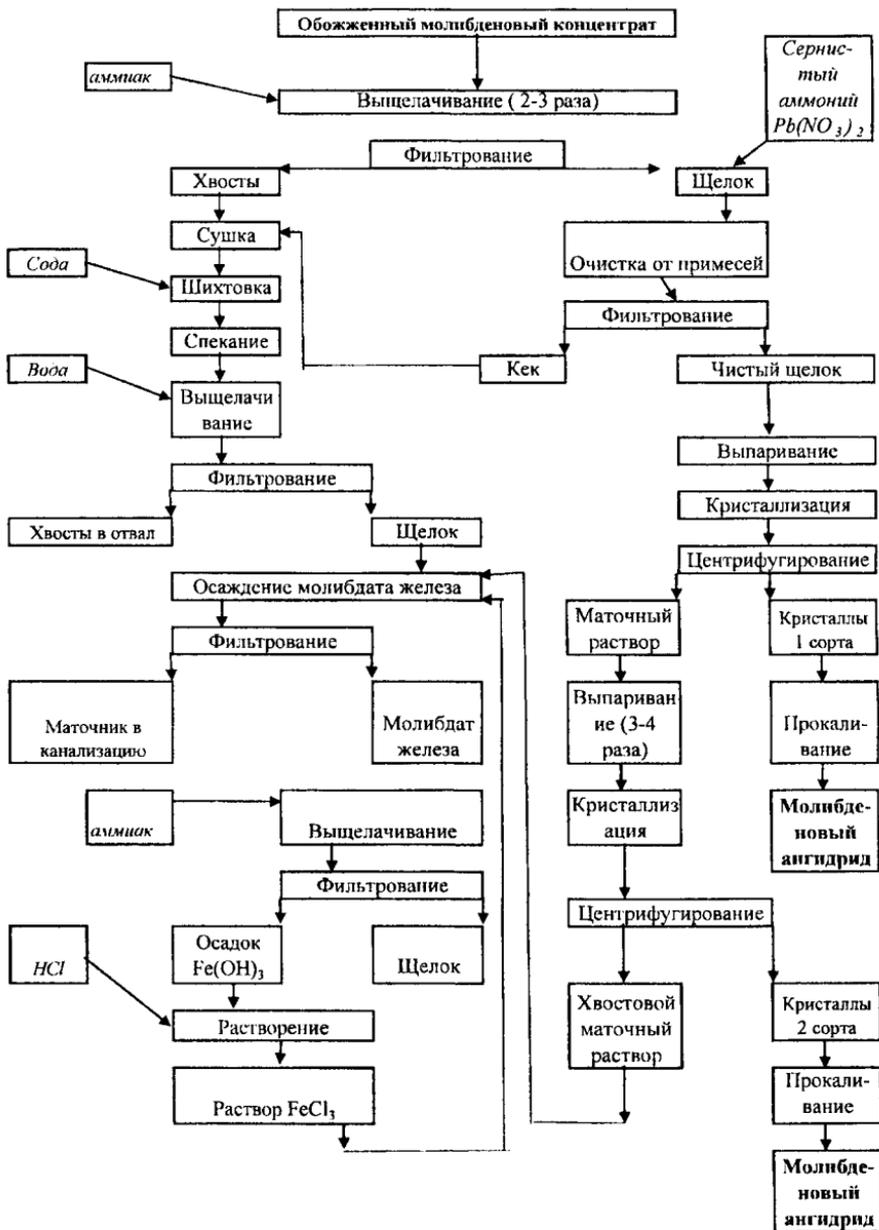


Схема 2. Полная технологическая схема переработки обожженных молибденовых концентратов.

Для полного перевода молибдена в раствор минимально необходимый избыток соды при 25° составляет 80% по отношению к стехиометрическому количеству, при 90-100° - 22-23%.

По данным тех же авторов степень извлечения молибдена в раствор при обработке растворами соды молибдатов меди и железа при 75° в зависимости от количества соды показана на рис. 9 [2].

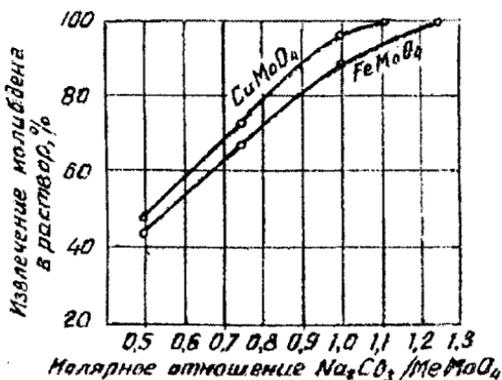


Рис.9. Извлечение молибдена в раствор при обработке молибдатов меди и железа растворами соды при 75°.

В случае обработки молибдата меди при расходе соды 1,12г-моля на 1г-моль CuMoO_4 молибден полностью переходит в раствор, при этом состав основного карбоната примерно отвечает формуле $1,5 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. При обработке молибдата железа полный переход молибдена в раствор достигается расходом соды 1,25г-моля на 1-моль молибдата.

В присутствии воздуха осадок карбоната железа подвергается гидролизу и окислению с образованием гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

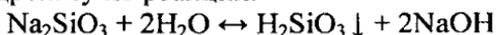
Взаимодействие соды с молибдатами замедляется образованием пленок малорастворимых продуктов — карбонатов и основных карбонатов.

При выщелачивании растворами соды вместе с молибденом в раствор переходят примеси кремния, фосфора, мышьяка, а также частично медь (вероятно, в виде устойчивых комплексных соединений типа $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{CO}_3$).

Выделения кремния, мышьяка и фосфора из растворов может быть произведено способом, который описан ниже.

Известные в настоящее время способы основаны на осаждении кремниевой кислоты в определенном интервале рН.

Способ осаждения H_2SiO_3 состоит в нейтрализации растворов соляной кислотой. В слабощелочной среде $\text{pH}=9-8$ силикат натрия подвергается гидролизу по реакции:



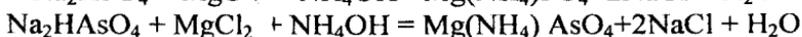
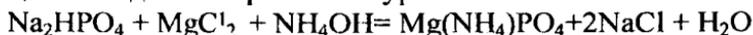
При нагревании раствора кремниевая кислота коагулирует и выпадает в виде объемного осадка.

Условия осаждения кремниевой кислоты исследовались Е.П. Богомилским и Н.Н. Матусевич [59].

Мышьяк и фосфор могут быть осаждены из растворов в виде фосфатов и арсенатов магния.

Наиболее совершенной является аммонийно-магниевая очистка, основанная на осаждении из раствора малорастворимых аммонийно-магниевых фосфата и арсената: $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Реакции осаждения выражаются уравнениями:



Осаждение молибдата кальция. Осаждение молибдата кальция из растворов молибдата натрия можно производить хлористым кальцием или известью. При использовании извести получают осадки с повышенным содержанием примесей.

Осаждение ведут при нагревании до 80-90 в деревянных или железных гуммированных чашах. Полнота осаждения молибдата кальция зависит от рН раствора, количества добавляемого осадителя и исходной концентрации молибдена.

Для осаждения не менее 97-98% молибдена необходимо проводить процесс в нейтральном или слабоочищенном растворе, применяя небольшой избыток хлористого кальция (10-15%). При большом избытке осадителя CaMoO_4 будет сильно загрязнен сульфатом кальция, в особенности, если для предварительной нейтрализации раствора применялась серная кислота.

Молибдат кальция осаждается в виде белого монокристаллического осадка, который после отмытки водой от хлористого натрия и сульфатов фильтруют, сушат и прокаливают.

В табл. 19. [2] приведен химический состав стандартного молибдата кальция, применяемого в сталелитейной промышленности.

Таблица 19.

Химический состав молибдата кальция, %.

Марка	Не менее		Примесей не более		
	CaMoO ₄	В пересчете на Мо	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

Осаждение молибдата железа. Для осаждения молибдата железа в раствор молибдата натрия добавляют раствор сульфата или хлорида железа. Процесс ведут в слабокислой среде. В зависимости от pH раствора выпадают осадки с различным отношением Fe₂O₃ : MoO₃. Вместе с молибдатом железа в осадок выпадают фосфаты и арсенаты железа. Осажденный молибдат железа легко разлагается раствором аммиака; при этом примеси мышьяка и фосфора остаются в осадке в виде фосфата и арсената железа. Таким образом, осаждение молибдата железа с последующим разложением его аммиаком является хорошим способом получения чистых аммиачных растворов.

Полученный раствор далее обрабатывают одним из описанных выше способов. Гидроокись железа получающаяся в результате разложения молибдата, может быть применена для получения солей железа, вновь используемых в процессе, как это показано на схеме 2.

Осаждение трисульфида молибдена. Трисульфид молибдена (MoS₃) практически нерастворим в разбавленных серной и соляной кислотах. Этим свойством MoS₃ пользуются при аналитическом определении молибдена.

При соблюдении известных условий полное осаждение достигается даже при весьма разбавленных растворах, содержащих всего 0,2-1 г/л Мо. Трисульфид молибдена может быть осажден из слабокислых растворов, содержащих молибден, путем обработки их сероводородом или растворами сернистых щелочей, NaHS, (NH₄)HS, а также при подкислении раствора, содержащего сульфомолибдат.

В первом случае осаждение производят из раствора, содержащего 0,25-1% серной кислоты по объему (или соответствующее

количество соляной кислоты). К нагретому до кипения раствору добавляют раствор сернистого натрия с некоторым избытком против теоретически необходимого количества. После нагревания в течение 1-2 час и охлаждения раствора отфильтровывают темно-коричневый осадок MoS_3 .

При осаждении из кислого раствора вместе с молибденом могут осесть сульфиды меди, мышьяка и свинца. Для получения более чистого осадка целесообразно производить осаждение из раствора сульфомолибдата. В этом случае к слабощелочному раствору, содержащему Na_2MoO_4 , добавляют сернистый натрий. При этом образуется растворимый сульфомолибдат натрия:



а сульфиды свинца и меди выпадают в осадок и могут быть отделены от раствора. Затем нагретый раствор подкисляют и продолжают нагревание в течение 1-2 час.; при этом MoS_2 осаждается по реакции: $\text{Na}_2\text{MoS}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MoS}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$.

11. ПЕРЕРАБОТКА ВУЛЬФЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Вульфенит не имеет существенного значения в мировом балансе молибдена, так как промышленные руды этого типа встречаются редко. Обычно вульфенит находится в зонах окисления свинцовых месторождений и сочетается с другими минералами, например ванадатами, арсенатами и др. Высокий удельный вес вульфенита, равный 6,6-7, обуславливает успешное применение гравитационных методов обогащения руд. Концентраты содержат от 15 до 25% MoO_3 .

В табл. 20. приведен примерный состав вульфенитовых концентратов [2].

Таблица 20.

Состав вульфенитовых концентратов, %.

Компоненты	Колорадо (США)	Мексика	Чили
MoO_4	16,60	28,03	21,80
Pb	50,00	49,70	54,20
SiO_2	6,00	12,80	8,00
FeO	11,00	-	-
CaO	2,00	-	-
As	0,80	-	-
P	0,05	1,20	0,30

При переработке вольфенитового концентрата необходимо обеспечить не только извлечение молибдена, но и свинца. Наиболее просто эта задача решается путем сплавления концентрата с содой и углем или с сульфидом натрия [60].

Сплавление с содой и углем. При сплавлении вольфенита с содой и углем выплавляется металлический свинец и образуется шлак, содержащий молибдат натрия:



В свинце растворяются примеси золота и серебра. Шлак обрабатывают водой и из растворов выделяют соединения молибдена, как это было описано выше.

Сплавление с сульфидом натрия. При сплавлении вольфенита с сернистым натрием или смесью сульфата натрия и угля молибден образует сульфомолибдат натрия, а свинец – сульфид:



Плав при ликвидации по удельному весу, большая часть сульфида свинца собирается на дне плавильного тигля вместе с сульфидами меди и висмута.

При выщелачивании водой верхней части сплава, содержащей сульфомолибдат натрия, PbS остается в нерастворимом осадке. Из раствора молибден может быть выделен в виде MoS₃.

12. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Разложение молибденитовых концентратов может быть осуществлено чисто гидрометаллургическими методами, исключая предварительный окислительный обжиг. К ним относится разложение азотной кислотой, окисление молибденита кислородом под давлением в щелочном растворе, окисление растворами гипохлорида натрия и другие. Некоторые из этих методов уже нашли применение в промышленной практике.

12.1.Разложение азотной кислотой

Азотная кислота концентрации 25-50% при нагревании активно окисляет молибденит. Это используется в химическом анализе для разложения исходной навески рудного материала и представляет определенный интерес также для промышленной переработки молибденитовых концентратов. Одно из преимуществ разложения стандартного концентрата азотной кислотой заключается в возможности обеспечения более полного извлечения спутника молибдена – рения. Он концентрируется вместе с частью молибдена в азотно-серноокислых маточных растворах, из которых оба элемента могут быть извлечены экстракцией органическими растворителями [55]. Существенно то, что при использовании азотной кислоты практически исключаются вредные сбросы, так как из азотно-серноокислых маточных растворов после их выпарки кристаллизуется смесь сульфата и нитрата аммония, используемая в качестве удобрений. В настоящее время разложение молибденита азотной кислотой применяют на одном из заводов СНГ.

Разложение молибдита азотной кислотой изучалось в работах [87,88,89 с. 112, 125; 86 с. 52], опубликованных в последние годы. Взаимодействие, с азотной кислотой в основном описывается реакцией:



Это подтверждается большим соответствием между реальным расходом кислоты и ее количеством, рассчитанным по написанной выше реакции при достигнутой степени окисления [1]. Бурые пары двуокиси азота появляются вследствие взаимодействия закиси азота с кислородом воздуха. Часть образующейся молибденовой кислоты (в зависимости от режима разложения) остается в азотно-серноокислом маточном растворе преимущественно в форме сульфато-комплексов, например типа $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-2)}$. Наличие анионитных комплексов установлено в работе [90] методом электрофореза на бумаге. Кроме того, по всей вероятности, некоторая доля молибденовой кислоты находится в растворе в коллоидной форме.

В работах [87,90] было установлено, что при температуре разложения выше 60° и концентрации HNO_3 более 20% в начальный период (30-40 мин.), весь окислившийся молибден переходит в раствор, однако, в последующее выделяется молиб-

деновая кислота и резко падает концентрация молибдена в растворе (рис.10.) [58].

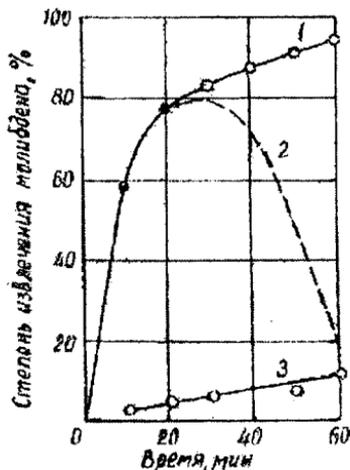


Рис. 10. Кинетические кривые окисления молибденита 54%-ной азотной кислотой при 80°C (1) и 20°C(3). Кривая 2 —доля молибдена, перешедшего в раствор.

После выделения молибденовой кислоты скорость разложения молибденита снижается в результате тормозящего действия молибденовой кислоты, отлагающейся на частицах (рис.10, кривая 1). С увеличением концентрации азотной кислоты и температуры скорость окисления молибденита возрастает, причем оба фактора способствуют коагуляции молибденовой кислоты. Так, при температуре 80°C с увеличением исходной концентрации кислоты с 15-20% до 54% содержание молибдена в растворе понижается с 13-15 до 5 г/л. при тех же концентрациях кислоты и температуре 90°C. Содержание молибдена в растворе соответственно равно 10-11 и 2,5 г/л. Присутствие в азотно-сернокислом растворе значительных количеств ионов трехвалентного железа приводит к повышению концентрации молибдена в маточном растворе.

Теоретический расход 60%-ной азотной кислоты для разложения стандартного молибденового концентрата (с содержанием молибдена 48-50%) примерно 3,16 т на 1 т концентрата. Однако, для обеспечения полного разложения приходится затрачивать значительно больше кислоты. При этом следует учитывать расход кислоты на взаимодействие с минералами-примесями (сульфиды

меди, железа, кальцит и др.), а также испарение кислоты в процессе разложения проходящем при 80-90°C.

Высокая степень разложения может быть обеспечена при двухстадийной схеме разложения (схема 3), когда свежая кислота поступает на разложение хвостов после выщелачивания аммиаком осадка, полученного после первой ступени разложения. При этом расход кислоты ниже, чем при одностадийном разложении [88].

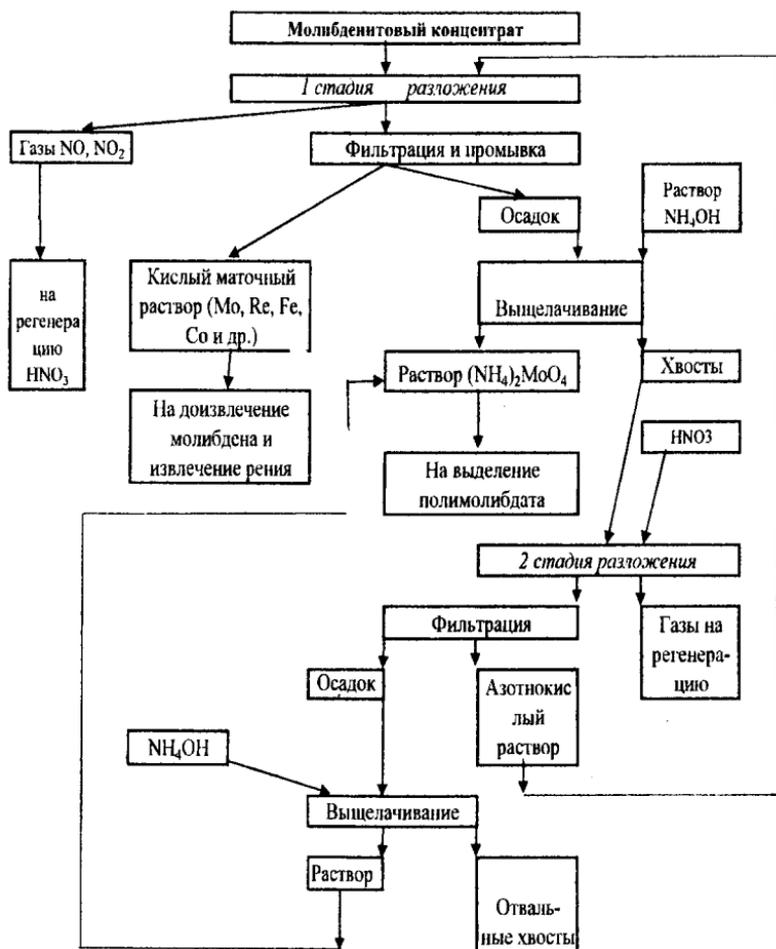


Схема 3. Принципиальная схема разложения молибденитового концентрата азотной кислотой.

Как показано в работе [87], расход азотной кислоты существенно снижается при циркуляции газов с одновременным введением в систему кислорода. В этом случае двуокись азота, образующаяся в результате окисления NO кислородом, растворяется с образованием HNO_3 и HNO_2 , которые окисляют молибденит.

Участие кислорода в процессе окисления позволяет полностью разлагать молибденитовый концентрат при затрате азотной кислоты меньшей, чем теоретически необходимое количество [87]. Молибденовый концентрат можно разлагать азотной кислотой в аппаратуре из нержавеющей стали. При расчете объема аппаратов необходимо учитывать сильное вспенивание пульпы в процессе разложения из-за выделения окислов азота и присутствия в концентрате фторореагентов.

Осадки, содержащие молибденовую кислоту, должны быть отмыты от ионов кальция, чтобы при выщелачивании их раствором аммиака не образовывался молибдат кальция.

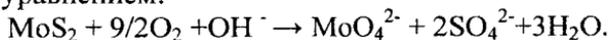
Разложение молибденового концентрата азотной кислотой применяют в промышленных масштабах.

12.2. Окисление молибдена кислородом под давлением (автоклавный процесс)

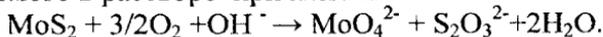
Окисление молибдена кислородом под давлением в водных щелочных средах и применение этого процесса для вскрытия молибденитовых концентратов изучалось в ряде работ [89,91,92].

Кинетику и механизм окисления в растворах KOH исследовал Дрешер с сотрудниками [91], в растворах NH_4OH , Na_2CO_3 , NaOH – Соболев и Нелень [93]. В этих работах изучали скорость окисления молибденита в зависимости от ряда факторов (температуры, давления кислорода, концентрации щелочи и др.), причем использовали цилиндрические плотные таблетки молибденита, полученные прессование порошка чистого минерала.

Окисление молибденита может быть описано следующим суммарным уравнением:



Реакция протекает через стадию тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, обнаруживаемого в растворе при неполном окислении минерала:



Концентрация $S_2O_3^{2-}$ выше в начальной стадии процесса и снижается во времени (рис.11.) [58].

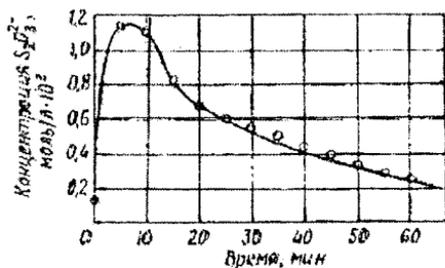
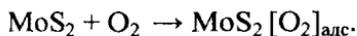


Рис. 11. Изменение во времени концентрации ионов $S_2O_3^{2-}$ при автоклавном окислении молибденита. Условия опытов: $t=156^{\circ}C$; давление кислорода 21 ат; концентрация КОН 2,6 моль/л; 38,6г MoS_2 на 1 л КОН.

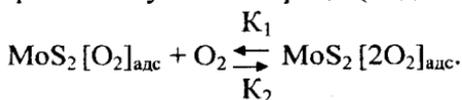
В интервале низких концентраций КОН (до 1 моль/л) скорость реакции растет с увеличением концентрации щелочи, при более высокой концентрации щелочи зависимость обратная, что объясняется уменьшением растворимости кислорода с ростом щелочности раствора. При низких концентрациях щелочи растворимость достаточно высокая и скорость реакции лимитируется притоком ионов OH^- . Поэтому скорость реакции возрастает с увеличением концентрации OH^- . При концентрациях КОН больше 1 моль/л растворимость кислорода уменьшается настолько, что скорость реакции лимитируется поступлением кислорода к поверхности.

Дрешер, Вардсворс и Фассел предполагают, что реакция окисления состоит из следующих стадий, протекающих с различной скоростью [65]:

1. Адсорбция молекулы кислорода на поверхности MoS_2 (быстро):

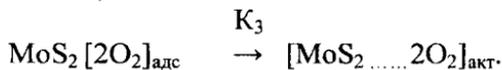


2. Адсорбция второй молекулы кислорода (медленно):



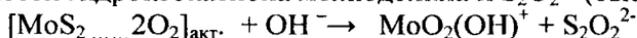
Где K_1, K_2 — константы скорости прямой и обратной реакций.

3. Образование активного комплекса способного реагировать с OH^- ионами (медленно):



Где K_3 — константа скорости реакции.

4. Взаимодействие активного комплекса с OH^- с образованием на поверхности гидроксокатиона молибденила и $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ (быстро):



5. Взаимодействие промежуточного гидроксокатиона с OH^- с образованием MoO_4^{2-} , переходящего в раствор (быстро):



6. $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (быстро).

7. $\text{S}_2\text{O}_2^{2-} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (быстро).

Ионы тиосульфата затем окисляются в растворе кислородом до SO_4^{2-} :



Если принять долю всех участков, покрытых кислородом $\text{MoS}_2 [2\text{O}_2]_{\text{адс.}}$, θ , то в условиях равновесия скорость образования покрытых участков равна скорости их исчезновения.

Скорость образования покрытых участков $d\theta/dt = K_0 K_1 (1 - \theta)$. Скорость исчезновения покрытых участков складывается из скорости десорбции кислорода по реакции ($K_1 K_2 \theta$) и скорости образования активных комплексов по реакции ($K_2 K_3 \theta$), так как эти комплексы быстро превращаются в ионы MoO_4^{2-} , переходящие в раствор.

В работах Соболя и Неленя [89,92] были сопоставлены скорости окисления кислородом молибденита в растворах аммиака, соды и щелочи. При прочих равных условиях скорость процесса возрастает в ряду аммиак- сода- каустическая щелочь, что связано с соответствующим повышением концентрации OH^- ионов.

Авторы обнаружили каталитическое действие соединений меди на процесс окисления молибдена кислородом в аммиачных растворах и в растворах соды и щелочи. При концентрации меди всего 100 мг/л скорость перехода молибдена в раствор аммиака или соды вдвое выше, чем при отсутствии меди. Это позволяет, добавляя соли меди, снизить параметры процесса (давление кислорода, температура, время обработки) при окислительном

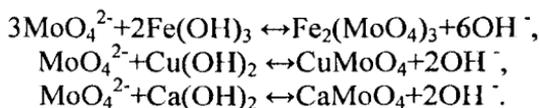
автоклавном выщелачивании молибденитовых концентратов. Механизм каталитического действия меди авторами не разъяснен. Возможно, здесь имеется аналогия с механизмом каталитического действия меди при окислении гипохлоритом натрия.

Окислительное автоклавное выщелачивание было детально изучено применительно к переработке молибденово-медных промпродуктов в работах [91-93]. Сульфидные молибденовые промпродукты содержали: 5,8-6,3% Mo; 0,4% WO₃; 6-9% Cu; 12-17% Fe; 21-27S; 1,8%C; 0,01-0,14%Re; 26%SiO₂; 1,7% CaO; 0,05-0,07% As; 0,02-0,03%P.

Авторы рекомендуют проводить окислительное выщелачивание концентрата в растворах едкого натра. Опыты показали, что при выщелачивании в растворах аммиака или соды для достижения приемлемой скорости процесса его необходимо проводить при температуре не ниже 200°C и парциальном давлении кислорода 10-15 ат, тогда как при выщелачивании в растворах едкого натра можно снизить температуру до 130-140°C и давление кислорода до 1-2 ат. Это позволяет при работе с растворами едкого натра заменить кислород сжатый воздухом, поскольку общее давление в автоклаве будет не выше 10 ат. Кроме того, применение аммиака для выщелачивания промпродуктов с высоким содержанием меди приведет к переходу ее вместе с молибденом в раствор, что усложняет последующую переработку растворов. При применении растворов едкого натра хорошее разделение меди и молибдена происходит в процессе выщелачивания.

Помимо отмеченного выше, существенный недостаток растворов аммиака – взрывоопасность смесей в системе аммиак – кислород – водяной пар при высоких температурах и давлениях кислорода.

Образующийся при выщелачивании молибдат – ион при pH ниже 7 может реагировать с гидроокисями железа, меди и кальция с образованием малорастворимых молибдатов:

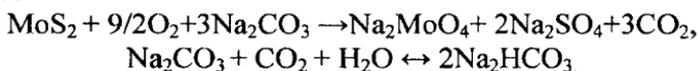


Константа равновесия этих реакций приближенно может быть представлена уравнением:

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{MoO}_4^{2-}]}$$

Из этого следует, что каждой концентрации молибдена в растворе соответствует некоторая минимальная концентрация OH^- ионов, предупреждающая образование малорастворимого молибдата [89].

При концентрации молибдена 12-15 г/л, характерной для растворов после выщелачивания величина рН должна быть не ниже 8,5-9. При выщелачивании в растворах едкого натра для обеспечения необходимого конечного рН раствора достаточно избыточной концентрации щелочи 3-5 г/л. Избыток реагента при использовании соды значительно выше вследствие образования бикарбоната по реакции соды и накапливающейся в газовой фазе автоклава:



В табл.21. сопоставлены оптимальные параметры и показатели окислительного выщелачивания промпродуктов, а также кондиционного молибденового концентрата в различных средах [65].

После выщелачивания кондиционного концентрата в растворах соды или едкого натра, при отношении ж:т=(5-6):1, автоклавная пульпа должны быть разбавлена водой примерно на 20% в соответствии с растворимостью молибдата натрия в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре [94].

Растворимость молибдата аммония в присутствии сульфата аммония выше, чем молибдата натрия. Поэтому разбавлять пульпу не требуется. Отношение ж:т=5:1 определяется расходом реагента – 25%-ного раствора аммиака.

Из данных табл.21 [58] можно видеть, что извлечение в раствор при применении соды и едкого натра одинаково высокое (98-99%), однако, несомненны преимущества едкого натра. Общее давление в этом случае в 6-7 раз ниже и, следовательно, во столько же раз можно снизить толщину стенок автоклава (соответственно стоимость автоклава). Вместо специальных пульповых насосов высокого давления могут быть использованы стандартные центробежные насосы. Возможна замена кислорода сжатым воздухом от обычных компрессоров, поскольку общее давление не превысит 8-10 ат.

Параметры и показатели окислительного автоклавного выщелачивания [4]

Показатели	Промпродукт		Кондиционный концентрат	
	Растворы			
	Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH
Расход реагента, % от стехиометрического	115-120	103-105	115-120	135
Температура, °С	200	130	200	200
Давление кислорода, ат	10-15	2	10-15	10-15
Давление общее, ат	30-35	5-6	30-35	50
Время обработки, ч	5-6	7-8	5-6	12-13
Отношение ж:т	5:1	5:1	6:1	5:1
Прямое извлечение в раствор молибдена и рения, %	98-99	98-99	99,5	95-98

Для окислительного выщелачивания молибденового промпродукта могут быть использованы автоклавы с механическим перемешиванием. Перемешивающее устройство должно обеспечивать хорошее диспергирование кислорода (воздуха) и засасывание его из газовой фазы в раствор.

На схеме 4 показана предложенная технологическая схема переработки медно-молибденового промпродукта [93]. В результате окислительного выщелачивания в автоклаве по режимам, описанным выше, сера в форме натриевых солей молибденовой, ренийевой и серной кислот. Раствор содержат 12-15г/л Mo, 170-180 г/л Na_2SO_4 , 20-40 мг/л Re, а также примеси соединений меди, вольфрама, кремния, мышьяка, сурьмы и фосфора. Первоначально нейтрализацией раствора серной кислоты до pH~8,5 и добавкой в раствор сульфата окиси железа (1-2г/л) при температуре 90-95°C осаждают гидроксид меди, кремниевую кислоту, мышьяк и сурьму (в составе арсената и антимоната железа). Затем подкисляют раствор до pH=2,9-3 и после охлаждения его до 0-(+5)°C выделяют до 75% ионов в составе десятиводного сульфата натрия.

Для выделения молибдена из растворов с высоким содержанием сульфата натрия непригодно осаждение молибдата кальция (осадки сильно загрязнены сульфатом кальция). Ввиду этого был применен новый процесс – осаждение двуокиси молибдена восстановлением ионов MoO_4^{2-} молибденовым порошком в автоклаве при 200°C. Последующее восстановление двуокиси молибдена водородом приводит к получению технического молибденового порошка с содержанием примесей в нем, % 2,1-2,5Fe; 0,016-0,048S; 0,17-0,26 Cu; менее 0,01 As; менее 0,01 Pb; следы Sb, Sn, P, Bi. Такой порошок может быть использован для легирования сталей и получения сплавов с цветными металлами. Часть порошка возвращают в процесс для осаждения двуокиси молибдена. Из маточного раствора после осаждения двуокиси молибдена выделяют рений ионитно-адсорбционным методом. Технологическая схема обеспечивает извлечение в готовый продукт не менее 96% Mo и 85-90 %Re, что выше, чем при использовании обычной технологии переработки бедных молибденовых промпродуктов с получением молибдата кальция.

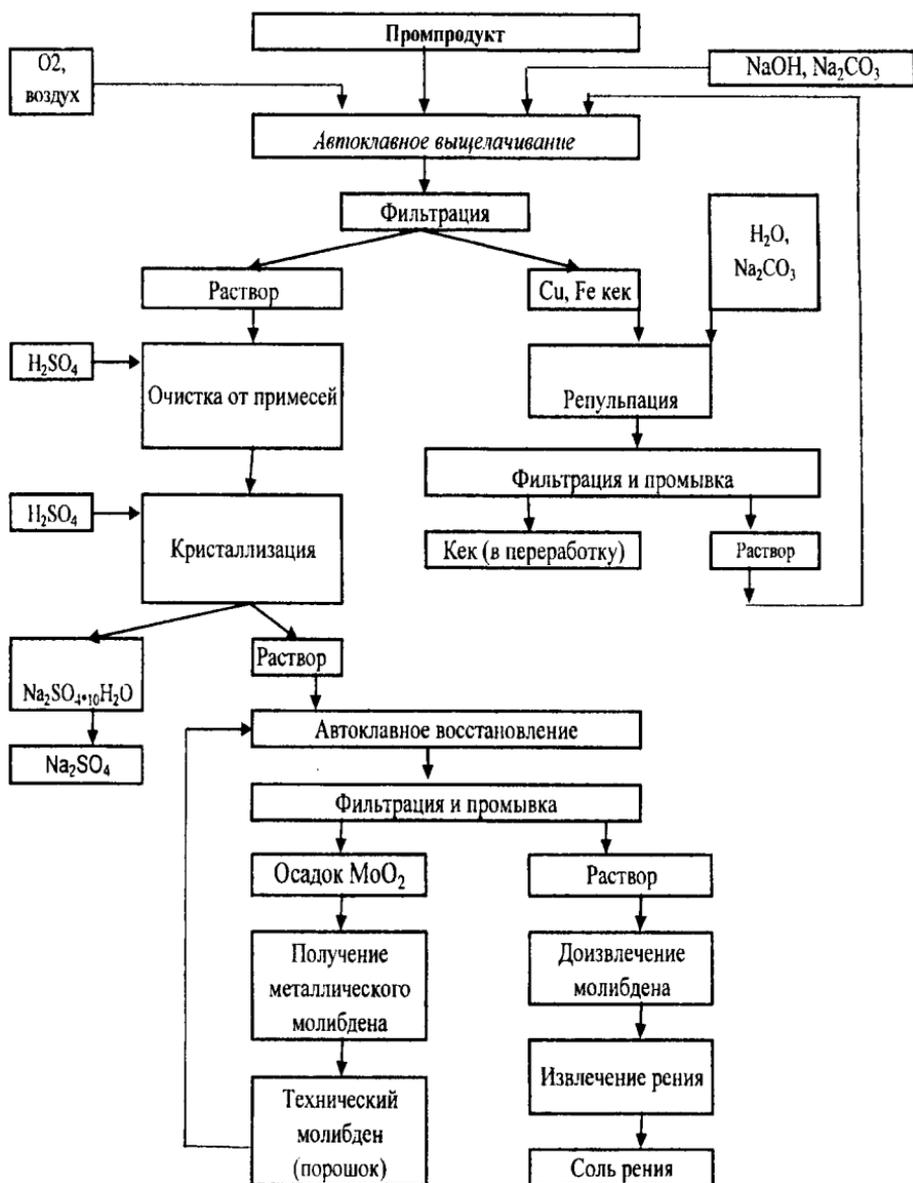


Схема 4. Технологическая схема переработки молибденитового промпродукта автоклавным методом.

12.3. Окисление молибденита растворами гипохлорита натрия

Гипохлорид натрия, обладающий высоким окислительным потенциалом, окисляет в щелочных средах все сульфидные минералы, в частности молибденит. Изучению условий окислительного выщелачивания растворами гипохлорита натрия молибденитовых руд и концентратов, а также некоторых других материалов посвящено значительное число исследований [95,96].

Окисление молибденита гипохлоритом натрия описывается следующей суммарной реакцией:



Изменение свободной энергии реакции весьма велико ($\Delta Z_{298^\circ\text{K}} = -343,6$ ккал) и, следовательно, эта гетерогенная реакция практически необратима.

Кинетику окисления молибденита гипохлоритом натрия исследовали Иорданов и автор [97] на плотных цилиндрических образцах молибденита, полученных прессованием под давлением 12т/см^2 порошка чистого минерала. Опыты проводили в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$ при концентрации раствора гипохлорита $15-60\text{г/л}$, интенсивно перемешиваемого мешалкой (от 300 до 600 об/мин). Контролировали нарастание во времени концентрации молибдена в растворе и убыль гипохлорита. Скорости выражали в г ион/(см^2 сек.).

Молибденит окисляется с постоянной (не изменяющейся во времени) скоростью, возрастающей с повышением температуры). Энергия активации процесса $E=5250$ кал/моль. Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации гипохлорита натрия и мало зависит от концентрации свободной щелочи в растворе.

Расход гипохлорита при окислении молибденита приблизительно соответствует теоретически необходимому по написанной выше реакции.

Окисление молибденита протекает через стадию образования тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, концентрация которого во времени проходит через максимум и к концу процесса снижается до нуля.

13. ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

13.1. Способы переработки отработанных Mo-Ni и Mo-Co-катализаторов

Экстенсивное использование природных ресурсов привело к тому, что на предприятиях горно-добывающей промышленности и соответственно на предприятиях металлургической отрасли скопились огромные объемы техногенных отходов, в которых содержание ценных компонентов значительно выше, чем в первичном сырье. Учитывая, что природные ресурсы не возобновляемы, сегодня остро встает проблема вовлечения в производство отходов производства. Кроме того, технический прогресс немислим без применения современных материалов и естественно, что после определенного срока эксплуатации они также представляют объект утилизации. В отличие от первичного сырья содержание в них целевого элемента в десятки, а то в сотни раз превышает содержания в рудах. Техногенные отходы исчисляются млн. тонн и переработка их целесообразно не только с экономической точки зрения, но и решения экологических проблем в регионах добычки горно-добывающих и металлургических производств.

Научно-техническим основам переработки отходов горно-металлургических производств посвящена монография К.Санакулова [98].

Проблемам переработки посвящены многочисленные исследования зарубежных и отечественных ученых [99,100].

Из наиболее объемных отходов молибденсодержащих материалов, различные типы катализаторов для химической и нефтехимической промышленности, содержание молибдена, в которых более 10-15% несомненно представляют нетрадиционный вид сырья.

Для извлечения из отработанных катализаторов Mo,Ni,Co предложено проводить выщелачивание последних водными растворами серной, азотной, винной, гликолевой, лимонной, янтарной, щавелевой кислот или растворами аммиака в смеси с солями аммония [101]. При использовании аммиачно-аммонийных растворов, молибден переходит в растворы в виде молибдата

аммония, а никель и медь – в виде аммиачных комплексов типа $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Степень извлечения молибдена из катализатора, по данным [101], составляет 60–70%, кобальта и никеля – около 50%. Понятно, что при использовании для выщелачивания многоосновных органических кислот (винной, гликолевой, лимонной, янтарной, щавелевой), связывающих металлы в устойчивые комплексные соединения, возникают существенные затруднения при последующем выделении ценных компонентов из растворов. Кроме того, применение органических кислот вряд ли может быть признано целесообразным и с точки зрения экономики, поскольку они являются достаточно дорогостоящими реагентами. Поэтому реально на практике в качестве выщелачивающих реагентов могут быть использованы или растворы минеральных кислот, или растворы аммиака в смеси с солями аммония, или, как будет показано ниже, растворы соды.

Так, авторы [102] предлагают выщелачивать ценные компоненты из катализаторов на основе оксида алюминия, содержащих Mo, V, Co и/или Ni, раствором серной кислоты (концентрация не указана). При этом, помимо ценных компонентов при обработке катализаторов растворами серной кислоты в раствор переходит значительное количество носителя – оксида алюминия. Из растворов, полученных в результате выщелачивания, Mo и V извлекают путем жидкостной экстракции. Для извлечения Ni было опробовано три ионообменника: хелатообразующий ионит с дипиколиламинными функциональными группами Дауэкс XFS 4195 и два образца полученных авторами сорбентов на основе хитозана, в один из которых были введены функциональные группы этилендиаминотетрауксусной, в другой – этилендиаминопентауксусной кислот. Сорбция проводилась из растворов с концентрацией по Ni 0,20–0,24 г/л и по Al 12–14 г/л при pH 1,80–1,95. Емкость первых двух сорбентов по никелю составила 2,0, третьего – 1,9 моль/кг сорбента. Десорбция никеля осуществлялась 0,5M раствором H_2SO_4 . Данные по кобальту не приводятся.

Недостатком данного способа помимо растворения при его реализации большей части носителя – оксида алюминия являются также использование дорогостоящих (Дауэкс XFS 4195) или

малодоступных ионитов (иониты на основе хитозана вообще не выпускаются промышленностью).

Ряд работ основаны на использовании, для извлечения ценных компонентов из растворов, аммиака в смеси с солями аммония.

В работе [103] описана, разработанная авторами, технология переработки Mo-Ni-катализаторов на основе оксида алюминия. Ценные компоненты из катализаторов выщелачивают раствором аммиака с концентрацией 60-80 г/л в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при температуре 60-80°C, при соотношении Т:Ж=1:3-1:4 в течении 1,0-1,5 ч. Степень извлечения Mo и Ni, по данным авторов, достигает соответственно 95-98 и 80 %. Раствор после выщелачивания имеет следующий состав Ж г/л: Mo 10,5; Ni 1,9; NH_3 40; CO_2 . Далее раствор отделяют от осадка фильтрацией. Затем из раствора отгоняют аммиак и извлекают из кубового остатка никель сорбцией на карбоксильном катионите типа КБ. Сорбированный Ni десорбируют раствором состава – г/л: NH_3 100, CO_2 -60. Десорбат упаривают, при этом никель осаждается в виде основного карбоната. Молибденсодержащий раствор после извлечения никеля упаривают в пять раз, из этого раствора выделяют молибден в виде парамолибдата аммония.

В патенте [114] предложено использовать для выщелачивания ценных компонентов из Mo-Co-Ni-V-катализаторов на основе оксида алюминия 0,5-2,0 М растворы солей аммония при добавлении аммиака для создания $\text{pH} > 9,5$ и перекиси водорода H_2O_2 в количестве 0,02-0,2 моль/л при температуре 50-95°C. Вначале катализатор, содержащий Mo-8,3; Co-1,7; Ni-1,4 и V-4,5 масс. %, обжигают при температуре 400-600°C в течении 4 ч. Затем производят выщелачивание ценных компонентов раствором, содержащим смесь $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 моль/л) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,5 моль/л) и H_2O_2 при температуре 80°C в течении 3ч. Степень извлечения компонентов, по данным авторов, составила Mo 93, Co 80, Ni 80, V 88 %.

На одном из заводов Степногорского горнометаллургического комплекса (Казахстан) в 2000-2002 г. производилась переработка Mo-Ni- и Mo-Co-катализаторов на основе оксида алюминия. Технология переработки включала выщелачивание молибдена из предварительно обожженных катализаторов раствором соды, отделение растворов от твердого остатка, подкисление растворов до $\text{pH} \sim 3$, сорбционное извлечение молибдена на макропористом

слабоосновном анионите Пьюролайт А100, десорбцию молибдена из насыщенного им анионита раствором аммиака и выделение из раствора в виде парамолибдата аммония. Поскольку выделенный парамолибдат аммония был загрязнен вольфрамом, часть конечного продукта, предназначенная для получения металлического молибдена, подвергалась очистке от вольфрама по сорбционной технологии, разработанной профессором А.А.Блохиным. Таким образом, из приведенного выше краткого обзора научно-технической информации следует, что для коллективного извлечения из отработанных катализаторов молибдена, никеля и кобальта могут быть использованы способы их выщелачивания или растворами минеральных кислот (серной или азотной) или растворами аммиака в смеси с солями аммония с последующим извлечением ценных компонентов из растворов с помощью тех или иных методов (главным образом, сорбции). Если ограничиться извлечением только молибдена, выщелачивание последнего удобно проводить раствором соды и далее извлекать молибден из растворов сорбцией. Одним из авторов работы получен патент [51] на переработку катализаторов, содержащий молибден и висмут в окисленной форме.

Основным недостатком способа, основанном на использовании для выщелачивания ценных компонентов растворов кислот, является растворение в ходе проведения выщелачивания значительно части основы катализаторов – оксида алюминия. При реализации способов, основанных на выщелачивании ценных компонентов аммиачными или содовыми растворами, алюминий в растворы практически не переходит.

Выщелачивание ценных компонентов из катализаторов. А.А.Блохиным [151] были проведены исследования по выщелачиванию ценных компонентов из отработанных катализаторов. Ниже приводятся данные полученные в ходе исследования.

Выщелачивание молибдена и никеля

Для исследования были отобраны катализаторы, основные характеристики которых приведены в таблице 22.

Характеристики катализаторов

Тип и форма	Основа	Цвет гранул		Потери при прокаливании, %	Содержание, масс. %					
		Исходный	После термобработки		Mo	Ni	Co	Si	Cu	Fe
Mo-Ni-1 цилиндр	Al ₂ O ₃	Светло-зеленый	Светло-зеленый	10,5	7,8	2,8	-	~1,0	<0,01	<0,01
	SiO ₂	Желто-зеленый	Желто-зеленый	14,8	3,8	2,1	-	Основа	<0,01	<0,01
Mo-Ni-2 сфера										
Mo-Co -3 цилиндр	Al ₂ O ₃	Черный	Красно-желтые и синие	21,3	7,0	<0,05	3,2	<0,02	<0,01	<0,01
Mo-Co -4 цилиндр	Al ₂ O ₃	Серо-голубой	Синие и черные	15,9	6,9	~ 0,5	2,6	~ 5,0	<0,01	<0,01
Mo-Co -5 цилиндр	Al ₂ O ₃	Черные и синие	Черно-серые и синие	5,1	6,4	~ 0,1	2,9	<0,02	~ 0,03	~ 1,0

В литературных данных, в качестве выщелачивающих реагентов указаны: 1 М раствор соды (с целью выщелачивания молибдена); 1 М раствор карбоната аммония в 6 М аммиаке; 2 М раствор хлорида аммония в 6 М аммиаке (с целью коллективного выщелачивания молибдена и никеля, склонного к образованию растворимых аммиакатов); 1 М раствор серной и 2 М раствор азотной кислот (также с целью коллективного выщелачивания молибдена и никеля). Выщелачивание велось при соотношении Т (г): Ж (мл) = 1:10 (2 г катализатора, 20 мл раствора) в течение 9 ч при периодическом перемешивании при температуре 80–90°C (выщелачивание растворами соды или минеральных кислот) или 50–60°C (выщелачивание аммиачными растворами). По истечении указанного времени растворы в смеси с катализаторами выдерживались еще в течение 16 ч при комнатной температуре, после чего проводилось отделение растворов от катализаторов путем центрифугирования, промывка катализаторов от включений растворов водой и контрольная фильтрация осветленных растворов. Затем объем каждого раствора доводился до 100 мл, и в нем определялось содержание ценных компонентов.

