



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 16

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Własności wolframu

Niezwykłe wysoka temperatura topnienia 3422 °C,

Niska prężność pary (temp. wrzenia powyżej 5600 °C),

Wysoka liczba atomowa,

Dobra przewodność elektryczna i cieplna,

Wysoka gęstość i moduł sprężystości (gęstość stałego wolframu 19.25 g/cm³)

Współczynnik rozszerzalności termicznej zbliżony do szkła zwykłego i kwarcowego,

Szeroki zakres promieniowania w widmie widzialnym i duża wydajność promieniowania,

Duża wydajność promieniowania rentgenowskiego.

Zastosowanie wolframu

W różnych stopach jako twarda faza (głównie WC) odporna na ścieranie. Wiele zastosowań w stalach narzędziowych .

Specjalne narzędzia do obróbki mechanicznej i wiercenia w gruncie (twarde węgliki + plastyczna faza wiążąca).

W technologii oświetleniowej – jako włókno w różnego typu lampach, m.in. halogenowych, łukowych itd.

W technologii elektrycznej i elektronicznej: jako tranzystory, diody, tyrystory, kontakty, radiatory.

W technologii wysokotemperaturowej: elementy strukturalne, ściany reaktorów, elementy termopar (W/Re, W/Mo, W/grafit), elementy grzejne.

Zastosowanie wolframu

W technologii promieniowania przenikliwego: jako anody, pojemniki na materiały radioaktywne, elementy osłon radiacyjnych)

W przemyśle chemicznym jako elektrody, dysze, tygle oraz materiał konstrukcyjny.

W technologii kosmicznej: dysze rakiet, reaktory nuklearne pojazdów, silniki jonowe, elementy strukturalne.

W technice wojskowej: rdzenie pocisków przeciwpancernych, dysze w rakietach, pancerze.

W lotnictwie łopatkami turbin.

W technice laserowej katody.

Minerały wolframu

Antoinit	$\text{Al}(\text{WO}_4)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$
Kuprotungstyt	$\text{Cu}_2(\text{WO}_4)(\text{OH})_2$
Ferritungstyt	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{WO}_4)_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Szelit	CaWO_4
Wolframit	$(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$
Tungstenit	WS_2
Tungstyt	$\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Największe znaczenie przemysłowe mają szelity i wolframity.

Największe złoża w Chinach, Kanadzie i krajach dawnego ZSRR.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 16.

Producenci wolframu (wydobycie górnicze w Mg W) r. 2005

Chiny	69 000
Rosja	3 000
Austria	1 400
Portugalia	850
Kanada	750
Korea Półn.	600
Razem	76 500

Cena wolframu gąbczastego 25 – 40 USD/kg

Cena żelazowolframu do 40 USD/kg.

Przerób rud wolframowych

Większość rud wolframowych zawiera mniej niż 1.5 % WO_3 .

Rudy szelitowe po rozdrobnieniu większe kryształy szelitu są wzbogacane grawitacyjnie (np. w hydrocyklonie). Drobniejsze cząstki (szelt jest b. kruchy) muszą jednak być poddane flotacji.

Najczęściej stosuje się kombinacje obu metod. Koncentrat zawiera powyżej 70% WO_3 .

Rudy wolframitowe po rozdrobnieniu poddaje się wzbogacaniu grawitacyjnemu, często w połączeniu z magnetycznym.

Wolframit posiada słabe własności magnetyczne.

Koncentrat zawiera powyżej 65 % WO_3 .

Przygotowanie rudy lub złomu wolframowego

Ługowanie koncentratu szelitowego kwasem solnym w temperaturze pokojowej w celu usunięcia fosforu, arsenu i siarki.

Prażenie na powietrzu w temperaturze 500 – 600 °C w celu utlenienia odczynników flotacyjnych. Przy dużych zawartościach siarczku i węglanu wapnia w koncentracie tworzy się podczas prażenia nierozpuszczalny gips. Zachodzi także odpędzanie arsenu i siarki w postaci tlenków.