Данные по выщелачиванию ценных компонентов приведены в табл. 23.

Таблица 23.

Выщелачивание молибдена и никеля

Выщелачивающий раствор	Степень извлечения, %	
	молибдена	никеля
1 М Na_2CO_3	88	0
1 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 6 М NH_3	86	10,1
1 М NH_4Cl в 6 М NH_3	84	10,3
1 М H_2SO_4	74	22,5
2 М HNO_3	71	19,2

Из приведенных данных следует, что молибден относительно полно выщелачивается растворами щелочных реагентов: соды или аммиачными растворами солей аммония. Растворами кислот умеренной концентрации он выщелачивается, как и следовало ожидать, заметно менее полно.

Что касается никеля, то вопреки литературным данным аммиачными растворами никель выщелачивается не более, чем на ~ 10–11 %. Проведенные работы показали, что введение в выщелачивающие растворы окислителей (персульфата калия, пероксида водорода) или проведение выщелачивания при пропускании через смеси катализатор-раствор воздуха не приводит к заметному изменению степени выщелачивания никеля (в пределах погрешности анализа). Растворы кислот (серной или азотной) выщелачивают никель несколько полнее, но в условиях проведения данных экспериментов были получены результаты не более, чем на 22,5 %. При этом в кислые растворы (в отличие от щелочных) переходит заметное количество основы катализатора – оксида алюминия. Подобная инертность никеля может быть обусловлена только тем, что большая часть никеля, находящегося в составе сырья, присутствует в виде никелевой шпинели. Та его небольшая часть, которая присутствует в виде оксида или молибдата никеля, растворяется в аммиачных растворах.

Данные по выщелачиванию ценных компонентов из катализаторов Mo-Ni и Mo-Co после проведения их термообработки при 400 или 600°C. в 1 М растворе соды и 1 М раствор карбоната аммония в 6 М аммиаке, сведены в табл. 24.

Таблица 24.

Выщелачивание молибдена, никеля и кобальта

Тип	Выщелачивающий раствор	Степень извлечения, %		
		Mo	Ni	Co
1-Mo-Ni	1 M Na ₂ CO ₃	96	0	-
	1 M (NH ₄) ₂ CO ₃ в 6 M NH ₃	89	74	-
2-Mo-Co	1 M Na ₂ CO ₃	69	-	0
	1 M (NH ₄) ₂ CO ₃ в 6 M NH ₃	57	-	4
3-Mo-Co	1 M Na ₂ CO ₃	58	-	0
	1 M (NH ₄) ₂ CO ₃ в 6 M NH ₃	55	-	5
4-Mo-Co	1 M Na ₂ CO ₃	89	-	0
	1 M (NH ₄) ₂ CO ₃ в 6 M NH ₃	86	-	59

Из полученных данных следует, что по полноте выщелачивания из них ценных компонентов опробованные катализаторы заметно различаются между собой. Аммиачно-карбонатными растворами как молибден, так и цветные металлы: никель или кобальт, в максимальной степени выщелачиваются, прежде всего, из образца типа 1 Mo-Ni (на основе силикагеля или, иными словами, кремнезема) и затем из образца типа 4 Mo-Co. Заметно менее полно аммиачно-карбонатными растворами молибден выщелачивается из образца типа 2 и 3 Mo-Co, а кобальт из них вообще практически не выщелачивается.

Растворы соды, естественно, вообще не выщелачивают никель и кобальт. Что же касается выщелачивания молибдена, то, так же, как и аммиачно-карбонатные растворы, содовые растворы наиболее полно выщелачивают молибден из образца типа 1 Mo-Ni, несколько менее полно – из образца типа 4 Mo-Co и заметно хуже – из образцов типа 2 и 3. Если же сравнивать эффективность выщелачивания молибдена аммиачно-карбонатными и содовыми растворами, то при использовании как первых, так и вторых растворов достигаются примерно одинаковые результаты при некотором преимуществе содовых растворов.

Выщелачивание молибдена из катализаторов растворами соды описано в [151].

Данные по изучению влияния дозировки соды на степень выщелачивания молибдена из молибден-никелевых и молибден-кобальтовых катализаторов приведены в табл. 25.

Таблица 25.

Влияние дозировки соды на степень выщелачивания молибдена из образцов катализаторов 1 и 4

$C_{Na_2CO_3}$, моль/л		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
кг Na_2CO_3 /кг катализатора		0,11	0,22	0,33	0,44	0,55
Mo-Ni	Отношение расхода Na_2CO_3 к теоретически необходимому для выщелачивания Mo	1,26	2,52	3,78	5,04	6,3
	% выщелачивания Mo	51	58	66	68	72
Mo-Co	Отношение расхода Na_2CO_3 к теоретически необходимому для выщелачивания Mo	1,39	2,78	4,17	5,56	6,95
	% выщелачивания Mo	51	70	72	-	75

Из приведенных данных видно, что, как и следовало ожидать, при увеличении расхода соды степень выщелачивания молибдена повышается. Поэтому выщелачивание молибдена следует проводить достаточно концентрированными растворами соды – ~ 1 моль/л или 100–110 г/л.

Изучено влияние степени измельчения наиболее «упорного» катализатора типа 4 молибден-кобальтового на скорость и полноту выщелачивания из него молибдена 1 М раствором соды. Использовались исходный (термообработанный) неизмельченный катализатор и тот же катализатор, но измельченный и просеянный через сита, гранулы которого состояли из частиц размером <0,25 мм. Выщелачивание проводилось при температуре $85 \pm 5^\circ C$, при перемешивании смесей катализатор-раствор механической мешалкой, при постоянной скорости ее вращения 60 об./мин. Полученные данные приведены на рис. 12.

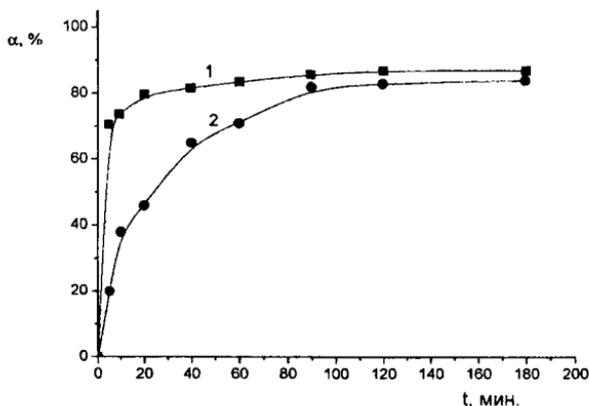


Рис. 12. Зависимость степени выщелачивания молибдена(α) 1 М раствором Na_2CO_3 из образцов катализатора № 4 измельченного – фракция $< 0,25$ мм (1) и неизмельченного (2) от времени перемешивания при температуре $85 \pm 5^\circ\text{C}$.

Из рис. 12. следует, что из измельченного катализатора молибден извлекается с заметно более высокой скоростью, чем из неизмельченного. Однако, в конечном итоге, достигаемая максимальная степень извлечения молибдена из измельченного образца лишь немногим выше, чем из неизмельченного, если не равна последней. В первые 10–20 мин. контакта раствора с катализатором процесс выщелачивания идет с высокой скоростью, затем резко замедляется. Максимальное извлечения молибдена в раствор из измельченного образца достигается за $\sim 1,5$ ч, из неизмельченного за 2–2,5 ч. Дальнейшее увеличение времени контакта практически не приводит к увеличению степени выщелачивания молибдена.

Как следует из табл. 20, попытка повысить извлечение молибдена путем предварительной обработки катализатора раствором серной кислоты не привела к ощутимым результатам. Общая степень извлечения молибдена не превысила 73,6 %, причем более 48 % молибдена выщелачивается раствором серной кислоты. При обработке катализатора раствором серной кислоты после двухкратной обработки содовыми растворами было достигнуто несколько более высокое извлечение молибдена (78,3 %).

Другим способом увеличить доступность находящихся в катализаторах соединений молибдена для выщелачивающих реагентов является увеличение поверхности катализаторов путем их более тонкого измельчения. В связи с этим был проведен эксперимент по выщелачиванию молибдена из Mo-Co катализатора типа 4, измельченного до фракции < 0,1 мм. Каждая стадия выщелачивания занимала 2 ч. Полученные данные сведены в табл. 26.

Таблица 26.

**Выщелачивание молибдена из образца катализатора № 4
фракции < 0,1 мм раствором Na₂CO₃ 1 моль/л в ходе
двухстадийного выщелачивания**

Степень выщелачивания Мо по стадиям, %			Остаточное содержание Мо в образце после выщелачивания, % от исходного
I стадия	II стадия	Суммарная	
63,7	11,8	75,5	24,5

13.2. Получение трехокси молибдена из отходов обработки и вторичного металла

В производстве молибдена накапливаются обрубки и обрезки, получаемые при производстве изделий, а также брак производства проката и протяжки проволоки. Кроме того, заводы потребители собирают и направляют в переработку молибденовые детали вышедших из строя электровакуумных приборов.

Наиболее простой путь получения трехокси молибдена из металлических отходов – окисление с сублимацией трехокси, разработанный С.А. Викторианским, Р.Б. Маргулисом и др. [105]. На рис.13 показана установка для возгонки используемая на одном из заводов в СНГ.

Отходы загружают в печь, в которой поддерживают температуру 900°С. Для интенсификации окисления и удаления паров трехокси молибдена в печь подают воздух. Вследствие экзотермичности реакции окисления температура в печи поднимается до 1100-1200°С. Парогазовая смесь проходит через газосмеситель, где в результате охлаждения холодным воздухом до 90°С происходит кристаллизация.

Образовавшаяся пыль нагнетается вентилятором в мешочный фильтр. Характер сублимата такой же, как описан выше, его насыпная масса $0,2\text{г/см}^3$. Если сублимат смочить 7%-ным раствором хлористого калия (20 см^3 на 1 кг порошка) и тщательно перемешать, то насыпная масса возрастет в 2-2,5 раза. Восстановление такой уплотненной трехокси молибдена производят в среде водорода в две стадии, которые приводят к получению порошка с размерами частиц $0,5\text{-}3\text{ мкм}$ и по зернистости близок к порошкам, получаемым из парамолибдата аммония.

Другой путь переработки металлических отходов – растворение их в азотной и серной кислотах (2-3 объема концентрированной азотной кислоты, 1 объем концентрированной серной кислоты и 1-2 объема воды) давно используют для растворения молибденовых кернов, на которые навивают вольфрамовые спирали. В результате получают растворы, содержащие $300\text{-}500\text{ г/л}$ серной кислоты, $100\text{-}300\text{ г/л}$ азотной кислоты и до 180г/л Mo. Для выделения молибдена из таких растворов В.Н.Парусников [106] рекомендует их нейтрализацию аммиачной водой с последующей выпаркой раствора и кристаллизацией смеси нитрата, сульфата и молибдена аммония. Прокаливая эту смесь при $500\text{-}600^\circ\text{C}$, получают трехокись молибдена, которая может быть очищена растворением в растворе аммиака с выделением парамолибдата аммония.

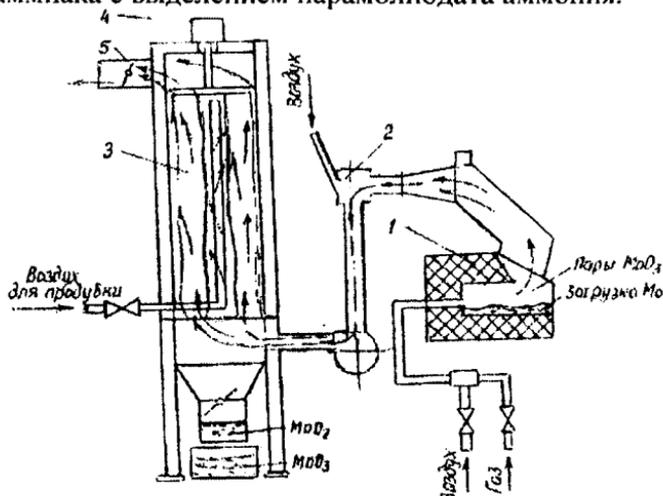
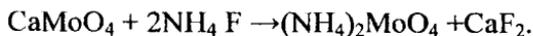


Рис. 13. Схема установки для переработки отходов молибдена окислением с возгонкой: 1—печь; 2—камера смешивания с холодным воздухом; 3—рукавный фильтр; 4—механизм встряхивания; 5—шибер.

13.3. Получение трехокси молибдена из молибдата кальция

Молибдат кальция – один из товарных продуктов обогатительных фабрик. Для получения трехокси молибдена из молибдата кальция (если этого требуют условия производства) может быть использован аммонийно-фторидный метод, предложенный в работе [104]. Метод основан на реакции обменного разложения между молибдатом кальция и фтористым аммонием в аммиачной среде:



Константа равновесия этой реакции:

$$K_{25^\circ\text{C}} = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}]}{[\text{F}^-]^2}$$

равна 7,4·10. Столь высокое ее значение определяет практическую необратимость реакции, которая полно протекает при температурах 20-25°C и стехиометрическом расходе фторида аммония. Для создания необходимой концентрации ионов фтора в раствор аммиака можно вводить рассчитанное количество плавиковой кислоты. Кроме того, можно использовать технический бифторид аммония.

Для обеспечения высокого извлечения молибдена в раствор (~99%) рекомендуется осуществлять противоточное двухстадийное выщелачивание.

При обработке технического молибдена кальция с содержанием 42% Мо аммонийно-фторидным раствором при 20-25°C получали растворы с концентрацией молибдена 100-130г/л, содержащие не более 1г/л ионов фтора. Из таких растворов методом выпарки был выделен кондиционный парамолибдат аммония. Осадки вторичного кальция, получаемые в результате обменной реакции, могут применяться в металлургии (флюсы), для обмазки сварочных электродов или быть направлены на установку для регенерации плавиковой кислоты.

14. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ

Технология извлечения молибдена из концентратов молибдена включает проведение ряда операций: окислительный обжиг; измельчение; трехстадийное выщелачивания молибдена из огарков и катализаторов растворами соды [150]; отделение растворов из остатка фильтрацией с промывкой кека; нейтрализацию и подкисление содовых молибденсодержащих растворов с их контрольной фильтрацией; сорбцию молибдена из подкисленных растворов на анионите Пьюролайт А100Мо; десорбция молибдена из насыщенного им анионита водным раствором аммиака; упарка десорбатов и выделение из них аммония молибденовокислого (АМК) через стадию осаждения тетрамолибдата или правильное октамолибдата аммония (ТМА) путем подкисления десорбатов раствором азотной кислоты до рН 2,0-3,5; отделение выделившегося осадка ТМА от раствора аммиака и кристаллизацию из раствора после его охлаждения аммония молибденовокислого (АМК) (рис.14). АМК может быть реализован непосредственно как товарный продукт или дополнительно прокален до триоксида молибдена MoO_3 , или восстановлен до металлического молибдена. Маточный раствор после осаждения ТМА, содержащий молибден, во избежание выделения осадков перерабатывают отдельно от растворов после выщелачивания молибдена из катализаторов и концентратов. Их переработка заключается в сорбции молибдена на анионите Пьюролайт А100Мо и последующей его десорбции раствором аммиака на отдельной сорбционной установке. Десорбат объединяют с десорбатов, получаемым в ходе извлечения молибдена из растворов после выщелачивания молибдена из катализаторов и концентратов, и направляют на получение АМК.

Анионит после проведения десорбции в обоих случаях отмывают водой от раствора аммиака, затем переводят в протонированную (нитратную) форму путем пропускания через него разбавленного раствора азотной кислоты. После этого анионит отмывают водой от кислоты и вновь используют для сорбции молибдена.

Достигаемая степень извлечения молибдена из катализаторов лимитируется полнотой его выщелачивания, которая определяется

типом и предысторией перерабатываемого катализатора, и может колебаться от 72 до 99%.

Побочными продуктами являются растворы нитрата натрия (растворы остающиеся после извлечения молибдена из продуктивных растворов) и растворы нитрата аммония (растворы, остающиеся после извлечения молибдена из тетрамолибдатных маточников). Из растворов нитрата натрия после их упарки и охлаждения кристаллизацией может быть выделен кристаллический нитрат натрия (т.н. чилийская селитра), имеющий самостоятельное применение (как удобрение, как компонент зажигательных смесей в алюмотермии, в пищевой промышленности).

Маточные растворы после осаждения ТМА и сорбционного извлечения из них молибдена, представляющие собой растворы нитрата аммония, могут быть реализованы как жидкие удобрения или подвергнуты упарке с последующей кристаллизацией твердого нитрата аммония. Сбросным продуктом являются пары аммиака, которые можно улавливать и возвращать в процесс в виде разбавленного водного раствора аммиака.

14.1. Выщелачивание технического молибденового ангидрида (огарка)

Одним из основных звеньев в схеме получения парамолибдата аммония является выщелачивание огарка растворами соды. Сущность процесса заключается в получении растворов молибдата натрия путем растворения технического молибденового ангидрида в растворе соды и отделении полученных растворов от нерастворимого осадка – хвостов, отвалов.

14.2. Химизм процесса

Трехокись молибдена быстро растворяется в растворах аммиака и соды. Кроме трехокси молибдена могут присутствовать низшие окислы молибдена (MoO_2 , Mo_4O_{11}) молибдаты кальция, магния, меди, цинка, свинца, железа (двух – и трех – валентного), сульфаты кальция, магния, меди, неокислившийся молибденит, соли щелочных металлов, кремнезем и другие примеси.

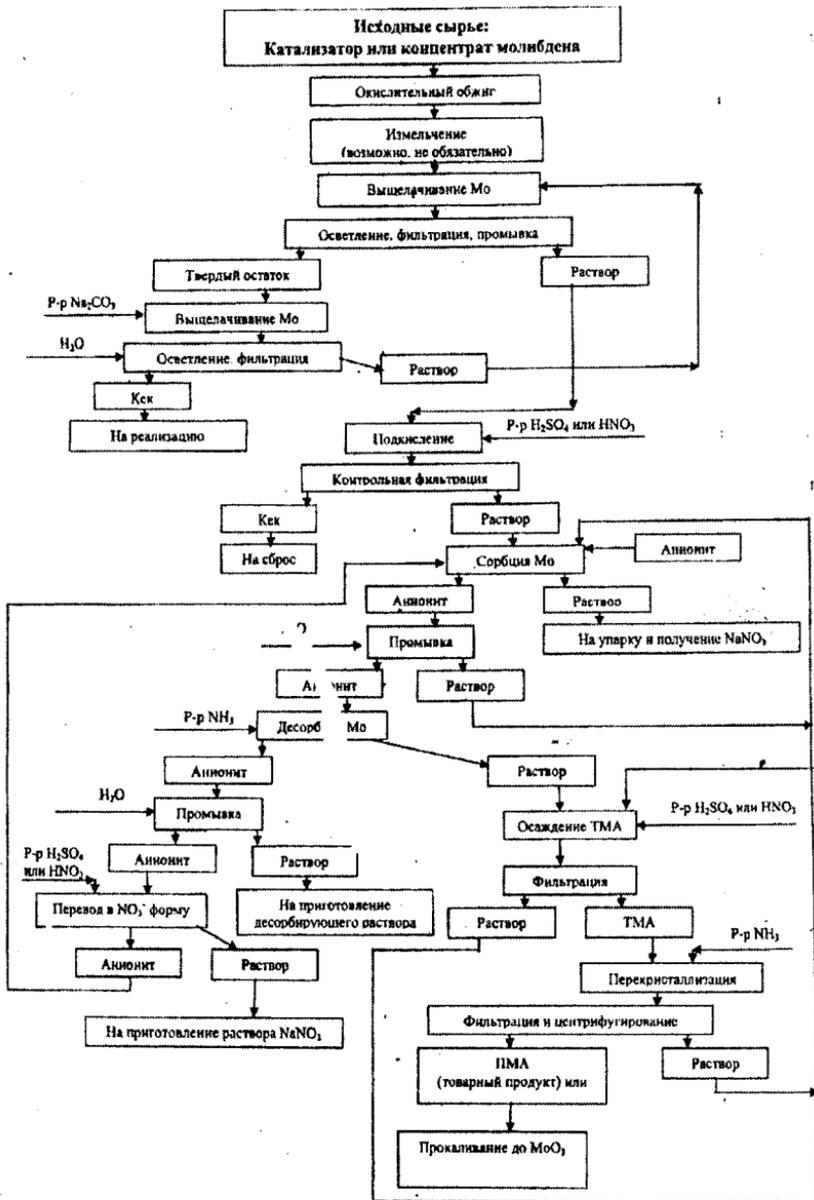


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема процесса извлечения молибдена из отработанных катализаторов и концентрата молибдена*).

*Примечание:*⁹⁾ При переработке концентрат молибдена подвергается окислительному обжигу, газоочистке с улавливанием рения. Обоженный концентрат (огарок) не подвергается измельчению.

Поэтому извлечение молибдена из огарка в содовый раствор зависит от рационального состава огарков и поведения отдельных составляющих при действии раствора соды. Из данных таблицы 27 [58], которая характеризует поведение соединений молибдена по отношению к различным растворителям, можно сделать следующие выводы:

1. Имеется сходство с поведением MoS_2 , MoO_2 , Mo_4O_{11} . Эти соединения малорастворимы в воде, растворах щелочей и соляной кислоте.

Некоторая растворимость обусловлена медленным окислением, причем склонность к окислению в воде и водных растворах щелочей возрастает в ряду



Таблица 27.

Поведение соединений молибдена при действии различных растворителей (растворимости выражены в г/л содержания молибдена при 20°C).

Соединение	Растворитель			
	Вода	Растворы аммиака (5%-ные)	Растворы соды (5%-ные)	Соляная кислота (5%-ные)
MoS_2	Нерастворим	Весьма незначительная растворимость, связанная с окислением	Весьма малая растворимость, связанная с окислением	Нерастворим
MoO_2	Малорастворим ($\leq 0,025$)	Незначительная растворимость, связанная с окислением (0,1-0,2)	Незначительная растворимость, связанная с окислением (0,06-0,08)	Малорастворим (0,005-0,01)
Mo_4O_{11}	Малорастворим ($\leq 0,09$)	Незначительная растворимость, связанная с окислением (~2-4,5)	Незначительная растворимость, связанная с окислением (1-2,5)	Малорастворим ($\leq 0,08$)

MoO_3	Малорастворим (0,4-2)	Быстро растворяется	Быстро растворяется	Растворяется
CaMoO_4	Малорастворим (0,03-0,06)	Малорастворим (~0,09)	Разлагается с переходом молибдена в раствор	Растворяется
Соединение	Растворитель			
	вода	Растворы аммиака (5%-ные)	Растворы соды (5%-ные)	Соляная кислота (5%-ные)
CuMoO_4	Малорастворим (~0,16)	Растворяется быстро	Разлагается с переходом молибдена в раствор	Растворяется
ZnMoO_4	Малорастворим (~1,6)	Растворяется	Растворяется	Растворяется
FeMoO_4	Малорастворим (~0,08)	Медленно разлагается с переходом молибдена в раствор	Разлагается с переходом молибдена в раствор	Растворяется
PbMoO_4	Малорастворим (~0,03)	Малорастворим (~0,13)	Растворяется	Растворяется
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Малорастворим гидролитически разлагается	Легко разлагается с переходом молибдена в раствор	Легко разлагается с переходом молибдена в раствор	Растворяется
MgMoO_4	Растворяется (15,9%)	Разлагается с переходом молибдена в раствор	Легко разлагается с переходом молибдена в раствор	Растворяется

2. Молибдаты кальция, меди, никеля, железа и свинца мало растворимы в воде, растворяются в соляной кислоте и разлагаются растворами соды. Относительно высокой растворимостью в воде отличается молибдат магния (~160 г/л при 25°C). По отношению к растворам аммиака они подразделяются на три группы:

а) CuMoO_4 и ZnMoO_4 растворяются с образованием молибдата аммония и аммиачных комплексов;

б) CaMoO_4 , PbMoO_4 практически не разлагаются;

в) FeMoO_4 разлагается медленно, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ разлагается медленно с переходом молибдена в раствор и образованием гидрозакиси и гидроокиси железа.

Разложение FeMoO_4 раствором аммиака первоначально протекает быстро, однако после разложения ~30% скорость реакции резко понижается, вероятно, вследствие образования пленок гидрозакиси железа, а также гидроокиси, образующейся в результате окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Возобновление активного реагирования наблюдается после высушивания остатка при 100С, при котором нарушается структура пленок гидроокисей железа. Из прокаленного на воздухе при 600-700°C FeMoO_4 весь молибден легко выщелачивается аммиачной водой, что связано с его окислением и образованием Fe_2O_3 и MoO_3 . Осадки гидроокисей железа, образующиеся при разложении FeMoO_4 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ растворами аммиака, способны прочно сорбировать молибдат ионы. Вследствие этого остатки (хвосты) от выщелачивания огарков даже после многократной промывки содержат растворимый молибден.

Зеликман А.Н., Бурова и Никитина установили, что степень выщелачивания в интервале концентрации аммиака 1-8% и температурах 20-60°C изменяется во времени по экспоненциальному закону относительно содержания молибдена в твердой фазе. В частности, при концентрации аммиака 8% зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением:

$$\ln K = \frac{9600}{T} + 31,6$$

$$K = \frac{1}{G_{\text{Mo}}} * \frac{dG}{dt},$$

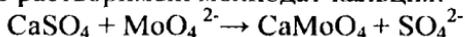
где, G_{Mo} – содержание молибдена в твердой фазе, доли единицы. Энергия активации, равная 19 ккал/моль, остается постоянной в интервале температур 20-60°C.

Скорость реакции выщелачивания имеет нулевой порядок по концентрации молибдена в растворе (в интервале концентраций 0-120г/л Мо) и первый порядок по концентрации аммиака.

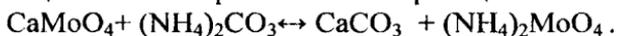
Огарки выщелачивают 8-10%-ным раствором аммиака на холоду или при нагревании до 50-60°C при отношении т:ж=1:3=1:4. Расход аммиака на выщелачивание колеблется от 115 до 140% от теоретически необходимого количества. Следует учитывать необходимость сохранения в конечных растворах избыточной концентрации аммиака (25-30г/л), для предотвращения образования полимолибдатов. Переход в аммиачный раствор составляет 80-95%, выход хвостов (масса хвостов по отношению к массе исходного огарка) колеблется от 10 до 30%, а содержание молибдена в них - от 5 до 25%. Поэтому, как правило, необходимо дополнительное извлечение молибдена из хвостов.

Низкое прямое извлечение преимущественно с повышенным содержанием в исходных огарках молибдата кальция и двуокиси молибдена, а также неокислившегося молибденита.

При обжиге в кипящем слое кальцит преимущественно превращается в CaSO_4 , меньшая доля – в CaMoO_4 . Однако при выщелачивании огарков аммиачной водой сульфат кальция переходит в менее растворимый молибдат кальция:

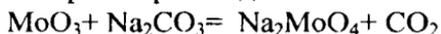


Предотвратить образование молибдата кальция и этим повысить общее извлечение молибдена в аммиачный раствор можно добавлением карбоната аммония, с которым CaSO_4 реагирует, CaCO_3 образуя. Кроме того, в присутствии карбоната аммония молибдат кальция частично разлагается по реакции:



Реакция быстро прекращается из-за образования на частицах молибдата пленок карбоната кальция. Благоприятное действие карбоната аммония состоит также и в том, что сульфаты и молибдаты железа, реагируя с карбонатом, образуют осадки основных карбонатов, обладающие меньшей адсорбционной способностью, чем гидроокиси железа. Это снижает содержание выщелачиваемого молибдена в хвостах.

При выщелачивании в основном происходит взаимодействие трехокиси молибдена с раствором соды:



Однако, в техническом молибденовом ангидриде – огарке, помимо MoO_3 , содержится ряд других соединений молибдена, а также большое количество примесей других металлов.

Огарки, полученные при обжиге концентратов в других печах или при обжиге концентратов других месторождений, отличаются друг от друга по наличию и количеству примесей.

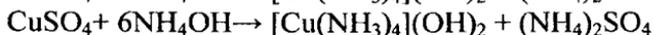
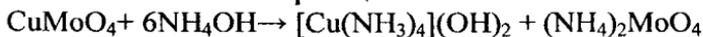
Рассмотрим поведение составляющих огарка при выщелачивании его в растворе соды:

1) сульфид молибдена, двуокись молибдена и молибдат кальция–соединения, практически не растворимые в растворе соды. При выщелачивании огарка они полностью переходят в нерастворимый остаток, снижая тем самым извлечение молибдена в молибдат натрия и обогащая молибденом «хвосты» от выщелачивания.

Количество MoS_2 и MoO_2 в огарке зависит от качества и способа обжига, количество CaMoO_4 – от применяемой для обжига аппаратуры и количества кальция в исходном концентрате. Так при получении огарка в печах кипящего слоя содержание молибдата кальция будет в нем более низким, чем при обжиге в других печах;

2) окись железа, меди и двуокись кремния – также нерастворимы в растворе соды и, следовательно, при выщелачивании остаются в осадке;

3) молибдат и сульфат меди растворяются в аммиачной воде, образуя комплексные соли по реакциям:



Образовавшаяся комплексная соль меди придает раствору интенсивно – синий цвет (при больших концентрациях даже лиловый).

В результате приведенных реакций в раствор перейдет не только молибден, но частично также и Cu^+ и SO_4^{2-} ;

4) соли щелочных металлов натрия и калия, а также соли фосфорной кислоты хорошо растворимы в воде, поэтому при выщелачивании огарка они полностью переходят в раствор;

5) если в огарке присутствует никель, он перейдет в раствор в виде комплексной соли.

Таким образом, можно сделать вывод, при выщелачивании технической трехокси молибдена в раствор перейдет почти весь

выщелачиваемый молибден, щелочные металлы, SO_4^{2-} , частично – железо, кальций, цинк, никель, фосфор, незначительно – вольфрам.

В нерастворимом остатке (хвостах или отвалах) останутся следующие соединения: MoO_2 , MoS_2 , CaMoO_4 , FeMoO_4 , CaWO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , CuO , SiO_2 .

Помимо этого, хвосты будут содержать небольшое количество невыщелоченных MoO_3 и CuMoO_4 .

В зависимости от содержания примесей в исходном концентрате и качества обжига количество хвостов после выщелачивания составляет от 10 до 30% (от огарка). Содержание молибдена в них колеблется от 5 до 30%.

14.3. Факторы, влияющие на процесс выщелачивания

На выщелачивание технического молибденового ангидрида оказывают влияние многие факторы. Остановимся на основных из них:

1. Степень измельчения. Чем тоньше измельчен огарок, тем лучший доступ имеет содовый раствор ко всем его зернам и тем полнее пройдет процесс выщелачивания. Однако, при этом следует учитывать, что после выщелачивания слишком сильно измельченного огарка останутся очень мелкие хвосты, которые весьма трудно отмыть от раствора молибдата аммония.

2. Увеличение концентрации и количества соды благоприятно сказывается на выщелачивании огарка, но применение, больших количеств концентрированных содовых растворов вызывает повышенный расход ее и способствует получению разбавленных, слабых растворов молибдата натрия. Разбавленные растворы, содержащие большой избыток свободной соды, затрудняют работу на последующих операциях.

В то же время, выщелачивание, проводимое с недостатком соды может привести к тому, что из раствора будут выпадать и смешиваться с осадком труднорастворимый парамолибдат аммония.

Отрицательно сказывается и использование при выщелачивании малых количеств концентрированного раствора. Полученный в этом случае раствор молибдата натрия имеет высокую концентрацию, выщелачивание проходит полностью, в осадок выпадает парамолибдат. Отмыть осадок от парамолибдата чрезвычайно трудно.

3. Повышенная температура и увеличение продолжительности процесса положительно влияют на полноту выщелачивания. Однако не следует забывать, что сам процесс выщелачивания связан с разогреванием раствора.

Увеличение продолжительности выщелачивания снижает производительность оборудования.

4. Кратность выщелачивания. С целью улучшения выщелачивания часто применяется многократная обработка выщелачиваемого материала.

Выбор тех или иных значений концентрации, количества раствора, температуры, времени и других факторов уточняется в каждом отдельном случае на основании экспериментальных исследований, в соответствии с аппаратурным оформлением процесса.

Таким образом, подбираются оптимальные условия выщелачивания, которые позволяют провести эту операцию с максимально возможным извлечением молибдена в раствор в наиболее короткий промежуток времени.

14.4. Практика работы на выщелачивании

Вне зависимости от объема и конструкции аппаратуры, установленной для выщелачивания, однократная обработка огарка недостаточна для извлечения в раствор всего выщелачиваемого молибдена (исключение составляют автоклавы). В производстве применяется трех-, четырех- и даже шестикратное выщелачивание.

Рабочими или крепкими растворами считаются обычно растворы двух первых обработок, имеющие удельный вес не ниже 1,05. Растворы молибдата натрия, полученные при 3-4 и т.д. обработках, относятся к слабым растворам, имеют удельный вес 1,04-1,00 и используются в смеси с содовыми раствором как исходные растворы при выщелачивании свежих порций огарка. Таким образом, слабые растворы являются оборотными.

Суммарное количество соды, расходуемое на выщелачивание, составляет в зависимости от аппаратуры 110-140% от теоретически необходимого для образования молибдата натрия.

В случае накапливания оборотных растворов часть их присоединяется к крепким и перерабатывается совместно с ними.

14.5. Контроль производства

Учитывая большое значение выщелачивания в вопросе извлечения молибдена, необходим систематический контроль всех этапов процесса. Контроль осуществляется следующим образом:

1. Перед выщелачиванием огарка определяют концентрацию соды в исходном растворе.

2. С помощью ареометра систематически замеряют и записывают в журнал удельные веса растворов после всех выщелачиваний.

3. При промывке конечных хвостов контролируют удельный вес последней промывной воды, он должен быть не выше 1,00.

4. В лаборатории анализируют все партии хвостов с фильтр-пресса после выщелачивания. В хвостах определяют $Mo_{\text{общ.}}$ и $Mo_{\text{выщел.}}$. Содержание выщелачиваемого молибдена не должно превышать 1%. Содержание общего молибдена зависит от качества и наличия примесей в исходном сырье.

15. ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛОВ ОТ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНОВОГО АНГИДРИДА

В зависимости от технологической схемы переработки концентрата и установленной аппаратуры хвосты (отвалы), полученные в результате выщелачивания огарка содой содержат от 5 до 30% молибдена. При выходе отвалов 14-32% (считая за 100% огарок, идущий на выщелачивание) в них остается 1,5-15% всего молибдена, введенного в процесс. С целью более полного извлечения дорогостоящего металла отвалы подвергают дополнительной переработке.

Извлечь молибден из отвалов путем выщелачивания их аммиачными растворами не удастся, так как он находится в виде таких соединений, которые или совсем не растворяются, или растворяются с большим трудом.

Для переработки отвалов в производстве применяются следующие три способа:

- 1) спекание отвалов с содой;
- 2) автоклавное выщелачивание;
- 3) кислотная переработка.

15.1. Переработка отвалов методом спекания с содой

Процесс переработки включает три основные операции: 1) спекание отвалов, 2) выщелачивание спека, 3) выделение молибдена из содовых растворов.

Влажные отвалы замешиваются в смесителе с содой. Количество соды при этом составляет 30% от веса отвалов (200% избытка от теоретически необходимого для связывания всего молибдена, находящегося в отвалах). Пастообразная масса спекается в подовой печи при температуре 700-750° в течение 6-8 часов. При спекании, содержащиеся в отвалах молибдаты кальция и железа реагируют с содой, образуя молибдат натрия.

Присутствующие в отвалах двуокись и сульфид молибдена в процессе спекания окисляются до молибденового ангидрида, который взаимодействует с содой, также образует молибдат натрия. Спек, с целью извлечения молибдата натрия в раствор направляют на выщелачивание.

Выщелачивание спека производится водой при нагревании до 70-80° и перемешивании. Длительность процесса 2-3 часа. Полученная пульпа отфильтровывается, отвалы промываются горячей водой. Промытые отвалы содержат не более 1-1,5% Мо и являются конечными отвалами. Раствор молибдата натрия и промывные воды поступают на дальнейшую переработку. Так как при переработке содой совместно с молибденом в раствор частично переходит кремнекислота, то перед выделением молибдена растворы очищают от кремния.

16. ОЧИСТКА РАСТВОРОВ МОЛИБДАТА АММОНИЯ

Выше были перечислены основные примеси, которые переходят в раствор после выщелачивания огарка. Эти примеси можно разбить на две группы:

1. Примеси «тяжелых металлов», к числу которых относятся соединения меди, железа, никеля.

2. Водорастворимые примеси солей натрия, калия, цинка, а также соли фосфорной кислоты.

Для того чтобы из раствора выделить парамолибдат аммония требуемой чистоты, примеси необходимо предварительно удалить.

Очистка растворов молибдата аммония производится в две стадии. На первой растворы очищают от тяжелых металлов, на второй удаляются щелочные металлы, цинк, кальций, фосфор и SO_4^{2-} . В том случае, когда технологическая схема включает промывку огарка водой, вторая стадия очистки обычно не производится. Артыковым Т., Шегай А.А и др. предложены способы очистки кислых растворов молибдена от железа [79].

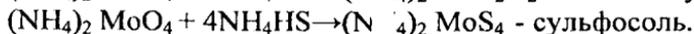
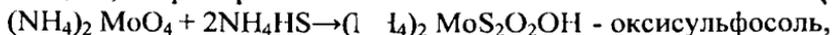
16.1.Осаждение тяжелых металлов

Химизм процесса. Очистка растворов от тяжелых металлов, присутствующих в виде соединений меди, свинца и железа, производится путем осаждения их сульфидов растворами сернистого аммония.

В процессе очистки протекают следующие реакции:



Сульфиды меди и железа практически не растворимы в воде и аммиачных растворах, благодаря чему при их осаждении удается полностью очистить аммиачный раствор от примеси меди и железа. Для достижения полноты осаждения сульфидов вводят небольшой избыток сернистого аммония. Вследствие избытка NH_4HS в растворе могут образовываться окисульфосоли и сульфосоли молибдена, например:



С целью удаления из раствора избытка сернистого аммония после того, как будет достигнута полнота очистки, к раствору добавляют небольшое количество азотнокислого свинца. Избыток сернистого аммония связывается при этом в сульфид свинца по реакции:



Если азотнокислого свинца в раствор будет добавлено больше, чем это необходимо на связывание сернистого аммония, то свинец, взаимодействуя с молибдатом аммония, образует нерастворимый молибдат свинца:



Для уменьшения потерь молибдена в виде молибдата свинца операция очистки проводится при непрерывном контроле процесса с тем, чтобы не допускать большого избытка сернистого аммония.

Используемый метод очистки позволяет полностью очистить растворы молибдата аммония от меди, железа и других примесей и в то же время не загрязнять их серой.

Иногда не прибегают к осаждению избытка сернистого аммония азотнокислым свинцом. В этом случае при осаждении стараются не допустить избытка сернистого аммония, а если последний все же окажется, то он ликвидируется добавлением небольших порций неочищенного раствора. Полученный таким образом раствор содержит медь и железо в таких незначительных количествах, что они не влияют на дальнейший процесс. В то же время при работе полностью ликвидируются потери молибдена, и не расходуется дефицитный азотнокислый свинец.

Аппаратура. Осаждение тяжелых металлов ведется в железных гуммированных реакторах с мешалкой.

К реактору подключается трубопровод крепких растворов и линия сернистого аммония.

Фильтрация отвалов (сульфидов тяжелых металлов) проводится на нутч-фильтре или фильтр-прессе. Фильтрующая ткань диагональ.

Раствор сернистого аммония хранится в железном гуммированном, герметически закрытом баке – мернике небольшого объема (1-2 суточный запас). Мерник располагается немного выше реакторов осаждения в непосредственной близости от них с таким расчетом, чтобы раствор поступал в реактор самотеком. Передача сернистого аммония в мерник производится через гуммированный монтажу.

Практика работы. При стоянии растворов молибдата аммония полученных в результате выщелачивания, вследствие частичного окисления железа и образования гидрооксида железа в сборниках крепких растворов выпадает мелкий, плохо отстаивающийся осадок. Поэтому прежде чем подать раствор на очистку, его повторно отфильтровывают на нутч-фильтре.

Чтобы избежать образования больших количеств сульфомолибдатов растворы должны содержать свободный аммиак. Удельный вес растворов, поступающих на осаждение, 1,08-1,16.

К раствору молибдата аммония небольшими порциями из мерника приливают раствор сернистого аммония, при этом выпадает черный осадок сульфидов, а цвет раствора в реакторе становится менее интенсивным.

Полноту осаждения проверяют на рабочем месте следующим образом: после добавления очередной порции раствора, сернистого аммония и перемешивания в течение 10 мин. 5-10 мл раствора, взятые из реактора, отфильтровываются в пробирку. По стенке пробирки к пробе раствора прибавляют 2-3 капли сернистого аммония. Образование в плоскости соприкосновения двух растворов темно-бурого мутного кольца указывает на то, что раствор еще не очищен. Осаждение в этом случае продолжают. Если при добавлении сернистого аммония темное кольцо в пробирке не образуется и ясно видна линия раздела двух прозрачных жидкостей – бесцветного молибдата аммония и желтого сернистого аммония, то это значит, что раствор уже не содержит тяжелых металлов. Для полноты очистки в реактор добавляют небольшой избыток осадителя из расчета 100см^3 на 1 м^3 раствора, и раствор перемешивают еще 10-15 мин.

Наличие избытка осадителя проверяется добавлением к отфильтрованной в проб. оку пробе раствора нескольких см^3 раствора азотнокислого свинца. Если избыток сернистого аммония имеется, свинец образует с ним черный сернистый свинец и из раствора выпадает темный осадок. В практике считается допустимым такой избыток, при котором осадок имеет лишь слегка серый оттенок.

Избыток осадителя приближенно может быть определен также по цвету раствора: в случае небольшого избытка раствор остается бесцветным. При значительном избытке раствор принимает светло-желтый, желтый, даже оранжевый цвет и пахнет сероводородом.

Избыток осадителя связывается азотнокислым свинцом, добавляемым в реактор в виде 10%-ного раствора до тех пор, пока контрольная проба раствора в пробирке не образует с азотнокислым свинцом белого осадка. После окончания осаждения раствор перемешивается еще в течение 15 мин. И отстаивается 4-6 час. Очищенный раствор молибдата аммония не рекомендуется оставлять с осадком сульфидов длительное время во избежание образования сульфомолибдатов.

Отстоявшийся раствор отфильтровывается на нутч-филт্রে и поступает в выпарной аппарат на упаривание. В реактор заливается следующая порция раствора для очистки.

После того как в реакторе накопится значительное количество отвалов, их отфильтровывают и промывают слабой аммиачной водой. Полученные при фильтрации растворы вновь подают на осаждение, а промывные воды присоединяют к слабым растворам на узле выщелачивания.

Отфильтрованные и промытые отвалы представляют собой мелкодисперсный, мажущийся осадок черного цвета.

Осадок содержит 20-40% Cu, 3-5% Fe, 4-10% Mo.

На воздухе осадок медленно окисляется, образуя сернокислые соли. Несмотря на значительное содержание в осадке молибдена, потери его с тяжелыми металлами ввиду малого количества последних не превышают десятых долей процента от молибдена, введенного в процесс.

Упаривание растворов. Упаривание растворов после осаждения тяжелых металлов производится с целью увеличения концентрации раствора и для коагуляции мельчайших частиц сульфидов, прошедших через филтър, и кремниевой кислоты (последняя выпадает при уменьшении аммиачности раствора).

Упаривание осуществляется при кипении раствора и непрерывном его перемешивании. По мере испарения воды в выпарной аппарат периодически добавляют раствор.

После того как удельный вес раствора достигнет 1,24-1,26 пар выключают и мешалку останавливают. Упаренный раствор отфильтровывается на нутч-филт্রে. Небольшое количество примесей, скоагулировавшихся во время улавливания, задерживается филтровальной тканью.

Растворы, полученные после упаривания, должны быть совершенно прозрачными и бесцветными. Если раствор за счет восстановленного молибдена имеет синеватый цвет, его обесцвечивают добавлением небольшого количества пергидроля. Содержание свободного аммиака в растворах 10-15 г/л.

17. АППАРАТУРНАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА МОЛИБДЕНА

На рис.15. приведена упрощенная аппаратурная схема процесса извлечения молибдена сорбцией из продуктивных растворов после его выщелачивания из концентрата молибденового (катализаторов), разработанная А.А.Блохиным [152].

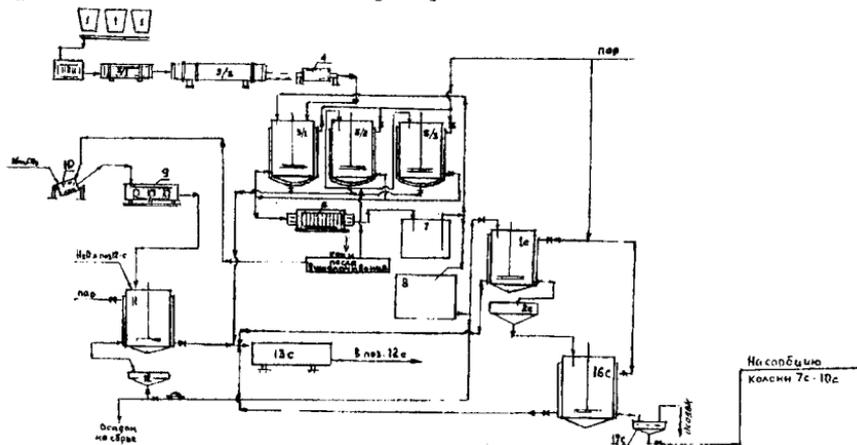


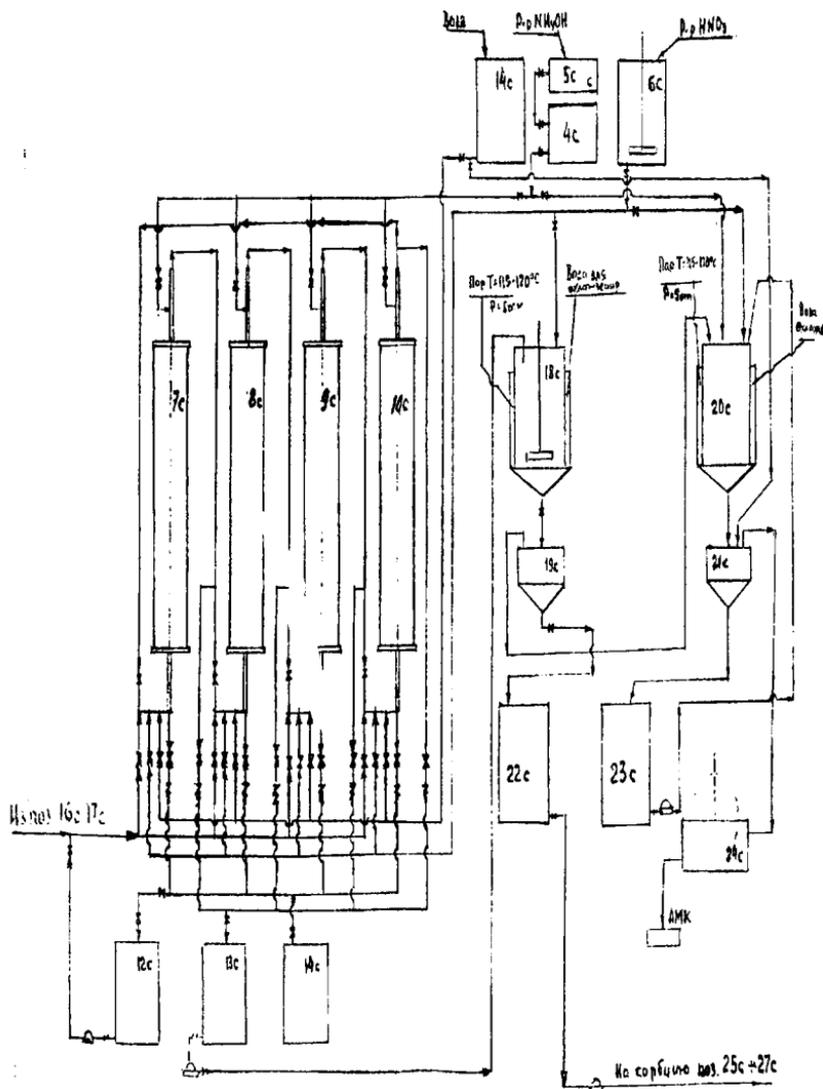
Рис. 15. Схема цепь аппаратов в производстве аммония молибденовокислого.

Согласно схеме, содовый раствор после выщелачивания молибдена поступает в реактор (1с), в котором производится нейтрализация соды и подкисление раствора до pH 2,0-3,5 путем добавления раствора азотной кислоты. Раствор подвергают контрольной фильтрации на нутч-филтре (2с), откуда его перекачивают в напорную емкость (16с). Из напорной емкости через нутч-филтр (17с) осветленный раствор подают на сорбцию молибдена на колонны (7с-9с), заполненные анионитом А100Мо (колонна 10с в это время находится на регенерации). Направление подачи раствора в колонны – снизу вверх. После насыщения колонны (7с) молибденом ее отключают от подачи продуктивного раствора, который начинают направлять на колонну (8с), подключают на «хвосте» свежую или прошедшую регенерацию колонну (10с). Колонну (7с) отмывают от исходного раствора водой, подаваемой из напорного бака (14с). Раствор после

промывки собирают в сборнике (12с) и вновь направляют на сорбцию молибдена. Далее производят десорбцию молибдена раствором аммиака, который готовят и подают из напорного бака, снабженного перемешивающим устройством – механической мешалкой, или перемешивание осуществляют сжатым воздухом (5с). Десорбат собирают в сборнике (13с) и далее направляют на получение АМК (через операцию ТМА, что будет описано ниже). Колонну отмывают водой от избытка аммиака. Раствор собирают в сборнике (11с) и направляют на доукрепление аммиаком с приготовлением десорбирующего раствора. Затем производят зарядку анионита в протонированную (нитратную) форму разбавленным раствором азотной кислоты, который готовят и подают из напорного бака, снабженного перемешивающим устройством – механической мешалкой, или перемешивание осуществляется сжатым воздухом (6с). После завершения перевода анионита в протонированную форму колонну промывают водой для удаления избытка азотной кислоты. После проведения регенерации колонну вновь подключают для сорбции молибдена, а колонну (8с) ставят на регенерацию.

Аммиачный десорбат из сборника (13с) направляют в реактор (18с), снабженный рубашкой и перемешивающим устройством – механической мешалкой, в котором производят упарку раствора (отгонку аммиака), охлаждение раствора и осаждение ТМА путем подкисления раствором азотной кислоты. Осадок отделяют от маточного раствора на нутч-филт্রে или на центрифуге (19с). Маточный раствор направляют в емкость (22с) и затем на сорбцию молибдена, которая производится на установке, аналогичной установке для сорбции молибдена из продуктивных растворов, и потому здесь отдельно не приводится. Осадок ТМА выгружают с нутч-филтра и загружают в реактор (20с), снабженный рубашкой и перемешивающим устройством – механической мешалкой, в котором производится растворение осадка в горячем растворе аммиака и кристаллизация АМК путем последующего охлаждения раствора. АМК отделяют от маточного раствора и промывают водой на нутч-филт্রে (21с). Маточный раствор после кристаллизации АМК собирают в сборник (23с) и, как было указано выше, используют для растворения нескольких партий ТМА с последующей перекристаллизацией АМК, а после накопления примесей направляют на операцию осаждения ТМА.

Влажный АМК высушивают в сушилке (сушильном шкафу) (24с). Соль АМК после высушивания направляют на прокатку во вращающиеся печи.



Продолжение рис. 15.

Блохиным А.А. и др. были исследованы процессы сорбционного извлечения молибдена.

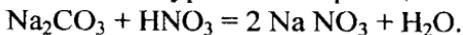
Технологическая схема процесса сорбционного выщелачивания молибдена (рис.16) включает в себя следующие стадии:

- нейтрализацию и подкисление содовых молибденсодержащих продуктивных растворов;
- их контрольную фильтрацию;
- сорбцию молибдена из подкисленных растворов на анионите Пьюролайт А100Мо;
- отмывку анионита от раствора, из которого велась сорбция;
- отмывку анионита водой от раствора аммиака и перевод его в NO_3^- форму путем обработки разбавленным раствором азотной кислоты;
- упарку десорбатов и осаждение из них ТМА путем подкисления десорбатов раствором азотной кислоты до рН 2,0-3,5 с последующим отделением выделившегося осадка ТМА от раствора, перекристаллизацию ТМА в АМК, путем растворения в дозированном количестве горячего раствора аммиака и кристаллизации АМК из раствора после его охлаждения (маточные растворы после кристаллизации) АМК заворачивают на операцию перекристаллизации ТМА в АМК и используют при получении 10-20 партий АМК, а после накопления в них примесей направляется на стадию осаждения ТМА);
- сорбцию молибдена из маточных растворов после осаждения ТМА проводят на том же анионите Пьюролайт А100Мо, но на отдельной сорбционной установке, с последующей промывкой анионита водой, десорбцией молибдена раствором аммиака, промывкой анионита и переводом его в NO_3^- форму. При этом аммиачный молибденсодержащий десорбат объединяют с десорбатами, получаемыми при сорбционном извлечении молибдена из продуктивных растворов после его выщелачивания из катализаторов или концентратов и направляют на получение АМК.

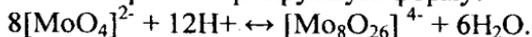
17.1.1. Подготовка раствора перед сорбцией

Максимальных значений емкость анионитов по молибдену достигает при сорбции растворов рН 2,0-3,5, в которых молибден находится преимущественно в форме октамолибдат-иона $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. В связи с этим первой операцией при подготовке продуктивного

раствора после выщелачивания молибдена является нейтрализация содержащийся в нем соды и подкисление раствора до pH 2,0-3,5. Нейтрализацию и подкисление продуктивного раствора осуществляют добавлением концентрированного раствора азотной кислоты при перемешивании раствора. Проводят эту операцию в реакторе, снабженной мешалкой. Предварительно определяют концентрацию соды в продуктивном растворе. Количество кислоты, необходимой для нейтрализации соды, рассчитывают в соответствии с уравнением реакции:



Количество кислоты, необходимой для перевода молибдена в наиболее хорошо сорбируемую форму:



В начале к продуктивному раствору при перемешивании добавляют расчетное количество азотной кислоты для нейтрализации соды, затем дополнительно добавляют расчетное количество азотной кислоты для перевода молибдена в форму октамолибдат-иона, что соответствует достижению pH 2,0-3,5.

Контроль – величина pH раствора по показаниям pH метра.

Вторая операция при подготовке раствора перед сорбцией состоит в его контрольной фильтрации через нутч-фильтр. Фильтрацию раствора необходимо проводить во избежание в последующем загрязнения и забивания сорбента взвешенными частицами.

Контроль – визуальный, раствор должен быть прозрачный, недопустимо присутствие в нем мути (взвешенных частиц).

Затраты времени на подготовку раствора ориентировочно составят 2 ч.

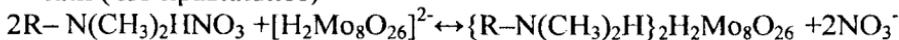
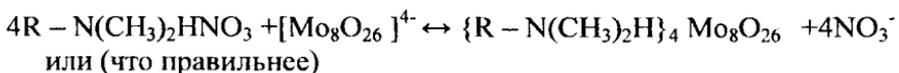
17.1.2. Сорбция молибдена

При проведении сорбции молибдена используют колонны с соотношением высоты H к диаметру $D > 5:1$, лучше $H : D = 1 : 8-10$. Используется четыре колонны, работающие в режиме «блуждающей» колонны: три работают в режиме сорбции, из них первая – до насыщения молибденом, вторая – до проскока молибдена, третья используется для гарантированного доулавливания молибдена, если происходит случайный проскок молибдена в раствор, выходящей из второй колонны, четвертая находится на регенерации (промывке, десорбции молибдена, второй промывке).

По мере работы колонны по своим функциям меняются метами, а именно: в начале подготовленный продуктивный раствор, содержащий молибден, подают из напорного бака последовательно на первые три колонны, т.е. раствор подают непосредственно на первую колонну, из первой на вторую, а из второй на третью. По истечении определенного отрезка времени первая колонна насыщается молибденом. Ее отключают от подачи раствора и ставят на регенерацию. Исходный раствор начинают подавать на вторую колонну с отрегенированным или свежим анионитом и т.д. Раствор после прохождения последовательно через три колонны, не содержащий молибден, направляют на утилизацию (нейтрализуют содой до нейтральной реакции и упаривают).

В качестве сорбента используют макропористый анионит Пьюролайт А100Мо.

Процесс сорбции молибдена на анионите описан уравнениями реакций



При сорбции молибден, находящийся в растворах преимущественно в форме протонированного октамолибдат-иона, обменивается на нитрат-ион, первоначально находящийся в фазе анионита, и, таким образом переходит в фазу анионита.

Анионит должен находиться в протонированной NO_3^- - форме.

Скорость пропускания раствора при сорбции не должна превышать 1-2 уд. об/ч.

Полная динамическая обменная ёмкость анионита по молибдену – не менее 160 кг Мо/м³ набухшего анионита, ёмкость до проскока молибдена (при скорости пропускания раствора 1 уд. об/ч. 110 кг Мо/м³ набухшего анионита (они должны быть уточнены при проведении работ).

Концентрация молибдена в растворе на выходе из последней колонны, стоящей на операции сорбции, не должна превышать 0,05 г/л.

Насыщение по молибдену первой из колонн, в которую поступает исходный раствор, фиксируют по изменению концентрации молибдена в растворе, на выходе из колонны: в

момент, когда концентрация молибдена в растворе на выходе из первой колонны становится равной или близкой его концентрации в растворе, подаваемом на сорбцию производят переключение колонн и начинают регенерацию первой колонны.

Контроль – определение концентрации молибдена в растворе после каждого прохождения каждой из трех колонн (после выхода на стационарный режим – определение концентрации молибдена в растворе после прохождения первой и третьей колонны), регулирование скорости пропускания раствора.

17.1.3. Отмывка сорбента от исходного раствора

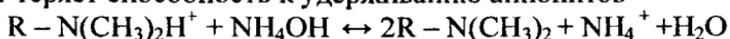
Для удаления из колонны с насыщенным по молибдену сорбентом исходного раствора, содержащего молибден, колонну промывают водой. Количество воды, которое необходимо пропустить через колонну – 2-3 уд. об. (должно быть уточнено в ходе работ). Скорость промывки – 1-2 уд. об/ч. Раствор после промывки, содержащий молибден, следует объединять с подкисленным продуктивным раствором, подаваемым на сорбцию.

Контроль – до выхода на режим - определение концентрации молибдена в растворе на выходе из колонны (промывку можно прекращать после снижения концентрации молибдена <0,5 г/л), регулирование количества воды, подаваемой на промывку, и скорости промывки.

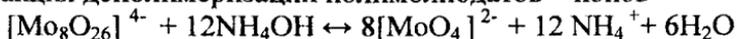
17.1.4. Десорбция молибдена

Готовят раствор аммиака смешением концентрированного 25%-ного раствора аммиака с водой в соотношении ~1: 1÷1:1,5. Десорбирующий раствор готовят непосредственно в напорном баке, а из него подают на колонну с сорбентом, насыщенным молибденом.

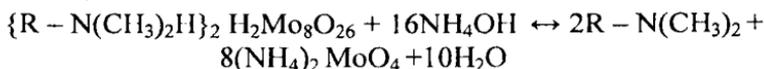
При десорбции молибдена протекают две параллельные реакции, ниже записанные в ионной форме: реакция депротонирования функциональных групп анионита, вследствие которой анионит теряет способность к удерживанию анионитов



И реакция деполимеризации полимолибдатов – ионов



Суммарная реакция, описывающая процесс десорбции молибдена из анионита (если считать, что молибден сорбируется в виде протонированного октамолибдат-иона) может быть представлена как:



Скорость пропускания раствора – 0,5-1,0 уд. об/ч, количество раствора, которое необходимо пропустить через сорбент для десорбции молибдена – 2,5-3,0 уд. об/ч (должно быть уточнено в ходе работ). Десорбат, содержащий молибден (концентрация молибдена в нем может достигать 180 г/л) собирают и направляют на получение чистого АМК.

Контроль – определение концентрации молибдена в десорбате, регулирование количества раствора, подаваемого на десорбцию, и скорости пропускания раствора.

17.1.5.Отмывка сорбента от раствора аммиака

Сорбент отмывают от аммиака водой. Скорость пропускания воды – 1,0-2,0 уд. об/ч. Гидролиз ведут до снижения pH раствора на выходе из колонны ≤ 9 . Для этого требуется пропустить через колонну около 2-3 уд. об. воды (должно быть уточнено в ходе работ). Раствор после промывки используют для приготовления десорбирующего раствора.

Контроль: измерение pH растворов на входе из колонны (по индикаторной бумаге), регулирование количества воды, подаваемой на промывку, и скорости промывки.

17.1.6.Перевод сорбента в протонированную форму (регенерация сорбента)

В результате десорбции молибдена раствором аммиака функциональные группы анионита переходят в «инертную» депротонированную форму $R - N(CH_3)_2$ и анионит теряет способность к сорбции анионов, в частности, полимолибдат – ионов. Для восстановления анионообменной способности анионит должен быть переведен в протонированную форму -

$R - N(CH_3)_2H^+ \{R - N(CH_3)_2HNO_3\}$, обработкой раствором кислоты.

Готовят раствор азотной кислоты концентрации $\sim 1,0$ моль/л (~ 60 г/л) растворением концентрированного раствора азотной кислоты в воде. Разбавленный раствор пропускают через колонну с анионитом со скоростью $\sim 1,0$ уд. об/ч до достижения рН раствора на выходе из колонны $\sim 3-4$. Для этого требуется пропустить через колонну $\sim 1,2-1,5$ уд. об/ч раствора кислоты. Раствор после прохождения через колонну является сбросным и может быть присоединен к растворам, направляемым на утилизацию.

Контроль: измерение рН растворов на выходе из колонны (по индикаторной бумаге), регулирование количества раствора кислоты, подаваемого на промывку, и скорости пропускания раствора.

17.1.7.Отмывка сорбента от раствора кислоты

Отмывку анионита от раствора кислоты ведут водой. Скорость пропускания воды – $1,0-2,0$ уд. об/ч, количество воды для промывки $1,0$ уд. об. Раствор после промывки используют для приготовления раствора азотной кислоты для перевода сорбента в протонированную форму или присоединении к растворам, направляемым на утилизацию.

Контроль: измерение рН растворов на выходе из колонны (по индикаторной бумаге), регулирование количества воды, подаваемой на промывку, и скорости промывки.

18. ВЫДЕЛЕНИЕ АМК ИЗ ДЕСОРБАТОВ

АМК выделяют из аммиачных десорбатов в две стадии: путем осаждения ТМА и последующей перекристаллизации последнего в АМК.

Перед непосредственно осаждением ТМА десорбат нагревают до температуры $80-90^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при указанной температуре при перемешивании (упаривают) для удаления избытка аммиака. Раствор упаривают до достижения рН ~ 8 . Затем раствор охлаждают и при перемешивании добавляют к нему тонкой струей раствор азотной кислоты до достижения рН $2,0-2,5$. При этом выпадает осадок ТМА в соответствии с уравнением реакции $8(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 12\text{HNO}_3 \leftrightarrow (\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Осадок ТМА отделяют от маточного раствора на нутч-филтре или центрифуге и промывают смягченной водой. Объединенный

раствор (маточный раствор и раствор после промывки), содержащий до 5-10г/л молибдена, направляют на сорбционное извлечение молибдена на отдельной установке, поскольку смешение тетрамолибдатных маточников с растворами после выщелачивания молибдена из катализаторов может привести к образованию малорастворимых соединений молибдена – двойных натрий-аммоний полимолибдатов.

ТМА переводят в АМК путем перекристаллизации. Эта операция заключается в растворении осадка ТМА в 8-10%-ом растворе аммиака при температуре 70-80С с получением насыщенного раствора АМК (концентрация молибдена – не менее 250г/л, плотность раствора- 1,41-1,42 г/см³) в соответствии с уравнением реакции

$$7(\text{NH}_4)_4 \text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 20\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow 8(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 14\text{H}_2\text{O},$$

и последующем охлаждении раствора до температуры 15-20С путем подачи холодной воды в рубашку реактора, в ходе которого вследствие снижения растворимости при снижении температуры выделяются кристаллы АМК $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы отделяют от маточного раствора на центрифуге или нутч-филтре и промывают водой. Затем кристаллы выгружают и высушивают в сушильном шкафу (сушилке) при температуре 105-110С. АМК является товарным продуктом. Кроме того (в зависимости от потребителя), он может быть дополнительно прокален до триоксида молибдена MoO_3 , и/или восстановлен до металлического молибдена. В этом случае нет необходимости в высушивании АМК в сушильном шкафу.

Маточный раствор после кристаллизации АМК направляют на стадию перекристаллизации ТМА в АМК и используют для получения ~10-20 партий АМК, а после накопления примесей направляют на стадию ТМА.

Контроль: измерение рН растворов при отгонке аммиака (по индикаторной бумаге), объема раствора до и после упарки раствора, рН раствора при осаждении тетра(окта) молибдата аммония (на рН метре), концентрации молибдена в маточном растворе после осаждения тетра(окта) молибдата аммония, концентрации молибдена в насыщенном растворе перед и после кристаллизации парамолибдата аммония (до плотности раствора), регулирование температуры в реакторе перекристаллизации (при растворении тетра(окта) молибдата аммония в аммиачном растворе

и при кристаллизации АМК), а также температуры в сушильном шкафу.

18.1. Сорбционное извлечение молибдена из тетрамолибдатных маточников

Процесс извлечения молибдена из тетрамолибдатных маточников включает те же операции (17.1.2.-17.1.7). что и процесс извлечение молибдена из подкисленных растворов после выщелачивания молибдена из катализаторов. Для извлечения молибдена используют тот же анионит Пьюролайт А10Мо. Значения рН тетрамолибдатных маточников оптимальны для достижения максимальной емкости анионита А100Мо по молибдену и не требует корректировки. Отличия заключаются в том, что при сорбции из тетрамолибдатных маточников достигается более низкая емкость анионита по молибдену – 100 г/л ионита. Кроме того, аммиачные молибденсодержащие десорбаты не перерабатывают отдельно, а смешивают с десорбатами, получаемыми в ходе сорбционного извлечения молибдена из растворов после его выщелачивания из катализаторов и концентратов, и перерабатывают вместе с последними.

19. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

19.1. Производство ферромолибдена

Ферромолибден–лигатурный сплав, используемый для введения добавок молибдена в хромистые, никелевые, хромоникелевые, вольфрамые и другие специальные стали с целью улучшения их механических, антикоррозионных или магнитных свойств.

Ферромолибден обычно содержит 55-65% Мо. Из диаграммы состояния системы Fe-Мо можно видеть, что сплавы такого состава в основном должны содержать ϵ -фазу (соединение Fe_7Mo_6 переменного состава) и σ -фазу (твердые растворы на основе соединения $FeMo$) в различном соотношении.

Сплавы, отвечающие указанному выше составу, тугоплавки. Полное их плавление происходит при 1700-1800°C. Поэтому выпуск жидкого сплава из печи затруднителен.

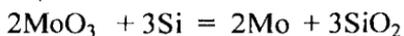
Сырьем для получения молибдена служат стандартные молибденовые концентраты, содержащие 47-50% Мо и строго ограниченное количество примесей мышьяка, фосфора, олова и меди – элементов, сильно влияющих на свойство стали.

В производственной практике ферромолибден плавят из обожженных молибденовых концентратов (огарков) с содержанием 0,05-0,2% S. Обжиг проводят в многоподовых печах.

Наиболее распространен силикотермический способ получения молибдена. Ограниченное применение (в тех случаях, когда допустимо повышенное содержание углерода) имеет карботермический способ выплавки ферромолибдена в электродуговых печах.

Силикотермический способ.

Трехокись молибдена восстанавливается кремнием по экзотермической реакции:

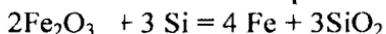


Для этой реакции при 1300°K

$$H_{1300} = -299,1 \text{ ккал}, \quad Z_{1300} = -252,0 \text{ ккал}$$

Удельный тепловой эффект реакции $q_{1300} = -805$ ккал на 1 кг смеси стехиометрического состава.

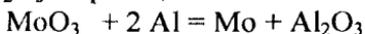
Реакция восстановления кислорода железа кремнием



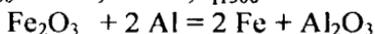
характеризуется удельным тепловым эффектом $q_{1300} = -508$ ккал на 1 кг исходной смеси.

Практически в качестве восстановителя применяют не кремний, а ферросилиций (70-75% Si).

С целью увеличения теплового эффекта реальной шихты до значения, обеспечивающего самопроизвольное развитие процесса, часть ферросилиция (7-8%) заменяют алюминием, восстанавливающим MoO_3 и Fe_2O_3 по реакции:



$$H_{1300} = -240,9 \text{ ккал}, \quad q_{1300} = -1210 \text{ ккал}$$



$$H_{1300} = -210,4 \text{ ккал}, \quad q_{1300} = -1000 \text{ ккал}$$

В шихту для выплавки ферромолибдена входят следующие материалы: обожженный молибденовый концентрат (огарок), богатая железная гематитовая руда или железная окалина, железная стружка, флюсы (известь, плавиковый шпат) и восстановители (ферросилиций, алюминиевая крупка).

Шихту составляют из расчета получения 60%-ного ферромолибдена и шлака примерно следующего состава, % : 62,5 SiO₂; 9,6 Al₂O₃; 23,1 FeO ;3,0CaO;1,8CaF₂.

Закись железа, известь и плавиковый шпат снижают температуру плавления и вязкость шлака.

Ниже приведен примерный состав шихты для выплавки ферромолибдена, %:

Обоженный концентрат (85% MoO ₃)	51,5
Ферросилиций (73,6% Si)	18,9
Железная руда (96,0% Fe ₂ O ₃)	15,3
Железная стружка	9,8
Алюминиевая крупка	1,94
Известь	1,54
Плавиковый шпат	1,02

Удельный тепловой эффект шихты приведенного состава равен 525 ккал/кг, что обеспечивает при масштабах 3-4 тонны концентрата в одну плавку проведение процесса внепечным способом за счет теплоты реакций. Измельченные компоненты шихты перемешивают в смесительном барабане.

Ферромолибден выплавляют в металлическом цилиндре (горне) футерованном шамотным кирпичом. Его устанавливают в песочное основание, в котором сделано углубление для выплавляемого сплава. Над горном устанавливают вытяжной зонг, соединенный с пылеуловителем. Плавку ведут с верхним и нижним запалом.

При плавке с верхним запалом в горн засыпают всю навеску шихты. Затем шихту разравнивают, на ее поверхности делают 2 лунки, в которые засыпают запальную смесь. Она состоит из смеси стружки магниевого сплава (электрон), алюминиевой крупки и селитры в соотношении (по массе) 1:1:1,5. Запальную смесь зажигают раскаленным железным прутом. Реакция быстро распространяется по всей массе шихты и заканчивается за 40-70 мин. После дополнительной выдержки в течение 20 мин. (* для оседания мелких корольков сплава) открывают летку, находящуюся на уровне сплава, и выпускают шлак. Затем цилиндр поднимают краном. Блок металла в течение нескольких часов остывает в песке. Затем его замачивают в ванне с проточной водой и дробят на дробилке на куски массой до 5 кг.

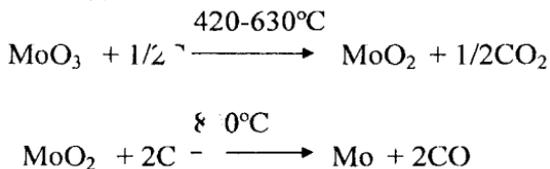
При плавке с нижним запалом на дно горна засыпают 10-15% всей шихты и поджигают ее запалом. Затем постепенно загружают

из бункера с помощью шнекового питателя остальную шихту, вначале медленно, а через 5-10 мин. Когда реакция распространяется по всему сечению горна, быстро загружают оставшуюся шихту. Окончание реакции определяется по прекращению бурления шлака.

Прямое извлечение молибдена в сплав составляет 92-93%. В шлаке содержание молибдена не должно превышать 0,3%. Примерно 2-4% Мо, содержащегося в исходной шихте, уносится с газами. Уловленную пыль возвращают на шихтовку. Извлечение молибдена с учетом оборотных материалов (пыль, отходы разделки блоков, выплески шлака) достигает 98-99%. Ниже приведен типичный состав выплаваемого молибдена, %: 60,5 Мо; 0,97 Si; 0,02С; 0,035 S; 0,018 P; 0,23 Cu; 0,028 Al.

Карботермический способ.

Выплавку ферромolibдена с использованием углеродистого восстановителя применяют на некоторых зарубежных заводах и испытывали в СНГ. Двуокись молибдена восстанавливается углеродом в две стадии:



Первая из них экзотермическая, вторая эндотермическая ($H \sim +46,8$ ккал).

После полного удаления кислорода образуется карбид молибдена Mo_2C .

Карботермическую выплавку ферромolibдена проводят в однофазных (300-500 ква) или трехфазных (500-1500 ква) электродуговых печах, используя в качестве исходного материала обожженные молибденовые концентраты. Футеровка стен дуговых печей набивная доломитовая, подина – угольная.

Шихту, состоящую из молибденового огарка, восстановителя (древесный уголь, коксик) и флюсов (CaO , Al_2O_3 , CaF_2), брикетируют. В качестве связки используют известковую муку, железный порошок.

Для получения ферромolibдена с относительно низким содержанием углерода (0,1-0,2%) плавку ведут в две стадии.

Первоначально в печи расплавляют отходы разделки блока и оборотный (богатый молибденом) шлак предыдущей плавки, затем постепенно загружают брикеты шихты (размер брикетов – примерно половина кирпича) и железную стружку. На этой, первой стадии получают сплав с повышенным содержанием углерода (1-2%). На второй стадии плавки для снижения содержания углерода в печь грузят брикеты с недостатком углерода, получая конечный сплав и оборотный шлак. При этом шлак должен быть основной. Примерный состав шлака, % : 40-45 SiO₂; 50-55 CaO; 5-10 Al₂O₃; 2-3 CaF₂.

Ввиду высокой температуры плавления сплава плавку ведут на блок.

Ниже приведен характерный состав ферромолибдена, выплавляемого этим способом, %: 60-65Mo; 0,03S; 0,01 P; 0,23 Si; 0,16C.

Общая степень извлечения молибдена в сплав (с учетом оборотов и улавливания пыли) составляет 95%. Удельный расход электроэнергии 4450-6400 квт ч/т ферромолибдена.

Металлокерамический способ получения ферромолибдена.

С участием авторов М.А. Шегай и А.А. Шегай на одном из предприятий СНГ была разработана и внедрена технология производства ферромолибдена металлокерамическим способом.

Исходным сырьем является трехокись молибдена и железная окалина.

Трехокись молибдена восстанавливается в 12-ти трубных печах в среде водорода при температуре 580-650° до MoO₂.

Железная окалина подвергается сушке в подовых печах при температуре 250-300°, с целью удаления влаги, масел.

Высушенная окалина просеивается, двуокись молибдена и железная окалина смешивается в смесителе.

Двуокись молибдена и железная окалина смешиваются из расчета получения ферромолибдена FeMo 70 (базис 70%Mo).

Шихта из двуокиси молибдена и железной окалины восстанавливается в высокотемпературной двухзонной печи (T=950-1100°) в среде водорода. Полученная смесь Mo-Fe прессуется на гидравлических прессах усилием 520 тонн в прямоугольные брикеты (18x18x400), (20x20x400).

Спрессованные брикеты подвергаются предварительному спеканию при температуре 1200° высокотемпературному спеканию в вакуумных печах при температуре 1800°.

20. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО АНГИДРИДА ВОДОРОДОМ

В производстве чистого молибдена, используемого для изготовления компактных ковких металлов и изделий из них, применяется практически только один метод – восстановление окиси молибдена чистым водородом.

Использование окиси углерода или угля в качестве восстановителя в данном случае недопустимо, так как хотя бы небольшие загрязнения молибдена углеродом приводят к образованию примесей карбида, придающих хрупкость компактному молибдену и препятствующие последующей его обработке давлением.

Для получения ковкого молибдена требуется весьма высокая чистота исходной окиси молибдена, так как малейшие примеси большинства других элементов резко увеличивают хрупкость металла, этим объясняется повышенное требование, предъявляемое к молибденовому ангидриду, являющемуся исходным материалом для производства ковкого металла.

Однако, требования к исходному молибденовому ангидриду, а следовательно, и к получаемому из него молибдену, не ограничиваются только показателями химической чистоты. К молибденовому ангидриду и молибденовому порошку предъявляются также требования в отношении физической структуры (величине и форме частиц порошка, распределению их по размерам, степени их конгломерированности).

От этих характеристик молибденового ангидрида и связанных с ними структурных характеристик молибденового порошка зависит поведение молибдена на последующих операциях превращения порошка в компактный металл и свойства (главным образом обрабатываемость) последнего.

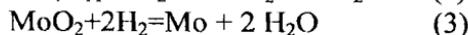
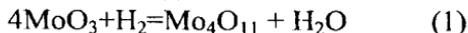
С целью стандартизации свойств металла и условий его производства и обработки необходимо стандартизировать условия получения исходного молибденового ангидрида.

К таким условиям относятся режимы осаждения тетрамолибдата аммония или парамолибдата аммония (аммония молибденово-кислого), а также режим прокаливания этих соединений до молибденового ангидрида.

Другими словами, структура и технологические свойства молибденового порошка зависят не только от условий его восстановления из молибденового ангидрида, но и от структуры, а следовательно от условий получения всех предшествующих полуфабрикатов.

Условия гетерогенного равновесия в системе Mo-O-H.

Суммарная реакция $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ складывается из трех промежуточных реакций в соответствии с существованием трех окислов молибдена



Колебание состава промежуточных окислов: Mo_4O_{11} от $\text{MoO}_{2,75}$ до $\text{MoO}_{2,70}$ ($\text{MoO}_{2,75}$ точно соответствует составу Mo_4O_{11}). При данной температуре существуют равновесные условия для каждой их трех реакций, характеризующихся величинами констант равновесия [93]:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

Графическое изображение этих зависимостей, выражаемое в координатах $\lg K_p - 1/T \cdot 10^4$. Прямолинейная зависимость (рис. 17) показывает, что с повышением температуры T равновесие для каждой из рассматриваемых реакций сдвигается в сторону восстановления. Это находится в соответствии с принципом Ле-Шателье, так как реакции восстановления экзотермические. Для обеспечения наибольшей скорости процесса в производственных условиях следует проводить восстановление при возможно более высокой температуре и наименьшей концентрации паров воды в реакционном пространстве.

20.1. Восстановление молибденового ангидрида водородом

Соединения молибдена можно восстановить до металла любым способом. Для восстановления пригодны такие различные твердые восстановители, как углерод, натрий, калий и алюминий. Однако, использование этих восстановителей приводит к загрязнению металла. Было исследовано восстановление паров пентахлорида молибдена водородом [108] и термодинамическая диссоциация карбонила молибдена [109]. К настоящему времени некоторые успехи достигнуты в области получения молибдена электролизом расплавленных электролитов [110]. Правда, ни один из этих процессов пока не имеет промышленного значения.

Промышленное производство во всех случаях основано на восстановлении чистой трехокси молибдена или чистого молибдата аммония водородом. Этот способ позволяет получать порошок [108] высокой степени чистоты и требуемой разноразмерности, что необходимо как для порошковой металлургии, так и в случае дуговой плавки.

Как уже отмечалось, восстановление трехокси молибдена можно проводить в одну или две стадии. При одностадийном восстановлении порошок чистой окиси загружают сравнительно тонким слоем в металлические лодочки из никеля, нихрома или, чаще всего, молибдена. Лодочки продвигают через трубы печи, которые нагреваются до 1000-1100°. В условиях больших производственных масштабов печи нагревают газом или мазутом, а на небольших установках пользуются электрическим нагревом. Скорость перемещения выбирают с таким расчетом, чтобы полное восстановление до металла заканчивалось к концу цикла движения лодочек. Через трубы печи пропускают чистый сухой водород в направлении, обратном движению лодочек. Одностадийному восстановлению присуще несколько недостатков. Порошок получается весьма грубозернистым, так как в данном случае создаются условия, благоприятствующие росту зерен, поскольку избыток паров воды находится в соприкосновении с загруженной окисью продолжительное время. Летучесть трехокси молибдена тоже, по-видимому, играет важную роль в процессе роста частиц. Грубозернистый порошок обычно нельзя использовать в порошковой металлургии, хотя он вполне годится для дуговой переплавки. Одностадийное восстановление сопровождается

значительными потерями металла, обусловленными высокой упругостью паров трехокси. Потери особенно велики в случае сильного тока водорода. Первая стадия восстановления происходит с большим экзотермическим эффектом, что может в результате выделения тепла на небольших участках привести к оплавлению частично восстановленной окиси, сопровождающемуся образованием непроницаемой корочки.

Это явление приводит к особенно нежелательным последствиям при слишком резком подъеме температуре, поскольку наличие такой корочки уменьшает скорость реакции восстановления вследствие торможения диффузии водорода внутрь засыпки и диффузии паров воды из зоны реакции. Недостатков одностадийного восстановления можно избежать при двухстадийном восстановлении. Хотя восстановление трехокси молибдена водородом начинается уже при 300° , в условиях промышленного производства первая стадия восстановления проводится при температуре $600-700^{\circ}$.

На первой стадии восстановления образуется фиолетово-коричневая двуокись молибдена. Затем двуокись восстанавливают в следующей печи до металла при $950-1100^{\circ}$. Восстановление производится также водородом, подаваемым через трубы печи в направлении, противоположном движению лодочек.

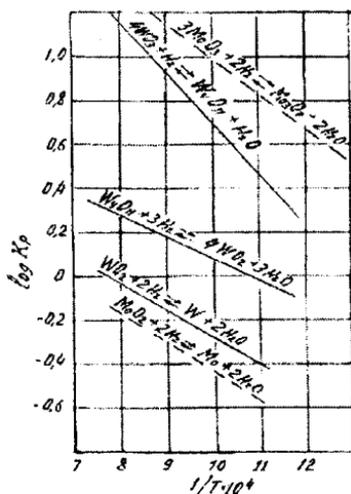


Рис.17. Зависимость констант равновесия в системах W-O-H и Mo-O-H от температуры.

Восстановление в две стадии обеспечивает получение металлического порошка молибдена высокой чистоты с небольшим содержанием кислорода и азота). Чистота металлического порошка зависит главным образом от чистоты исходной трехокиси молибдена. Однако, в процессе восстановления металл загрязняется при взаимодействии с материалом лодочек и труб, а также при взаимодействии с водородом, если последний недостаточно чист.

Наконец, загрязнения могут попасть в металл при смешивании отдельных партий восстановленного металла.

Промышленное восстановление молибдена производится в многотрубных печах, обеспечивающих поддержание необходимого температурного режима. Каждая труба загружена на всю длину лодочками, которые проталкиваются вдоль трубы с заранее заданной скоростью. Вначале лодочки проходят холодную зону, а затем поступают в зоны все более высокого нагрева. В последней зоне нагрев доводится до максимальной температуры восстановления. Затем полностью восстановленный порошок попадает в холодильник и удаляется из печи. Во время работы печи при каждой загрузке лодочки в ту или иную трубу лодочка, находящаяся на противоположной стороне трубы, выдвигается в холодильник к разгрузочному концу. Для получения однородного восстановленного порошка и поддержания одинаковых условий восстановления используемый водород перед подачей в печь должен быть полностью очищен и осушен. Водород необходимо всегда подавать с избытком, поскольку он не только восстанавливает, но и удаляет пары воды, образующиеся при реакции. Если не удалять образующиеся во время реакции пары воды, то реакция из-за своей обратимости не обеспечит полного восстановления окислов. Металлический порошок с большим содержанием кислорода дает очень плохой компактный металл. Водород, увлажненный парами воды, или сжигают, или в условиях больших масштабов производства очищают и используют повторно.

Физические свойства и химическую чистоту молибденового порошка приходится в практических нуждах контролировать путем регулирования одного или нескольких следующих условий процесса восстановления: 1) скорости подачи чистого сухого водорода; 2) распределения температуры в печи; 3) толщины слоя

засыпки окиси в лодочки; 4) продолжительности восстановления; 5) качества исходной окиси.

Каждый из этих факторов оказывает определенное влияние на размер частиц порошка и его разнорзернистость. Обе эти характеристики порошка очень существенны для последующего передела.

Исходным веществом для восстановления служит чистый молибденовый ангидрид, полученный путем прокаливании ниже 600° аммония молибденовоокислого (перекристаллизацией которого обычно заканчиваются химические процессы получения чистых молибденовых соединений).

Для восстановления можно применять и непосредственно кристаллы аммония молибденовоокислого, которые, разлагаясь в низко температурных зонах восстановительной печи, превращаются в молибденовый ангидрид.

На практике для восстановления аммония молибденовоокислого применяются печи с вращающейся трубой (диаметром 600 мм длиной горячей рабочей зоны ~6000 мм, трехзонная).

Восстановление молибдена осуществляют в горизонтальных печах с трубами диаметром 76 мм из жаропрочной стали путем проталкивания небольших контейнеров (например, никелевых «лодочек»), наполненных молибденовым ангидридом, с определенной скоростью вдоль трубы печи. В противоположном направлении через трубу пропускают с определенной скоростью сухой водород (точка росы -30°).

Температура вдоль трубы распределяется неравномерно, постепенно повышаясь в направлении продвижения лодочек.

На приведенном рисунке (рис.17) линия, соответствующая константам реакции восстановления MoO_3 , проходит над линией констант реакции восстановления WO_3 , а линия констант реакции восстановления MoO_3 , до Mo проходит ниже линии констант реакции восстановления WO_2 , до W .

Следовательно, восстановление MoO_3 , начинается при более низких температурах, чем WO_3 . Восстановление MoO_2 же до Mo , наоборот требует более высокой температуры.

Эти соотношения соответствуют тому, что прочность химической связи металл – кислород у WO_3 выше, чем у MoO_3 , MoO_2 а выше, чем у WO_2 (табл. 28) [2].

Константы равновесия при взаимодействии MoO_2 и WO_3 с водородом

Температура, °С	$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	
	$\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$	$\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$
700	0,38	0,40
760	0,40	0,51
850	0,57	0,72
950	0,72	1,00
1100	1,13	1,44

Последняя стадия восстановления молибденового ангидрида до молибдена протекает при более высокой температуре, чем при восстановлении вольфрамового ангидрида до вольфрама. В то время как для практически полного восстановления вольфрамового ангидрида достаточна температура около 800°С, восстановление молибдена заканчивается обычно при 950-1100°С, в зависимости от степени осушки водорода и его скорости.

При использовании горизонтальных многотрубчатых (12-14 труб) печей с непрерывным продвижением лодочек с целью получения определенным грансоставом порошка молибдена, повышения производительности печей, весь процесс восстановления проводят в две стадии. Первая стадия (1-восстановление) от MoO_3 до MoO_2 осуществляется при температуре 550-700°С, вторая стадия (2- восстановление) от MoO_2 до Mo от 900 до 970°С.

При стадийном восстановлении с учетом различия в насыпных весах MoO_3 (0,4-0,5 г/см³), MoO_2 (1,0-1,5 г/см³) и Mo (~2,5 г/см³) вместимость лодочек на втором восстановлении примерно в два раза больше, чем на первом.

Для обеспечения полного восстановления молибдена при 920-970°С необходимо проводить процесс при тщательной осушке (не более минус30°) и повышения скорости водорода.

Зернистость порошка молибдена

Молибденовый ангидрид обладает более высокой упругостью испарения, чем вольфрамовый ангидрид.

Вследствие малой химической прочности MoO_3 его восстановление до MoO_2 обладающего малой упругостью испарения, происходит быстро в низкотемпературных зонах печи, где упругость MoO_3 еще не велика. Необходимость замедленного подъема температуры на стадии $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ во избежание расплавления эвтектической смеси промежуточных окислов также уменьшает возможности попадания MoO_3 в область температур его заметного испарения.

При реальных производственных режимах восстановления не создаются условия, благоприятствующие его заметному улетучиванию, и порошок молибдена получается со средними размерами зерен 0,5-2,0 мкм, при насыпном весе 1,8-2,8 г/см³.

Просеивание, смещение и смачивание

Восстановленный металлический порошок молибдена просеивают через нержавеющее сито 160-200меш для отделения посторонних включений и комков, спекшихся при восстановлении частиц молибдена.

Просеянные порошки усредняют (перемешивают) в омедном смесителе и снова просеивают через сито 160-200 меш с целью его разрыхления.

Подготовленный таким образом однородный порошок распределяют ровным слоем по противню и смачивают из лейки смесью глицерина со спиртом в соотношении 1:1 по объему.

После смачивания порошки перемешивают в фарфоровой валковой мельнице.

Увлажненный молибденовый порошок прессуют в прямоугольные штабики (брикеты) в стальных прессформах при помощи гидравлических прессов усилием 520 тонн.

20.2. Прессование молибденового порошка

Сущность процесса прессования в металлокерамике заключается в превращении бесформенного сыпучего порошка в тело

(заготовку, брикет) определенной формы. Для этого необходимо сблизить слабо связанные друг с другом частицы сыпучего порошка, чтобы увеличить размеры контактных поверхностей (поверхностей соприкосновения) между ними и тем самым развить силы сцепления и механического зацепления между частицами порошка до такой степени, чтобы лишить частицы порошка возможности относительного перемещения без применения существенного внешнего усилия.

В сыпучем порошке частицы соприкасаются друг с другом, хотя и по очень малой части их поверхности, сыпучий порошок также обладает некоторой прочностью.

Прочность, сказывающаяся в большем или меньшем сопротивлении взаимосвязанных частиц порошка воздействию силы тяжести, проявляется в величине так называемого естественного угла откоса α .

Чем больше угол α , тем, можно сказать, «прочнее» данный порошок. Чем больше угол естественного откоса данного порошка, тем меньше у него насыпной вес.

Следовательно, насыпной вес также является характеристикой «прочности» порошка.

Среди факторов, влияющих на насыпной вес и на прессуемость порошка, важное значение имеет его зернистость. Чем мельче частицы порошка, тем больше их удельная поверхность, т.е. поверхность всех частиц, составляющих единицу веса.

Силы сцепления и зацепления частиц порошка, препятствующие его уплотнению, сосредоточены на поверхности их соприкосновения, поэтому чем больше удельная поверхность порошка, т.е. чем мельче его частицы, тем как правило, меньше его насыпной вес и хуже прессуемость.

Однако, прочность брикетов из мелкозернистого порошка может оказаться более высокой, чем прочность брикетов из крупнозернистого порошка того же металла за счет более развитой поверхности зацепления и сцепления частиц.