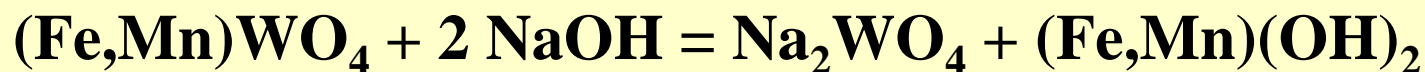
Mielenie dla koncentratów szelitowych wzbogacanych grawitacyjnie i dla wszystkich koncentratów wolframitowych. Wielkość ziaren powinna być poniżej 0.1 mm.

Utlenianie złomu na powietrzu w temperaturze 700 – 800 °C ułatwia późniejsze ługowanie ciśnieniowe.

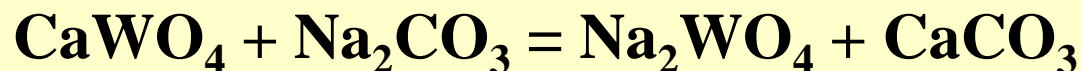
Ługowanie zasadowe

- Pod ciśnieniem atmosferycznym przy użyciu stężonego NaOH (15 moli/l) w temperaturze 100 – 145 °C z późniejszym rozcieńczaniem,

- Ciśnieniowe przy użyciu rozcieńczonego NaOH



Koncentraty szelitowe ługuje się roztworem Na₂CO₃. Proces jest wolniejszy, ale daje wyższy stopień wyługowania i nie wymaga autoklawu ze stopu Inconel (wystarczy stal niskowęglowa).



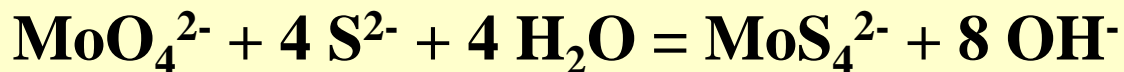
Oczyszczanie roztworu

Roztwór wolframianu sodowego zawiera zanieczyszczenia przede wszystkim krzemianów ze skały płonej. Usuwane są one dodatkiem siarczanu glinu lub siarczanu magnezu przy $\text{pH} = 8 - 11$.

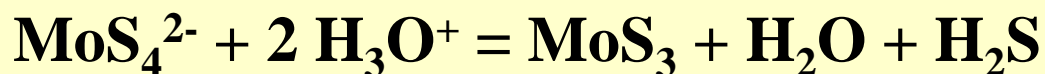
Przy wyższych zawartościach SiO_2 stosuje się oczyszczanie dwustopniowe, najpierw siarczanem magnezu przy $\text{pH} = 8 - 11$, a potem siarczanem glinu przy $\text{pH} = 7 - 8$.

Przy tych operacjach usuwane są również fosforany i fluorki.

Usuwanie molibdenu (który z zasady występuje w rudach wolframowych i przechodzi do roztworu podczas ługowania) odbywa się przez działanie siarczku sodowego do roztworu obojętnego lub słabo zasadowego.



Tworzą się tiomolibdeniany, a po zakwaszeniu roztworu kwasem siarkowym do pH = 2.5 – 3 molibden strąca się jako trójsiarczek.



Podczas tej operacji wraz z molibdenem usuwane są również As, Sb, Bi, Pb i Co.

Przetworzenie wolframianu sodowego w wolframian amonowy odbywa się obecnie prawie wyłącznie przez ekstrakcję lub wymianę jonową.

Stężenie jonów sodowych musi być obniżone z poziomu ok. 70 mg/l do mniej niż 10 g/l.