Порошки с разнообразным набором зерен по величине обычно обладают большим насыпным весом и дают более плотные брикеты, чем порошки однородные по зернистости, так как разнообразие в размерах частиц создает благоприятные условия для уплотненного заполнения мелкими частицами промежутков между крупными частицами [81].

Вследствие трения частиц порошка о стенки прессформы и о поверхность пуансона уплотнение порошка происходит неравномерно по объему брикета.

При давлении пуансона на порошок в результате передвижения частиц и создания в них упругих напряжений создается боковое давление порошка на стенки прессформы, удельная величина которого (в расчете на 1см^2) составляет некоторую часть (около 18%) от удельного давления пуансона на порошок.

При прессовании применяется давление до $3\text{г}/\text{см}^2$, в результате чего получается брикет с 40%-ной пористостью.

20.3.Спекание

Спрессованные из молибденового порошка брикеты подвергаются спеканию, которое осуществляется в две стадии. Первая стадия – предварительное спекание – проводится при температуре 1200°C и имеет своим назначением упрочнение брикета. Вторая стадия – в вакуумных печах при температуре около 1850°C , имеет своим назначением получение компактного металла с минимальной пористостью и с определенной структурой, обеспечивающий наилучшую обрабатываемость металла давлением.

В связи с мелкозернистостью порошка молибдена процесс усадки при высокотемпературном спекании (ВТС) проходит с большей скоростью и процесс спекания завершается в течение 120 мин. В результате спекания – ВТС пористость брикета снижается до 15-20 %.

Молибден более пластичен, чем вольфрам, но все жековка, волочение проволоки до диаметра 0,3мм и пластин до толщины 1,0 мм проводятся при прогреве в восстановительной атмосфере (водороде).

Молибденовые штабики (брикеты) сечением 18×18 мм и длиной 500-600мм на первых ступенях обрабатывают на прокатных станах до диаметра 10-8 мм с подогревом до $1300-1400^\circ\text{C}$, а на последующих ступенях обработки температура постепенно снижается.

Прокатка листового молибдена на тонких размерах (ниже 1,0мм) производится на холоде.

В отличие от вольфрама рекристаллизация обработанного молибдена не повышает его хрупкости.

В связи с этим в процессах обработки молибдена давлением применяют несколько промежуточных обжигов вблизи температуры рекристаллизации с целью снятия наклепа, уменьшения твердости и повышения пластичности.

21. МОЛИБДЕНОВЫЙ ПОРОШОК

Вскоре после разработки Кулиджем [112] способа производства ковкого вольфрама (1909) было установлено, что по этому способу можно выпускать и молибден. Достижения по дуговой плавке молибдена [113] в области выдавливания прессованием с использованием в качестве смазки стекла [11,115] позволили наладить промышленное производство крупных молибденовых заготовок. Эти достижения заставили пересмотреть возможности использования молибдена как промышленного конструкционного материала.

Для производства компактного молибдена (и порошкового, и литого) пользуются одним и тем же исходным материалом – чистым молибденовым порошком. Гранулометрический состав порошка имеет большое значение и существенно влияет как на обрабатываемость конечного компактного металла, так и на его физические свойства. В производстве молибдена чистота исходного металлического порошка имеет большое значение. Это заставляет уделять особое внимание методам приготовления и свойствам порошкового молибдена. Важное значение имеет определение гранулометрического состава порошка [80.]

21.1.Свойства чистых соединений молибдена

Наиболее чистым химическим соединением молибдена, выпускаемым в больших количествах, является молибдат аммония. Его получают путем растворения чистой сублимированной окиси в гидроокиси аммония. Полученный раствор фильтруют. При испарении раствора кристаллизуется чистое соединение. Полученные кристаллы отфильтровывают и сушат.

Благодаря высокой чистоте молибдата аммония его часто применяют в качестве исходного материала для получения чистого металлического порошка молибдена путем восстановления водородом. Для обеспечения одинаковых условий восстановления

и получения однородного молибденового порошка необходим тщательный контроль физических свойств порошка молибдата аммония. Чистый порошок трехокиси молибдена, полученный возгонкой, в очень больших количествах используется также в качестве исходного материала для получения восстановленного металлического порошка. Средний размер частиц металлического порошка, полученного восстановлением сублимированной окиси молибдена, значительно меньше размера частиц порошка, полученного из молибдата аммония, размеры частиц сублимированной окиси значительно меньше частиц молибдата аммония, полученного осаждением из водного раствора. Оба исходных материала допускают производство очень хорошего порошка металлического молибдена высокой степени чистоты.

В промышленном производстве молибдена наибольшее значение имеют три химических соединения молибдена – трехокись и двуокись молибдена и молибдат аммония. Физические свойства этих соединений характеризуются в табл. 29. [87].

Таблица 29.

Физические свойства соединений молибдена

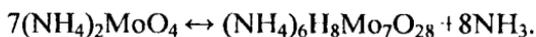
Соединение	М. вес	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Т. пл. °С	Т.кип. °С
Трехокись молибдена MoO ₃ ¹	143,95	Ромбическая	4,69	795	1155 ²
Двуокись молибдена MoO ₂ ³	127,95	Тетрагональная моноклинная	6,47		
Молибдат аммония (NH ₄) ₂ MoO ₄ ⁴	196,03	Моноклинная	2,27	Разлагается с образованием парасоли	
¹ Белая или бесцветная ² Сублимирует при 700° ³ Фиолетовая ⁴ Бесцветная					

Различная валентность молибдена должна была бы привести к существованию ряда окислов молибдена. Однако, в действительности достоверно известно существование только двух окислов MoO₃ и MoO₂ [88-90]. Многие из гипотетических окислов можно

рассматривать как ту или иную смесь трех и с двуокисью, содержащую или не содержащую металлический молибден. Химия окислов молибдена осложняется еще и тем, что кристаллизационная вода прочно соединяется с окислами.

Наиболее важное соединение молибдена – его трехокись. Восстановление трехокиси восстановителями сопровождается в большинстве случаев образованием двуокиси. Однако, в особых условиях реакция восстановления может проводиться непосредственно к получению металла. В условиях интенсивного окисления молибден окисляется до трехокиси; при частичном контролируемом окислении возможно получение двуокиси.

Порошок чистого молибдата аммония часто используют в качестве исходного материала для производства молибденового порошка. Промышленные предприятия выпускают два сорта этого соединения: «металлургический» сорт – наиболее чистое химическое соединение молибдена, используемое для производства чистого молибденового порошка, и «химический» сорт, содержащий несколько больше примесей и используемый в аналитической химии, но не пригодный для получения чистого металлического порошка. Медленный нагрев молибдата аммония сопровождается образованием парамолибдата аммония по следующей реакции:



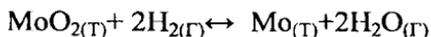
Рентгенографически доказано, что эта реакция обратима, причем различные молибдаты аммония, описываемые в литературе, в действительности являются продуктами этой реакции на ее различных стадиях.

Растворимость парасоединений в воде выше, чем чистой окиси молибдена. Благодаря высокому содержанию в парамолибдате аммония трехокиси (81,5%) это соединение часто используют в качестве исходного материала для получения трехокиси молибдена.

Восстановление молибдата аммония или трехокиси молибдена водородом часто является основным промышленным процессом получения чистого порошка молибдена. Реакцию восстановления можно проводить в одну стадию, т.е. получать металлический порошок непосредственно из MoO_3 . Однако, обычно восстановление ведут в две стадии, причем на первой стадии восстановление доводят до получения двуокиси, а на второй уже получают сам металлический порошок. Хотя условия термо-

динамического равновесия этой реакции восстановления и некоторых других реакций изучены [91].

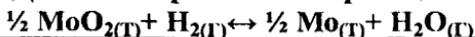
Гвишард [125], Шодрон [126] и Тонасаки [127] занимались изучением условий равновесия следующей реакции восстановления:



Данные Тонасаки были подтверждены Тойсингом [128]. Результаты экспериментов Тонасаки обобщены в табл.30. [111].

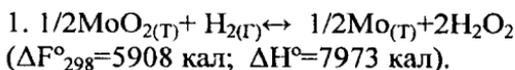
Таблица 30.

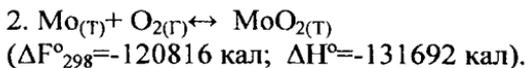
Данные по равновесию реакции



Температура, °С	Давление, мм рт.ст.			Константа равновесия $K_p = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})}{(P_{\text{H}_2})}$	Калории		ΔS° кал/гр.
	Общее	Парциальное паров воды	Парциальное водорода		ΔF°	ΔH°	
645	124.41	23.76	101.65	0.234	2652	6696	4.397
665	118.09	23.76	94.33	0.252	2571	6675	4.374
689	110.23	23.76	86.47	0.275	2470	6651	4.349
717	102.46	23.76	78.70	0.302	2358	6626	4.323
740	96.37	23.76	72.61	0.327	2252	6606	4.303
754	93.02	23.73	69.26	0.343	2186	6596	4.293
778	88.05	23.76	64.29	0.370	2078	6578	4.276
797	84.81	23.76	61.05	0.398	2009	6565	4.264
823	80.20	23.76	56.44	0.421	1886	6550	4.250

Тонасаки пользовался приведенными в табл.30. данными об условиях равновесия и известными термодинамическими данными для расчета свободной энергии ΔF° и теплоты реакции ΔH° для каждого равновесного состояния. Изменение энтропии определялось с помощью уравнения $\Delta F^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$. Полученные расчетные данные приведены в трех последних колонках табл.30. По этим данным вычислены значения ΔF° и ΔH° при температуре 298°K для следующих двух реакций:





Термодинамические расчеты, проведенные для этих двух реакций, хорошо согласуются с известными термохимическими экспериментальными данными [129].

Используя полученные Тонасаки данные, можно определить парциальное давление паров воды и водорода как функцию температуры для равновесного состояния реакции восстановления. Если построить кривую зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ (T —абсолютная температура), то эта зависимость носит линейный характер. Предполагая экстраполируемость этих данных, можно определить константу равновесия для температур, при которых эксперименты не проводились (табл.31 и рис. 18) [111].

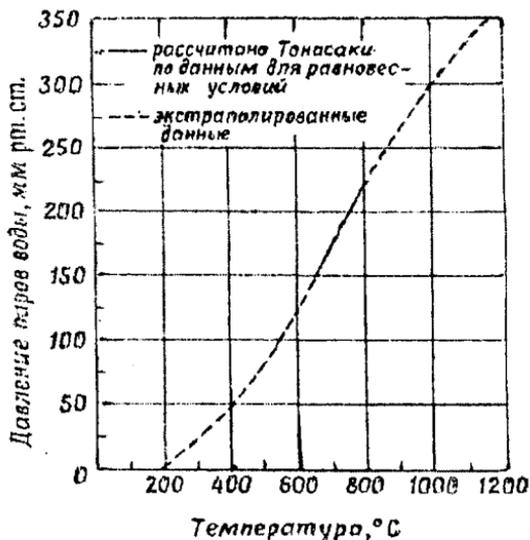
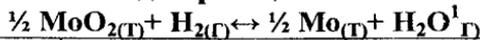


Рис. 18. Равновесное парциальное давление паров воды для реакции $\frac{1}{2} \text{MoO}_{2(T)} + \text{H}_{2(\Gamma)} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Mo}_{2(T)} + \text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$ по данным Тонасаки (общее давление газовой фазы равно 1 атм.).

**Парциальное давление паров воды в условиях равновесия
для реакции**



Температура, °С	Константа равновесия $K_p = (P_{\text{H}_2\text{O}}) / (P_{\text{H}_2})$	Парциальное давление паров воды, мм рт.ст.	Температура, °С	Константа равновесия $K_p = (P_{\text{H}_2\text{O}}) / (P_{\text{H}_2})$	Парциальное давление паров воды, мм рт.ст.
227	0,013 ²	9,5	754	0,343	194,1
327	0,038 ²	27,8	778	0,370	204,9
427	0,076 ²	53,7	797	0,389	213,2
527	0,138 ²	92,9	823	0,421	224,8
645	0,234	143,6	927	0,550 ²	269,7
665	0,252	153,0	1027	0,646 ²	298,36
689	0,275	163,9	1127	0,759 ²	327,9
717	0,302	176,7	1227	0,912 ²	362,5
740	0,327	187,7			

¹ Общее давление равно 1 атм.
² Получено экстраполяцией экспериментальных данных.

21.2. Свойства металлического порошка

Металлические порошки по размерам своих частиц делятся на две группы: ситовую и субситовую, т.е. с размером частиц большим или меньшим самого тонкого сита. Восстановленный молибденовый порошок просеивают через сито 0075 (75 мкм) или в некоторых случаях через сито 0042 (42 мкм). В последнем случае после просева получают порошок с размерами частиц субситового ряда. Возможность использования металлического порошка для получения порошкового металла или для дуговой переплавки определяется его физическими свойствами и химической чистотой.

Обрабатываемость компактного металла зависит от таких физических характеристик металлического порошка, как размер, форма и структура частиц, разнородность порошка и состояние поверхности частиц. Прочие физические свойства (например, насыпной вес и текучесть) тоже зависят от перечисленных выше характеристик.

Химическая чистота порошка также является очень важным фактором. Твердые и газообразные примеси, присутствующие в

порошке как в виде растворенных, так и нерастворенных примесей, сильно влияют на поведение порошка при переделе и на конечные свойства компактного металла. Свойства порошка в определенной степени взаимосвязаны. Например, большая удельная поверхность мелкодисперсного порошка является причиной повышенной поверхностной абсорбции газов, что в свою очередь сказывается на последующих процессах обработки металлического порошка.

Физические свойства. Молибденовый порошок, полученный в обычных производственных условиях, состоит из отдельных частиц или кристаллитов с размерами от 0,1 до 6 мкм. На рис. 19, 20 и 21 [111] изображены типичные частицы металлического порошка. На рис. 19 можно различить отдельные частицы и их агломераты. На рис. 20 видно, что частицы имеют октаэдрическую форму, свидетельствующую о том, что рост частиц молибдена, который кристаллизуется в кубическую решетку, может происходить за счет переноса металла в процессе восстановления через газовую фазу. О процессе образования границ зерен между агломерированными частицами можно судить по рис.21. Форму и размер зерен металлического порошка можно быстро определить рентгенографическим методом, а также с помощью электронного и оптического микроскопов.



Рис. 19. Отдельные частицы и агломераты частиц восстановленного металлического порошка X2000.



Рис.20. Отдельные октаэдрические частицы металлического порошка X2000.



Рис. 21. Металлический порошок молибдена, в котором отчетливо видны границы зерен агломерированных частиц и внутречастичные поры. Образец подвергнут травящей полировке в аммиачном растворе сульфата меди X2000.

Разнозернистость молибденового порошка обычно определяют двояким способом: либо микроскопическим подсчетом числа частиц в одном слое, нанесенном на стекло, либо по способу седиментации или турбидиметрическим методом. Для определения размера частиц при седиментационном методе пользуются законом Стокса, предполагая, что частицы имеют сферическую форму с диаметром такой величины, которая при данном удельном весе частиц, имеет такую же скорость осаждения, как и реальные частицы. Ошибки, присущие каждому методу, объясняют причину различия в результатах определения разнозернистости этими двумя методами. На рис.22. приведены типичные кривые распределения частиц по размерам для металлического порошка, определенные этими методами. Различие результатов совершенно очевидно. Однако, хорошая воспроизводимость результатов достижима в случае следования любым из этих методов. Поэтому каждым из них можно пользоваться для сравнения разнозернистости различных партий порошка.

На рис. 22. [111] приведены также кривые разнозернистости, полученные методом седиментации для металлического порошка, используемого в порошковой металлургии, и для порошка, направляемого для дуговой переплавки.

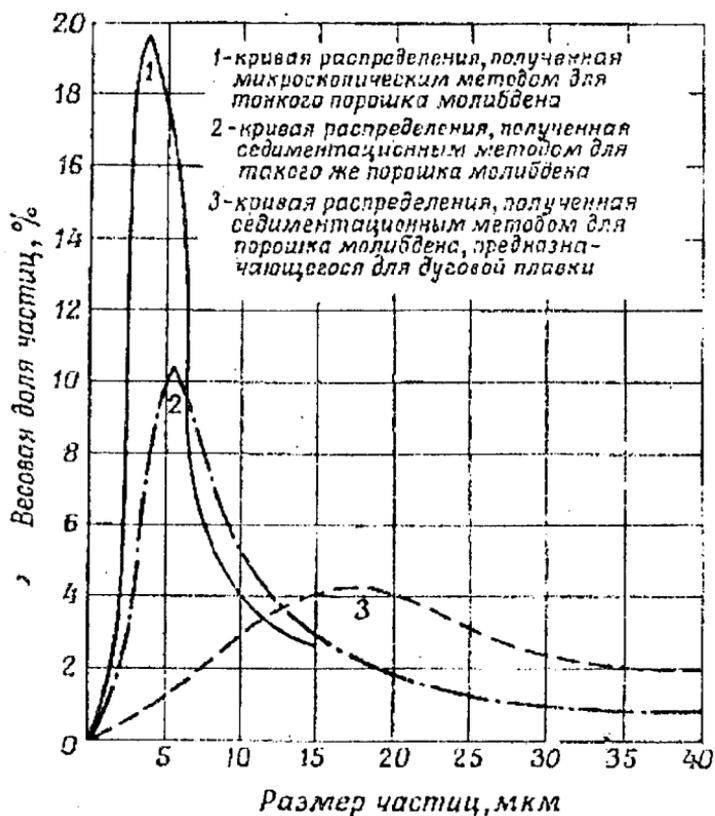


Рис. 22. Типичные кривые распределения частиц металлического порошка.

Для производства однородного по качеству металла быстро определяемой пригодной характеристикой порошка служит средний (главный) диаметр частиц. Однако, средний диаметр не заменяет полностью распределения частиц по их величине. Средний диаметр частиц в производственных условиях можно удобно и быстро определять в аппарате Фишера, сконструированном для порошков субситового ряда. Устройство этого аппарата основано на теории воздухопроницаемости. Во время определения измеряется перепад давления воздуха, проходящего через слой несколько уплотненного порошка металла. Определения, проведенные по этому методу, показали, что средний

диаметр частиц порошка колеблется в зависимости от условий восстановления в больших переделах от 2 до 10 мкм. Текучесть металлического порошка часто имеет первостепенное значение для процесса прессования. Для засыпки порошка в пресс-форму при автоматическом прессовании или формировании брикетов требуется однородный порошок с хорошей текучестью.

При ручном прессовании это имеет менее существенное значение. Текучесть порошка зависит преимущественно от размера частиц, их формы и чистоты порошка (особенно большую роль в этом отношении играют такие адсорбированные поверхностные примеси, как влага). Регулируя условия восстановления можно получить молибденовый порошок почти любой текучести.

Химическая чистота. Химическая чистота металлического порошка молибдена играет самую важную роль. Даже следы посторонних примесей способны сильно изменить свойства компактного металла. Присутствие некоторых примесей (например окислов) может породить трудности в процессе производства металла. Предполагают, однако, что необходимые высокотемпературные свойства компактного молибдена непосредственно зависят от присутствия следов окислов. Таким образом, примеси, подобные окислам, могут быть вредными или безвредными в зависимости от их природы и содержания. Для простоты изложения примеси металлического порошка молибдена подразделяются на твердые примеси и газы.

Твердые примеси в порошке присутствуют в виде отдельных частиц инородного материала, посторонних включений, адсорбированных пленок или примесей, входящих в состав отдельных частиц.

Трехокись молибдена или молибдат аммония, которые используют в качестве исходных материалов для водородного восстановления, обычно бывают чрезвычайно чистыми. В этих материалах могут присутствовать следы окисей кремния и алюминия, но в небольших количествах эти примеси безвредны. Молибденовый порошок может содержать и свободный углерод, который также нельзя рассматривать как нежелательную примесь, когда он присутствует в небольшом количестве. При дуговой плавке молибдена обычно даже вводят небольшие добавки углерода.

Посторонних включений в самом молибденовом порошке обычно не бывает, но они могут присутствовать в частицах порошка в виде включений не восстановленных окислов. Так случается тогда, когда процесс восстановления частиц окислов начинается с поверхности и постепенно перемещается к центру частиц. Можно предполагать, что такой процесс восстановления наблюдается при получении некоторых порошков молибдена с пустотами и порами в сердцевине восстановленных металлических частиц.

При соприкосновении с воздухом все металлические порошки адсорбируют газы. Даже такие чистые порошки, как порошок молибдена, подвержены загрязнению газами во время или после процесса получения, что объясняется огромной площадью поверхности и ее высокой реакционной способностью. При хранении порошка следует предусматривать особые меры предосторожности и хранить порошок в эвакуированных сосудах или под нейтральной атмосферой. Однако, присутствие адсорбированных плеснок не во всех случаях вредно для последующих технологических операций, в частности, если эти пленки не образуют устойчивых невосстанавливаемых соединений. Присутствие тонких поверхностных пленок окислов может даже способствовать протеканию процессов спекания молибденовых брикетов. Обычно металлический порошок молибдена содержит от 0,05 до 0,15% кислорода, 0,002-0,003% азота и следы водорода. Содержание газов определено методом вакуумной плавки восстановленного порошка, который хранился на воздухе более одной недели. Более длительное хранение на воздухе приводит к повышению содержания кислорода.) Содержание примесей в молибденовой порошке можно охарактеризовать следующими данными спектрографического анализа: 0,001% K; 0,001% Na; 0,001% W; 0,001% Al; 0,001% Ca; 0,004% Fe; 0,001% Ni; 0,002% Cr; 0,001% Si; 0,001% Cu; 0,001% Mg; Pb отсутствует. Как уже отмечалось примеси углерода в порошке часто оказывают благоприятное воздействие. Углерод присутствует в молибденовом порошке в количестве до 0,001%, хотя в некоторых случаях его содержание достигает 0,03%. Обычно содержание углерода не превышает 0,01%.

22. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНОГО МОЛИБДЕНА МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Все операции, которые производились в ходе долгой и сложной переработки от руды до изделия с заданными механическими и прочими характеристиками, отражаются на последних. Поэтому для эффективного регулирования и улучшения этих характеристик необходимо обратиться к начальным стадиям процесса производства металла. В данном случае такой исходной ступенью являются окись молибдена с весьма небольшим содержанием металлических примесей. В производстве металлического молибдена и его сплавов в качестве исходного материала обычно используют окись молибдена или аммоний молибденовоокислый. выбранный исходный материал поступает на производство в виде порошка или крупных кристаллов и восстанавливается там до металлического порошка. В свою очередь металлический порошок используется для получения заготовок компактного металла нужного размера, обладающих требуемыми механическими и прочими свойствами.

Поскольку молибден подобно другим металлам с объемно-центрированной решеткой весьма чувствителен к возможным загрязнениям из атмосферы, постольку условия восстановления и прессования металлического порошка играет очень большую роль. Механические свойства молибдена зависят часто от таких малых концентраций некоторых загрязнений, которые с трудом определяются аналитически. Более того, рост зерен в процессе высокотемпературного спекания (сварки) еще более усугубляет влияние этих загрязнений. И хотя влияние таких примесей к настоящему времени уже хорошо изучено, вопросы, связанные с их безболезненным (в других отношениях) удалением из порошка в условиях промышленного производства, до сих пор решены неполностью.

Поскольку при получении и порошкового, и литого молибдена, приходится иметь дело именно с таким исходным материалом, проблема удаления примесей из металла в процессе его изготовления является одинаково острой в обоих случаях.

Поверхность молибденового порошка при соприкосновении с воздухом загрязняется очень быстро даже при комнатной температуре. Этот эффект особенно заметен тогда, когда молиб-

деновый порошок довосстанавливается с нагревом и охлаждением в очищенном водороде и затем снова выдерживается на воздухе. Загрязнение поверхности начинается быстро и сразу же после соприкосновения с воздухом, а затем продолжается с убывающей скоростью (Рис.23.) [150]. Получить данные для короткой выдержки порядка нескольких минут очень трудно, так что в действительности эффект самой начальной стадии поглощения должен быть даже еще более разительным. Из приведенных данных видно, что за 15 мин. выдержки при комнатной температуре порошок может поглотить до 0,02% примесей (по весу). Следует отметить при этом, что преобладающей примесью является кислород.

Привес порошка возрастает не меньше месяца и достигает за это время в среднем 0,10% (Рис.24.) [150]. Привес зависит от размера частиц порошка, и он тем меньше, чем крупнее эти частицы. По-видимому, весьма важную роль здесь играет влажность воздуха. Этим, возможно, объясняется различие начальной стадии процесса между кривыми привеса для разных проб порошков (см. Рис.23.) [150], поскольку эксперименты с каждой пробой проводились в разное время.

Другая серия опытов с порошками, хранившимися на воздухе более одного месяца, показала, что привес достигает 0,14-0,30% (табл. 32.) [150].

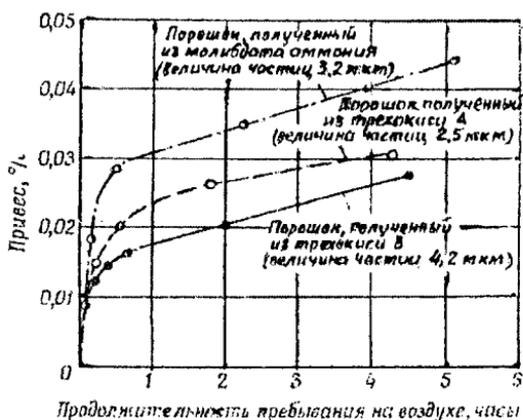


Рис.23. Привес на первых порах хранения довосстановленного молибдена на воздухе при комнатной температуре.

**Изменение веса порошка молибдена со временем после
восстановления в водороде при 925° при хранении в разных
атмосферах**

Выдержка на воздухе		Уменьшение веса при прокаливании, %		
продолжитель- ность, сутки	привес, %	в атмосфере гелия при 120°	в атмосфере водорода при 925°	общее уменьшение веса
48	0,244			0,258
48	0,227	0,058	0,175	0,233
35	0,306	0,078	0,235	0,313
34	0,142	0,076	0,148	0,224

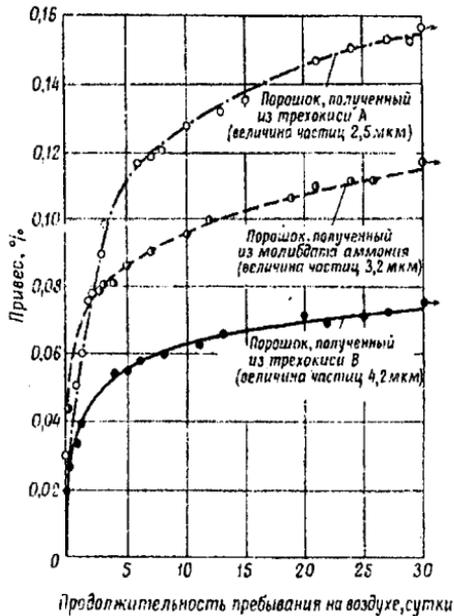


Рис.24. Привес довосстановленного порошка молибдена при длительном хранении на воздухе при комнатной температуре.

После такой выдержки на воздухе порошки сушили в чистом гелии при 120°. После сушки вес уменьшился на 0,06-0,08%. Последующий нагрев в чистом водороде при 925° привел к новому уменьшению веса на 0,15-0,23%, что объясняется, по-видимому, восстановлением поверхностных окислов. Эта серия опытов показывает, что влага составляет от 1/3 до 1/4 всего привеса.

Как хорошо известно, при высоких температурах при взаимодействии с воздухом молибден окисляется до весьма летучей трехокси, образующей при горячей обработке металла всем известный дымок. Эта реакция при 1000° развивается даже при весьма низком давлении кислорода (0,3 мм рт.ст.) и сопровождается быстрым превращением металла в окисел [130]. Однако, в глубоком вакууме, а также в восстановительной среде с небольшим парциальным давлением кислорода образуется двуокись. При более низких температурах (300-700°) и малом давлении кислорода преобладает образование двуокиси молибдена. По данным Хикмана и Гульбрасена [131] в случае образования оксидной пленки достаточной толщины ее наружный слой состоит преимущественно из трехокси молибдена; однако это явление наблюдается только при температурах до 400°. Таким образом, при высоких температурах и небольшом парциальном давлении кислорода (как при спекании) необходимо обеспечить восстановление более устойчивой двуокиси, которая к тому же значительно менее летуча, чем трехокись.

Упругость диссоциации двуокиси молибдена сравнительно высока, занимая промежуточное место между упругостью диссоциации окиси кобальта и окиси железа. Поэтому нагрев компактного молибдена можно проводить без окисления в водороде, содержащем значительное количество паров воды. Например, при 1270° этот окисел восстанавливается даже при разных молярных концентрациях паров воды и водорода, хотя скорость этого восстановления должна быть, видимо, весьма незначительной. Но для спекания брикетов, спрессованных из порошка, необходимо пользоваться водородом высокой чистоты, поскольку путь диффузии водорода внутрь брикета и паров воды из брикета весьма значителен. Применение чистого водорода понижает концентрацию и общее содержание паров воды в порах.

Эти особенности молибдена имеют самое непосредственное отношение к процессам получения компактного металла из порошкового молибдена.

23. ЧИСТЫЙ МОЛИБДЕН

Промышленное применение молибдена для изготовления ножек и проволоки в лампах накаливания началось накануне 1915 г. С этого времени большую часть молибдена выпускают методами порошковой металлургии. В 1935 г. молибден находит еще одно важное применение в электроламповой промышленности - в качестве основы для намотки вольфрамовой спирали. Молибденовую проволоку с намотанной на нее вольфрамовой спиралью можно снова свить уже в двойную спираль, какие ставятся в современных лампах накаливания. Молибденовая основа, которую необходимо удалить, растворяется в кислоте, не действующей на вольфрам. Если учесть эту область применения, то окажется, что при изготовлении ламп накаливания молибдена используется больше, чем вольфрама.

Хотя молибден в данном случае полностью растворяется, все же его механические свойства имеют весьма важное значение. Молибденовая проволока должна быть достаточно пластичной, чтобы выдержать без излома вторую навивку на основу, и достаточно жесткой, чтобы сохранить необходимую форму. Соответствие этим требованиям достигается тщательным контролем и специальными пробами в процессе волочения проволоки.

Молибден для электроламповой промышленности и многих других областей применения изготавливают по способу, который был давно разработан и используется до сих пор для производства вольфрамовых нитей накала. Тщательно перемешанный порошок металла определенной крупности прессуют в брикеты длиной 600 мм и с поперечным сечением около $6,25 \text{ см}^2$. Полученный брикет спекают прямым нагревом электрическим током. Высокотемпературное спекание происходит при силе тока, равной приблизительно 85% той силы тока, которая требуется для расплавления штабика. В качестве защитной атмосферы используется водород. После спекания относительная плотность молибдена достигает 92-95% величины, характерной для компактного металла ($10,23 \text{ г/см}^3$). Неспеченные концы штабика, конечно, обрубают. Они представ-

ляют собой отличное сырье для производства жаропрочных молибденовых сплавов.

Для изготовления проволоки штабики подвергают ротационной ковке при температуре 1400-1450°. С ростом пропусков температуруковки постепенно понижают. Ковку продолжают, пока диаметр прутка не достигнет 2,5 мм. Дальнейшее уменьшение диаметра прутка достигается волочением при постоянном нагреве газовым пламенем. Отжиг проволоки производится в различных печах непрерывного действия. Режимы отжига определяются конечным диаметром проволоки и областью ее применения.

Описанный выше метод приспособлен для производства проволоки, но не годится для производства плит и листов сравнительно больших размеров. Потребность в таких больших плитах и листах возникла приблизительно в 1945 г. В связи с этим было организовано специальное производство таких изделий методами порошковой металлургии. Накопленный опыт и хорошо известные общие преимущества позволили начать с горячей обработки мелкозернистых заготовок.

С самого начала возникли две проблемы – трудность прессования больших брикетов и оборудование для их спекания. Даже самые большие прессы, не могли обеспечить достаточного удельного давления для прессования в стальных пресс-формах брикетов, которые по размерам были намного больше штабиков, прессуемых для спекания с прямым электрическим нагревом. Прессование в резиновых оболочках, обеспечившее однородное распределение давления на большой площади, позволило преодолеть это ограничение, присущее методу прессования в стальных пресс-формах. Этим способом изготавливались при давлении прессования 4 т/см² заготовки весом до 180 кг.

Ясно, что столь крупные заготовки нельзя спекать обычным способом. Для спекания крупных заготовок больших размеров Д.В. Марден сконструировал по заданию фирмы «Вестингауз электрик» большую печь с молибденовой обмоткой, позволившую проводить спекание в атмосфере водорода при температурах до 1800°. В этой печи спекают как чистый молибден, так и молибден, легированный элементами, которые образуют легко восстанавливаемые окислы.

В этой установке Байрон и Бейкер [102] получили большую заготовку молибдена, которая была прокатана за 4 пропусков до

толщины 25 мм с общим обжатием по высоте на 56%. Заготовку перед прокаткой нагрели до 1200°. Из прокатанной заготовки в трех направлениях были вырезаны образцы, испытания которых показали следующие результаты:

Направление, в котором вырезан образец	Прочность кг/мм ²	Удлинение, %
Продольное	75,5	42,6
Поперечное	76,3	36,0
Вертикальное (по толщине)	35,0	0

Эти данные показывают, что прокатанный таким образом металл хрупок и малопрочен в направлении перпендикулярном к плоскости листа.

Такая же закономерность обнаружилась и для прокатанных полос и листов. При испытании на повторный изгиб металл, чувствительный к этому методу испытания, расслаиваются параллельно плоскостям листа по середине между ними. Это расслоение наступало, когда молибден обжимали без должных промежуточных отжигов. Ластману удалось объяснить это явление. Проведенный им рентгеноструктурный анализ полосы, прокатанной в производственных условиях, показал как преимущественную ориентировку зерен, так и наличие рекристаллизованных зерен. Именно поэтому для подобного металла нельзя добиться четко ограниченной температуры рекристаллизации.

Ранее для подвергавшихся горячей обработке теплоустойчивых аустенитных сплавов Халл [133] установил, что местом предпочтительной рекристаллизации являются соседние с границами зерен участки. Он разработал методы, предотвращающие образование подобной структуры. Бетхольд [134] использовал основные положения Хала для прокатки молибдена. Ему удалось показать, что молибден с нормальным поведением при рекристаллизации можно легко получить, при правильном подборе режимов обработки и отжига. Необходимость такого контроля структуры была указана Марденом и Рафтоном [135] 1946 г. Эти исследователи добились многого в области горячей и холодной обработки порошковых брикетов с постепенным снижением температуры от 1300 до 800°.

Еще одним важным фактором в производстве молибдена является регулирование роста зерна. Как показал Бехтольд [134], предел текучести, полученный при простых испытаниях на растяжение, при температурах выше температуры перехода из всякого состояния в хрупкое, заметно убывает с укрупнением зерна. Аналогичная закономерность наблюдается и при хрупком разрыве, при определении прочности, при температурах ниже критической. С понижением температуры испытания пластичность молибдена в области температуры перехода также снижается до нуля.

Переход от вязкого разрушения к хрупкому является следствием быстрого уменьшения сопротивления молибдена сдвигу по мере понижения температуры испытания. Это делает возможным появление растягивающих напряжений, приблизительно равных по величине сопротивлению отрыву. При достаточно низкой температуре испытания на поверхности разрыва наблюдается расслоения. Вязкость может оставаться еще сравнительно высокой (как это видно по излому образца на рис. 25.) [150], но явное наличие хрупкого разрушения в плоскости разрыва ясно доказывает, что при несколько более низких температурах испытания должно наблюдаться только хрупкое разрушение образца.

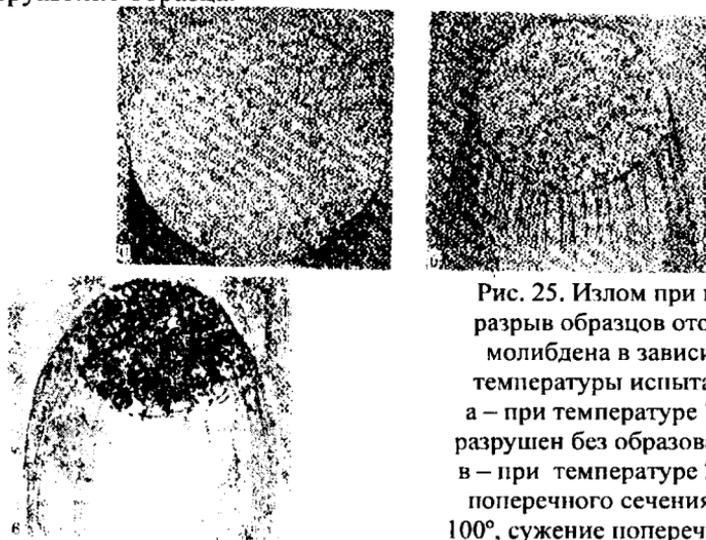


Рис. 25. Излом при испытании на разрыв образцов отожженного молибдена в зависимости от температуры испытания X100. а – при температуре 74° образец разрушен без образования шейки; в – при температуре 20° сужение поперечного сечения составило 100°, сужение поперечного сечения достигло 77%.



Рис.26. Область разрушения рекристаллизационного молибдена при испытании на растяжения при температуре – 196°. X750.

Приведенные выше замечания относятся к металлу высокой чистоты, в котором на границах зерен отсутствуют примеси, уменьшающие прочность металла. Если содержание таких загрязнений превышает их растворимость в металле, и если металл подвергнут такой обработке, при которой эти примеси выделяются, то на поверхности разрыва можно обнаружить скопления примесей по границам зерен. Для обнаружения этих загрязнений в мелкозернистом металле необходимы большое увеличение и достаточный опыт работ с подобными образцами. На рис.26. [150] видно, что при испытаниях на растяжение при температуре – 196°, разрыв берет свое начало от границ между зернами, а затем распространяется преимущественно по плоскостям спайности.

Если же на поверхности разрушения появляются признаки наличия межкристаллитных примесей, то можно быть уверенным в том, что сопротивление хрупкому разрушению ниже достижимого при прочих условиях уровня и что порог хладноломкости должен быть выше. Совершенно ясно, что таких условий нельзя допускать в ответственных деталях. В настоящее время считают, что такое разрушение металла вызывается присутствием в нем значительных примесей кислорода, азота и углерода, хотя допустимое содержание этих загрязнений в молибдене еще не поддается определению существующими аналитическими методами.

24. ПОРОШКОВЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

Основное различие между лучшими порошковыми (спеченными) сплавами на основе молибдена и аналогичными сплавами другой плавки заключается в том, что первые значительно легче поддаются горячей обработке давлением. Решающая причина этого различия состоит в том, что спеченным сплавам присуща меньшая исходная величина зерна. Примеси в этих сплавах распределены на поверхности зерен гораздо большей площади, поэтому вредное влияние примесей в значительной мере нейтрализуется. Благодаря этому, спеченные порошковые сплавы можно ковать и без предварительного прессования – выдавливанием, которое обязательно при обработке молибденовых сплавов дуговой плавки.

Прочность при комнатной и повышенной температурах лучших порошковых сплавов на основе молибдена приблизительно соответствует прочности таких же молибденовых сплавов, выплавленных в дуговой печи. Однако, природа влияния оптимальных легирующих добавок на свойства сплавов в этих случаях несколько отлична, если в качестве легирующих элементов используют такие активные металлы, как титан и цирконий. В случае порошковых сплавов такие металлы лучше вводить в молибден в виде окислов. В сплавы дуговой плавки эти легирующие элементы вводят в виде металлов. Есть основание полагать, что для обоих видов сплавов механизм сопротивления ползучести одинаков.

Поскольку обычно порошковые сплавы содержат больше кислорода, пластичность их сварных соединений хуже, чем в случае сплавов дуговой плавки. По аналогии можно ожидать, что рекристаллизованные порошковые сплавы должны обладать меньшей пластичностью по сравнению со сплавами дуговой плавки одинаковой крупнозернистостью. Эта разница должна быть тем больше, чем крупнее зерна в сплавах.

Очень важно сопоставить порошковые и литые (дуговые) молибденовые сплавы с экономической точки зрения. Количество отходов при спекании порошковых сплавов практически равно нулю. При получении дуговых сплавов неизбежно образуются большие потери в процессе прессования выдавливанием из-за отрезки концов слитков. Таким образом, порошковые молибденовые сплавы обходятся намного дешевле сплавов дуговой плавки. Эта разница в стоимости станет особенно заметной, если

учесть, что в обоих случаях исходным материалом служит молибденовый порошок одинаковой стоимости. Однако, это экономическое «преимущество» порошковых сплавов сойдет на нет, если удастся горячую механическую обработку литых сплавов осуществить без предварительного прессования выдавливанием. Абалихиным А.В., Фрезе Н.И., Шегай А.А., Ивановым Н.Р. разработаны сплавы на основе молибдена [82,83,84].

24.1. Атмосфера спекания

В исходном молибденовом порошке содержится 0,2-0,5% кислорода в виде оксидных пленок на поверхности частиц. Даже свежавосстановленный порошок, находившийся в заполненном азотом герметически закрытом контейнере, содержит 0,02-0,04% кислорода. Высокое содержание кислорода определяет выбор атмосферы спекания молибденовых сплавов; обычно наиболее подходящей атмосферой является водород. Содержание кислорода в молибдене довольно легко довести до 0,005-0,01%.

Вследствие высокой упругости диссоциации окисла молибдена нет необходимости применять водород с очень низкой точкой росы. Однако, для спекания сплавов молибдена с элементами, образующими прочные окислы, например с хромом, для предотвращения избирательного окисления частиц молибденовых сплавов необходим сухой водород.

На схеме 5 изображена типичная технологическая схема получения компактного молибдена [133].

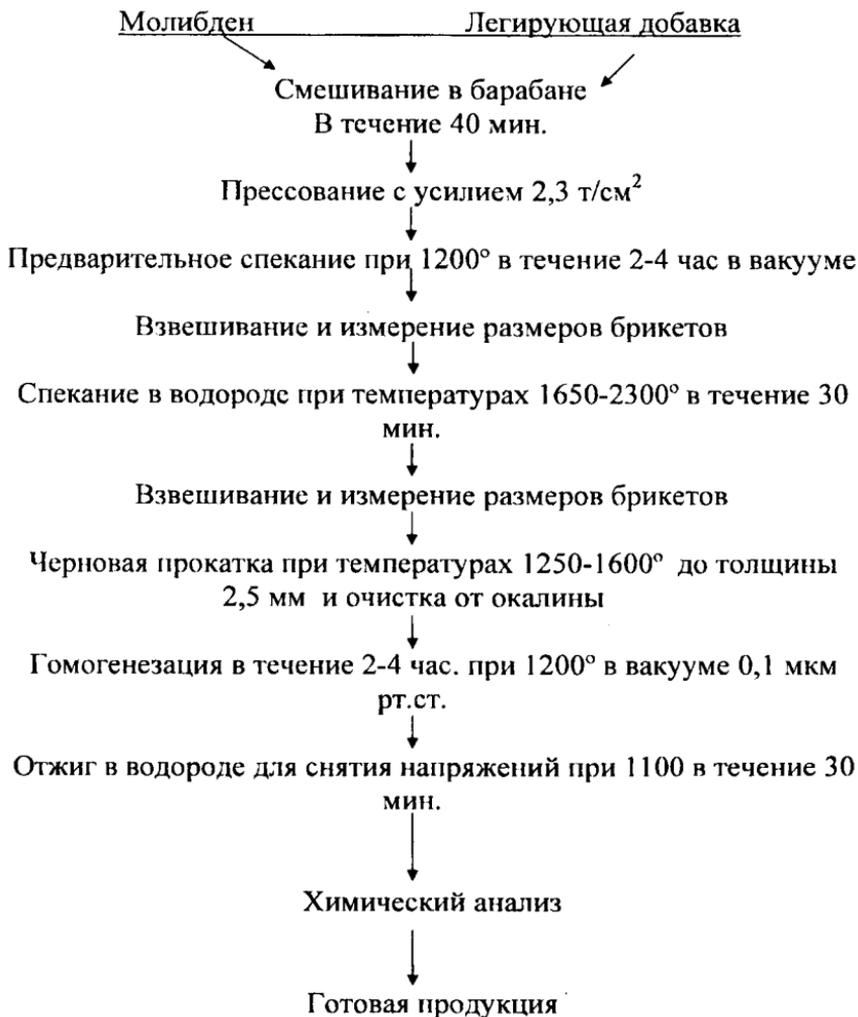


Схема 5. Типичная технологическая схема получения компактного молибдена.

Химический состав деформируемого нелегированного молибдена

Элемент	Содержание, %	Метод анализа	Элемент	Содержание, %	Метод анализа
Молибден	99,95	По разности	Кремний	0,01	Мокрый
Водород	0,0002 ¹⁾	Вакуумная плавка	Марганец	0,001	Спектр.
Кислород	0,007 ²⁾	Вакуумная плавка	Железо	0,001	Спектр.
Азот	0,009 ³⁾	Вакуумная плавка	Хром ⁴⁾	-	Спектр.
Углерод	0,009	Сжигание	Алюминий	0,001	Спектр.
Сера	0,005	Сжигание	Медь	0,001	Спектр.
Фосфор	0,005	Мокрый	Торий ⁵⁾	-	Спектр
Никель	0,01	Мокрый			

¹⁾С точностью $\pm 0,0003\%$

²⁾С точностью $\pm 0,002\%$

³⁾С точностью $\pm 0,004\%$

⁴⁾Не обнаружен

⁵⁾Спекался в водороде

Данные химического анализа сплавов приведены в табл. 33 [108]. Содержание в молибдене кислорода, равно как и углерода и азота, весьма мало. Остальные примеси, за исключением кремния, содержатся тоже в весьма малых концентрациях. Кремний является основной примесью в молибдене, изготовленном из порошка восстановленного водородом молибдата аммония [137].