Roztwór wolframianu sodowego (pH = 2 – 3) zmieszany jest z fazą organiczną, która pochłania jony poliwolframianowe. 11

Faza organiczna zawiera 3 substancje:

Aminę (pochodna amoniaku) – tworzy kompleks z jonem wolframianowym,

Alkohol (izodekanol) pełni funkcję tzw. modyfikatora – zwiększa rozpuszczalność kompleksu

Rozpuszczalnik – nafta.

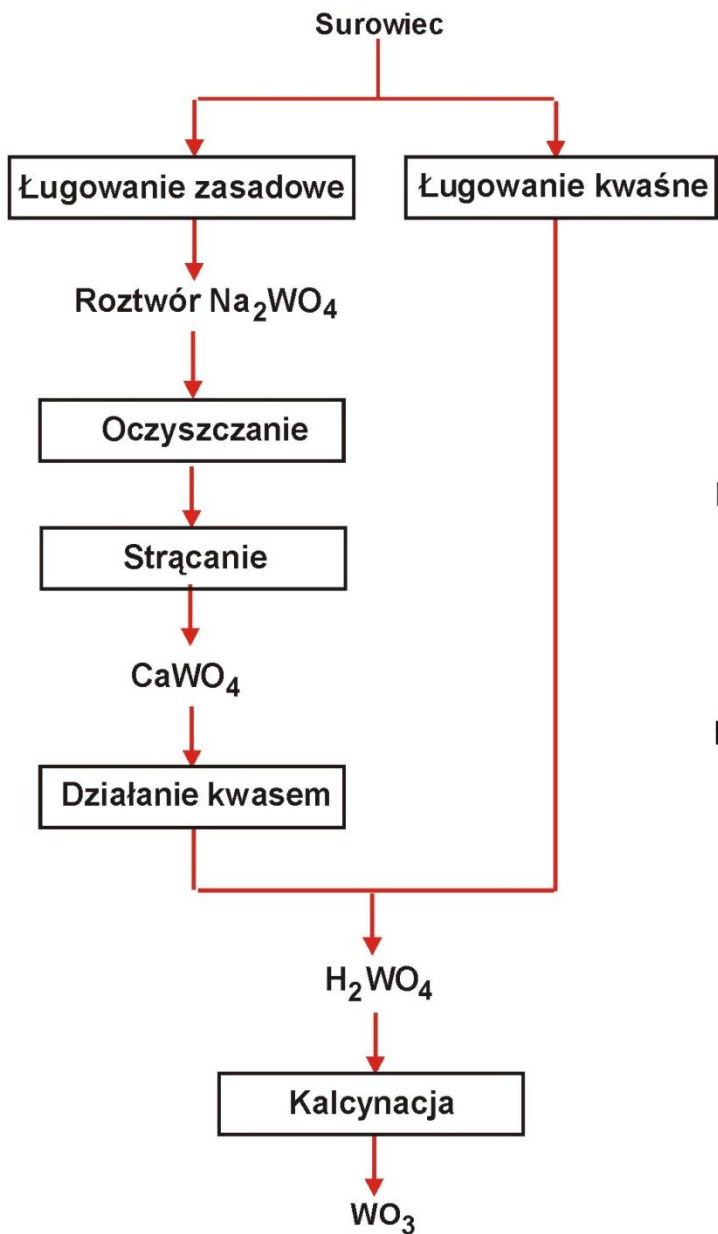
Faza organiczna jest przemywana zdejonizowaną wodą.

Reekstrakcja – odzysk jonu poliwolframianowego $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ zachodzi pod działaniem rozcieńczonego roztworu amoniaku.

Krystalizacja poliwolframianu amonowego

Przy odparowaniu roztworu poliwolframianu amonowego $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ woda i amoniak odparowują, pH roztworu maleje, a poliwolframian krystalizuje.

PROCES KLASYCZNY



NOWY PROCES



Woda z amoniakiem jest skraplana i zawracana do procesu ekstrakcji.

Przy ogrzewaniu do 400 - 800 °C amoniak i woda są uwalniane.