При введении в сплав таких активных легирующих элементов, как титан и цирконий в порошке, последний взаимодействует с поверхностными оксидными пленками и образуют довольно крупные частицы окислов, которые вызывают хрупкость молибдена. При спекании в атмосфере водорода возможно образование гидридов этих металлов. Поэтому при легировании молибдена активными металлами необходимо употреблять молибденовый порошок с низким содержанием кислорода и проводить спекание в вакууме. Однако, даже в этом случае не всегда удастся получить сплав необходимой чистоты. В табл.34 [138] обобщены некоторые результаты определения газов методом вакуумной плавки в сплавах молибдена с активными металлами. В табл. 35. [138] указаны составы и прочность при растяжении молибдена и его сплавов с 1%

титана и с 1% циркония, полученных вакуумным спеканием из молибденового порошка с обычным и пониженным содержанием кислорода. Нужно заметить, что содержание кислорода в сплавах в обоих случаях весьма велико, хотя в нелегированном молибдене его понизили до очень малой величины. Кроме того, сплавы молибдена гораздо менее пластичны, чем нелегированный молибден, обработанный аналогичным образом.

Сплавы, предназначенные для спекания в атмосфере водорода, должны содержать только такие легирующие элементы, окислы которых легко восстанавливаются водородом. По-видимому, отжиг в вакууме не способствует приданию удовлетворительных свойств при высоком содержании легирующих элементов. Кроме того, установлено, что для получения достаточно высокой плотности спеченных сплавов необходимо интенсифицировать спекание путем увеличения продолжительности выдержки и повышения температуры по сравнению с нелегированным молибденом. На рис. 27 показана зависимость удельного веса и потерь веса молибдена, спеченного в водороде или в вакууме на протяжении одного часа при различных температурах.

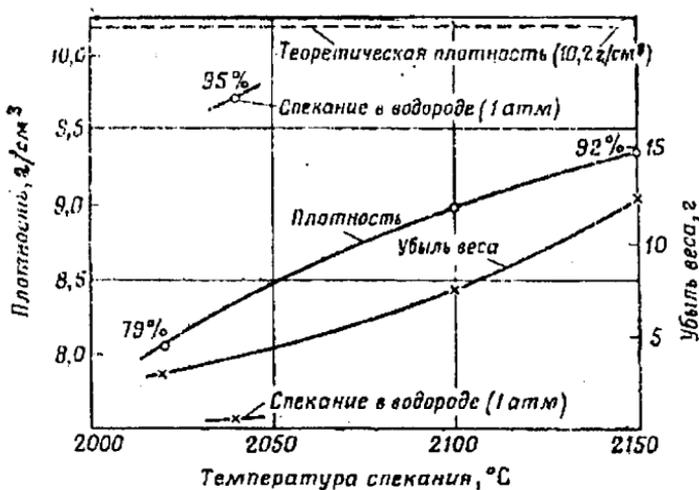


Рис.27. Убыль веса и плотность для нелегированного молибдена в зависимости от температуры спекания (в процентах указана относительная плотность).

Таблица 34.

**Содержание газов в сплавах молибдена вакуумного спекания
(определено по методу вакуумной плавки)**

Сплав	Содержание элементов, %		
	Кислород	Водород	Азот
Mo	0,0037	0,00009	0,0006
Mo ¹⁾	0,0070	0,0002	0,009
1,0Nb-Mo	0,130	<0,0006	<0,007
2,0Nb-Mo	0,150	<0,0004	<0,006
0,5Ta-Mo	0,049	0,0012	<0,006
1,0Ta-Mo	0,075	0,0019	<0,013
2,0Ta-Mo	0,211	0,0018	<0,008
0,5Ti-Mo	0,237	0,0011	<0,008
1,0Ti-Mo	0,310	0,0009	<0,006
2,0Ti-Mo	0,317	0,0012	<0,009
0,5Zr-Mo	0,304	0,0007	<0,007
0,1Zr-Mo	0,257	0,0011	0,0057
0,2Zr-Mo	0,368	0,0013	0,0105

¹⁾ Спекался в водороде

Таблица 35.

**Влияние содержания кислорода в молибденовом порошке на
содержание кислорода и свойства сплавов вакуумного
спекания**

**(сплавы прокатаны с общим обжатием на 60% при 1250°;
отжиг при 1100° в течение 30 мин.)**

Сплав	Содержание кислорода, %	Предел текучести при остаточном удлинении 0,2%, кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное удлинение, %
А. Порошок с низким содержанием кислорода (0,051%)				
Mo	0,002-0,004	59	63	5
1%Ti-Mo	0,193	67	75	4
1%Zr-Mo	0,204	45	49	0
Б. Порошок с обычным содержанием кислорода (0,16%)				
Mo	0,0007	52	59	22
1%Ti-Mo	0,41	47	50	2
1%Zr-Mo	0,31	69	77	7

Молибден, спеченный в водороде, приобретает относительную плотность в 95%, а потери веса при повторном спекании (1 час при 2040°) в водороде в стандартных условиях составили менее 1%. Тот же молибден в условиях вакуума необходимо спекать при 2150° в течение часа, чтобы получить относительную плотность в 92%. В этом случае потери веса при повторном спекании превышают 10%.

Использование инертной атмосферы спекания не позволяет устранить преимущественное окисление активных металлов кислородом из оксидных пленок. Более того, содержание кислорода можно понизить только за счет диссоциации окислов молибдена. Хотя упругость диссоциации окиси молибдена сравнительно высока, однако она эквивалентна очень небольшому содержанию кислорода в аргоне; поэтому атмосфера спекания должна быть исключительно чистой для предотвращения дополнительного поглощения кислорода. Спекание сплавов с активными металлами можно проводить и в неабсолютно чистом аргоне, если для раскисления применяли углерод.

24.2. Спекание

Традиционным методом приготовления компактного молибдена является спекание молибдена в сварочных аппаратах при прямом нагреве молибдена электрическим током. Этот метод вполне годится и для спекания молибденовых сплавов. При прямом нагреве можно точно контролировать продолжительность и температуру спекания, и, таким образом, легко проводить его по заданному заранее режиму. Основной недостаток этого метода – возможность получать лишь сравнительно небольшие заготовки: поперечное сечение заготовок обычно не превышает 13 см². Другой недостаток – неполное спекание концов заготовки, зажатых в токоподводящих контактах. После спекания эти концы с недостаточной плотностью обрубаются. Таким образом, недостаток метода прямого нагрева заключается в ограниченности размеров получаемых заготовок и в большой потере металла в виде отходов.

Институтом ВНИИЭТО была спроектирована электропечь вакуумная типа ОКБ-870, СТВ-3,8, СТВ-9,15 спекания молибдена, которая успешно работает на УзКТЖМ. Спекание молибдена в вакуумных электропечах сопротивления проводится дольше, но

при более низких температурах, чем спекание прямым нагревом в сварочных аппаратах. Типичные режимы спекания: продолжительность 1,5-2 час., температура 1800-2000°, вакуум $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (ПА 133,0-0,133). Поскольку всю заготовку нагревают до одинаково высокой температуры, необходимость удаления неспеченных концов отпадает, что сильно повышает выход годного продукта. Предварительно спеченные заготовки укладывают в контейнеры из графита марки ГМЗ-10. Слой заготовки отделяют от другого слоя графитовой прокладкой. Контейнеры с изделиями накрывают крышкой из графита марки ГМЗ-10. Для предотвращения насыщения молибденовых заготовок (брикетов) углеродом, т.е. образование карбида молибдена контейнеры, прокладки и крышки со всех сторон смазывают специально приготовленной обмазкой. Состав: бакелитовый лак марки ХСЛ и молибденовый порошок металлический в соотношении 1:1 по весу.

24.3. Металлические легирующие добавки

При приготовлении сплавов молибдена методами порошковой металлургии легирующие металлы можно разбить на три категории: 1) образующие окислы (титан, цирконий, алюминий, кремний и торий) соединения (бериллий, бор); 2) образующие твердые растворы (окислы этих металлов восстанавливаются водородом), например кобальт, хром, железо, никель, вольфрам; 3) металлы, содержание которых в сплаве убывает за счет их высокой летучести или по каким-либо другим причинам: углерод (при спекании во влажном водороде), магний, кремний, олово и индий. Если активные легирующие элементы вводят в сплав в металлическом виде, то образуются сравнительно крупные включения окислов, как это показано, например, на рис.28 [138] для сплавов молибдена с 0,5% алюминия. Грубые включения окиси алюминия распределены равномерно по всей структуре сплава. Химический анализ показывает, что 0,18% алюминия находится в растворе, а 0,25% - в нерастворенном состоянии. В табл. 36. [138] указано максимально возможное содержание легирующих элементов в порошковых двойных сплавах молибдена. На рис.29 [138] нанесены кривые механических свойств сплавов молибдена с вольфрамом. Их прочность непрерывно повышается с ростом содержания последнего в сплаве вплоть приблизительно до 40%,

причем пластичность этих сплавов остается весьма высокой. На рис.30 [138] приведены кривые горячей твердости этих сплавов. Они показывают, что наиболее резко твердость убывает при повышении температуры испытания от комнатной до 200°. Дальнейшее повышение температуры до 800° сопровождается менее интенсивным линейным снижением твердости. Сильная зависимость прочности и твердости от температуры в области ее низких значений, которая часто наблюдается на практике для молибденовых сплавов, по-видимому, свидетельствует о начале перехода из вязкого состояния в хрупкое. На рис.31. [138] иллюстрируются механические свойства двойных сплавов, приготовленных спеканием в атмосфере водорода. Рис.32. [138] иллюстрирует горячую твердость различных двойных сплавов молибдена, спеченных в атмосфере водорода, при различных температурах до 800°. Наиболее важной особенностью является то, что с повышением температуры относительный порядок расположения элементов по степени упрочняющего эффекта не меняется. Между прочим, минимальное увеличение твердости с повышением температуры наблюдалось для сплавов, содержащих кобальт и железо, тогда как для сплавов молибдена с вольфрамом твердость убывает с ростом температуры быстрее, чем в случае нелегированного молибдена.

Хачатуровым А.А., Шегай А.А.,Абалихиным А.В. Коганом Е.Б. были разработаны лигатуры на основе молибдена [85].



Рис. 28. Грубые включения окиси алюминия, образовавшиеся в процессе окисления в структуре сплава молибдена с 0,5% алюминия.

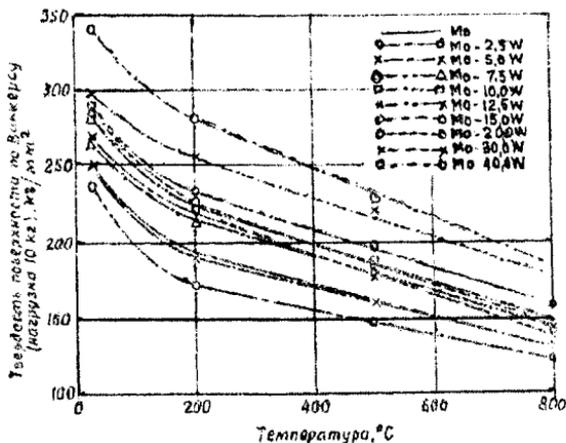


Рис. 29. Горячая твердость сплавов молибдена с вольфрамом.

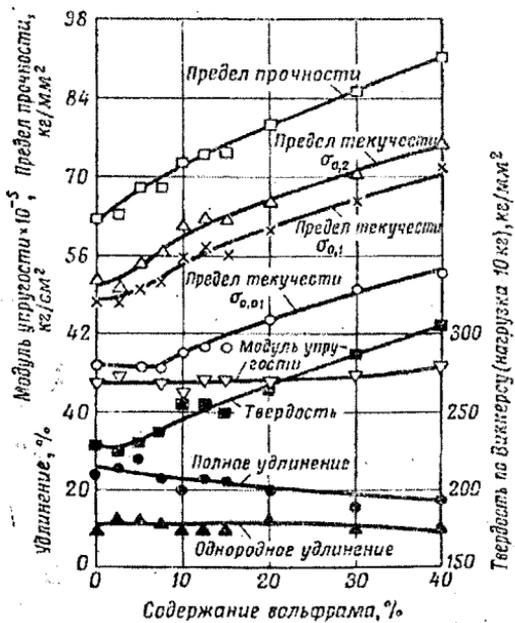


Рис. 30. Механические свойства сплавов молибдена с вольфрамом при комнатной температуре.

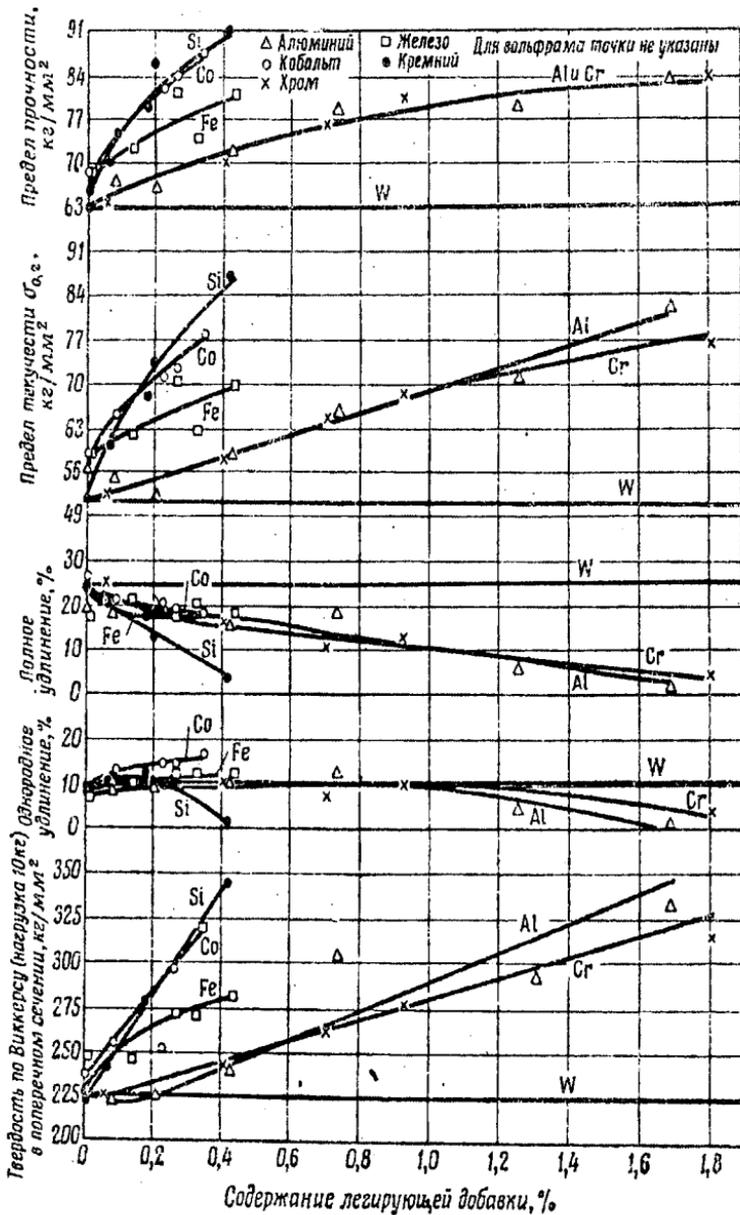


Рис.31. Влияние легирующих добавок на механические свойства сплавов молибдена.

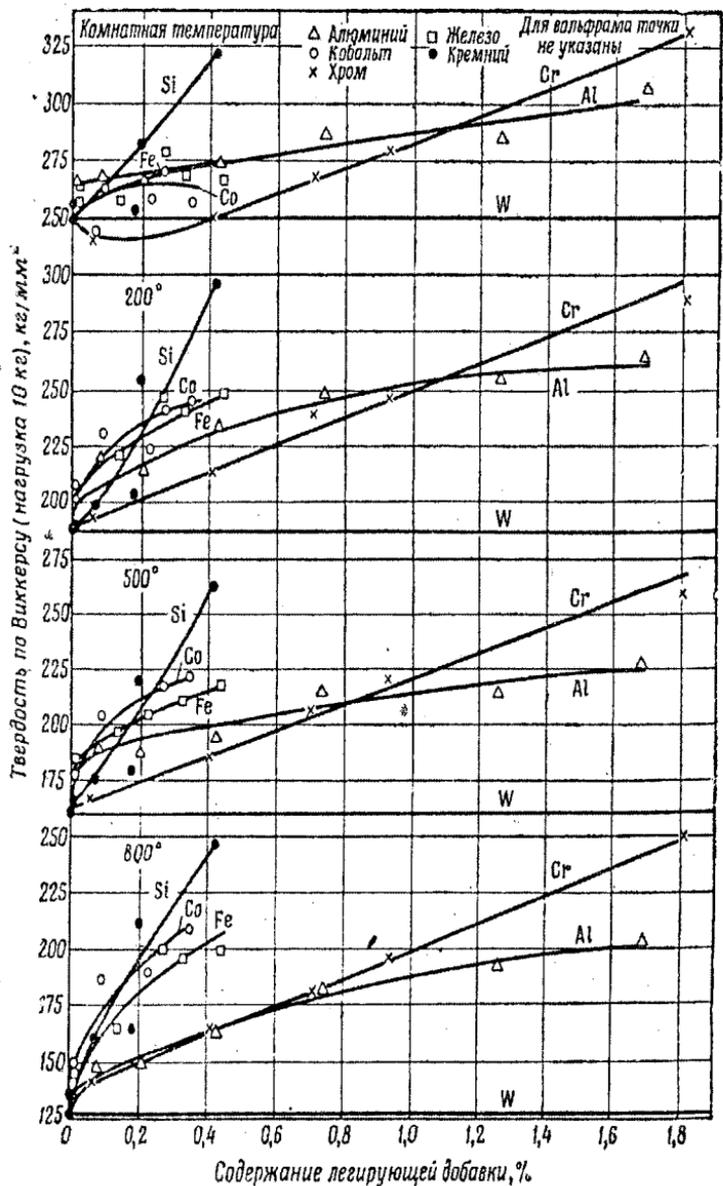


Рис.32. Влияние легирующих добавок на горячую твердость сплавов молибдена при различных температурах.

Предельное содержание легирующих элементов в порошковом молибдене в виде полос толщиной 1 мм

Легирующий элемент	Способ введения	Атмосфера спекания	Относительная доля удержания элемента в сплаве, % (по весу)	Содержание, % (по весу)	
				При котором сплав поддается пластической деформации	При котором сплав уже не поддается пластической деформации
Алюминий	Л	Водород	85	1,69	2,5
Бор	Э	Водород	80	0,8	2,0
Бериллий	Э	Водород	100	0,27	0,5
Углерод	Л	Водород	56	0,84	Н.о.
Кобальт	Э	Водород	88	0,35	0,5(а)
Ниобий	Э	Вакуум	36	0,71	5(по шихтовке)
Хром	Э	Водород	91	1,81	2,5(по шихтовке)
Железо	Э	Водород	100	0,44	(а)
Индий	Э	Водород	6	0,03	Н.о.
Марганец	Э	Водород	54	0,81	Н.о.
Никель	Э	Водород	-	0,075	0,1
Фосфор	Л	Водород	18	0,018	Н.о.
Сера	Л	Водород	67	0,1	Н.о.
Кремний	Л	Водород	67	0,4	(б)
Тантал	Э	Вакуум	100	7,5	Н.о.
Олово	Э	Водород	26	0,13	Н.о.
Титан	Э	Вакуум	100	2,0	Н.о.
Торий	Э	Вакуум	100	5,0	Н.о.
Вольфрам	Э	Водород	100	4,0	Н.о.
Ванадий	Э	Вакуум	100	7,5	10
Цирконий	Э	Вакуум	100	2,0	5,0

Примечание: Л – в виде легатуры; Э – в виде элемента; Н.о. – не определялось; а – ошибка определения выше 0,25; б – ошибка определения выше 0,2.

Легирование молибдена кремнием сопровождается наибольшим упрочнением сплава. Кремний также благоприятно влияет на рекристаллизацию молибдена. Поэтому кремний – наиболее перспективный легирующий элемент для приготовления двойных сплавов молибдена. Кобальт упрочняет молибден не хуже кремния, но он неблагоприятно влияет на рекристаллизацию молибдена. Сплавы молибдена с кобальтом не пригодны для высоко-

температурных назначений. Железо, алюминий и хром в отношении упрочнения молибдена занимают среднее положение. Алюминий и хром сильно упрочняют молибден и положительно влияют на его рекристаллизацию. Никель делает молибден плохо обрабатываемым и весьма неблагоприятно воздействует на рекристаллизацию.

На рис. 33. [138] иллюстрируется влияние некоторых активных легирующих элементов на механические свойства легируемого молибдена. Сплавы молибдена с 7,5% тантала и с содержанием свыше 0,5% ванадия остаются при комнатной температуре хрупкими, хотя они довольно просто поддаются при этом обработке давлением. Для сплавов вакуумного спекания, по-видимому, лучшим легирующим элементом является цирконий. Благодаря взаимодействию с поверхностной окисной пленкой на молибдене, приводящему к образованию включений в виде крупных частиц окислов, сплавы молибдена с добавками металлов, спеченными в водороде. Как отмечается ниже, добавки активных легирующих элементов лучше всего вводить в виде окислов.

По степени растворимости в молибдене легирующие элементы располагаются в следующем порядке: вольфрам (максимальная растворимость), хром, железо, алюминий, кобальт и кремний (максимальная растворимость).

По степени упрочняющего воздействия эти элементы следует в обратном порядке. Хотя и хром, и вольфрам полностью растворимы в молибдене, все же сплавам молибдена с хромом присуща склонность образовывать твердые растворы в ограниченном интервале состава.

Меньший интервал затвердевания в системе молибден – хром означает, что растворимость хрома в молибдене ниже растворимости вольфрама.

О сочетании прочности при растяжении и относительном удлинении различных двойных сплавов молибдена в наклепанном состоянии и после снятия внутренних напряжений дает представление рис. 34. [138]. Как видно из этой диаграммы, прочность сплавов молибдена измеряется при легировании в широком диапазоне, а именно приблизительно от 60 кг/мм², при относительном удлинении 35% до 91 кг/мм², при относительном удлинении 18%.

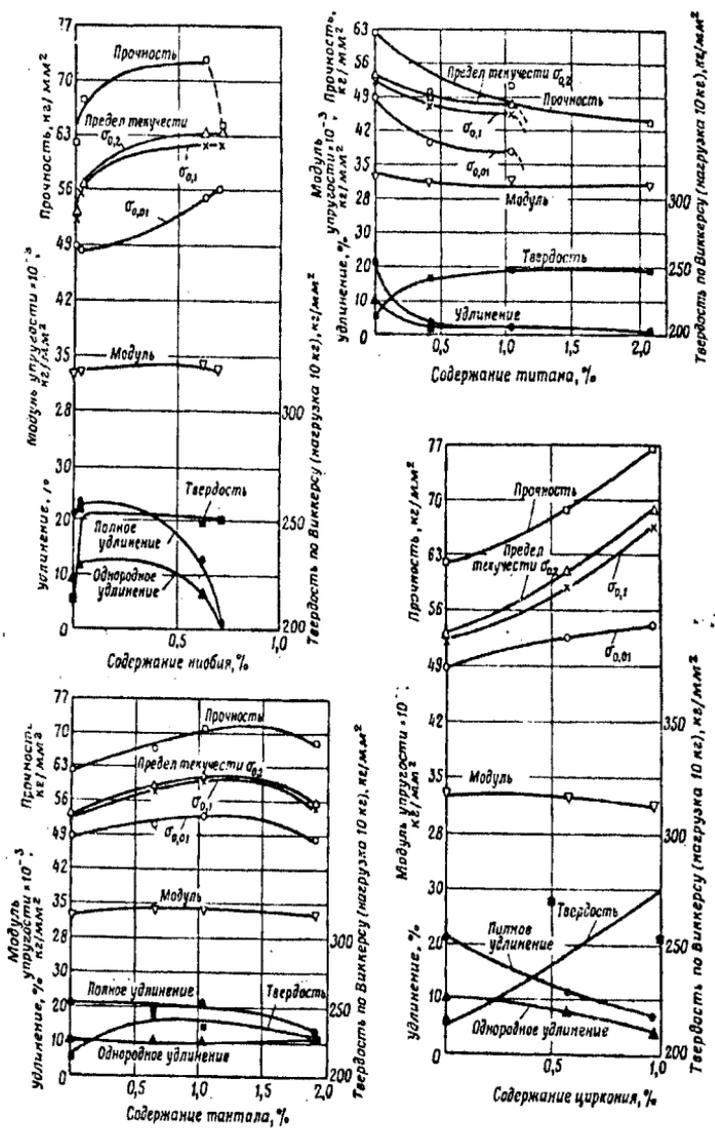


Рис.33. Кривые зависимости прочности легированного молибдена в зависимости от содержания различных легирующих добавок (образцы прокатывались при 1250° с обжатием на 60% и выдерживались в течение 30 мин. при 1100° для снятия напряжений).

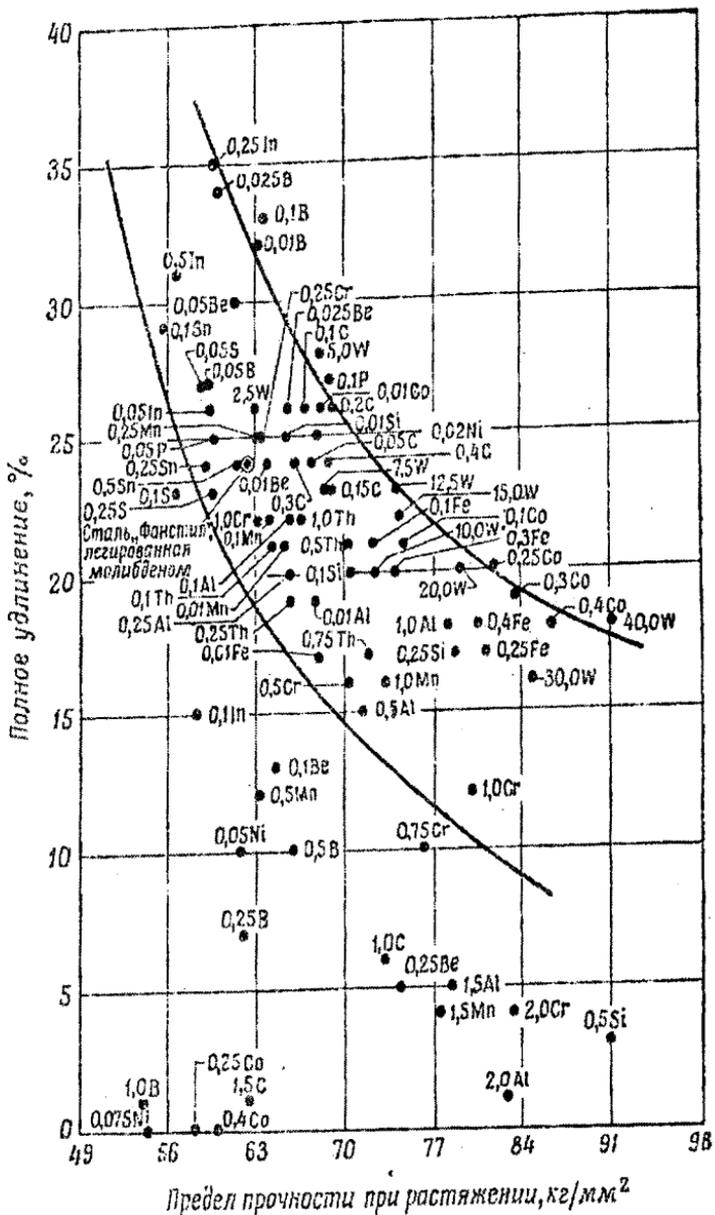


Рис. 34. Взаимосвязь между прочностью и общим удлинением для молибденовых сплавов.

В большинстве случаев сплавы располагаются несколько ниже линии, соединяющей точки, соответствующие прочности около 60 кг/мм² при удлинении 22% и 91 кг/мм², при удлинении 8%. Хотя с повышением прочности полное удлинение убывает, все же величина равномерного удлинения сохраняется во всем интервале изменения прочности на уровне 8-12%. И только для отдельных сплавов с большим содержанием второй фазы, а также для сплавов молибдена с никелем типично плохое сочетание прочности с пластичностью.

Были исследованы тройные сплавы молибдена, приготовленные на основе следующего оптимального содержания двойных легирующих добавок: 1% алюминия, 1% хрома, 0,4% железа, 0,4% кобальта, 0,2% кремния и 20% вольфрама. Как правило, все тройные сплавы, содержащие половину оптимальной концентрации каждого из двойных элементов, оказались обрабатываемыми. Более того, в ряде тройных сплавов, поддававшихся обработке давлением, максимальное содержание отдельных легирующих элементов было выше, чем в деформируемых двойных сплавах. Ниже перечисляются некоторые такие случаи.

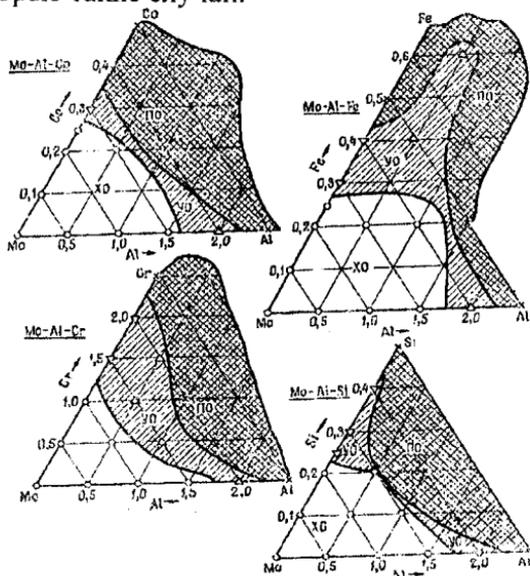


Рис. 35. Границы обрабатываемости молибденовых сплавов (все составы указаны по расчету загрузки; XO, YO, YO – хорошая, удовлетворительная и плохая обрабатываемость).

На диаграммах рис. 35 [138] показано на отдельных наиболее ярких примерах, как легирующие элементы влияют на обрабатываемость тройных сплавов. Вообще говоря, упрочняющий эффект легирующих элементов в тройных сочетаниях проявляется в удельном соотношении слабее, чем в том случае, когда лигатуру присаживают к молибдену отдельно.

Деформируемые сплавы с максимальным содержанием легирующих элементов

Сплавы, в которых содержание легирующих добавок было выше, чем в двойных сплавах	Сплавы, в которых содержание легирующих добавок было таким же, как и в двойных сплавах	Сплавы, в которых содержание легирующих добавок было ниже, чем в двойных сплавах
Mo – Al – Fe	Mo – Al – Co	Mo – Al – Cr
Mo – Co – Cr	Mo – Al – Si	Mo – Al – W
Mo – Co – Fe	Mo – Cr – W	Mo – Fe – Si
Mo – Co – Si	Mo – Si – W	
Mo – Co – W		
Mo – Cr – Fe		
Mo – Cr – Si		
Mo – Fe – W		

Поскольку общее содержание элементов в деформируемых тройных сплавах оказывается выше, постольку тройные сплавы оптимального состава по прочности несколько превосходят оптимальные двойные сплавы. В табл. 37 [108] некоторые наиболее целесообразные возможности благоприятного сочетания прочности с пластичностью применительно к тройным сплавам. Эти случаи довольно хорошо укладываются в рамках корреляционной зависимости между прочностью и пластичностью для двойных сплавов, отображенной на рис.34.

Во всех случаях – нелегированный молибден, двойные сплавы, тройные сплавы – прочность образцов в деформированном и рекристаллизованном состоянии отвечала соотношению

$$\sigma_b = 0,28H_v \text{ (кг/мм}^2\text{)},$$

где, σ_b есть предел текучести при растяжении, а H_v – твердость по Виккерсу. Большой разрыв между значениями твердости прямой

прокатанной полосы на ее поверхности и в продольном или поперечном направлениях не наблюдалось.

Таблица 37.

Механические свойства тройных сплавов

Сплав	Предел текучести (при остаточной деформации 0,2%), кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Удлинение, %
Окончательное обжатие при 1250° на 80% с последующим снятием остаточных напряжений в течение 30 мин. при 1090°			
Mo-1Al-20W	91	101	8
Mo-1Al-0,1Si	93	97	8
Mo-1Cr-10W	87	97	13
Mo-1,5Cr-10W	85	97	15
Mo-0,5Cr-20W	87	96,5	13
Mo-0,2Si-10W	85	93	15
Окончательное обжатие при 1050° на 80% с последующим снятием остаточных напряжений в течение 30 мин. при 1000°			
Mo-0,5Al-0,2Si	106	107	9
Mo-0,5Al-0W	96	102	10
Mo-1Al-0,5Cr	95,5	101	9
Mo-0,5Al-1Cr	93	101	9
Mo-0,5Cr-10W	94	100	16

24.4. Легирование молибдена

Поскольку загрязнения, скапливающиеся на границах зерен, вредно влияют на механические свойства, постольку одной из основных задач в области порошковой металлургии явилась разработка мероприятий для предотвращения разрушения металла по границам зерен. Поэтому много внимания уделялось задаче понижения температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому путем легирования. Кроме того, легирование молибдена повышает также высокотемпературную прочность и температуру рекристаллизации. Обе эти характеристики особенно важны для самых ответственных назначений молибденовых сплавов.

Легирование молибдена металлами, образующими легко восстанавливаемые окислы, уже практикуется. Однако, эти металлы обладают малой растворимостью в молибдене. В то же время для

определены следующие температуры [149].

заметного повышения жаропрочности необходимо легирование элементами с высокой растворимостью. Из всех металлов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии были выбраны титан, ниобий, таитал и ванадий. Попутно цирконий, выбор которого подсказал его место в периодической системе элементов и значительной растворимостью в твердом молибдене, достигающей 2%. Легирующие элементы вводились в молибден в количестве 0,1; 0,5; 1,0; и 2,0% (по весу). Химический анализ сплавов показал хорошее соответствие номинального состава к фактическому (табл. 38) [150].

Для производства доброкачественных сплавов важно при проведении технологических операций защитить порошки от загрязнения атмосферными газами, ибо в противном случае спеченные заготовки разрушаются при горячей прокатке.

Введение добавок порошка легирующего металла и смешивание порошков осуществлялось под защитой аргона. Порошок находился под воздействием воздуха всего несколько минут при прессовании брикетов и их загрузке в печь для спекания.

Для выяснения эффективности таких мер предосторожности порошок чистого молибдена прессовали и спекали, а затем определяли углерод, азот и кислород. Этот анализ показал следующие результаты [150].

Атмосфера спекания	Содержание примесей, %		
	C	N ₂	O ₂
Вакуум	0,006	0,004	-
»	0,008	0,004	0,0066
Водород	0,008	0,003	0,0104

Таблица 38.

**Порог хладноломкости по результатам испытаний на изгиб
спеченных и прокатных молибденовых сплавов
(в рекристаллизованном состоянии)**

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента, %		Температура часового отжига, °С	Размеры зерен $1/\bar{d}_n$, мм	Порог хладноломкости, °С
	Номинальное	Фактическое			
Без добавок					
Титан			1100	7,7	-40
»	0,1	0,10	1100	7,6	-30
»	0,5	0,39	1200	7,4	-60
»	1,0	0,94	1200	6,6	-30
Цирконий	0,5	-	1400	6,7	-20
»	0,1	0,07	1400	7,8	-70
»	0,6	0,40	1400	7,0	-40
»	0,5	0,47	1400	9,0	-50
Ниобий	1,0	0,97	1500	8,7	30
»	0,1	0,15	1200	7,7	0
»	0,5	0,46	1200	6,8	-10
»	1,0	1,06	1200	7,5	-20
Тантал	5,0	4,62	1300	6,9	30
»	0,1	0,11	1100	6,9	-10
»	0,5	0,46	1100	7,1	0
»	1,0	0,86	1200	6,1	10
»	2,0	1,64	1200	6,7	0
Ванадий	5,0	4,18			30
»	0,1	0,096	1100	6,8	-50
»	0,5	0,56	1200	6,5	-20
»	1,0	0,94	1200	7,7	-30
»	2,0	1,89	1200	6,3	-25
Сплав дуговой плавки					

Отсюда ясно, что молибден, спеченный в вакууме, содержит значительно меньше кислорода, чем молибден, спеченный в очень чистом водороде. Порошки титана и циркония, представляющие наибольший интерес для легирования молибдена, транспортировались под водой, поскольку при соприкосновении с воздухом в сухом состоянии они загораются. Несмотря на неизвестную степень загрязнения молибдена за счет легирующих добавок, полученный металл оказался сравнительно чистым как после спекания, когда

металл еще остается несколько пористым (рис.36), так и после прокатки (рис.37.) [150].



Рис.36. Структура спеченного молибдена, легированного добавками 1,0% титана (слева) и 0,5% циркония (справа) X200.

На рис.38. [150] представлены результаты определения твердости сплавов с различным содержанием титана. Приведенные кривые показывают, что легирование молибдена титаном заметно повышает температуру рекристаллизации. Исключение составляет лишь сплав с содержанием 0,1% титана, который в отношении температуры рекристаллизации не отличался от чистого молибдена, полученного по аналогичному же способу.

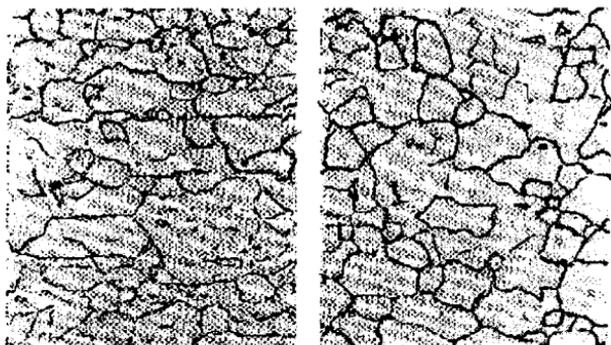


Рис.37. Структура спеченного молибдена после прокатки и рекристаллизации, легированного добавками 1,0% титана (отжиг после прокатки при 1500°) (слева) и 0,5% циркония (отжиг после прокатки при 1500°) (справа) X500.

Одинаковые добавки ниобия, тантала и ванадия оказывают приблизительно одинаковое влияние. Однако, цирконий влияет (рис.39) [150] сильнее титана (см. рис.38). При легировании цирконием, как исходная твердость, так и температура рекристаллизации бывают значительно выше, чем при легировании титаном (при одном и том же весовом содержании). Эти данные говорят о том, что легирующие элементы с небольшой растворимостью в твердом молибдене значительно повышают твердость после обработки давлением и температуру рекристаллизации.

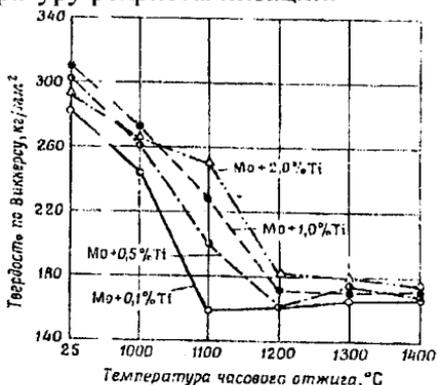


Рис.38. Зависимость твердости от температуры отжига для спечения в вакууме сплавов молибдена с титаном, прокатанных в холодном состоянии с обжатием 85-90%.

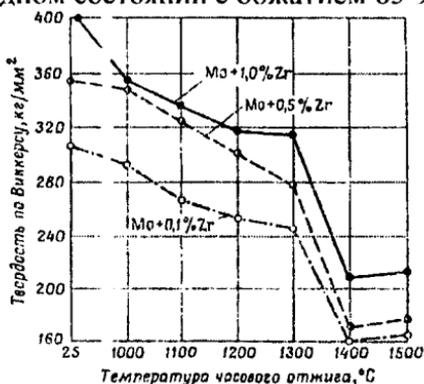


Рис.39. Зависимость твердости от температуры отжига для спеченных в вакууме сплавов молибдена с цирконием, прокатанных в холодном состоянии с обжатием на 85-90%.

Сравнительные данные рекристаллизации порошкового сплава молибдена с 0,5% титана с аналогичным литым сплавом приведены на рис.40. [150].

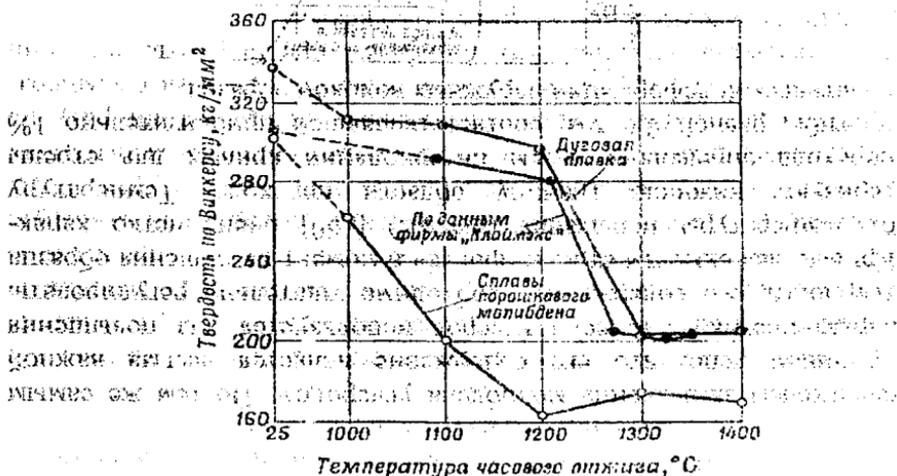


Рис.40. Рекристаллизация сплавов молибдена с 0,5% титана после обжатия в холодном состоянии на 85-90%.

Литой сплав был отожжен до полной рекристаллизации и затем прокатан. Порошковый сплав был подвергнут такой же холодной обработке давлением после спекания. Для литого сплава температура рекристаллизации, равно как и начальная и конечная твердость, оказались выше, чем у спеченного. Очевидно, это явление нельзя объяснить только наклепом, так как изменение температуры рекристаллизации при подобном изменении твердости должно быть ниже обычного. По-видимому, единственное существенное различие этих сплавов заключается в содержании углерода. Литой сплав содержал 0,3% углерода, тогда как порошковый сплав обычно содержал 0,007% углерода (если его не добавляют умышленно). Однако, приводимое объяснение влияния углерода не распространимо на легирование молибдена элементами со средней растворимостью в твердом состоянии, в том числе и цирконием, который по сравнению с элементами, полностью растворимыми в молибдене, повышает твердость и температуру рекристаллизации гораздо значительнее. Растворимость углерода на несколько порядков меньше, и что изменение свойств является

Рис.40. Рекристаллизация 182

следствием загрязнения молибдена углеродом. По тем же самым причинам ясно, что его содержание является весьма важной характеристикой, и, если углерод используется для повышения твердости, его содержание необходимо тщательно регулировать. Кривые зависимости стрелы прогиба в момент разрушения образца от температуры испытания (рис.41.) [150] очень четко характеризуют нижнюю границу области перехода. Температуру перехода определяли путем интерполяции кривых для стрелы прогиба, равной 0,6 мм, соответствовавшей, приблизительно, 1% пластической деформации наружных волокон образца.

Углерод, содержащийся в молибдене, повышает пластичность

Сравнение результатов испытаний порошкового сплава с 1% ниобия, проведенных в гелии и в вакууме, показывает, что 100-часовая длительная прочность при испытании в гелии равна 26,7, а в вакууме — 42,2 кг/мм². Удлинение образцов соответственно



что они

порошкового сплава с 1%

показывает, что 100-

в гелии равна 26,7, а

в вакууме — 42,2 кг/мм². Удлинение образцов соответственно

Рис.41. Влияние температуры испытания на пластичность спеченного в вакууме молибдена.

Порог хладноломкости, как это видно по кривым на рис. 41, оказался ниже, чем по результатам испытаний на растяжение. Гораздо более низкий порог хладноломкости катанного молибдена также есть следствие аналогичной же методики ее определения. Бехтольд и Вессель в своих экспериментах обнаружили заметную вязкость холоднокатаного молибдена при температурах ниже порога хладноломкости, тогда как при аналогичных же испытаниях рекристаллизованного молибдена вязкого поведения ни разу не наблюдалось. Легирующие добавки заметно повышают температуру рекристаллизации. Это позволяет предполагать, что они должны повышать сопротивление ползучести.

Сравнение результатов испытаний порошкового сплава с 1% ниобия, проведенных в гелии и в вакууме, показывает, что 100-часовая длительная прочность при испытании в гелии равна 26,7, а в вакууме — 42,2 кг/мм². Удлинение образцов соответственно

составляло 11 и 22%. Таким образом, замена атмосферы гелия вакуумом повышает прочность, и пластичность материала.

Кривые на рис.42. [150] позволяют сделать и еще один важный вывод о том, что при испытании образцов на длительную прочность в вакууме удлинение мало зависит от времени. Это утверждение верно по крайней мере для испытаний продолжительностью от 100 до 200 час. Этот вывод находится в резком противоречии с поведением большинства металлов при испытании на длительную прочность в атмосфере воздуха. Обычно удлинение заметно убывает с ростом времени выдержки образца под нагрузкой до разрушения, что хорошо иллюстрируется данными, проводимыми в работе [7] для нормализованных легированных сталей. Относительное сужение поперечного сечения при температуре испытания 540° убывает от 60% при часовом испытании до 5% и ниже при испытании на 1000-часовую длительную прочность. Эти результаты позволяют с уверенностью предполагать, что реакции на поверхности образца, сопровождающиеся, по-видимому, диффузией реагентов по границам зерен, являются важным фактором при определении пластичности в испытаниях на ползучесть. Разработана технология получения добавки молибденовых и вольфрамовых волокон, как упрочнителей жаропрочного композиционного материала [121].