W wyniku procesu:

- w obecności powietrza powstaje żółty WO_3**
- bez obecności powietrza powstaje błękitny WO_3 , który zawiera również niższe tlenki wolframu.**

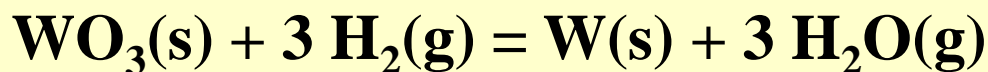
Proces kalcynacji prowadzi się na ogół w piecach obrotowych.

Redukcja do wolframu metalicznego

Obecnie wolfram produkuje się prawie wyłącznie przez redukcję wodorem tlenku WO_3 albo WO_{3-x} wysokiej czystości.

Redukcja węglem używana jest tylko do produkcji węgla wolframu.

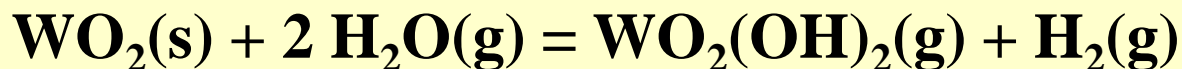
Podczas redukcji w niższych temperaturach (600 °C) i przy niższej zawartości pary wodnej redukcja zachodzi poprzez dyfuzję tlenu w stanie stałym.



Po zredukowaniu otrzymuje się wolfram gąbczasty.

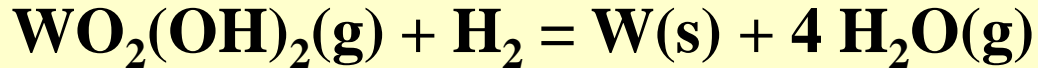
Przy wyższej temperaturze i wyższej zawartości pary wodnej proces zachodzi z udziałem transportu w fazie gazowej w trzech etapach:

- Tworzenie $\text{WO}_2(\text{OH})_2$



- Transport $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ do częściowo zredukowanego tlenku wolframu (o niższej zawartości tlenu),

- Redukcja $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ wodorem na powierzchni tlenku lub metalicznego wolframu.



Redukcja na skalę przemysłową prowadzona jest w piecach przepychowych (materiał w łódkach) lub obrotowych.

Poszczególne strefy pieca mają temperaturę od 600 do 1100°C. Wodór dostarczany jest na ogół w przeciwnym kierunku.

Wielkość proszku W (do 60 μm) zależna jest od parametrów procesu takich jak temperatura, grubość warstwy, przepływ wodoru, czas przebywania w piecu.

Niewielki dodatek soli metali alkalicznych (Li, Na) działa katalitycznie na wzrost ziaren proszku W (100 – 200 μm).

Wolfram w postaci kompaktowej (drut, pręty) otrzymywany jest prawie wyłącznie metodami metalurgii proszków przy długotrwałym spiekaniu w temperaturze do 2800 °C.

Przetapianie jest możliwe, lecz otrzymany wolfram posiada grube ziarno.

Własności molibdenu

Srebrzysto-szary metal, bardzo twardy, chociaż nieco bardziej plastyczny niż wolfram.

Metal o wysokiej temperaturze topnienia 2623 °C. Jedynie ren, tantal, osm i wolfram mają wyższe temperatury topnienia.

Temperatura wrzenia powyżej 4600 °C.

Gęstość 10.28 g/cm³ w temperaturze otoczenia. Gęstość ciekłego molibdenu 9.3 g/cm³.

Molibden nie reaguje z tlenem ani wodą w temperaturze otoczenia, lecz w podwyższonych temperaturach utlenia się dość łatwo.

Minerały molibdenu

Molibdenit **MoS₂**

Wulfenit **PbMoO₄**

Powelit **CaMoO₄**

Główne złoża: USA, Chiny, Kanada, Chile (molibden występuje tu w rudach miedzi), Peru.

Pierwsza kopalnia rud molibdenu była w płd. Norwegii.

Rudy molibdenu są jedynym źródłem renu.

Roczna światowa produkcja molibdenu wynosi ok. 80 tys. ton.

Zastosowanie molibdenu

Stale o najwyższej wytrzymałości (8 – 25 % Mo)

Rocznie zużywa się 43 tys ton molibdenu jako składnika stali.

Jako katalizator w przemyśle petrochemicznym.

Molibden stosuje się często zastępczo za wolfram.

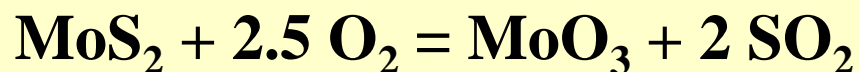
Dwusiarczek molibdenu jest znakomitym smarem wysokotemperaturowym oraz służy jako ochronna powłoka na metalach, o dużej odporności na wysokie temperatury.

Najwyższa w historii cena molibdenu w r. 2005 sięgała 100 USD/kg.

Otrzymywanie molibdenu

Do rud molibdenitowych stosuje się flotację, przeważnie kilkakrotną. Koncentrat po wzbogaceniu zawiera do 50 % Mo.

Następnie ruda jest prażona w temperaturach 600 – 650 °C. w celu usunięcia siarki i uzyskania tlenku MoO₃.

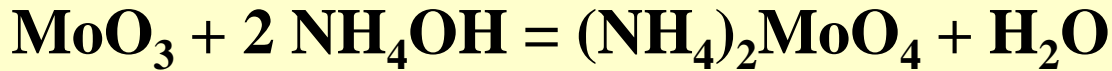


Podczas prażenia utleniają się również siarczki żelaza, miedzi, cynku, ołowiu i wapnia, które tworzą molibdeniany

Trójtlenek molibdenu otrzymuje się z wyprażonego koncentratu dwoma metodami:

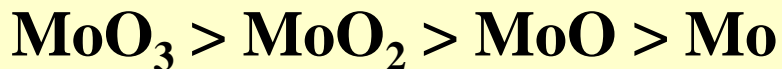
- Przez destylację – MoO₃ jest lotny i łatwo go odparować. Proces prowadzi się w temp. 900 – 1100 °C w strumieniu powietrza.

- Przez ługowanie roztworem amoniaku lub sody:



Oczyszczony roztwór zagęszcza się przez odparowanie w 80°C; wydzielają się kryształy $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$. Przez prażenie tego związku w temp. do 500 °C uzyskuje się MoO_3 .

Proszek metalicznego molibdenu wytwarza się w procesie redukcji MoO_3 wodorem:



Pierwsze stadium redukcji prowadzone jest w 450 °C, drugie w 650 – 950 °C, trzecie w 1000 – 1100 °C.

Zwarty molibden otrzymuje się przez prasowanie i spiekanie lub przetapianie w łuku elektrycznym lub piecu plazmowym.

Własności chromu

Chrom jest stalowo-szarym kruchym metalem.

Gęstość stałego chromu 7.19 g/cm^3 , ciekłego w temperaturze topnienia 6.3 g/cm^3 .

Temperatura topnienia $1907 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura wrzenia $2671 \text{ }^\circ\text{C}$.

Chrom na powietrzu ulega pasywacji tlenem, tworzy się warstwa grubości kilku atomów, przez którą tlen nie jest w stanie dyfundować.

Minerały chromu

•
Zdecydowanie najważniejszym minerałem chromu jest spinel $(\text{Fe}^{\text{II}},\text{Mg})\text{O}\cdot(\text{Cr},\text{Al},\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_3$.

**Naturalne spinele chromowe zawierają 33 – 55 % Cr_2O_3 ,
0 - 30 % Fe_2O_3 , 0 - 30 % Al_2O_3 , 6 – 18 % FeO i 10 – 32 % MgO .**

Spinele chromowe noszą nazwę chromitu (właściwie $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Najbogatsze rudy chromu zawierają 75 – 85 % obj. chromitu.