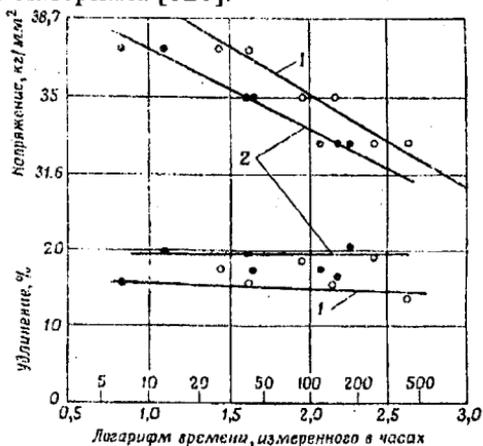


Рис.42. Длительная прочность и удлинение в момент разрыва для молибдена дуговой плавки с добавкой 0,5% титана:

- 1 — по испытаниям в лаборатории при институте им. Баттелла;
2 — по данным авторов.

25. ДУГОВАЯ ПЛАВКА МОЛИБДЕНА

Истоком современной промышленной дуговой плавки молибдена послужили отдельные опыты, проведенные в 1943 г. с целью выяснения возможности дуговой вакуумной плавки молибдена переменным током. Эти опыты положили начало разработке процесса получения молибдена в виде заготовок более крупных размеров, чем это достигалось в то время, методами порошковой металлургии, расширив тем самым применение молибдена в качестве конструкционного металла.

На первых порах удавалось получать лишь отдельные затвердевшие капли молибдена, возбуждая дугу между концами двух электродов в виде протянутых из порошкового молибдена прутков, которые располагали горизонтально в эвакуированном трубчатом тройнике и вручную передвигали навстречу друг другу (рис.43,а) [139]. Расплавленный металл стекал на небольшой молибденовый диск, расположенный на дне вертикальной трубы. Единственным доступным источником тока для этих опытов был трехфазный трансформатор, питавший обычные дуговые сталеплавильные печи прямого действия. Этот трансформатор позволял работать при напряжениях 20,40,80 и 110в и максимальной силе тока 1200а.

Результаты первых опытов подтвердили техническую осуществимость плавки молибдена дугой переменного тока при давлении 50-960 мкм, позволив приступить к следующему этапу исследования.

Вторая экспериментальная установка была сконструирована так, что дуга горела между концом подвижного вертикального прутка и неподвижным молибденовым блоком с выемом для сбора расплавленного металла (рис.43,б). Первые же пробные плавки на этой установке доказали возможность расплавления расходуемого электрода и сбора расплавленного металла в виде затвердевшей отливки. При металлографическом исследовании выплавленный металл казался исключительно чистым. Благоприятный исход этих опытов позволил воспользоваться принципом расходуемого электрода далее уже в сочетании с водоохлаждаемой медной трубой в качестве тигля или кристаллизатора, в котором заключалась дуга и скапливался расплавленный металл в удобной для дальнейшей обработки форме.

В первой плавильной печи с расходуемым электродом были получены цилиндрические заготовки молибдена диаметром 30 и длиной 200-250мм при давлении в печи порядка 10 мкм, постоянном напряжении 20в и силе тока 1200а. При разрезке на заготовках выявились пузыри, но небольшие выгоченные из слитков образцы обладали плотностью 10,1-10,2г/см³. Структура литого металла при обычном металлографическом исследовании оказалась здоровой и содержащей мало неметаллических включений. Однако, металл не поддавался ковке ни при какой температуре. По-видимому, зерна металла были слабо связаны между собой, поскольку удар молота по слитку, нагретому до 1100°, превращал его в грудку отдельных кристалликов.

С целью получения слитков подверженных деформации были проведены серии опытов и исследований подбора режимов и состава [139]. В прутке квадратного сечения высверливали отверстие, забивали его ламповой сажой. Затем пруток проплавляли дугой переменного тока в вакууме. При исследовании изломов обнаружили, что пленка медного цвета преобладает вблизи данной части слитка и отсутствует в верхней его части с повышенной концентрации углерода. В этой части слитка углерод присутствовал в виде пористой составляющей, оказавшейся, как было установлено карбидом. Небольшой блок верхней части слитка удалось проковать. Так была установлена необходимость раскисления металла. Плавка прутков с регулируемой добавкой углерода позволила получить слитки гомогенного состава подверженного ковке. Далее выяснилось, что затрат на выполнение всего цикла порошковой металлургии вплоть до изготовления тянутых прутков можно избежать, если получать слитки непосредственно из порошка.

В 1950 г. была сконструирована, изготовлена и установлена в Детройте установка для прессования, спекания и плавления. До сих пор она остается самой крупной установкой подобного типа. Ее вместимость составляет 450 кг молибденового порошка для передела в слиток диаметром 230 и длиной около 1000 мм.

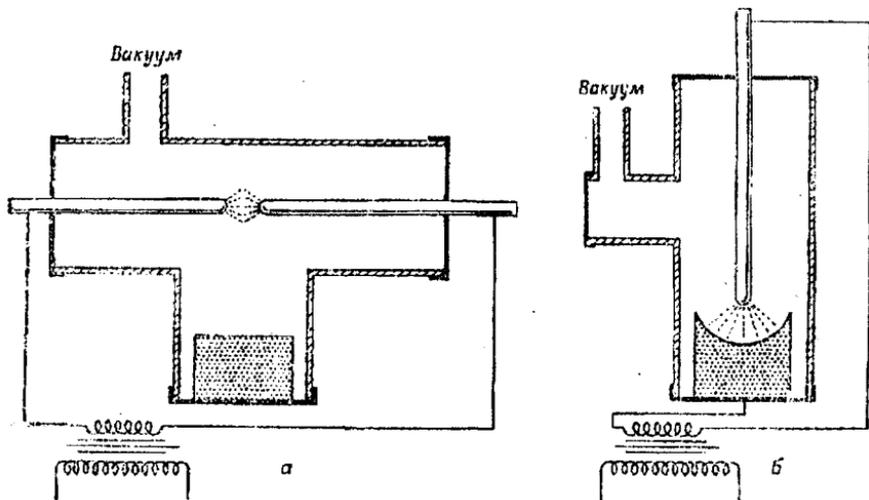


Рис. 43. Первые экспериментальные дуговые плавильные печи. Кристаллиты крупных слитков, полученных вакуумной плавкой с раскислением углеродом, имеют длину 50-75мм и диаметр от 3 до 10 мм (рис.44 и 45) [151].

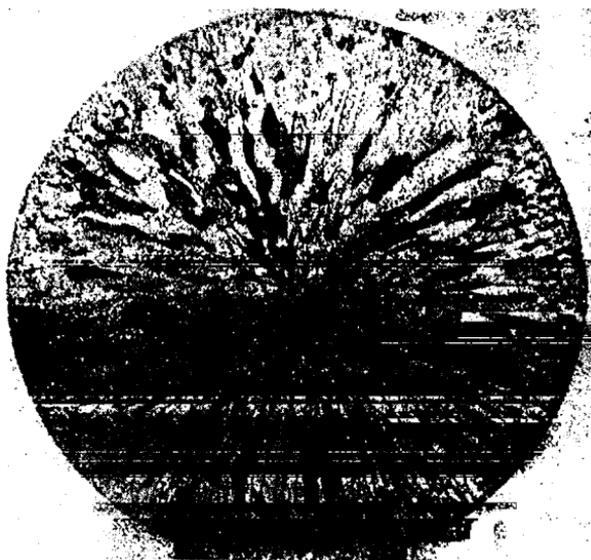


Рис.44. Макроструктура поперечного сечения слитка молибдена дуговой плавки диаметром 225 мм.



Рис.45. Макроструктура продольного сечения слитка сплава на основе молибдена дуговой плавки.

Всегда имеется остаточный углерод, присутствующий на границах зерен в виде карбидов. Карбиды образуют почти сплошную межкристаллитную пленку или прослойку (Рис.46) [151].



Рис.46. Распределение карбидной фазы по границам зерен (электрополировка и травление в едком натре и ферроцианиде калия): слева – X500; справа – X2000).

При выдавливании слитков зерна пластически деформируются в направлении прессования; поверхность зерен также вытягивается. Но карбиды не способны к деформации: они просто разрушаются, оставляя пустоты (поры) между осколками. Если вся обработка ведется в одном направлении, как при выдавливании, то поверхность границ зерен становится трубчатой и состоит из осколков карбидов и пустот (на плоскости они похожи на цепочки рис.47).

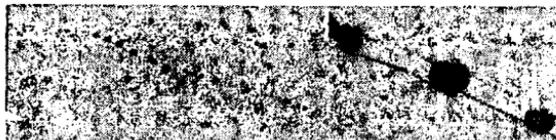


Рис. 47. Карбидные включения и поры на границах зерен заготовки, выдавливаемой из молибдена дуговой плавки: а) – X250; б) – X2000).

Если напряжения действуют в поперечном направлении, такая структура разрушается при удлинении менее 1-2%; иногда разрушение происходит раньше, чем напряжения достигнут предела текучести металла. При прокатке выдавленных заготовок на прутки малого размера поры часто завариваются и исчезают; однако и для прокатанных прутков, даже для прутков диаметром менее 3 мм, пластичность в поперечном направлении обычно получается низкой.

Чтобы преодолеть низкую поперечную пластичность, особенно в заготовках большого сечения (например, пресс-формы для литья под давлением или выдавливания), выдавленные заготовки осаждают на куб и затем их обрабатывают на круг или восьмигранник, главная ось которого перпендикулярна к оси первоначальной заготовки (иногда этот процесс называют обработкой А+Б). При такой обработке удлинение в поперечном направлении значительно увеличивается, достигая 5-9% для прутка диаметром 63мм с прочностью при растяжении свыше 960 кг/мм² (табл.39.) [151].

Таблица 39.

**Механические свойства полученного прессованием сплава
олибдена с 0,5% титана в поперечном направлении**

Размер сечения и обработка	Предел прочности при растяжении, кг/мм ²	Предел текучести при растяжении, кг/мм ²	Удлинение, %	Сужение поперечного сечения, %	Твердость по Виккерсу, кг/мм ²
Диаметр 100мм; выдавлен при 1285°	61,0	51,0	2,0	1,2	249
Диаметр 50мм; выдавлен при 1285° и прокатан при 1270°	65,0	52,0	0,0	0,0	259
Диаметр 50мм; выдавлен при 1285° и прокатан по способу А+Б	62,5	51,8	9,0	10,0	238

Плавку ведут со скоростью 4,5 кг/мин. В этой установке шихта прессуется автоматически: расходующий электрод спекается для

упрочнения путем нагрева проходящим током. Затем электрод плавят в водоохлаждаемом медном кристаллизаторе. Все три операции проходят непрерывно и одновременно в единой вакуумной системе при давлении в пределах 5-50 мкм или в атмосфере инертного газа. Описываемая установка для прессования, спекания и плавки (УПСП) снабжена цилиндрическим кожухом в диаметре около 900 и высотой 2000мм, внутри которого шихта превращается в электрод (рис.48) [139].

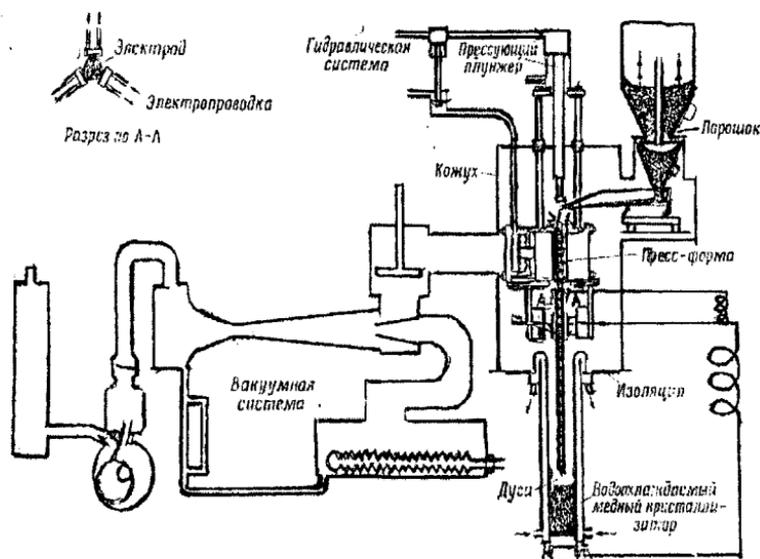


Рис.48. Схема установки для прессования, спекания и плавления.

К главной камере с одной стороны подходит горизонтальная труба, образующая кожух питателя, который подает шихту из бункера к автоматическому механизму, формирующему расходомерный электрод. Питатель снабжен устройством для контроля подачи шихты. С противоположной питателю стороны находится вакуумная система, состоящая из вакуумного клапана и эжекторного насоса, работающего в паре с механическим насосом. Параллельно основной вакуумной системе проходит двухдюймовая труба, соединяющая кожух печи с двумя механическими насосами меньшей мощности, создающими предварительное разрежение. Водоохлаждаемый медный кристаллизатор крепится ко дну

главной камеры. Бункер для шихты расположен над горизонтальной трубой, в которой помещается питатель.

Процесс дуговой плавки в этой установке проводился в следующем порядке. Однородную перемешанную шихту помещают в главный бункер, который затем присоединяется к главной камере и герметизируется. Водоохлаждаемый медный кристаллизатор также присоединяли к основной системе на вакуумном уплотнении, после чего подводили воду и электропроводку. Затем систему откачивали до необходимого разрежения и начинали процесс. Шихта из главного бункера сыпалась во вспомогательный, откуда она попадала на питатель, регулировавший скорость ее подачи в механизм для автоматического прессования электрода. Этот механизм, является по сути дела, сердцем всей установки. В нем формируется электрод из последовательно наслаиваемых брикетов, спрессованных из шихты в специальной пресс-форме. Внутренняя полость пресс-формы высотой 50 мм имела шестигранное сечение (54 мм в поперечнике). Стенками пресс-формы служили шесть закаленных стальных пластин. Три смежные пластины крепились наглухо, а три другие могли реверсивно перемещаться в стальном блоке по горизонтали максимально на 1,5 мм. Перемещение этого блока регулируется гидравлическим цилиндром диаметром 300 мм. Шихта по выходе из питателя сыпалась в пресс-форму на последний брикет и спрессовывалась плунжером шестигранного сечения тех же размеров, что и сама пресс-форма. Зазор между плунжером и пресс-формой соответствовал скользящей посадке. Давление на торце плунжера, равное 1300 кг/см^2 , создавалось гидравлическим цилиндром с диаметром 20 мм, развивавшим максимальное усилие 34 т. Реверсивное движение плунжера, регулируемое системой гидравлических клапанов, осуществляется автоматически. Обычное для молибдена давление прессования (850 кн/см^2) дает брикеты с относительной плотностью около 50% теоретической величины.

Брикеты по выходе из пресс-форм и особенно места стыка между ними недостаточно прочны, чтобы удерживать вес электрода длиной около 1,5 м. Для упрочнения столбик спекают проходящим током в зоне, непосредственно примыкающей к нижней части механизма прессования. В верхней части этой зоны, сразу же под механизмом, расположены три небольших водоохлаждаемых медных башмака, каждый из которых присоединен к

стороне одного из трехфазных трансформаторов. На 300 мм ниже этих башмаков имеется три более длинных и тяжелых водоохлаждаемых медных башмака тroyакого назначения.

Во-первых, башмаки служат нижним контактом в цепи тока спекания. Каждый из них подключен к тому же однофазному трансформатору, что и малый башмак непосредственно над ним, благодаря чему образуется замкнутая цепь.

Во-вторых, нижняя группа башмаков является одним из контактов в цепи тока плавления. Все три башмака присоединены к одному кабелю трансформатора мощностью 360кВА, который питает дугу.

В-третьих, три башмака служат также тормозом, препятствующим продвижению столбика вниз и его обрыву. Посредством этих же башмаков к электроду подводится сжимающее усилие для компенсации усадки при спекании.

Для того чтобы башмаки действовали как тормоз, а также для гарантии непрерывной работы и надежности контакта всех трех башмаков с электродом, предусмотрено специальное устройство. Два башмака закреплены на одном месте неподвижно, а третий передает на электрод усилие от груза, с которым он связан шарнирно. Величину усилия можно менять равным нагружением рычага.

Выходящий из нижней группы башмаков электрод попадает в водоохлаждаемый медный кристаллизатор. Плавление электрода начинается при его касании со стружкой плавленого молибдена. Стружка лежит на молибденовом поддоне, который в свою очередь покоится на водоохлаждаемой плите, образующей дно кристаллизатора. К плите присоединяется другой конец питающего дугу трансформатора.

При соприкосновении электрода со стружкой возникает короткое замыкание, нагревающее верхний слой стружки до температуры плавления. Как только жидкий металл станет стекать с конца электрода, в образующемся зазоре возбуждается дуга. Далее дуга горит непрерывно на протяжении всей плавки. Надо отметить, что по всему электроду течет ток от контактных башмаков до места плавления, благодаря чему достигается подогрев электрода перед плавлением.

Тепло дуги расплавляет электрод, и металл стекает в ванну. Слиток в изложнице растет до тех пор, пока не будет переплавлена

вся шихта или пока ванна не достигнет края изложницы. Когда конец сплавленного электрода немного не доходит до края изложницы, подачу мощности прекращают.

Шихта

Основная шихта для плавки в УПСП – молибденовый порошок высокой чистоты, обычно содержащий 0,002-0,004% углерода. Максимальная потеря веса, когда порошок обрабатывают сухим водородом при 1065°, равна 0,04%. Из этого порошка при давлении 840 кг/см² прессуют прочные брикеты. В самом лучшем случае зерна порошка должны состоять из полигональных кристаллитов (рис.49) [139], внутри которых не должно содержаться невосстановленных окислов (крупность порошка по Фишеру лучше выбирать в пределах от 4 до 6 мкм).

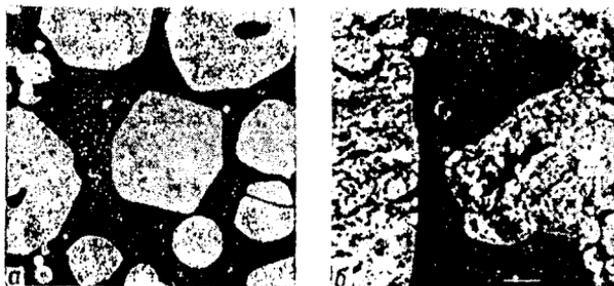


Рис.49. Микроструктура полированного и протравленного молибдена X2000: а – порошок, в достаточной степени восстановленный водородом; б – невосстановленный водородом порошок.

Содержание кислорода в шихте должно быть минимальным, чтобы в слитке его концентрация не превышала 0,005%. В связи с большими расходами на анализ кислорода по трудоемкому методу вакуумной плавки при частой поставке малых партий порошка содержание кислорода в них оценивалось по потере веса после обработки сухим водородом при 1065°. Максимально допустимая потеря веса равна 0,04% (поступающий сейчас в продажу порошок обычно теряет 0,02-0,03% веса).

Углерод добавляли к молибденовому порошку в виде графита высокой чистоты. Общее содержание углерода в шихте рассчитывается по кислороду на связывание этих примесей при процессе раскисления в виде окиси углерода. Добавка углерода к шихте весом 450 кг обычно составляла 75-125 г.

Кроме того, в шихту добавлял до 30% всего ее веса измельченную токарную стружку молибдена. Этот скрап оставляли после обдирки слитков. Стружка, разумеется, представляла собой полностью раскисленный и свободный от газов металл, который в ходе плавки не выделял газов, что уменьшало нагрузку на вакуумные насосы. Стружка способствовала также упрочнению расходоуемого электрода. При выплавке молибденовых сплавов для легирования брали самые чистые металлы из наличных технических. Титан и цирконий добавляли в виде высокосортной губки; ниобий, вольфрам и ванадий - в виде порошка высокой чистоты.

Углерод и легирующие добавки смешивали приблизительно с 70 кг порошка в двухконусном смесителе за 20 мин. Эту смесь добавляли к взвешенной смеси порошка и стружки, а затем за 7 мин. всю шихту перемешивали в двухкамерном смесителе V-образного типа, после чего ее загружали в бункер.

Плавильное оборудование других типов

Молибден и некоторые его сплавы можно с успехом плавить в печах с расходоуемым электродом, предназначенных для проведения только процесса плавления. В этом случае прессование и спекание электродов обычно в сухом водороде проводят в чре дуговой печи. Электроды можно готовить либо в виде прутков квадратного поперечного сечения, свариваемых вместе пропусканьем тока, или индукционным нагревом в атмосфере сухого водорода, либо в виде прессованных брикетов или дисков, свариваемых затем при высокой температуре в водороде. Операция спекания решает две задачи: во-первых, получение твердого и прочного электрода, и во-вторых, удаление окислов и адсорбированного кислорода с поверхности зерен порошка.

В большинстве случаев печи, переплавляющие заранее изготовленные электроды, работают на постоянном токе, причем электрод служит катодом. Источником энергии может служить

выпрямитель или мотор-генератор сварочного типа. Эти источники тока обычно конструируют так, чтобы между напряжением и током была обратная зависимость, достигая тем самым регулирования с целью компенсации изменения длины дуги.

Новая печь, которая скоро будет смонтирована и начнет действовать как промышленная установка, относится именно к этому типу печей. Она будет плавить электрод, изготовленный из спрессованных дискообразных брикетов. Шихта для каждого слитка представляет собой один электрод, помещенный в вертикальную трубу над водоохлаждаемым кристаллизатором. Предварительно спеченный расходный электрод прикрепляют к холодному электроду, соединенному с механизмом питателя. Электрод можно поднимать и опускать мотором постоянного тока, регулировка которого производится автоматически от цепи дуги посредством электронной аппаратуры

26. ОБРАБОТКА МОЛИБДЕНА И ЕГО СПЛАВОВ

Высокая температура плавления молибдена (2625°) и недостатки существующей технологии его производства затрудняют получение литых или металлокерамических изделий из молибдена многих нужных для промышленности размеров и видов. Кроме того, не существует технических молибденовых сплавов, которые поддавались бы упрочнению старением или дисперсионным твердением. Таким образом, чтобы добиться высокой прочности и пластичности молибдена и наладить выпуск изделий из этого металла требующихся размеров и видов, необходимо его обработать. Такую обработку лучше всего производить при температурах от 1650° до 2000° , т.е. как истинную горячую деформацию, при которой рекристаллизация будет протекать непосредственно во время деформации и повторных нагревов. В результате обработки при этой температуре металл будет, вероятно загрязняться так, что улучшение свойств, достигаемое обработкой, сведется на нет. Поэтому на практике обработку проводят при температурах ниже оптимальных, причем для первичной обработки молибдена пользуются обычным, а не специально сконструированным оборудованием.

Первичная обработка литого молибдена дуговой плавки

Выдавливание прессованием. На первых порах производства литого молибдена предпринимались попытки непосредственно перерабатывать слитки в полуфабрикаты обычной ковкой или прокаткой. Но оба метода не увенчались успехом. Единственным методом, позволившим практически подвергать молибденовые слитки пластической деформации с получением соответствующей структуры, явился метод выдавливания прессованием. Эта обработка – один из наиболее трудных способов обработки металлов, и к ней прибегают тогда, когда обычные методы не пригодны. Для молибдена выдавливание прессованием может явиться временной мерой до перехода к более высоким температурам первичной обработки. Выдавливание молибдена производится в настоящее время по способу Южина – Сежурне. Для этого процесса применяют 2500-тонный пресс с ходом плунжера около 2,5м при скорости 1,5м/мин. Процесс ведут с контейнером в 775 мм, пригодным для выдавливания заготовок диаметром 250мм (рис.50.) [151]. В практике применяют гидростатическое выдавливание [122].

Скорость движения плунжера при выдавливании молибдена должна быть достаточной для сохранения нужной температуры заготовки в течение всего процесса.

На практике максимальную температуру выдавливания ограничивают величиной 1300°, что ниже нагрева, которым следовало бы пользоваться для горячей обработки молибдена, хотя и при этой температуре происходит значительная деформация. Были проведены опыты по выдавливанию при 1650°. Однако, переход к более высоким температурам требует защитной атмосферы и, вероятно, оборудования иной, чем сейчас, конструкции.

Подготовка к первичной обработке. Для успешного прессования (выдавливания) молибдена очень важна подготовка слитков. Для многих материалов такая подготовка ограничивается чистовой обточкой. Молибден же приходится обрабатывать точно под размер камеры выдавливания. Должен быть также учтен припуск на стеклянную смазку. Такая точная подгонка необходима, так как молибден плохо осаживается в начальной стадии деформации; величина этой осадки перед выдавливанием через очко должна быть минимальной. В современной практике пользуются слитками

диаметром 180-225мм, которые обтачивают на 8-10мм на сторону (для диаметра камеры соответственно 170-210мм).

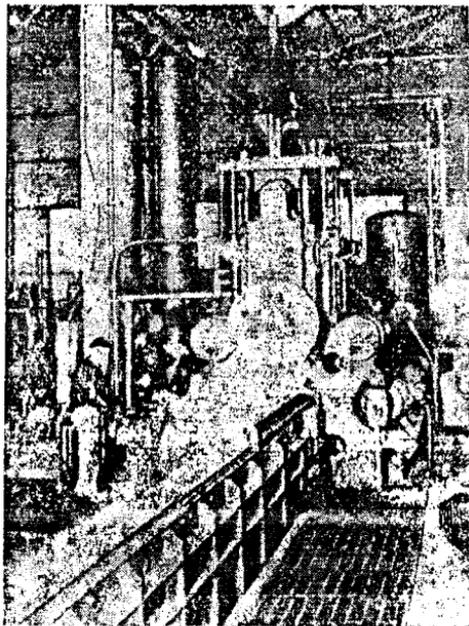


Рис.50. Горячее выдавливание молибдена прессованием.

Выдавливание. После зачистки и обточки на заданный размер и доустановки в пресс для выдавливания слитки должны быть нагреты и покрыты. Сначала слиток, предварительно нагретый в газовой печи до 760° , покрывают специальной эмалью. После извлечения из печи на поверхность заготовки накатывают тонкоизмельченное стекло. Окончательный нагрев металла до 1260 производят индуктором в закрытом контейнере, предотвращая излишнее окисление. Нагрев длится от полутора до двух минут. (По-другому способу заготовки перед выдавливанием нагревают погружением в расплавленный хлористый барий). После выгрузки из индукционной печи заготовку вновь покрывают стеклом. Затем ее помещают на стеклянную подушку в камеру выдавливания. Иногда стеклянную подушку и стальную опорную плиту толщиной 50мм накладывают на заготовку сверху. Выдавливание начинается, когда усилие прессования достигает приблизительно 1250 т. Это

давление поддерживают до тех пор, пока заготовка не будет полностью выпрессована. Молибденовые сплавы, например сплавы с содержанием 0,5% титана и 0,3% ниобия или 1,0% ванадия, выдавливают также, как и нелегированный молибден. Для изготовления пресс-форм обычно берут горячедеформированную инструментальную сталь с содержанием 9% вольфрама.

После выдавливания производят горячую правку при 1425°, обрезку концов и обточку заготовок для удаления стекла и окислившегося поверхностного слоя металла, который можно увидеть на рис.51. [151]. Для получения доброкачественного металла заготовку приходится обтачивать на глубину 25мм. Выдавливание прессованием пока является единственной экономически разумной операцией первичной обработки молибдена.



Рис.51. Внешний вид выдавленного прессованием молибдена до очистки.

Прокатка. После превращения литой структуры слитка в структуру деформированного или деформированного и отожженного металла его можно формовать такими обычными средствами, как прокатка, штамповка, ротационная ковка или даже дальнейшее выдавливание прессованием. Начальные операции прокатки как нелегированного, так и легированного молибдена проводят при температурах 1200°-1300°. Во всех случаях нагрева металла для прокатки иликовки нет необходимости давать выдержку при температуре нагрева, так как металл достаточно теплопроводен. Во время прокатки сечение металла уменьшается, и начальная температура обычно снижается; допустимо снижение к концу тонкого листа до 700°-800°.

Прутки. Прутки молибдена дуговой плавки получают в настоящее время из круглых заготовок диаметром, соответствующим диаметру отверстия камеры выдавливания (номинально

150мм). Длина заготовки ограничивается либо весом (предельно 160кг), либо длиной (до 4,25м) в зависимости от того, какой из этих факторов является ограничительным. Сейчас катают прутки длиной 18м и диаметром 10-30 мм. Существующая практика требует, чтобы прутки диаметром 100-150 мм подвергались ковке и обточке. Прокатку прутков молибдена или молибденовых сплавов обычно ведут при начальном нагреве 1200°-1300° (в газопламенной печи) на сортовом заготовочном стане, сконструированном для прокатки инструментальной стали. Обжатие за проход обычно составляет 15-20%. Для получения заготовок диаметром меньше 10мм их нужно подвергать окончательной обработке путем ротационнойковки и волочения или на прокатном многовалковом стане [121-124].

Практически прутки диаметром приблизительно до 50мм принято отжигать. Это особенно важно для сплава молибдена с 0,5% титана при конечном размере заготовки меньше 40мм. Практически такие заготовки после выдавливания отжигают для рекристаллизации, кроме случая, когда конечный диаметр превышает 75 мм.

Пластины и листы. В современной практике молибденовые листы и пластины изготавливают из прокатанных или откованных прутков. При прокатке молибденовых листов обычно задают максимально возможное обжатие для данной температуры и применяемого оборудования. В начальной стадии прокатки дают обжатие на 20-40% за проход, чтобы обеспечить обработку прутка по всему сечению с соответствующим упрочнением позволяющим предотвратить расслаивание металла.

Размеры прутков используемых в этих операциях, опять-таки ограничиваются размерами исходных выдавленных заготовок. Обычно ширина конечного листа или пластины определяется длиной начальной листовой заготовки. Эта длина в свою очередь в определенной мере зависит от сечения прутка, из которого получают листовую заготовку. Стандартные листовые заготовки с размерами 25x100 мм очень легко получить прокаткой; причем соотношение между толщиной и длиной заготовки может изменяться в некоторых ограниченных пределах. Прокатку пластин и листов обычно проводят при тех же температурах, что и прокатку исходных заготовок. При конечной толщине пластины 5 мм и больше прокатку до окончательного размера ведут на практике без промежуточного отжига. Заготовку на лист обычно прокатывают

сначала в полосу прямоугольного сечения, размеры которого определяются параметрами самого слитка. После отжига для рекристаллизации (для чистого молибдена при 1285°, а для молибдена с 0,5% титана при 1425°) полосу окончательно прокатывают на лист нужного размера. На существующем оборудовании прокатывать листы можно до толщины 1,25мм. Для дальнейшего уменьшения толщины требуется прокатка листовых пакетов со снижением температуры нагрева под прокатку до 705°-925°. Пакетная прокатка молибдена не нова и широко применяется в странах Европы. В результате такой операции получают очень пластичные листы с зернами одинаковой формы и размеров (по этой же технологии в Европе выпускают пластичный листовой вольфрам). Прокаткой в пакетах при умеренных температурах можно получать достаточно точные по размерам листы толщиной менее 0,125 мм с приемлемой чистотой поверхности. Прокатка в холодном состоянии позволяет выпускать еще более тонкие листы. Если молибденовые листы предназначены для последующей давяльной обработки, или глубокой штамповки, проводят их поперечную прокатку. При такой прокатке длину заготовки доводят до размера, равного ширине конечного изделия, после чего прокатку ведут под прямым углом к первоначальному направлению. Таким путем из заготовки получают лист, длина которого соответствует размерам одного или нескольких готовых полуфабрикатов.

Окончательная холодная обработка молибденовых листов проводится после очистки их от окалины и отжига. Между отжигами можно производить обжатие до 25%, дающее очень хорошую поверхность листа, если прокатку вести при 150°-260° с применением смазки. Такую обработку редко проводят для листов толще 0,5 мм. Холодную прокатку проводят на двух- или четырехвалковых станах.

27. ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА ПОРОШКОВОГО МОЛИБДЕНА

Существующая практика для порошкового молибдена предполагает ту же первичную обработку, что и для молибдена дуговой плавки, кроме выдавливания прессованием, которое не применимо вследствие структурного различия порошкового и литого

молибдена. Штабики порошкового молибдена существующих размеров сначала подвергают ротационной ковке или горячей прокатке. Кроме возникновения структуры деформированного металла, при этих операциях происходит еще и уплотнение штабиков, относительная плотность которых в спеченном виде обычно 90-97%. Этим они отличаются от металла дуговой плавки, имеющего обычно 100%-ную плотность.

Ротационная ковка. Хорошо известную операцию ротационнойковки проводят на спеченных штабиках квадратного сечения со стороной 30мм или меньше. Перед ковкой молибден обычно подогревают до 1350°-1500°. Обжатие при ковке составляет 10-20% за проход. Целесообразно создавать максимальное обжатие за проход, но обычно оно ограничивается в этих пределах конструкцией горловины ротационно-ковочной машины. Поскольку в процессековки диаметр заготовки уменьшается, полное обжатие за проход чаще бывает ближе к 10, а не к 20%. Спеченные штабики подают на ковку вручную, пока их диаметр не уменьшится до 15-12мм. В этом случае можно производить непрерывную обработку при температурах 1150°-1200°. По мере обжатия заготовок температура обработки снижается до 950°-1050°. Ковку заготовок диаметром менее 2,5мм проводят редко. Основная причина – трудность поддержания температуры; при большой величине отношения площади поверхности к объему тепло быстро поглощается ковочными плашками. При размерах менее 2,5 мм обычно прибегают к волочению.

Прокатка. Прокаткой спеченных заготовок пользуются для производства прутков, полос и листов; прокованные или протянутые заготовки катают, если надо получить тонкие прутки и ленты.

При прокатке листов или полос обычно применяют поперечную прокатку спеченных заготовок до желаемой ширины с обжатием за проход на 20-40%. Эту операцию проводят при температурах 1350°-1500°, как и при первичной ковке спеченных заготовок. Эти температуры поддерживают до получения заготовок толщиной 6мм, а затем снижают до 1200° и прокатывают листы до толщины 1,5мм. Последующая прокатка до толщины 0,8мм проводится при комнатной температуре с промежуточными отжигами после каждого обжатия в пределах 5-25%. Перед окончательной обра-

боткой при комнатной температуре лист обычно полностью отжигают и очищают от окалины.

Волочение проволоки. Волочение молибденовой проволоки проводят в горячем состоянии. Мотки или куски молибденовой катанки диаметром 2,5-3,8мм нагревают в трубчатых печах и протягивают через твердосплавные фильеры. Установкой поточной линии из трубчатых печей и фильер операцию волочения проволоки можно сделать полуавтоматической. Диаметр проволоки можно довести до 0,025-0,05мм. Аналогичный процесс волочения можно использовать для производства тонких труб.

28. ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА И РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Среди промышленных способов рафинирования металлов и сплавов ведущее место занимает вакуумная металлургия. Применение вакуума в металлургии обусловлено возможностью смещения равновесия для реакций и процессов, протекающих с участием газовой фазы и сопровождающихся увеличением числа газовых молекул. При понижении давления могут развиваться многие реакции, которые при атмосферном давлении вовсе не протекают или имеют тенденцию развития в противоположном направлении. Это относится к реакциям дегазации, раскисления, восстановления и испарения летучих примесей. Как известно, направление протекания реакции при изотермическом процессе определяется изменением свободной энергии ΔF :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

где: ΔH – тепловой эффект реакции;

ΔS -измещение энтропии;

T -абсолютная температура, °К.

Если ΔF отрицательно, то реакция должна протекать вправо, в соответствии с уравнением реакции; если же ΔF положительно, то реакция протекает влево; когда $\Delta F = 0$, система находится в равновесии.

Уменьшение давления оказывает существенное влияние на свободную энергию газа. Для постоянной температуры:

$$\Delta F = nRT \ln(P_2/P_1), \quad (2)$$

где: n – количество молей газа;

R –газовая постоянная;

P_2 и P_1 – давление газа в конечном и начальном состоянии соответственно.

Как следует из приведенного выше соотношения, важны не абсолютные значения давлений, а лишь их соотношение.

При рассмотрении конкретных технологических способов рафинирования необходимо учесть двух факторов:

1) концентраций примесей в жидкой фазе, устанавливающихся при достижении физико-химического равновесия в данных условиях и характеризующих возможности вакуумного рафинирования; равновесные значения для многих систем могут быть рассчитаны или оценены на основании термодинамических данных;

2) кинетики удаления примесей с жидкой фазы в зависимости от ряда параметров, определяющих данный технологический способ.

Вакуумная обработка жидкого металла может осуществляться в специальных вакуумных агрегатах. Вакуумирование в печах осуществляется при вакуумноиндукционной плавке (ВИП), вакуумно-дуговой плавке (ВДП) и электроннолучевой плавке (ЭЛП).

Более глубокое рафинирование, но с меньшей производительностью получают при вакуумных индукционной и дуговой плавках. Увеличение перегрева жидкого металла и, особенно, времени выдержки способствует более полному удалению газов, серы, неметаллических включений, а также примесей с высокой упругостью пара (свинец, висмут, цинк, олово, мышьяк и др.) [19,102]. Вакуумноиндукционную плавку выполняют в специальном тигле из огнеупорных материалов, помещенном в вакуумной камере (рис.52.). На внешней цилиндрической поверхности тигля расположен индуктор для нагрева. Плавку осуществляют в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ - 1×10^{-2} мм рт.ст. Источником тепла при вакуумной плавке служит дуговой разряд между расходуемым электродом (катодом) и жидкой ванной в водоохлаждаемой изложнице (кристаллизаторе) (рис.53). Под воздействием тепла, выделяющегося в виде разряда, расплавляется конец электрода, и металл в виде отдельных капель стекает в кристаллизатор. Вакуум в камере составляет примерно 10^{-3} мм рт.ст., а в зоне плавления металла – около 10^{-1} мм рт.ст.

Вакуумнодуговая плавка применяется также для получения достаточно чистых тугоплавких металлов и сплавов на их основе.

Вакуумные индукционные и дуговые плавки имеют ряд особенностей, ограничивающих возможность широкого регулирования процессов рафинирования и достижения минимальных количеств вредных примесей. Индукционная плавка, как отмечалось, осуществляется в тигле из огнеупорных материалов.

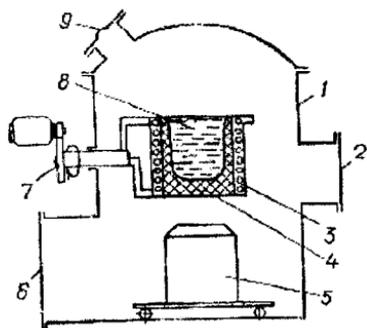


Рис.52. Схема индукционной вакуумной печи:
 1—вакуумная камера;
 2—фланец для вакуумного насоса; 3 — индуктор;
 4—огнеупорный тигель;
 5—изложница для слитка или форма для отливок; 6—шлюз для загрузки и извлечения формы; 7—механизм поворота тигля; 8—жидкий металл;
 9—окошко для наблюдений.

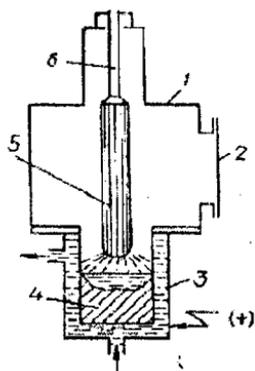


Рис. 53. Схема дуговой вакуумной печи:
 1—вакуумная камера;
 2—фланец для присоединения вакуумного насоса;
 3 — водоохлаждаемый кристаллизатор;
 4—формируемый слиток;
 5—переплавляемый электрод;
 6—подвижный шток.

Эти материалы в той или иной мере взаимодействуют с расплавленными металлами или сплавами, ограничивают возможность высокого перегрева жидкого металла и длительной выдержки, ухудшают вакуум, иногда служат источником загрязнения неметаллическими включениями. Кроме того, многие химически активные металлы и их сплавы, например титан, ниобий, молибден, весьма активно взаимодействуют с материалом тигля и для них полностью исключается применение вакуумной индукционной плавки.

При дуговой вакуумной плавке металл затвердевает в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе, не взаимодействующем с жидким металлом. Однако, в дуговых вакуумных установках остаточное давление в зоне горения дуги должно быть не ниже десятых долей миллиметра ртутного столба. Дальнейшее понижение давления приводит к нарушению стабильности горения дуги и самой плавки. Относительно большая скорость расплавления (подачи) электрода, обусловленная требованием поддержания постоянного промежутка, ограничивает длительность пребывания металла в расплавленном состоянии, устраняя возможность значительного перегрева жидкой ванны.

Указанных недостатков лишен способ вакуумной плавки с электроннолучевым источником нагрева. В этом случае кинетическая энергия направленного потока электронов превращается в тепловую при столкновении с поверхностью металла. Основными особенностями электронного луча как источника нагрева следует считать возможность плавного изменения температуры нагреваемого тела в очень широком диапазоне; исключительную гибкость, позволяющую создать различные легко контролируемые конфигурации зон нагрева; достаточную простоту стабилизации, автоматизации и программирования процесса нагрева; большой к.п.д. электроннолучевого нагревателя.

Возможность плавить металл электронным лучом продемонстрировал в 1879 г. У.Крукс, расплавив платиновый анод в катодной трубе [15]. Небольшие слитки чистого тантала и других металлов получил М. Пирани в начале XX- столетия в простейших электроннолучевых печах, а в 1907г. ему был выдан патент на это изобретение [15]. Дальнейшее развитие способа получения металлов высокой чистоты электроннолучевой плавкой тормозилось отсутствием мощных вакуумных насосов, соответствующих электроннолучевых систем (пушек), а также небольшим спросом на особо чистые металлы и сплавы на их основе.

Фактический переход от лабораторного применения электроннолучевого нагрева для плавки и рафинирования металлов к применению его в промышленном масштабе был осуществлен в период 1958-1963 гг., когда были созданы установки мощностью более 30-50квт.

В современных установках электроннолучевой плавки формирование слитка производится по методу непрерывной разливки в

медный охлаждаемый кристаллизатор. Поверхность жидкой ванны расположена на верхнем уровне кристаллизатора, что создает наиболее выгодные условия для рафинирования. Нижний предел вакуума над кристаллизатором лимитируется лишь давлением паров самого металла или летучих примесей. Изменением интенсивности электронного потока можно плавно регулировать скорость плавки. Время выдержки жидкого металла в вакууме и степень его перегрева не ограничены. В качестве переплавляемого материала могут быть использованы: брикеты из порошка, стружка, стержни и другие заготовки. Процесс плавки и поверхность жидкого металла в кристаллизаторе доступны для визуального наблюдения и регулирования. При электроннолучевой плавке возможно с одинаковой трудоемкостью получать слитки круглого, квадратного и прямоугольного сечений.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по опытно-промышленному и промышленному применению электроннолучевой плавки не только подтверждает ее конкурентоспособность по сравнению с другими способами вакуумного рафинирования, но и выявляет целый ряд преимуществ. Электроннолучевая плавка является наиболее эффективным и экономически оправданным процессом получения особо чистых ниобия, тантала и многих сплавов на их основе, меди, железа, никеля, ванадия, платины, урана и других металлов.

Существующие электроннолучевые установки промышленного класса имеют мощность от 150 до 1700 квт. Соответствующий развес слитков сталей – от 0,2 до 8-10т.

В настоящее время созданы физико-химические основы вакуумного рафинирования при электроннолучевой плавке, позволяющие совершенствовать технологические схемы рафинирования и наметить реальные пути создания высокопроизводительных плавильных агрегатов полунепрерывного и непрерывного действия. Обширная литература по электроннолучевому рафинированию металлов и сплавов представлена в многочисленных статьях отечественных и зарубежных авторов. В 1963 г. Вышел сборник переводов «Электронная плавка металлов», в 1965 г. – монография Г.Ф. Заборонока, Т.И. Зеленцова, А.С. Ронжина, Б.Г.Соколова «Электронная плавка металлов», в 1971 г. – монография М.Я. Смелянского «Электронные плавильные печи» [138].

28.1. Зонная плавка

Зарождение и рост кристаллов

При постепенном понижении температуры с некоторой величины, превышающей точку плавления чистого металла, он кристаллизуется. Этот процесс, описываемый графиком в координатах температура-время, протекает при строго определенной температуре, на что указывает горизонтальный участок, соответствующий выделению скрытой теплоты плавления. Во время кристаллизации в расплаве используются зародыши (центры кристаллизации), из которых в соответствии с кристаллографической природой кристаллизующегося вещества начинают расти дендриты или кристаллиты. Первичные оси дендритов утолщаются; при дальнейшей кристаллизации из оставшегося расплава на них возникают оси второго и третьего порядков вплоть до образования первичного скелета кристаллов.

Если растущие в расплаве кристаллиты имеют возможность свободно расти, то в конечном счете они принимают характерные кристаллические формы. Однако, обычно этот рост затрудняется, наталкиваясь либо на поверхности растущих смежных кристаллов, либо на стенки содержащей расплав изложницы.

Сегрегация

Некоторое количество нерастворимых примесей, распределенных в расплавленном металле, будет оттесняться фронтом растущих кристаллов, и, в конце, концов эти примеси либо будут захвачены границами соприкасающихся кристаллов, либо сконцентрируются в области, кристаллизующейся последней.

Если управлять направлением и скоростью кристаллизации, применяя холодильники или создавая температурные градиенты, нерастворимые примеси можно сконцентрировать в отдельной зоне.

Сегрегация примесей в процессе кристаллизации была обнаружена впервые при литье металла в форму. Принимая во внимание это явление, в современной литейной технологии точно контролируют температуру и снабжают отливки термоизолированными питателями (прибылями), служащими резервуарами

расплавленного металла, который должен кристаллизоваться в последнюю очередь (рис.54.). Прибыль концентрирует в определенной части усадку и сегрегацию и, как было обнаружено, обогащена растворимыми примесями. Прибыль отрезают от слитка, более плотного и свободного от сегрегации.

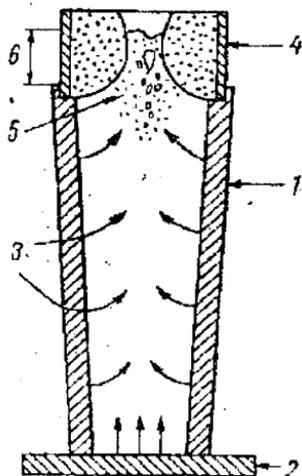


Рис. 54. Конструкция изложницы, позволяющая сконцентрировать нерастворимые включения и усадочную раковину в головной части слитка: 1—стенка изложницы (чугун); 2—поддон; 3—направление кристаллизации; 4—тепловая надставка (огнеупор); 5—усадочная раковина и место концентрации включений; 6—прибыльная часть слитка.

Внутрикристаллическая ликвация

Концентрация нерастворимых примесей (шлаков или окислов) определяется направлением кристаллизации и главным образом условиями, обеспечивающими флотацию этих примесей. Растворимые примеси в соответствии с их распределением между твердой и жидкой фазами оттесняются в ту часть слитка, которая кристаллизуется последней.

Рассматривая кристаллизацию сплава двух металлов, растворимых друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии, мы обнаружим, что она протекает в интервале температур. Об этом свидетельствует два излома на кривой кристаллизации, построенной в координатах температура – время. В пределах этого интервала температур металл находится в твердо-жидком состоянии, и выделение твердой фазы непрерывно сопровождается изменением ее состава. Первые кристаллы, образующиеся из зародышей, обогащены элементом с наивысшей точкой плавления. В конце затвердевания кристаллы имеют состав самого сплава.

Состав кристаллизующегося металла обусловлен диффузией и его взаимодействием с расплавом, происходящим в процессе кристаллизации. Поэтому в том случае, если скорость диффузии значительно отстает от скорости направленной кристаллизации, устанавливающееся равновесное состояние не соответствует тому, которое можно было бы ожидать, и внутри каждого кристалла возникает градиент концентраций, отражающий основные особенности симметрии соответствующей кристаллической системы. Явление, получившее наименование внутрикристаллической (дендритной) ликвации, обнаруживается металлографическим анализом, как это видно из сравнения микроструктур чистого металла и твердого раствора, приведенных на рис.55.

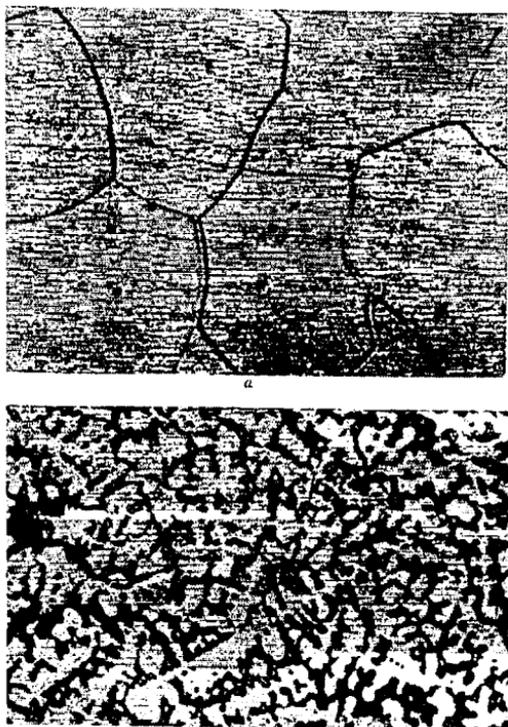


Рис.55. Равновесная микроструктура чистого металла (а) и внутрикристаллическая ликвация в твердом растворе после кристаллизации в неравновесных условиях (б).

Это различие в растворимости примесей в жидком и твердом состоянии и затрудненность диффузии в твердо-жидком состоянии было использовано в целях очистки веществ методом зонной плавки. Вышеприведенный процесс применим не только в том случае, когда значительные количества одного элемента растворены в другом, но и в том случае, когда малая доля примеси растворена в почти чистом растворителе.

Процесс перемещения примесей в условиях контролируемых скорости и направления кристаллизации называется зонной плавкой. Как было сказано ранее, процесс наиболее стабилен при медленном перемещении узкой расплавленной зоны вдоль сравнительно длинной твердой загрузки. Этот процесс называется зонным рафинированием. Следует отметить другие модификации этого метода, например зонное выравнивание, при котором примеси, оставшиеся в зонноочищенном образце, равномерно распределяются по его объему. Эффективность процесса может быть вычислена из равновесной диаграммы состояния для соответствующих элементов, если таковая известна и выражается коэффициентом распределения.

Зонной очисткой удаляются главным образом малые количества примесей из сравнительно чистого вещества. Поскольку большинство элементов растворимо в других элементах в малом количестве, то применительно к процессу зонной плавки следует подробно рассмотреть фазовую диаграмму равновесия типа твердого раствора. Зонная очистка успешно осуществляется только в том случае, когда подлежащий очистке элемент или устойчивое соединение имеет примеси, обладающие благоприятными коэффициентами распределения.

Таким образом, точно контролируя факторы, сопровождающие процесс кристаллизации, можно перемещать примеси в один конец кристаллизующейся массы посредством процесса, именуемого направленной кристаллизацией.

Направленная кристаллизация

Когда расплавленный материал кристаллизуется со скоростью, достаточной для протекания диффузии в твердо-жидком состоянии, такой процесс именуется равновесной кристаллизацией; конечным

продуктом его является гомогенный сплав. На практике этот идеальный случай встречается очень редко.

Однако, благодаря исключительно малой скорости диффузии в твердом состоянии, управляя скоростью направленной кристаллизации, можно достичь некоторой степени очистки. Так как для большинства практических целей диффузии в твердом состоянии можно пренебречь, возникает идея очистки, которая может быть использована в том случае, если известны коэффициенты распределения примесей в подвергаемом очистке веществе. Для дальнейших рассуждений примем диффузию в твердом состоянии равной нулю и полностью осуществляемой в жидком состоянии. Очистка может быть улучшена в результате перемешивания оставшегося расплавленного металла.

Предполагая, что коэффициент распределения некоторой примеси, находящейся в данном растворителе, известен, можно выразить распределение примеси по длине образца C , подвергнутого направленной кристаллизации, через начальную концентрацию C_0 и величину закристаллизовавшейся доли образца g , т.е. в виде уравнения:

$$C = k * C_0 (1-g)^{k-1}.$$

Это иллюстрируется приведенными на рис.56. кривыми распределения, построенными для различных значений коэффициента распределения.

Как процесс очистки направленная кристаллизация не очень заманчива, поскольку последняя область слитка, подвергающаяся кристаллизации (в том случае, когда k меньше единицы), будет содержать относительно большое количество примеси. При повторении процесса эта область слитка должна быть отброшена непосредственно перед расплавлением подлежащего очистке материала. Это удорожает процесс и способствует загрязнению очищаемого материала за счет тигля и атмосферы при каждой последующей переплавке.

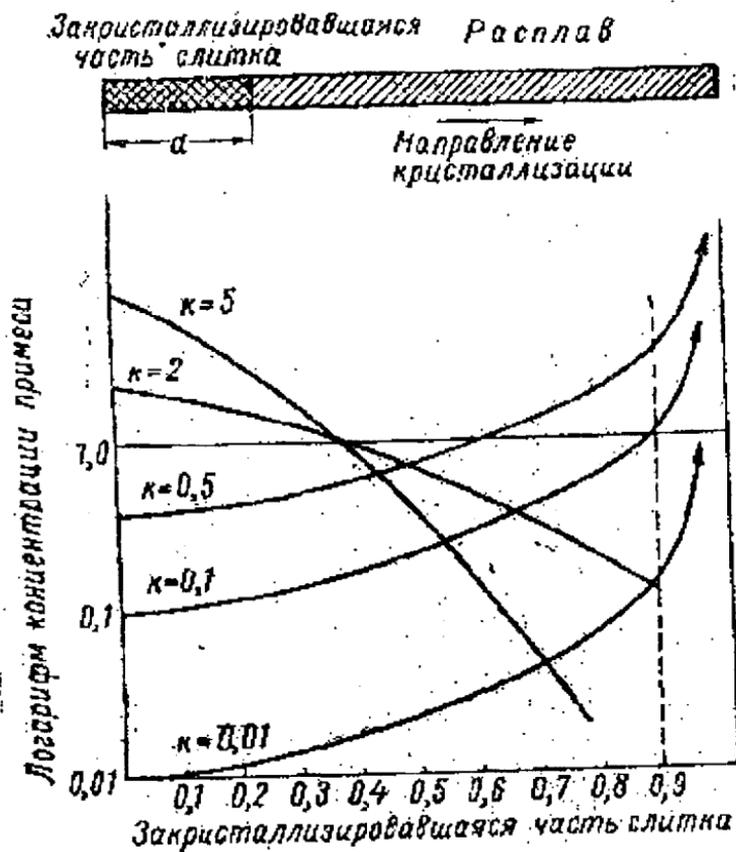


Рис.56. Распределение примеси при направленной кристаллизации для различных значений коэффициента распределения.

Концентрация примеси в точке X выражается:

$C_x = k * C_0 (1-g)^{k-1}$, где k -коэффициент распределения;
 C_0 – первоначальная концентрация примеси в жидкости.

Модификацией подобного процесса являются известные методы Чохральского или Киропулоса, используемые для выращивания монокристаллов, по которым растущий кристалл, как это показано на рис.57. медленно вытягивается из ванны расплавленного материала.

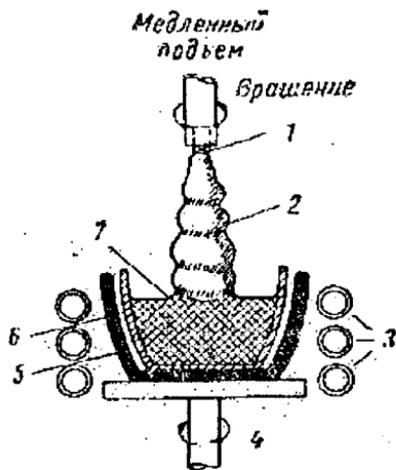


Рис. 57. Выращивание монокристаллов из расплава по методу Чохральского или Кирогулоса:

- 1—монокристаллическая затравка; 2—кристалл, выращенный из расплава;
- 3—высокочастотный индуктор;
- 4—вращение в направлении противоположном вращению затравки, с целью обеспечения гладкой поверхности расплава;
- 5—графитовый нагреватель;
- 6—кварцевый тигель;
- 7—расплав, поддерживаемый при температуре, немного превышающей точку плавления.

Данные методы заключаются во введении затравки на поверхность ванны расплавленного металла, что при тщательном регулировании скорости и температуры процесса позволяет медленно вытянуть из этого металла образец в форме стержня. Конечная часть образца будет обогащена примесью. Этот метод, связан со значительными трудностями, возникающими при его осуществлении, а также с потерей части материала, удаляемого перед последующей переплавкой, и с неизбежным загрязнением при расплавлении, как и процесс направленной кристаллизации. Чаще всего метод вытягивания из расплава используют для выращивания монокристаллов из предварительно очищенного зонной плавкой металла.

Каждый из этих методов направленной кристаллизации представляет собой однократно осуществляемую операцию, что удорожает процесс и снижает его эффективность. Кроме того, кристаллизующаяся масса обладает определенным градиентом концентраций, поэтому даже повторная переплавка не гарантирует полной однородности состава.

Затруднения, возникающие при направленной кристаллизации, могут быть преодолены при перемещении расплавленной зоны

вдоль сравнительно длинного образца очищаемого материала или обратным способом – при перемещении твердой зоны вдоль расплавленного образца. Такой вариант метода позволяет многократно повторять операцию очистки без каких-либо других операций над очищаемым материалом.

Метод зонной плавки может быть использован также для создания градиента концентрации примеси, гомогенизации (выравнивая состава) или получение определенных состояний твердого материала (создание переходов одного типа проводимости в другой).

Основные положения зонной плавки

При перемещений источника тепла, фокусирующего на образце тепловую энергию, вдоль твердого образца образуется узкая расплавленная зона, имеющая две поверхности, на которых происходит как кристаллизация, так и плавление (фронт кристаллизации и фронт плавления). На фронте плавления новые порции материала непрерывно вводятся в находящейся в зоне расплав, обеспечивая, таким образом непрерывное поступление в зону примеси. В том случае, если примесь понижает температуру плавления растворителя, кристаллизуемая жидкость непрерывно освобождается от атомов примеси, которые собираются в расплавленной зоне и перемещаются по направлению к конечной части слитка, т.е. в направлении движения зон. Если примесь повышает температуру плавления растворителя, то условия перехода в твердую фазу становятся для примесей более благоприятными, вследствие чего очищается конечный участок слитка. Однако, в этом случае очистка протекает с меньшей эффективностью.

Для примесей, коэффициент распределения которых приближается к единице, например $K=0,5$, материал, закристаллизовавшийся непосредственно после начала движения зоны, будет значительно чище исходного материала. Но по мере продвижения зоны и накопления в ней примеси, кристаллизующийся материал становится менее чистым. В конце концов наступает такой момент, когда его состав будет равен составу исходного материала, поступающего в зону. Достигается устойчивое состояние, при котором концентрация примеси при дальнейшем перемещении

зоны почти до самого конца образца не изменяется. В конце движения зоны материал кристаллизуется в результате направленной кристаллизации, что приводит к быстрому возрастанию содержания примеси. Участок с равномерным распределением примеси для систем с коэффициентом распределения порядка 0,5 достигается после прохождения отрезка слитка, равного длине нескольких зон, а для систем с большим значением коэффициента распределения - еще быстрее.

Материалы с малыми значениями коэффициентов распределения (от 0,1 до 0,01) будут подвергаться обработке методом зонной плавки согласно графикам, приведенным на рис.58. В этом случае содержание примеси остается ниже исходной почти по всей длине образца, за исключением участка, затвердевающего в последнюю очередь. Если процесс повторяется дважды или трижды без изменения длины образца, то распределение примеси по длине подвергнутого зонной очистке образца будет выражаться графиками, приведенными на рис. 58.

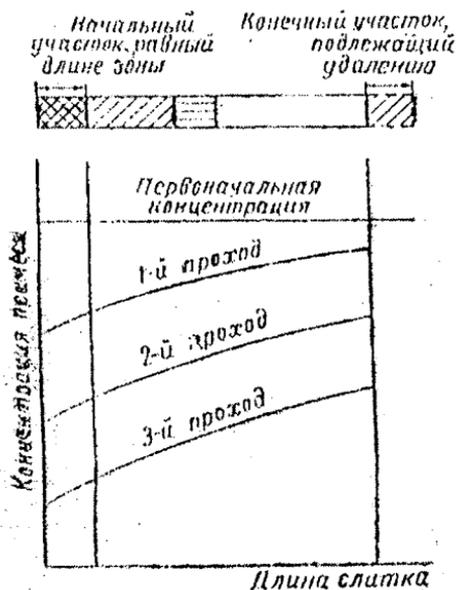


Рис. 58. Влияние последующих проходов на распределение примеси по длине слитка, подвергнутого многократной зонной плавке.

Положительные стороны нескольких операций зонной очистки без удаления загрязненной части после каждого прохода очевидны. Более того, это позволяет в случае обработки довольно длинного слитка использовать одновременно несколько зон. Другое важное достоинство метода зонной плавки заключается в том, что как сам слиток, так и лодочка, в которой он помещается, и окружающая его атмосфера не нуждаются в замене после каждого прохода, что сводит до минимума возможность загрязнения.

В различных случаях эффективность зонной очистки с каждым зонным проходом может быть различной в зависимости от предела растворимости примеси, что является функцией коэффициента распределения. Удовлетворительное распределение примеси и снижение ее содержания до низкого уровня может быть достигнуто только после большого числа проходов. Данное положение может быть иллюстрировано расчетным графиком, представленным на рис.59. На графике изображена зависимость концентрации примеси в данной точке образца от числа проходов для примесей, имеющих различные значения коэффициента распределения. По окончании зонной очистки по длине образца создается значительный градиент концентраций примеси, особенно возрастающий в конечной части образца. Эта часть образца должна быть удалена, и оставшаяся очищенная часть слитка может быть гомогенизирована повторной переплавкой.

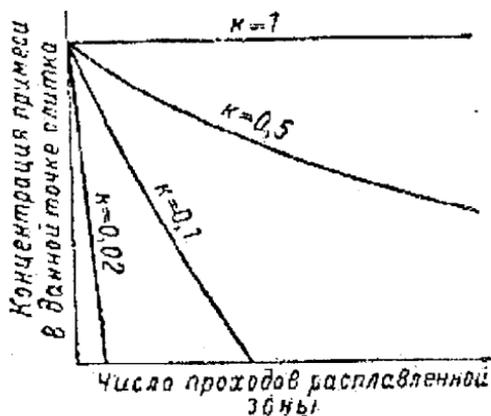


Рис. 59. Расчетные кривые зависимости концентрации примеси в данной точке слитка от числа проходов расплавленной зоны для различных значений коэффициента распределения.

Другим способом получения однородного распределения примеси является тот же метод зонной плавки с несколькими проходами расплавленной зоны в противоположных направлениях. Конечные части слитка, равные длине зоны, после этого отбрасывают. Влияние обратного прохода расплавленной зоны на распределение примеси по длине образца можно проследить на графике, приведенном на рис.60. Пригодная для дальнейшего применения часть образца составляет большую часть первоначального зонноочищенного образца.

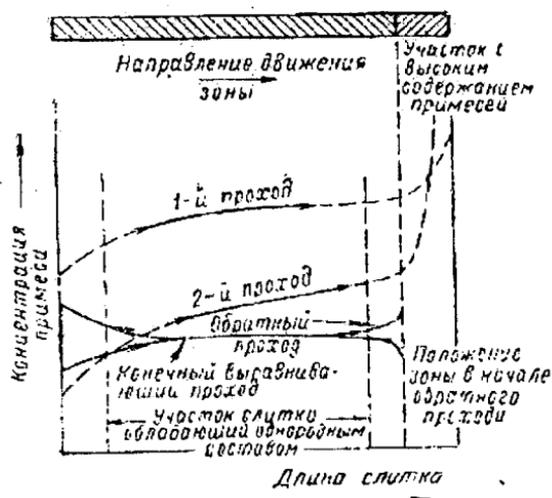


Рис. 60. Схема процесса зонного выравнивания состава по длине слитка, прошедшего предварительную зонную очистку.

В общем все примеси, понижающие температуру плавления своего растворителя, выделяются (ликвидируют) в направлении движения расплавленной зоны, а примеси, повышающие температуру плавления, перемещаются, хотя и меньшей эффективностью, в противоположном направлении. Если несколько примесей имеют благоприятные коэффициенты распределения, то эти примеси могут удаляться одновременно при перемещении расплавленной зоны. Относительные скорости очистки будут зависеть от величины присущих этим примесям коэффициентов распределения.

Варианты зонной плавки

Слиток материала может быть очищен либо горизонтально, либо вертикально в подходящем для этой цели контейнере.

Горизонтальный метод

Простейшее устройство для зонной плавки, показанное на рис. 61, [141] представляет собой горизонтальную лодочку с помещенным в нее очищаемым веществом. Лодочка проходит через нагреватель, создающий распределенную зону.

Другой вариант — перемещающаяся расплавленная зона создается подвижным нагревателем. С точки зрения экономии времени хороший результат дают несколько расплавленных зон, следующих одна за другой через определенные интервалы. Однако, этот вариант осуществим только в том случае, если очищаемый материал обладает плохой теплопроводностью, слиток имеет достаточную длину или нагреватели чередуются со специальными холодильниками. В противном случае, создаваемые в теплопроводном материале расплавленные зоны будут сливаться.

Для создания непрерывного движения расплавленных зон в одном направлении можно применять лодочку либо тигель в форме разомкнутого кольца или спирали, как это показано на рис. 62 и 63 [138]. Описанные варианты типичны для обычно применяемых периодических процессов.

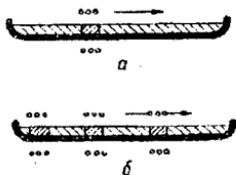


Рис. 61. Схема простой горизонтальной зонной очистки:
а — один проход расплавленной зоны;
б — последовательное прохождение нескольких расплавленных зон.

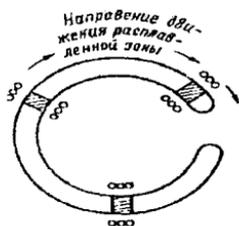


Рис. 62. Тигель в форме разомкнутого кольца, позволяющий при помощи простого вращения осуществлять непрерывное перемещение нескольких зон.

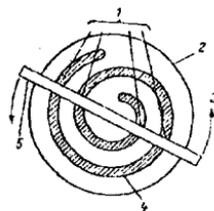


Рис. 63 Тигель в форме спиральной канавки: 1—четыре расплавленных зоны, расположенные под нагревателями; 2—контейнер; 3—направление движения нагревателя; 4—спиральная канавка, заполненная очищаемым материалом; 5—плоский нагреватель создающий расплавленные зоны.

Вертикальный метод

Вертикальное расположение очищаемого материала, показанное на рис.64, [138] применяется в тех случаях, когда флотация или гравитация, проявляющаяся при разнице удельных весов (плотностей) удаляемой примеси или соединения и растворителя, может способствовать очистке. Эти явления частично способствуют удалению крупных частиц шлаковых и неметаллических включений.

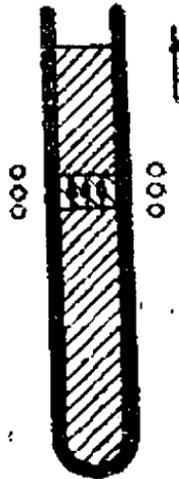


Рис. 64. Вертикальное движение зоны (конвекция и флотация способствуют процессу очистки).

Определенную помощь в удалении атомов примеси от фронта кристаллизации оказывает также конвекция. Однако, применение этого метода часто встречает затруднения, возникающие из-за растрескивания содержащего материал контейнера при повторении операций плавления и кристаллизации.

Метод плавающей зоны

Чтобы избежать взаимодействия некоторых элементов с материалом контейнера, а значит и загрязнений, был создан специальный вариант вертикальной зонной плавки, получивший название метода плавающей зоны. Детально этот метод описан Кеком [141].

Подлежащий очистке слиток помещают вертикально в камеру несколько большего диаметра, чем диаметр слитка и в ней создают атмосферу заданного состава. Перемещающаяся расплавленная зона, несмотря на отсутствие контейнера, удерживается в слитке благодаря влиянию поверхностного натяжения, тонкой окисной пленки и сжимающего эффекта электромагнитного поля.

Схематически метод плавающей зоны представлен на рис. 65. [138]. Расплавленная зона чаще всего создается высокочастотным индуктором, иногда применяется специальный концентратор.

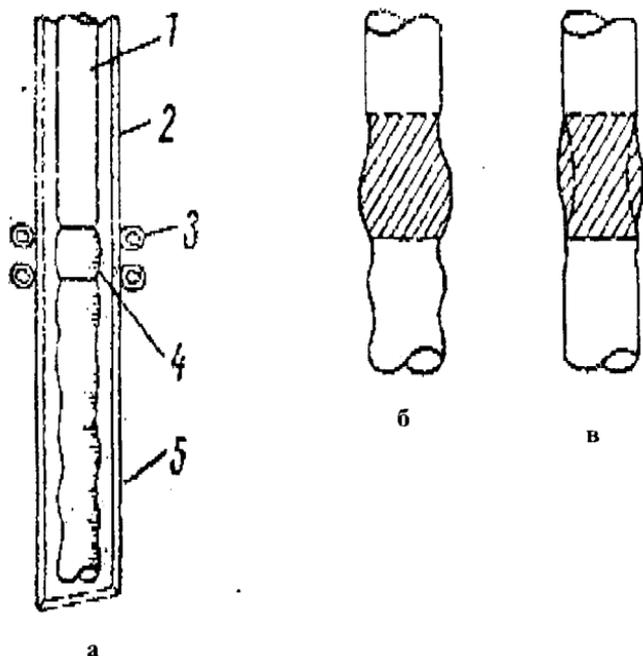


Рис. 65. Метод вертикальной зонной плавки с применением неподдерживаемой плавающей зоны, создаваемой высокочастотным индуктором: а—направление движение зоны снизу вверх; 1—слиток; 2—вакуум или инертный газ; 3—высокочастотный индуктор; 4—расплавленная зона; 5—кварцевая труба; б—неустойчивая зона; имеется опасность обрыва зоны вблизи поверхности фронта кристаллизации; в—устойчивая зона характеризуется вертикальными линиями у фронта кристаллизации.

29. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДЕНА

Метод выращивания монокристаллов молибдена был впервые предложен Андраде [143]. Пруток молибдена нагревают прямым нагревом электрическим током в вакууме до температуры около 2200. После выдержки, достаточной для дегазации прутка, его подвергают небольшому растяжению (приблизительно на 1%) с нагружением системы грузов снизу. Для подвода тока и крепления образца используют водоохлаждаемые медные электроды. Температуру сердцевины образца в процессе нагрева определяют оптическим пирометром. Электросопротивление образца в процессе нагрева определяют измерением падения напряжения на концах образца в функции силы тока. Электросопротивление градуируется по температуре при помощи оптического пирометра.

Этим способом удавалось выращивать монокристаллы диаметром до 6 и длиной до 30 мм. Монокристаллы молибдена, ниобия и тантала дают при этом сплошные пятна на лауэграммах без каких-либо признаков расщепления, если деформация в осевом направлении при выращивании не превышала 2% [144].

29.1. Линии скольжения на монокристаллах молибдена

Растяжение. На ранней стадии деформации линии скольжения имеют вид очень тонких и равномерно распределенных по образцу прямых, составляющих как бы штриховку. Во время течения образца линии скольжения трудно обнаружить. После ряда растяжений линии скольжения становятся очень похожими на линии скольжения в других монокристаллах с решеткой объемно-центрированного куба – в вершине эллипса скольжения линии волнисты, а в направлении, близком к направлению скольжения, совершенно прямые (рис.66.). Полосы сдвига и вторичного скольжения (рис.67.) хорошо видимы после разрушения среза [144].

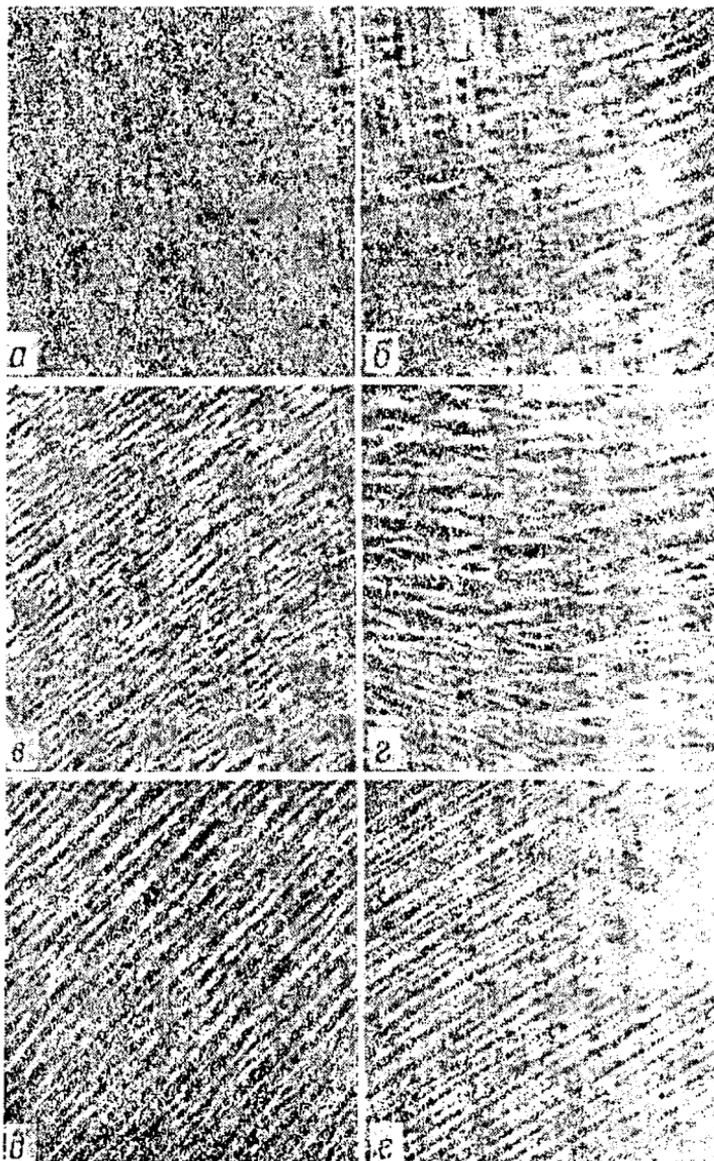


Рис.66. Линии скольжения на молибдене. Ось растяжения вертикальна X250:

а—после первой деформации; б-е—после четвертой деформации (съемка произведенных с различных сторон деформированного монокристалла).

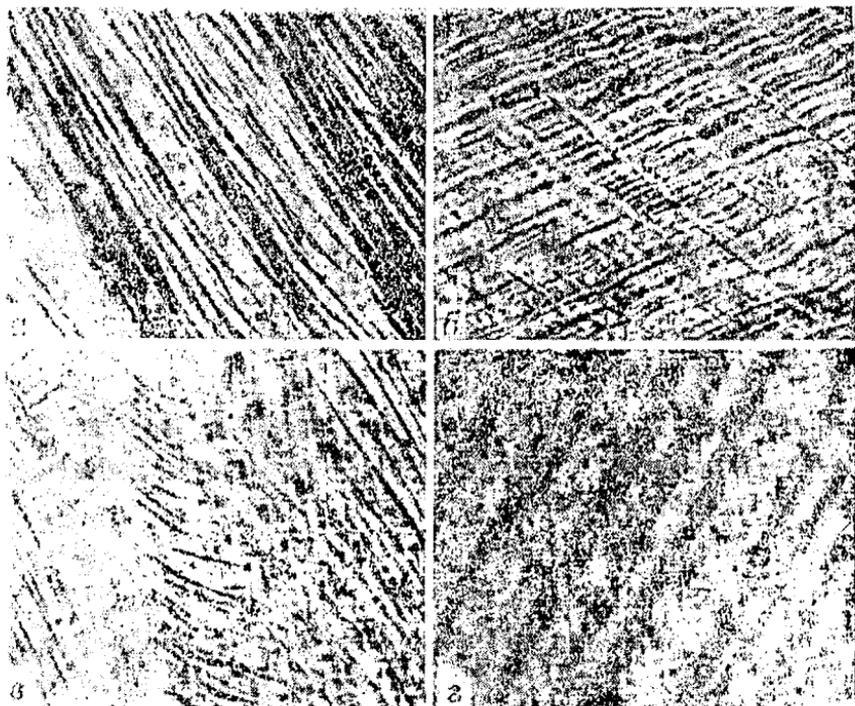


Рис.67. Линии скольжения на молибдене, деформированном до сдвигового разрушения: а-в—X500; г—X2000.

Сжатие [145]. Как и при растяжении, положение линий скольжения определяется положением плоскости наблюдения линий по отношению к эллипсу скольжения (рис.68). При сжатии образцов характерно появление сдвоенных линий скольжения. Четкость и число пачек скольжения определяется в какой-то мере ориентированные близко к осям симметрии, четко обнаруживают присутствие сдвоенных линий скольжения, а кристаллы, ориентировка которых близка к центру стереографического треугольника, выявляют сдвоенные линии скольжения слабее. Сдвоенные линии скольжения, по-видимому, наслаиваются одна на другую с некоторыми колебаниями интенсивности, зависящими от колебаний ориентировки оси образца. Очень часто, первая серия линий исчезает по мере роста деформации, а новая серия выявляется все более резко.

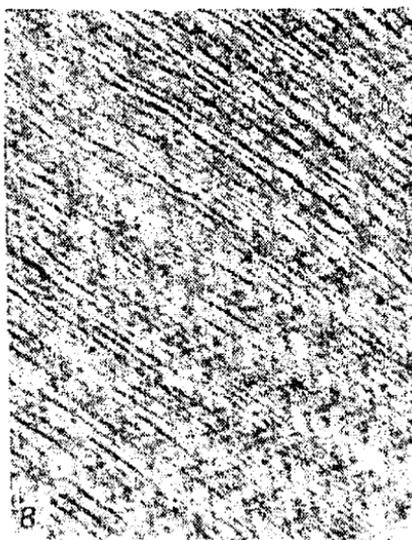
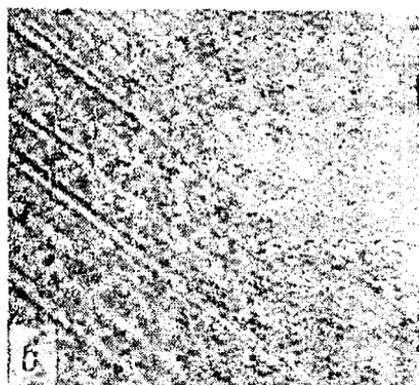
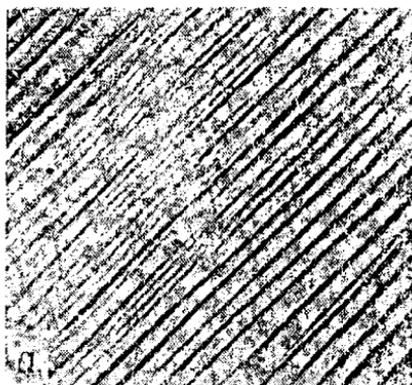


Рис.68. Линии скольжения при вертикальном сжатии на 9 %, вершина эллипса скольжения направлена к образцу.

Посторонние факторы легко влияют на внешний вид и направление линий скольжения. Например, присутствие отдельных включений в монокристалле приводит к искривлению линий скольжения или к изменению их направления и интенсивности. Присутствие на поверхности царапин и других дефектов шлифовки оказывает такое же воздействие. Эти наблюдения приводят к выводу, что при наличии препятствий дислокации могут легко менять свою плоскость скольжения.

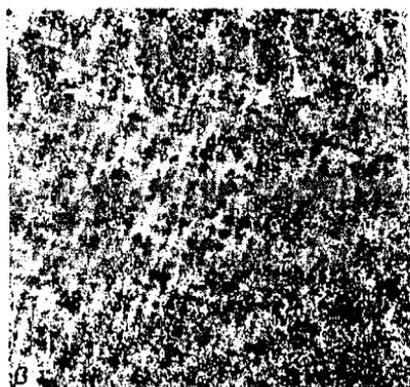
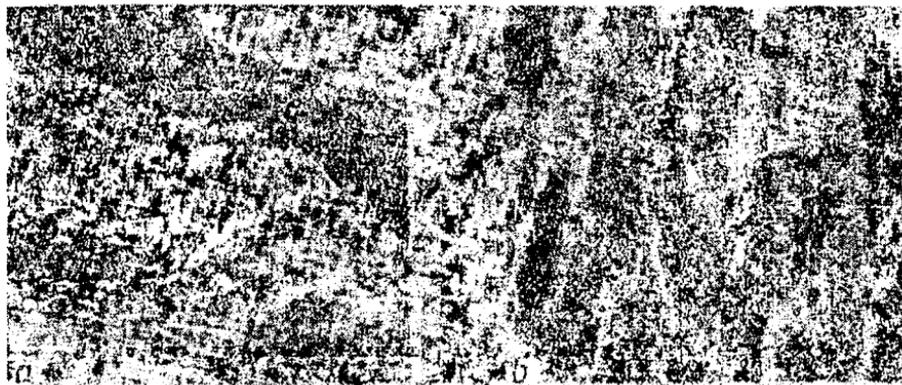


Рис.69. Внешний вид поверхности монокристаллов молибдена (полосы деформации) после холодной прокатки с различной степенью обжатия (протравлено в водном растворе едкого натра и железосинеродистого калия):
 а–20%(X100);
 б–20%(X1600);
 в–85,6%9(X1600).

Изгиб. Каких-либо заметных отличий во внешнем виде линий скольжения на сжатой и растянутой сторонах изогнутого кристалла молибдена не наблюдается. Видны полосы деформации и следы скольжения. Линии скольжения, как правило, прямые; иногда они разветвляются аналогично «линиям скольжения», наблюдаемым при небольшом увеличении на натрии, калии и ртути.

Прокатка. В процессе прокатки монокристаллов молибдена с первоначальной ориентировкой, близкой к оси [143], образуются полосы деформации, очень похожие на полосы, наблюдавшиеся Барретом в сжатом железе. Кроме того, выявляются и полосы другого типа (рис.69). Полосы, изображенные на рис.69,б, занимают обычно небольшую часть поверхности образца, а полосы, изображенные на рис. 69,а – почти половину поверхности [141].

Нагрев. По мере повышения температуры число полос скольжения убывает и сдвиг по плоскостям скольжения усиливается. Хотя разветвление полос, характерное при комнатной температуре для металлов с решеткой объемноцентрированного куба, все еще остается заметным, полосы, как правило, прямолинейны.

На рис.70. показана зависимость логарифма числа полос скольжения на сантиметр от логарифма температуры. Экстраполяция этой зависимости показывает, что для кристалла, деформированного при растяжении на 5%, число полос при комнатной температуре равно 100000 см^{-1} (т.е. расстояние между ними равно $0,01 \mu\text{км}$).

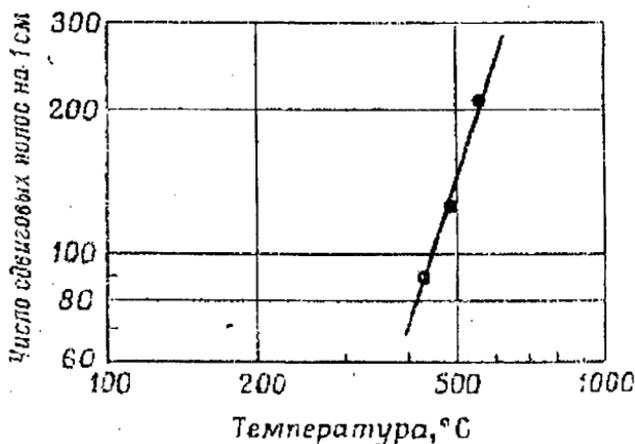


Рис. 70. Зависимость числа полос сдвига (на один сантиметр) от температуры (в логарифмических координатах).

29.2.Изменение структуры при деформации

С началом текучести на лауэграммах образца можно обнаружить заметные изменения; дальнейшее растяжение или сжатие сопровождается развитием астеризма (рис.71.). Если деформация происходит вдоль единственной системы плоскостей, то астеризм имеет правильную форму; характер астеризма усложняется, если скольжение происходит по нескольким системам плоскостей. Эту особенность поведения монокристаллов молибдена при сжатии можно видеть на рис. 72. Если скольжение происходит только по

двум плоскостям, то анализ астеризма приводит к выводу, что он состоит из двух наложенных друг на друга элементарных астеризмов. Стереографический анализ астеризмов позволяет предположить, что наблюдаемые линии скольжения могут быть кристаллографически истолкованы как возникшие вследствие одновременного скольжения во многих плоскостях скольжения. С ростом деформации искажение формы пятен лауэграмм становится более заметным. После значительной деформации пятна на лауэграммах распадаются на отдельные пятна меньшей величины или на участки различной интенсивности. На изгибе монокристаллов на растянутой стороне обычно наблюдается несколько больший астеризм, чем на сжатой. В нейтральной зоне кристалла астеризма совсем или почти совсем не наблюдается. Астеризм, характерный для растянутой, так и для сжатой зоны образца, дает отдельные пятна большой интенсивности, соединенные, как правило, друг с другом с размытыми участками. С уменьшением угла изгиба отдельные пятна становятся более четкими и отдаляются друг от друга.

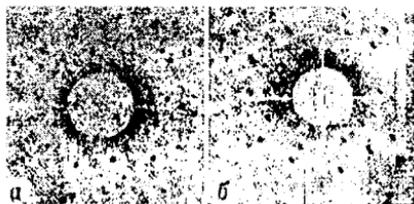


Рис.71. Лауэграммы до (а) и после (б) растяжения до начала текучести.

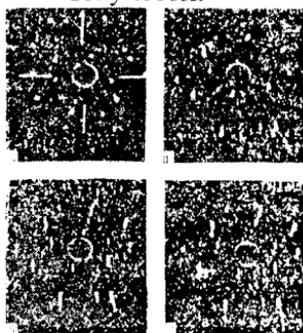


Рис.72. Лауэграммы после сжатия с различной степенью осадки: а—без обжатия; б—3,1%; в—6,6%; г—10,1%.

На рис.73 изображены рентгенограммы снятые с образцов до деформации и после нее при температурах 1300,1500,2000°С. Из сопоставленных рентгенограмм можно заключить, что деформация образцов при высоких температурах приводит к образованию фрагментарной структуры [144].

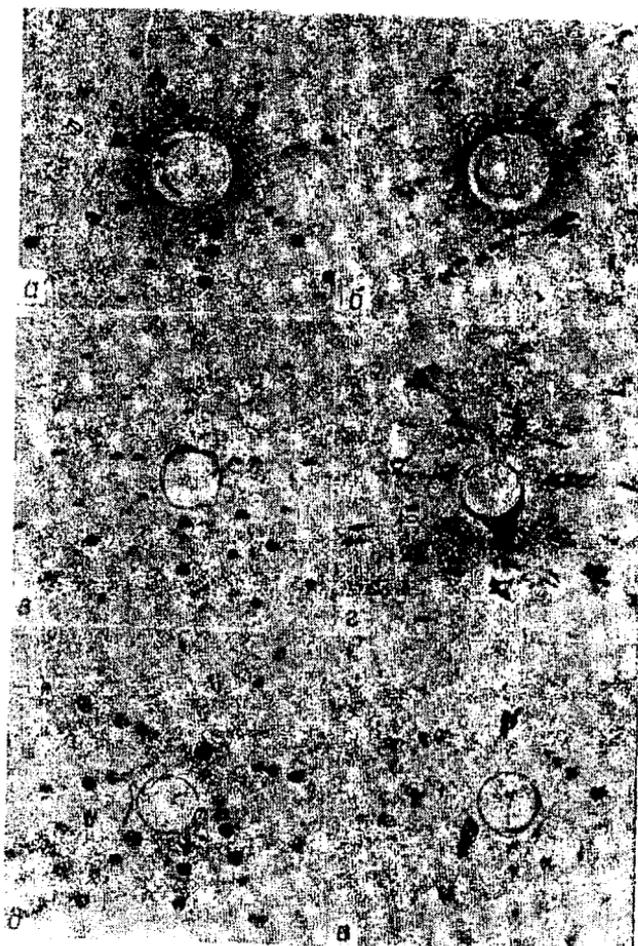


Рис. 73. Лауэграммы до и после деформации при высоких температурах:

а—до деформации; б—после деформации при 1300°; в—до деформации; г—после деформации при 1500; д—додеформации; е—после деформации при 2000°.

О кристаллографической ориентировке продуктов фрагментации можно судить по тому обстоятельству, что все фрагменты параллельны определенному направлению.

Если монокристаллы молибдена прокатывать со средним обжатием на 0,00125мм за проход, то рентгенограммы образцов все еще сохраняют характерный для монокристаллов вид даже после обжатия на 85% по толщине. По таким рентгенограммам, снятым при большой выдержке, можно определить изменение ориентировки в образце даже после столь больших обжатий.

29.3. Влияние изгиба на электросопротивление

Установлено, что удельное электросопротивление только что выращенного и недеформированного монокристалла молибдена σ при температуре 21° равно $595 \pm 0,05$ мком.см. Было определено влияние степени изгиба при комнатной температуре на удельное электросопротивление монокристаллов молибдена. Изгиб по радиусу 2см привел к росту удельного электросопротивления на 15%. На рис. 74 отражена зависимость относительного повышения удельного электросопротивления от угла изгиба на длине 1,25 см для двух монокристаллов молибдена. После изгиба на 12° наступает быстрое увеличение удельного электросопротивления. Металлографическое исследование следов скольжения на изогнутых монокристаллах позволило выявить наличие одной системы почти прямолинейных сдвиговых полос после изгиба на 5° и другой системы слегка разветвленных полос после изгиба приблизительно на 12° . Изгиб на угол свыше 15° приводит к образованию разветвленных сдвиговых полос.

По наблюдениям Масима и Закса, рост удельного электросопротивления монокристаллов α -латуни составляет всего около 1% в самом начале скольжения и оставался на этом уровне на протяжении почти всего процесса скольжения, если последнее ограничивалось одной системой плоскостей. Как только в монокристаллах α -латуни скольжение начиналось, и по второй системе плоскостей, удельное электросопротивление этих монокристаллов заметно возрастало.

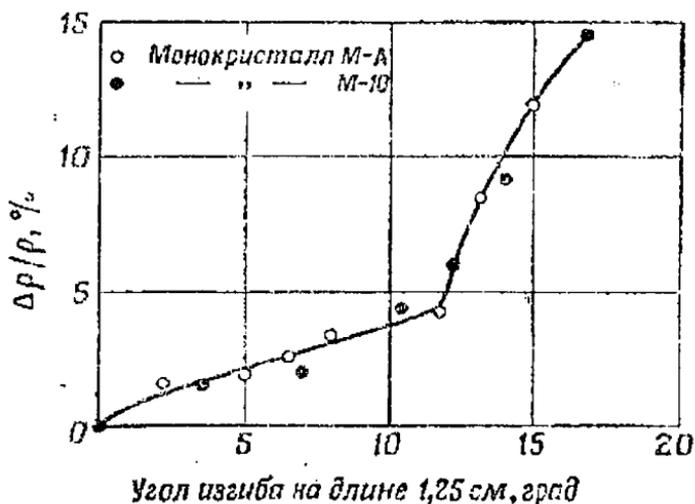


Рис. 74. Изменение удельного электросопротивления в зависимости от степени изгиба при комнатной температуре
 ○-монокристалл молибдена М-А; ●-монокристалл молибдена М-10.