Największe wydobywanie chromitu (2005 r.):

Płd. Afryka, Kazachstan, Indie, Turcja, Zimbabwe, Rosja.

Producenci żelazochromu (2005 r.):

Płd. Afryka 2.58 mln ton

Kazachstan 1.16 mln ton

Chiny 0.75 mln ton

Indie 0.61 mln ton

Rosja 0.58 mln ton

Światowa produkcja 6.57 mln ton

W Polsce produkowano niewielkie ilości żelazochromu w Siechnicach pod Wrocławiem.

**Cena żelazochromu (60-65 % Cr) wysokowęglowy 1.3 USD/kg.
niskowęglowy 2.6 USD/kg**

Chrom aluminotermiczny 6.8 USD/kg

Chrom elektrolityczny przetopiony próżniowo 10.3 USD/kg

Zastosowanie chromu

W różnego typu stalach, przede wszystkim nierdzewnych. Generalnie chrom podnosi twardość, odporność na pękanie i pełzanie, odporność na korozję i utlenianie.

Żeliwa również mogą zawierać do 30 % chromu.

Chrom jest składnikiem licznych stopów metali nieżelaznych żelazem i niklem, niklem i kobaltem, glinem, tytanem i miedzią.

Wzbogacanie rud

• Bogate rudy wzbogacano ręcznie.

Obecnie najczęściej stosuje się metody grawitacyjne (np. hydrocyklony).

Wydajność procesu wzbogacania wynosi 65 – 85%.

Ługowanie

Ługowanie alkaliczne – drobno zmielona ruda jest prażona z Na_2CO_3 w temperaturze $1100\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze utleniającej.

Tworzy się chromian sodowy, który jest ługowany wodą.

Większość skały płonej jest nierozpuszczalna.

Roztwór zawierający chrom sześciowartościowy może być zredukowany gazowym SO_2 i użyty do elektrolizy.

Można też wykrystalizować $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, który może być przetworzony w CrO_3 (elektrowydzielanie) lub Cr_2O_3 (przeróbka metalotermiczna).

Ługowanie kwaśne. Ruda chromowa może też być ługowana kwasem w obecności utleniacza. Jednak rozpuszczają się przy tym związki Fe, Al i Mg i muszą być z roztworu usunięte.

Częściej stosowaną procedurą jest redukcja rudy węglem, wytworzenie żelazochromu, który jest mielony i rozpuszczany w kwasie siarkowym.

Jedynym zanieczyszczeniem jest żelazo, które wykryszcza jako siarczan żelazo(II)-amonowy.

Chrom w roztworze posiada wartościowość 3+ i jest poddany elektrowydzielaniu.

Produkcja metalicznego chromu

Redukcja aluminotermiczna stosowana jest do Cr_2O_3 .