Быстрый рост удельного электросопротивления совпадает по времени с началом пересечения сдвиговых полос как при изгибе монокристаллов молибдена, так и кристаллов α -латуни. Это изменение электросопротивления можно объяснить, если предположить, что оно существенно определяется наличием вакансий и скоплениями дислокаций, образовавшихся при их пересечении. Рассматривая роль вакансий, Мотт привел кривые зависимости деформации от напряжения, которые очень похожи на кривые зависимости удельного электросопротивления от деформации, полученные Брумом для поликристаллического никеля [4]. Сравнительно высокое относительное увеличение удельного электросопротивления изогнутых монокристаллов молибдена и поликристаллических молибдена и вольфрама после обжатия по сечению на 99% может быть следствием высокой концентрации блокированных вакансий и скоплений дислокаций, которые сохраняются в решетке, если деформация производится при комнатной температуре.

30. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И БУДУЩЕЕ МОЛИБДЕНА И ЕГО СПЛАВОВ

При любой попытке оценить сравнительно достижения в области разработки молибдена как конструкционного материала нужна отправная точка. В качестве такой точки целесообразно выбрать 1946 г., поскольку приблизительно тогда стало очевидно, что возможности конструирования и постройки тепловых двигателей для работы при высоких температурах опережают наши познания в отношении пригодных жаропрочных материалов. Выбор этой отправной точки отнюдь не означает, что именно тогда неожиданно обнаружилась недостаточность наших знаний о материалах. Еще за несколько лет до 1946 г. был предложен ряд вариантов двигателей, отправляясь от которых уже можно было предсказать, что в скором времени придется приступить к разработке новых жаропрочных материалов. Однако, только к 1946 г. всем стало вполне очевидной необходимость разработки высокотемпературных материалов повышенного качества.

Анализ классических высокотемпературных сплавов того времени показал, что они не способны противостоять тем высоким напряжениям и тем условиям, которые должны существовать в предлагавшихся тогда к созданию машинах. Новые требования были безотлагательными. Кроме того, стало вполне ясно, что попытки достижения желаемых характеристик не могут ограничиваться только повышением температурного предела уже известных сплавов. Тщательного изучения требовали новые материалы — интерметаллические соединения, псевдосплавы, керметы и керамика. Хотя недостатки этих конструкционных материалов с точки зрения их прочности и вязкости хорошо известны, однако они остаются химически устойчивыми в диапазоне температур их предполагаемого применения.

При разработке программы исследований в 1946 г. Исследователи столкнулись с необходимостью выбора направления работы. Если в качестве критерия пригодности сплавов брать температуру плавления, то в качестве основы следовало бы выбрать вольфрам. Однако, здесь возникла проблема удельного веса; кроме того, отсутствовали данные о возможности достижения желаемой вязкости, характерной для металлического состояния. Если же в качестве критерия выбрать сопротивление окислению,

то предпочтение следовало бы отдать сплавам на основе хрома. Однако, здесь возникала проблема хрупкости, которой занимались на протяжении 1939–1955 гг. Аустенитные железные сплавы или сплавы на основе никеля и кобальта обладали большой вязкостью и хорошо выдерживали эксплуатацию при сравнительно низких температурах. Но возникал вопрос – и притом самый важный – о возможности применения этих сплавов в качестве основных в области необходимо высоких температур.

Молибден менее тугоплавок, чем вольфрам. По пластическим же свойствам молибден уступает широко известным сплавам на основе никеля и кобальта; он уступает хрому по своему сопротивлению окислению. Выбор молибдена в качестве основы сплава должен был учитывать, с одной стороны, ограниченные возможности метода порошковой металлургии, а с другой – сложность плавления этого металла в вакуумных дуговых печах. Теперь после многих лет практики работы с молибденом, производимым методом порошковой металлургии, стало совершенно очевидно, что, используя молибден в качестве основы сплава, можно удовлетворить требования в отношении нужных областей температур и напряжений. Кроме того, молибден, выплавленный в вакуумных дуговых печах, обладает ковкостью, а вопрос о недостаточности размеров слитков молибдена при изготовлении этим способом уже разрешен. Потенциальные преимущества молибденовых сплавов по сравнению с другими современными материалами основаны на том, что молибден лучше всех других материалов удовлетворяет сложным и противоречивым требованиям, которые предъявляются к высокотемпературным сплавам повышенного качества. По-видимому, с молибденом, а не с иными известными материалами нужно связывать наибольшую вероятность успеха. Это служит веским оправданием приложения новых усилий в направлении разработки сплавов на основе молибдена. В конечном счете использование молибденовых сплавов для всех тех назначений, которые, как покажут исследования, станут для них целесообразными, будет зависеть от наличия молибдена и возможностей производства молибденовых сплавов.

Запасы руд – основной фактор, определяющий стоимость обработки и продажную цену металла. Это определяется тем минимальным содержанием металла в руде, которое обеспечивает получение продукта удовлетворительного качества. Только руды,

содержащие не менее определенного количества металла, могут рассматриваться как промышленные запасы. История развития горного дела в США показывает, что техника горных разработок непрерывно совершенствуется и что промышленной использование находят все более бедные руды. Запасы молибдена в западных странах с точки зрения былых и теперешних потребностей позволяют причислить этот металл к категории достаточно доступных.

Никакой сплав не лишен практических ограничений. Нельзя ожидать, что успешная разработка сплавов обеспечит получение универсального молибденового сплава, пригодного для применения при различных высоких температурах. Работа над молибденом – самое существенное в главной цели, каковой является разработка наилучшего высокотемпературного материала для военного снаряжения в рамках возможностей техники и национальной экономики.

30.1. Традиционные области применения

Впервые молибден получил промышленное применение более 90 лет назад при изготовлении ламп накаливания с вольфрамовой спиралью. Как оказалось, молибденовая проволока весьма подходит для изготовления маленьких крючков для крепления вольфрамовой спирали. В современных лампах накаливания, эксплуатирующихся в тяжелых условиях, становится до 16 таких крючков. Высокая температура плавления и хорошая жаропрочность в сочетании с относительно простым и экономичным методом получения (если сравнивать с вольфрамом) делают молибден таким же идеальным материалом для указанного назначения в настоящее время, как и 90 лет назад.

С 1911 г. для нагрева изделий под ротационную ковку начали пользоваться печами с молибденовой обмоткой [33]. Обмотка из проволоки квадратного сечения или из плоской ленты позволяла поддерживать в защитной атмосфере водорода рабочую температуру до 1700°. Эти печи вскоре заменили печи с платиновой обмоткой, так как они стоили дешевле и давали более высокий нагрев. Еще одной давней областью применения молибдена является производство электрических контактов. Здесь также в ряде случаев молибден быстро вытеснил платину, поскольку его

тугоплавкость, твердость, электро- и теплопроводность оказались более высокими, а стоимость значительно ниже [147].

Через несколько лет после того, как из молибденовой проволоки начали делать сетки приемных и выходных радиоламп, этот металл стал внедряться в некоторые отрасли новой техники. Из пруткового молибдена изготавливают вводы электрической цепи в баллоны из твердого стекла. Благодаря тугоплавкости, малой упругости паров, достаточной жаропрочности и сравнительной простоте получения деталей листовой молибден оказался очень подходящим материалом для изготовления различных деталей электронных ламп, например анодов.

Лодочки или лотки, изготовленные из листового молибдена, широко применяют в электро- и радиоламповой промышленности для прокаливания небольших порций материалов в высоко-температурных печах.

Стеклопромышленность

Впервые молибден начали использовать в этой области в качестве электродов с 1943 г.: стекло нагревали методом электро-сопротивления. С тех пор эта область непрерывно расширялась и стала одной из важнейших областей применения как литого, так и порошкового молибдена. По-видимому, самым распространенными электропечами в настоящее время следует считать печи с молибденовыми электродами в виде прямых прутков диаметром по 25-150 мм. Длина этих электродов обычно достигает почти 2 м. В большинстве случаев они вводятся в стеклянную ванну сквозь стенки печи ниже уровня стекла. Молибден очень хорошо противостоит воздействию расплавленного стекла, а все окислы молибдена при растворении в стекле обезвреживаются, благодаря чему электроды при погружении в расплавленное стекло его не загрязняют.

Вскоре после начала использования молибденовых электродов в стекольной промышленности предпринимались попытки по дополнительному повышению качества стекла путем перемешивания стеклянной ванны специальными молибденовыми мешалками в целях удаления пузырьков и обеспечения однородности состава. Молибденовые мешалки обычно изготавливают из прутка диаметром около 40 и длиной 900 мм, к которому крепят

молибденовые лопатки то или иной формы. Такие мешалки вводят в стеклянную ванну сверху; при этом верхняя часть прутка, находящаяся около поверхности стекла, соприкасается с воздухом в горячем состоянии, так что этот участок необходимо защитить от окисления. Для этого верхнюю часть прутка обычно платинируют.

Можно предполагать, что в печах для стеклопромышленности молибден будет, кроме того, использован для изготовления защитных трубок термодар, задвижек выпускных отверстий и загрузочных устройств.

Металлизация

Примерно 50 лет назад было установлено, что молибден, нанесенный на поверхность путем распыления молибденовой проволоки металлизующей пушкой (с расплавлением молибдена в кислородно-ацетиленовом пламени), весьма прочно сцепляется со сталью, монелем, никелем, чугуном, марганцем и большей частью алюминиевых сплавов. Кроме того, распыленный молибден образует отличную поверхность для последующего нанесения покрытий методом напыления. Первоначально молибденовые покрытия рекомендовались в качестве промежуточных слоев, обеспечивающих хорошее сцепление между металлизуемым изделием и наружным слоем другого металла. Распыленный молибден очень хорошо сопротивляется износу при трении о бронзу и способен значительно повысить срок службы бронзовой основы подшипника. Другой важной областью применения молибдена как материала, хорошо сопротивляющегося истиранию, являются матрицы, сердечники, ролики при условии отсутствия чрезмерных ударов и толчков во время работы этих изделий. Одной из важнейших областей применения молибдена явилось восстановление изношенных деталей машин.

Высокотемпературные печи

Уже многие годы высокотемпературные электрические печи сопротивления с нагревателями из молибденовой проволоки диаметром 0,75-1,5 мм используются для нагрева приблизительно до 1400-1700° [148]. Однако, крупные элементы сопротивления в виде прутков применяются только последние 40-45 лет.

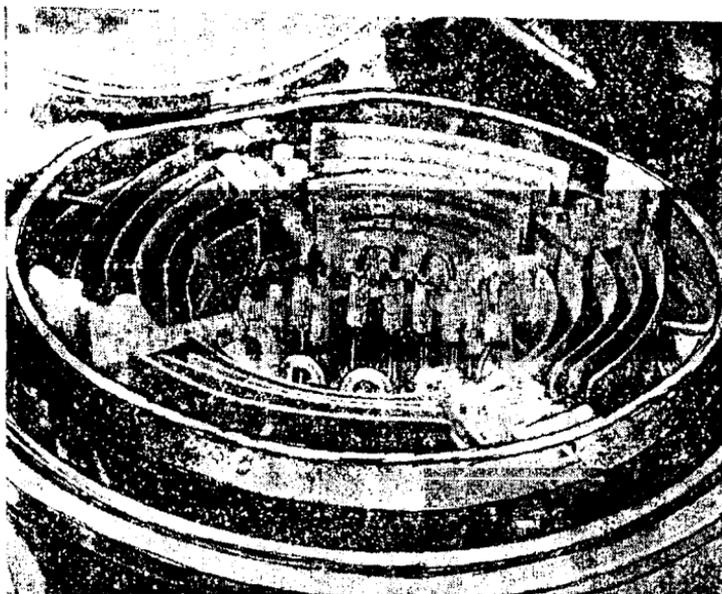


Рис.75. Вакуумная печь для спекания с молибденовыми нагревательными элементами в виде шпилек и тепловыми экранами из листового молибдена.

В настоящее время для изготовления элементов сопротивления обычно берут прямые или изогнутые по нужной форме прутки диаметром 6-12 мм. Для уменьшения потерь тепла в высокотемпературных печах ставят экраны из листового молибдена толщиной 0,125-0,25 мм (рис.75). Нагреватели высокотемпературных индукционных печей, действующие при повышенных температурах, часто изготавливают из молибденовых листов или труб. Из молибдена изготавливают направляющие высокотемпературных печей с алундовыми муфелями, в которых обрабатывают тяжелые изделия. В настоящее время находят практическое применение очень большие высокотемпературные печи, своды которых, состоящие из нагревательных секций, делают из тяжелых молибденовых плит. Это предотвращает загрязнение продукта за счет падения теплоизоляции или других посторонних материалов в зону нагрева.

Создание таких мощных радиоламп, как магнетроны, породило спрос на молибденовые катоды, способные выдерживать высокие рабочие температуры (рис. 76).

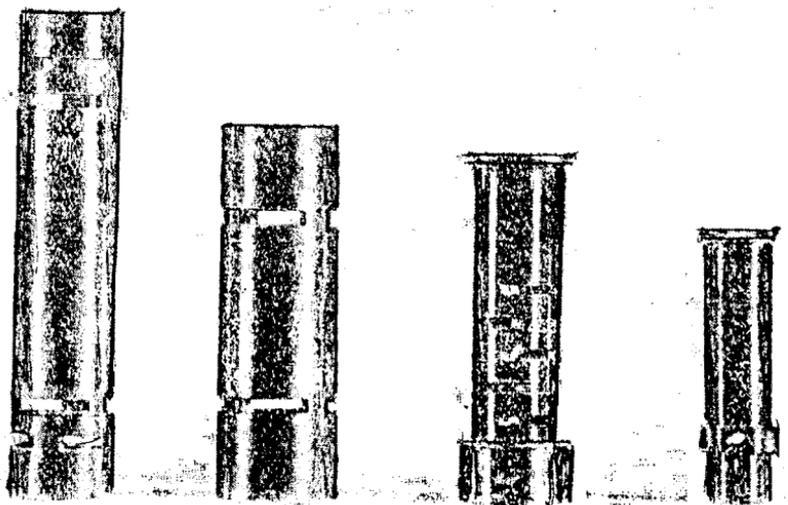


Рис. 76. Детали магнетронов, изготовленные механической обработкой нелегированного литого молибдена (воспроизведено приблизительно с двукратным увеличением) [145].

Потребовались не только прутки сравнительно большого диаметра, но и их хорошая механическая обрабатываемость из-за строгих допусков, которым должны были удовлетворять готовые детали. Вначале катоды изготавливали при помощи механической обработки прутков, полученных методами порошковой металлургии. Позднее начали использовать кованные детали, что привело к существенной экономии материала и снижению обработки. Спустя некоторое время эта область стала одним из самых крупных потребителей молибденовых прутков дуговой плавки. Литой молибден содержал меньшее количество кислорода и поэтому обрабатывался на станках легче, чем порошковый.

Одной из первоначальных областей применения молибденовых трубок было их использование в качестве инструмента для электроискровой обработки металлов, а именно для удаления из деталей застрявших обломков сверл и метчиков и для прошивки особо твердых металлов. В первых установках для электроискровой резки металлов электродами служили медные трубки, однако вскоре их стали заменять молибденовыми, особенно в тех случаях, когда первостепенное значение приобретали срок службы или скорость обработки. В настоящее время, молибденовые трубки выпускают с большим диапазоном размеров от 0,25 до 25 мм в диаметре и стандартной длиной по 75,150,225 и 300 мм.

В приспособлениях для обнаружения пламени на самолетах используют биметаллические ленты из молибденовых полос. Такие ленты сохраняют в прокатанном состоянии хорошую упругость при повышенных температурах.

Благодаря высоким электрическим характеристикам и сопротивлению эрозии под действием электрической дуги молибденовую проволоку применяют в качестве электродов в ртутных выключателях. Кроме того, молибден хорошо смачивается ртутью, но не образует амальгамы и не реагирует с ней, что обеспечивает быстрое и четкое включение и выключение тока.

В течение многих лет для изготовления сеток некоторых электронных ламп используют порошковый сплав молибдена с 50% вольфрама; в специальных лампах для изготовления подвесок применяют сплав с 20% вольфрама. В настоящее время порошковые сплавы с небольшим количеством кобальта используют для изготовления сеток мощных приемно-усилительных ламп. Переход на этот сплав существенно сократил случаи разрыва проволоки в процессе намотки.

Авиация и ракетная техника

Проводятся интенсивные исследования возможности применения молибдена во всасывающих трубках реактивных двигателей (в этом случае предполагается использовать молибден с защитными покрытиями) и для деталей, изготавливаемых из плакированного листового молибдена. В прямоточных реактивных двигателях и в ракетных двигателях молибден используют для изготовления деталей, подвергающихся высокому нагреву, например сопел,

оперения, крыльев и пламенных желобов, один из которых показан на рис.77. [148].

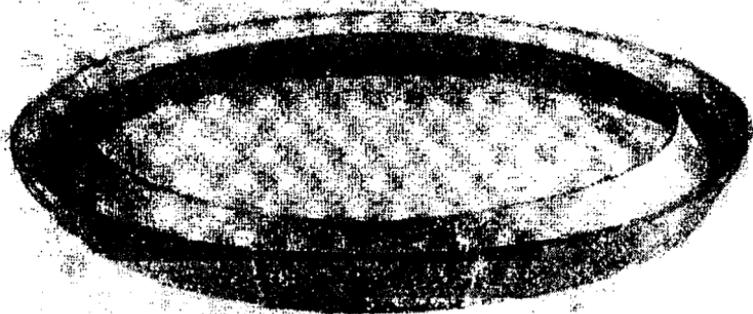


Рис.77. Пламенный желоб диаметром 500 мм, изготовленный из литого молибдена. Внутренний и наружный кольцевые сегменты сварены друг с другом в атмосфере гелия с предварительным нагревом до 200°.

Будущие области применения

С полной уверенностью можно утверждать, что осуществляемая разработка сплавов на основе молибдена уже в ближайшие несколько лет приведет к его использованию во многих новых областях. Следующие области заслуживают в этой связи внимательного изучения.

1. В промышленности – такие новые узлы, как загрузочные устройства и формы.

2. В металлургической и металлообрабатываемой промышленности – устройства для перекачивания жидкого металла, литья под давлением бронзы и других тугоплавких сплавов, прошивки и прессования различных металлов и производства режущего инструмента.

3. В химической и атомной отраслях промышленности – для выпуска теплообменников, трубопроводов, деталей с повышенной коррозионной стойкостью и прочих конструкционных сталей.

4. В авиационной и ракетной технике – для сотовых конструкций, изготавливаемых из тонкого молибденового листа (эта область применения может оказаться очень перспективной). По-

видимому, молибденовые сплавы найдут применение и для изготовления таких деталей, как направляющие лопатки, обшивка и носовые конуса.

5. В области высоких температур применение молибдена возможно не только для изготовления таких деталей реактивных двигателей, защита от окисления которых сопряжена с большими трудностями, но также и для производства прочих конструктивных элементов двигателей, которые работают либо в условиях нейтральной или восстановительной атмосферы, либо в условиях окислительной атмосферы.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р.Р. Фримен. «Свойства и области применения технического молибдена и его сплавов». Сборник статей. «Молибден». Издательство иностранной литературы, Москва, 1962 г., стр.12, 393с.
2. Г.А. Меерсон и А.Н.Зеликман. «Металлургия редких металлов». Metallurgizdat, Москва, 1955г., стр.30-32,42, 608 с.
3. О.А.Сонгина. «Редкие металлы». Издательство «Металлургия», Москва, 1964г, 568 с.
4. Я.И.Герасимов, А.Н.Крестовников, А.С.Шахов. «Химическая термодинамика в цветной металлургии». Metallurgizdat, Москва, 1963 г, 268 с.
5. Б.В.Некрасов. «Курс общей химии». Издательство «Химия», 1981 г., 559 с.
6. А.Н.Зеликман. «Металлургия вольфрама и молибдена». Metallurgizdat, Москва, 1949 г, 247 с.
7. Справочник химика. Т.2, Госхимиздат, 1951 г., 541с.
8. К.Б. Яцимирский, И.И.Алексеева. ЖНХ, 1959 г., Т.4, №4, стр. 818.
9. K.Funaki, T.Ogawa. J.Elektrochem. Soc. Japan. 1950 № 18, стр.152, 198, 220.
10. O.Clemser. Colloid-Zeitschen Chemie, 1950, стр.119, 99.
11. Sleverts A., Bruning K., Arch. Fur Eisenhuttenwesen, 1933-1934, bd, 7, s 641.
12. Hagg G.Z. phys. Chem., 1930 Bd 7. s. 339.
13. Schonberg N. Acta Chem. Scand.,1954, v.8.p/204.
14. Hegedus A:I. и.а.z., Anorg. Allg. Chem., 1957. v.293, №1-2,s.56.
15. Norton F.J., Marshall A.L., Trans, Amer.Inst.Met. Eng., 1935.v116, p.179.
16. Жуков И.И. Изв. Ин-та физ.хим.анализа, 1926 г., Т.3., стр.14-15.
17. Maetin E., Arch Eisenhuttenw, 1924-1930., Bd.3,s.407.
18. Арчер Р.С. Молибден. Справочник по редким металлам (пер с англ.) Ил, 1965 г. 400 с.
19. Analytical Chemistry, 1961. ,v.38., № 8. p.1125.
20. Malowan S.L., z. Metallkunde, 1931, Bd.23, s.69.
21. Ядерные реакторы. Материалы для ядерных реакторов. ИЛ., 1956 г., Т.3, 159 с.

22. Killeffen, Linz. Molybdenum Compounds. New-Jork , London, 1952.
23. H.Remy. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 11, Akademie-Verlag, Leipzig, 1959.
24. Ф. Коттон. Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. Изд-во «МИР», Москва, 1979 г., 677 с.
25. А.Н.Зеликман, О.Е. Крейн, Н.Н. Горовиц. ЖПХ, 1961г., т. XXXIV, №3, 379 с.
26. А.К.Бабко, Т.Е.Гетьман. ЖНХ, 1959г., т. IV, №3, 585 с.
27. А.Н.Зеликман, Л.В. Беляевская. ЖНХ, 1956г., т. I, №10, 2239 с.
28. Е.Я. Роде, Б.А. Лебедев. ЖНХ, 1961 г., т. VI, №5, 1189 с.
29. А.Н.Зеликман, О.Е. Крейн, Л.А.Нисельсон, З.И. Иванова. ЖПХ, 1962 г., т. XXXV, №7, 1467 с.
30. Г.В. Самсонов. Силициды и их использование в технике. Изд. АН УССР, 1959 г, 178 с.
31. Н.В. Максимова, М.Т.Козловский. ЖАХ, 1947 г., т. II, №6, 353 с.
32. Е.А.Никитина. ЖОХ, 1952 г., т. XXII, №7, 1085 с.
33. Winne R.C.D., J. Ind. Eng. Chem., 3, 770 (1911).
34. А.В.Аблов, Т.И.Малиновский, В.И. Дедю. ЖНХ, 1959г., т. IV, №2, 397 с.
35. Е.Я. Роде. Н.А.Кротов. ЖНХ, 1959 г., т. IV, №8, 1784 с.
36. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А.Скорик. Химия координационных соединений. М.: «Высшая школа», 1990, 431с.
37. М.А.Порай Кошиц, Л.О.Атовмян. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: «Наука», 1974.
38. М.А.Порай-Кошиц, Х.Т.Шарипов, Н.А.Парпиев, Н.К.Махмудова. Коорд.химия. 1982 г. т.8, вып.1, стр.117.
39. М.А.Порай-Кошиц, В.С.Сергиенко, Х.Т.Шарипов. Структурная химия оксокомплексов d^0 и d^f металлов с монодентатными и полидентатными лигандами. Фундаментальные проблемы химической науки. Труды XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: «Наука». 1989. 27 с.
40. Х.Т.Шарипов. Кристаллохимия и спектрохимия некоторых классов неорганических соединений $d f$ – переходных металлов. автореф. дис. на соискание ученой степени доктора наук , Ташкент, 1990 г. 71 с.

41. Х.Т.Шарипов, А.Б.Худояров. Ж.структ.химии, 1982, т.23, №4. 170 с.
42. Х.Т.Шарипов, А.Б.Худояров, В.Г.Юсупов. Коорд.химия 1983, т.10 вып.3. 419 с.
43. Х.Т.Шарипов, М.А.Порай-Кошиц, Н.А.Парпиев, Н.К.Махмудова. Ж.структ.химии. 1985 г. т.26, вып.2, стр.183.
44. Х.Т.Шарипов, М.А.Порай-Кошиц, Н.А.Парпиев, Н.К.Махмудова Т.Н.Ходашова. Доклады АН СССР 1985 г. т.280, вып.6, стр.1360.
45. Х.Т.Шарипов, А.Б.Худояров, С.А.Талипов. Ж.структ.химии, 1986 г. Т.27.№1, 127 с.
46. Kh.T.Sharipov, N.K.Makhmudova, A.B.Hudojarov Crystalline structure and properties of Mo(VI) Dioxo-complexes with polydentate ligands France. 1990. The XY Congress and General Assembly International Union of Crystallography.
47. Kh.T.Sharipov, V.A.Logvinenko, G.V.Gavrilova, L.K.Kim, T.A.Azizov. The study of thermal dissociation process of compounds of type $\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ J. of Thermal analysis, 1990, V.36, P.1393-1399.
48. К.И.Петров, Х.Т.Шарипов. В.В.Фомичев, М.Э.Полозникова. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Т.: 1990 г. «Фан». 145 с.
49. Kh.T.Sharipov Aspects and current status of Integrated processing of ores and other raw materials containing rare metals "Rhenium, molybdenum, tungsten". Prospects for production and Industrial applications International Scientific and Practical conference Moskow, 1998, p.81.
50. Х.Т.Шарипов, Н.К.Махмудова, З.Ч.Кадырова, Е.А.Дельяриди. Коорд.химия. 2000 т.26, вып.8. 201 с.
51. Х.Т.Шарипов, Н.К.Махмудова, З.Ч.Кадырова, Е.А.Дельяриди. Коорд.химия. 2003 т.29, вып.2. 99 с.
52. Х.Т. Шарипов. А.Б.Ежков, Н.Н.Воробьева. Способ переработки катализатора, содержащего молибден и висмут в окисленной форме Патент Республики Узбекистан, ИНДР9700209.1.
53. Х.Т.Шарипов, Б.Х.Ашурув. Гидрометаллургическая переработка отвалных кеков молибденового производства. Международная конференция по химической технологии (посвящается 100-летию со дня рождения академика Николая Михайловича

Жаворонкова) Региональная Центрально-азиатская международная конференция по химической технологии. Москва, 2007 г.

54. Г.С. Савченко. Химия редких элементов. 1955 г. вып.2; 68 с.

55. В.А. Щербинин, Г.А. Богданов. ЖНХ, 1959 г., т. IV, №2, 260 с.

56. А.Н. Зеликман, Л.В. Беляевская. ЖНХ, 1956 г., т. I, №10, 2245 с.

57. А.Н. Зеликман. «Молибден». Издательство «Металлургия», Москва, 1970 г., стр. 13., 440 с.

58. Е.П. Богомильский и Ш.И. Матусевич. Редкие металлы, № 5-6, 1937 г., 40 с.

59. В.И. Деев, В.И. Смирнов. Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1961 г. №3, стр. 44-49, 164 с.

60. А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман. Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1968 г. №4, 71 с.

61. А.Н. Зеликман, ЖНХ, 1956 г., т. I, №12, 2778 с.

62. Tamman G., Westerchold F.Z. Anorg. Allg. Chem, 1925., bd 149, s 21-46.

63. А.Н. Зеликман, Л.В. Беляевская. ЖНХ, 1954 г., т. 37, №11, стр. 1151-1162, 1926 с.

64. А.М. Гистлинг, Т.П. Фрадкина. ЖПХ, 1952 г., т. 25. №11, 1134 с.

65. Ю.Д. Козманов, Т.А. Угольников. ЖНХ, 1958 г., т. 3, №5, 1267 с.

66. Б.М. Рейнгольд, В.Н. Смагунов. В ст. «Научные труды» (ИРГИРЕДМЕТ). Изд-во «Недра», 1965 г., вып. 12, с. 330-343, 541 с.

67. Кунаев д. и др. ЖНХ, 1966 г., №8, 1989 с.

68. Зобнина А.И., Кисляков И.П. Неорганические материалы. Изв. АН СССР, 1966, №3, 511 с.

69. Н.Н. Зарубин, А.Н. Копчик. Производство тугоплавких металлов. ГОНТИ, 1972 г. стр. 61-64, 176 с.

70. А.Н. Зеликман. «Металлургия вольфрама и молибдена». Metallurgizdat, Москва, 1949 г. 247 с.

71. И.Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов. ОНТИ, 1932 г. стр. 102-112, 164 с.

72. А.Н. Григорович. Известия АН Казахской ССР, № 30, серия металлургическая, вып. 1, 1946 г. стр. 17, 108 с.

73. А.Н. Зеликман, В.М. Нерезов. Цветные металлы, 1968 г., 65 с.

74. А.Н. Зеликман. ЖНХ, 1956 г., №1, 632 с.

75. Berkowitz J. a.o. Journ. of Chem. Physics, 1957 г., v. 26. p842.

76. Wheeler. Metals Technology, VIII, 1944, 1-11.
77. А.Н.Григорович. Известия АН Казахской ССР, № 30, серия металлургическая, вып.1, 1946г. стр.17, 62.
78. Артыков Т., Шегай А.А., Таджибаев П., Мухамеджанова Ф. «Способ очистки кислых растворов молибдена от железа». Авт.свид. № 923204.
79. Шегай А.А., Березин В.Г., Назаров А.А. «Определение гранулометрического состава порошков». НТБ «Цветная металлургия», 11, 1974 г. 54-55 с.
80. Бибинов С.А., Мартынова М.М., Шегай А.А. «О влиянии плотностных характеристик на качество спеченных молибденовых заготовок». Ж. «Цветные металлы» №10, 1982, 85-86 с.
81. Фрезе Н.И., Михайлов В.Г., Изотов В.М., Шегай А.А., Левтонов И.П., Несговоров В.В. «Сплав молибдена». Авт.свид. № 59638.
82. Абалихин А.В., Хачатуров А.А., Шегай А.А., Пчицкий В.Н., Якимова А.М. «Сплав на основе молибдена». Авт.свид. № 615710.
83. Иванов В.Н., Шегай А.А., Соколов В.Г., Морозов Е.И., Юлковский С.И., Попова Ю.С. «Спеченный сплав на основе молибдена». Авт.свид. № 735047.
84. Хачатуров А.А., Шегай А.А., Абалихин А.В., Качанов Е.Б., Дедюкин А.А. «Лигатура на основе молибдена». Авт.свид. № 829709.
85. Г.А.Меерсон, А.Н.Зеликман. «Металлургия редких металлов», Металлургиздат., Москва, 1955 г., стр.118, 608 с.
86. А.Н.Зеликман и др. Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1969 г. №6, 46 с.
87. Ю.Н.Юркевич, К.Я.Шапиро. в Сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия», Изд-во «Наука», 1967 г., стр. 53, 62 с.
88. Соболев С.И. и др. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1959 г., №12, стр.27.
89. Федулов О.В., Пономарев В.Д. и др. «Металлургия и обогащение» (сборник статей аспирантов), т.III, Алма-Ата, 1967 г. стр. 170.
90. Dresher W.H. a.o. Journ. of Metals, 1956. v.8, №6, p.794.
91. Сб. трудов Гинцветмета. Металлургиздат, 1961г., №18.

92. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. ЦИИНЦМ, 1961 г., №18, 58 с.
93. Cadbury W.E. Journ. Phus. Chemistry, 1955, v.59, № 3.p257.
94. Монеv Г., Мирева С. Химия и индустрия. (Болгр), 1958 г., №5, 136 с.
95. Хрящев С.В., Козловская Э.М., Цветные металлы, 1967 г. №2, стр. 13, 44 с.
96. Йорданов Хр.В., А.Н.Зеликман. Химия и индустрия. (Болгр), 1961 г., №6, 171с.
97. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горнометаллургических производств Т.: «Фан», 2009, 431 с.
98. Металлургия цветных и редких металлов, М., 2002, 345 с.
99. Шарипов Х.Т., Жураев А.Ж., Туресебеков А.Х., Каширский С.А. Труды Международной симпозиума «Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России XXI веке». М., 1998, 137-138 с.
100. Прокопчик А.Ю., Труды АН Латв. ССР Сер.Б, 1964 г., №3, стр. 31-48, 72 с.
101. Уднасынова З.Д., Пономарев Е.Н. Известия АН Казахской ССР, серия химич. и технологич. наук, вып.2, 1963 г., 68 с.
102. Пономарева Е.Н., Лебедев К.Б. Труды института металлургии и обогащения АН Казахской ССР, т.4, 1962 г., стр.28, 96 с.
103. Собинякова Н.М. и др. Минеральное сырье. Госгеолитиздат, 1963 г. вып.9, стр.49, 276 с.
104. Викторианский В.А. и др. Цветные металлы, 1961 г. №7, 87 с.
105. Парусников В.Н. Цветные металлы, 1960 г., № 12 ,64 с.
106. А.Н.Зеликман, Н.Н.Ракова. Цветные металлы, 1966 г., №3, стр.57, 74 с.
107. Childs W.J., Kline J.E., Kisner W.M., Wulf J., Trans. ASM, 43, 105 (1951).
108. Lander J.J., Germer L.H., Trans. AIMME, 173, 648 (1948).
109. Senderoff S., Brenner A., J.Electrochem. Soc., 101, 16-38 (1954).
110. Тойсинг С.Х. Сборник статей «Молибден». ИЛ, Москва, 1962 г., стр. 28-32 (42), 393 с.

111. Coolidge W.D., J.Am. Inst. Electrical Engineers, 29, 953 (1909): пат США. 1026429, 1077674, 1082933.
112. Arc – Cast Molidenum and Ist. Allays, Climax Molidenum Co., 1955.
113. Пат.США 2538917; 2630220.
114. Steel, 130, 92 (1952).
115. Baxter G.P.J.Am.Chem. Soc., 69, 734 (1947).
116. Hagg G., Magneli A., Arkiv KTMI Mineral Geol., 19A (2) (1935).
117. Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 8th ed., 1935.
118. Hikman J.W. Gulbausen E.A. Metals Tehnology. Techn. Paper 2144.
119. Killeffer D.H. Linz A., Molidenum Compounds, New-York, Interscience Publishers, 1952.
120. Коваль А.Д., Потапов Е.Б., Шегай А.А., Лещенко Г.Г. «Молибденовые и вольфрамовые волокна как упрочнитель жаропрочного композиционного материала». Известия высших учебных заведений «Цветная металлургия», №4, 1973 г.
121. Корзухин В.А., Шегай А.А., Езерский К.И., Тверской Н.А. «Гидростатическое выдавливание металлокерамического молибдена марки Мч». Сборник научно-технической конференции. Изд.Узб.РНТО, 1978 г.
122. Шегай М.А., Изотов В.М. «Производство прутков из тугоплавких металлов». Ж. «Цветные металлы», №5, 1988 г.
123. Штребель Б.А., Шегай М.А., Лаков А.М. Сб.тезисов Международной конференции по компьютерной платичности. Испания. Барселона, 1992 г.
124. Guichard M., Compt.Rend., 131, 998 (1901); Ann. De chimie et de physique, 23, 497 (1901).
125. Chaudron G., Compt. Rend., 170, 182 (1920); Ann. De chimie et de physique, 16, 182 (1921).
126. Tonasaki K., Bill. Inst. Phys. And Chem. Research, Tokyo, 19, 126-132 (1940).
127. Тойнсинг С.Х. «Молибденовый порошок». Сб.статей. Москва, 1962г., стр 28-32 (42), 393 с.
128. Bichowsky F.R., Rossini F.D. Thermochemistry of Chemistry Substances, New-York, Reinhold Publishing Corp. ,1936. p.97.
129. Gulbransen E.A., Wysong W.S., Trans. AIMME, 175, 628 (1948).

130. Hikman J.W., Gulbransen E.A., Trans AIMME, 171, 371(1947).
131. Byron E.S., Baker R.F., Trans. Electrochem. Soc., 99, 194-196 (1952).
132. Hall J.X. Metall Progress, 62, 73-78 (August 1952).
133. Bechtold J.H., Trans ASM, 46, 1449-1469 (1954).
134. Marden J.W., Wroughton D.M., Trans. Electrochem. Soc., 89, 217-224 (1946).
135. Bruckart W.L., La - Chance M.H., Craighead C.M., Jaffee R.I., Trans ASM, 45, 286 (1953).
136. Kieffer R., Hotop W., Pubvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Berlin, 1943.p.243-286.
137. Джаффи Р.А. Сб. статей «Молибден». Изд-во ИЛ, Москва, 1962 г., стр. 393, стр.242-244.
138. Тиммонс Дж.А., Ийнглинг Дж., Сб. статей «Молибден». Изд-во ИЛ, Москва, 1962 г., стр. 393, стр.76-80.
139. Мовчан Б.А., Тихоновский А.Л., Курпатов Ю.А. Электроннолучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. Изд-во «Наукова Думка», Киев, 1973 г., 230 с.
140. Норманн Парр. «Зонная очистка и ее техника». Гос. Научно-техническое изд-во литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1963 г., 210 с.
141. P.H.Keck, M. Green, and M.L.Polk, Shapes of Floating Liquid Zones Between Solid Rods, J. appl. Phis, 1953,24,1479.
142. Andrade E.N., Proc. Roy. Soc., 163A, 16 (1937).
143. Р.Магдин. Сб. статей «Молибден». Изд-во ИЛ, Москва, 1962 г., стр. 393, стр.139-143.
144. Hoke J.H., Maddin R., J.Mechanical and Physical Solids, 5, 26 (1950).
145. Ujiiye N., Maddin R., J.Metals, 8, 1011, 1298 (1956).
146. Cojliadge W.D., J.Ind Eng. Chem., 4, 2, (1912).
147. Р.Р.Фримен. Сб. статей «Молибден». Изд-во ИЛ, Москва, 1962г., стр.23, 393 с.
148. Г.И. Абашин и Г.М. Погосян. «Технология получения молибдена». Гос. Научно-техн.изд-во литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1960 г., стр. 148, 256 с.
149. Г. Скотт, В.А. Тэбел, Д.Д. Лотерс. Сборник статей «Молибден». Изд-во ИЛ Москва, 1962 г., стр. 43-45, 393 с.
150. У.Л. Брукарт. Сборник статей «Молибден». Изд-во ИЛ Москва, 1962г., стр.109-110, 393 с.

151. Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. «Разработка технологии извлечения ценных компонентов из отработанных Mo-Ni и Mo-Co катализаторов». Отчет НИР СПб, 2004 г.

152. Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Румянцев В.К. «Процесс сорбционного извлечения молибдена из растворов после содового выщелачивания из отработанных катализаторов». Отчет НИР СПб–Москва, 2005 г.

«ТЕХНОЛОГИЯ МОЛИБДЕНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ»



Шегай Анатолий Александрович

Окончил Московский институт цветных металлов и золота имени М.И.Калинина (ныне Красноярский институт цветных металлов) по специальности металлургия. Получил квалификацию инженера-металлурга, кандидат технических наук, заслуженный изобретатель Республики Узбекистан. Автор 30 научных публикаций, 58 изобретений. Научные интересы – исследование и разработка новых эффективных

технологий получения тугоплавких металлов и сплавов на их основе. Последние годы работал директором Чирчикского филиала Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС); генеральным директором Республиканской корпорации «АлтайНедра» РФ; заместителем генерального директора по экономике и менеджменту на ОАО УзКТЖМ, исполнительным директором ИП «MOVOMET».

Шарицов Хасан Турапович



Окончил Московский институт тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова по специальности химическая технология редких и рассеянных элементов. Получил квалификацию инженера-химика. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии и технологии благородных металлов Ташкентского химико-технологического института, заведовал лабораторией в

Институте общей и неорганической химии АН РУз. Был

директором института «Узрангметлойиха» ассоциации «Узалмаззолото», руководителем Республиканской организации «Спецсплав». Автор более 400 научных публикаций, двух монографий, десяти авторских свидетельств и патентов на изобретения. Научные интересы – исследование и разработка в области физической химии редких и благородных металлов, теоретических основ переработки первичных руд и техногенных отходов металлургических производств. В 1995 г. избран академиком Международной академии информатизации по отделению «Драгоценные металлы и камни».



Шегай Модест Анатольевич

Окончил Московский авиационно-технологический институт (МАТИ) им. К.Э.Циолковского (ныне МАТИ–Российский государственный технологический университет им. К.Э.Циолковского) по специальности инженер-металлург, кандидат технических наук. Автор 20 научных публикаций, 4-х изобретений. Научные интересы – исследования и разработка новых технологий производства и обработки тугоплавких металлов и сплавов на их основе. В последние годы работал начальником технического отдела ОАО УзКТЖМ,

техническим директором ИП «MAGNUS MERAMET».

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Исторические сведения.....	4
2. Свойства молибдена.....	5
2.1. Физические свойства	5
2.2. Химические свойства.....	9
2.3. Состояние молибдена в водных растворах различных реагентов и расплавах.....	13
3. Соединения молибдена.....	14
3.1. Соединения с углеродом	14
3.2. Соединение с сером.....	14
3.3. Галогениды.....	15
3.4. Силициды	17
3.5. Гетерополикислоты и их соли.....	17
3.6. Коррозия в жидких металлах.....	19
4. Молибденовая кислота	20
4.1. Соли молибденовой кислоты	20
4.2. Перекисные соединения	24
4.3. Молибденовые сини.....	25
5. Сырьевые источники молибдена	26
5.1. Минералы молибдена, руды и их обогащение	26
5.2. Обогащение молибденовых руд	28
5.3. Состав молибденовых концентратов.....	30
6. Технология переработки молибденовых рудных концен- тратов.....	32
6.1. Способы переработки молибденовых концентратов	33
6.2. Окислительный обжиг молибденовых концентратов.....	35
6.3. Физико-химические основы окислительного обжига молибденитовых концентратов	36
6.3.1. Кинетика и химизм окисления молибдена	36
6.3.2. Температура воспламенения молибдена.....	38
6.3.3. Образование молибдатов.....	40
7. Печи для обжига молибденовых концентратов.....	44
8. Производство чистой трехокиси молибдена	54
9. Химические способы переработки огарка	57
10. Извлечение молибдена из низкосортных концентратов и отходов производства	64
11. Переработка вульфенитовых концентратов	71

12. Гидрометаллургические способы разложения молибденовых концентратов	72
12.1. Разложение азотной кислотой.....	73
12.2. Окисление молибдена кислородом под давлением (автоклавный процесс).....	76
12.3. Окисление молибденита растворами гипохлорита натрия	84
13. Переработка вторичного молибденсодержащего сырья...85	
13.1. Способы переработки отработанных Mo-Ni и Mo-Co катализаторов	85
13.2. Получение трехокси молибдена из отходов обработки и вторичного металла.....	94
13.3. Получение трехокси молибдена из молибдата кальция	96
14. Технология извлечение молибдена из концентратов	97
14.1. Выщелачивание технического молибденового ангидрида (огарка)	98
14.2. Химизм процесса.....	98
14.3. Факторы, влияющие на процесс выщелачивания	105
14.4. Практика работы на выщелачивании	106
14.5. Контроль производства.....	107
15. Переработка отвалов от выщелачивания технического молибденового ангидрида	107
15.1. Переработка отвалов методом спекания с содой	108
16. Очистка растворов молибдата аммония.....	108
16.1. Осаждение тяжелых металлов	109
17. Аппаратурная схема процесса производства молибдена	113
17.1. Технологическая схема процесса сорбционного извлечения молибдена	116
17.1.1. Подготовка раствора перед сорбцией	117
17.1.2. Сорбция молибдена	118
17.1.3. Отмывка сорбента от исходного раствора	120
17.1.4. Десорбция молибдена	120
17.1.5. Отмывка сорбента от раствора аммиака	121
17.1.6. Перевод сорбента в протонированную форму (регенс-рация сорбента).....	121
17.1.7. Отмывка сорбента от раствора кислоты	122
18. Выделение АМК из десорбатов	122
18.1 Сорбционное извлечение молибдена из тетрамолибдатных маточников.....	124

19. Технология получения металлического молибдена и материалов на его основе	124
19.1 Производство ферромolibдена	124
20. Производство металлического молибдена. Физико-химические основы восстановления молибденного ангидрида водородом	129
20.1. Восстановление молибденового ангидрида водородом	131
20.2. Прессование молибденового порошка	136
20.3. Спекание.	138
21. Молибденовый порошок	139
21.1. Свойства чистых соединений молибдена	139
21.2. Свойства металлического порошка	144
22. Получение компактного молибдена методами порошковой металлургии	150
23. Чистый молибден	154
24. Порошковые сплавы на основе молибдена	159
24.1. Атмосфера спекания	160
24.2. Спекание	165
24.3. Металлические легирующие добавки	166
24.4. Легирование молибдена	177
25. Дуговая плавка молибдена	185
26. Обработка молибдена и его сплавов.	195
27. Первичная обработка порошкового молибдена	200
28. Электроннолучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов	202
28.1 Зонная плавка	207
29. Выращивание монокристаллов молибдена	221
29.1. Линии скольжения на монокристаллах молибдена	221
29.2. Изменение структуры при деформации	226
29.3. Влияние изгиба на электросопротивление	229
30. Потенциальные возможности и будущее молибдена и его сплавов.	231
30.1. Традиционные области применения	233
Использованная литература	241

**АНАТОЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ШЕГАЙ,
ХАСАН ТУРАПОВИЧ ШАРИПОВ,
МОДЕСТ АНАТОЛЬЕВИЧ ШЕГАЙ**

ТЕХНОЛОГИЯ МОЛИБДЕНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ташкент – «Fan va texnologiya» – 2010

**Редактор: М.Миркомиллов
Тех. редактор: А.Мойдинов
Корректор: Ж.Тураханов
Компьютерная
вёрстка: Н.Хасанова**

**Разрешено в печать 15.11.2010. Формат 60x84¹/₁₆.
Гарнитура «Times New Roman». Офсетная печать.
Усл. печ.л. 17,0. Изд. печ.л. 16.**

**Тираж 300. Заказ № 89
Отпечатано в типографии
Фундаментальной библиотеки АН РУз
г. Ташкент, ул. И.Муминова, 13.**