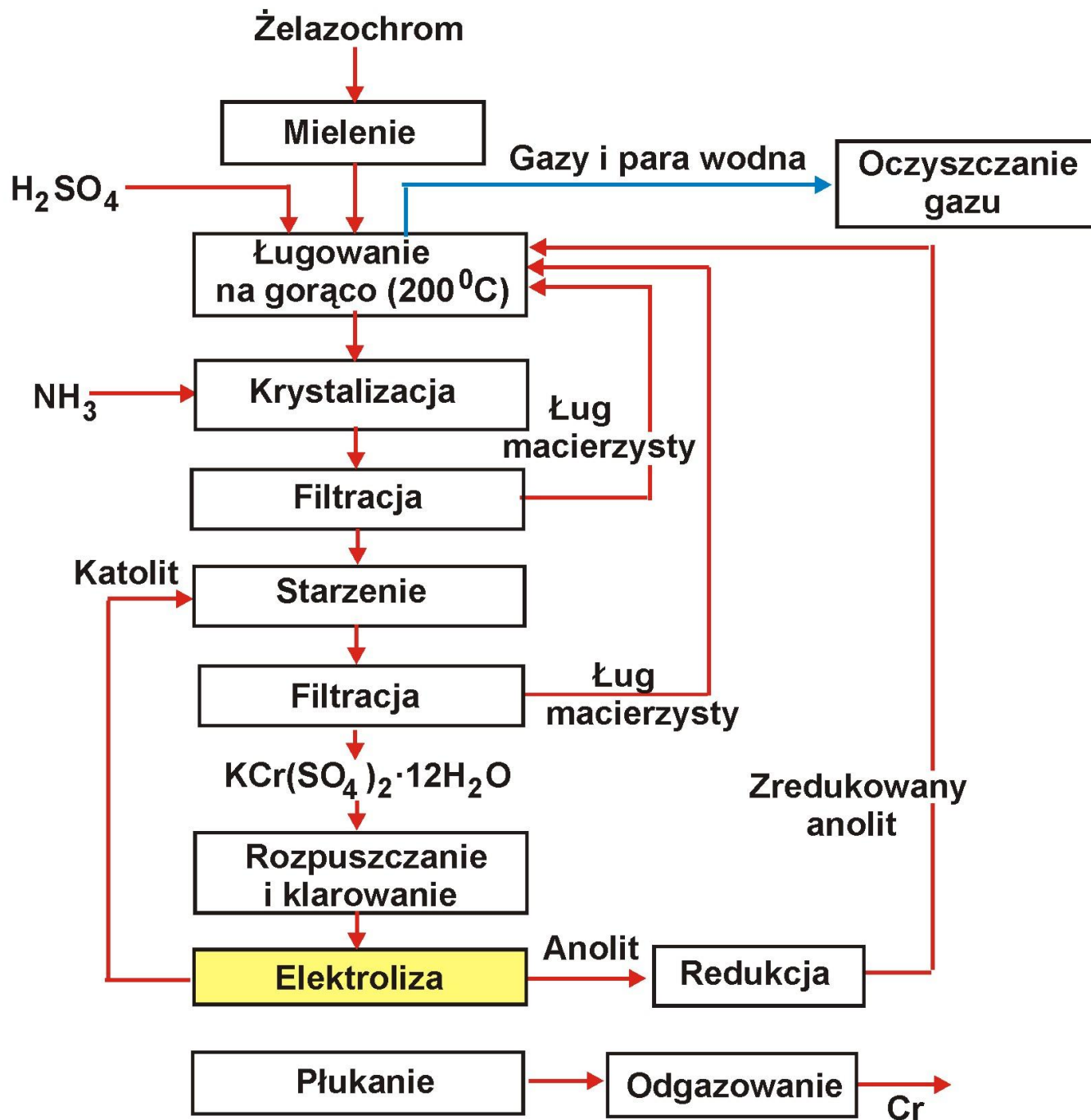
Proszek Al oraz Cr_2O_3 o podobnych rozmiarach są mieszane.

Mieszanka umieszczana jest w reaktorze wyłożonym Al_2O_3 i zapalana przy pomocy KClO_4 lub elektrycznie. W wyniku reakcji egzotermicznej temperatura przekracza $2000\text{ }^\circ\text{C}$, co pozwala na dobre oddzielenie metalu od żużla.

Tlenek chromu można także zredukować węglem, który dodawany jest do brykietów z Cr_2O_3 . Proces prowadzi się w piecu o temperaturze $1400\text{ }^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu ok. 40 Pa przez okres ok. 100 godz .

Elektrolityczne otrzymywanie chromu

Przygotowanie koncentratu do przerobu metodą elektrolizy przez prażenie utleniające z alkaliami albo bezpośrednio rozpuszczanie w kwasie. Największe znaczenie przemysłowe ma przerób żelazochromu, który po rozdrobnieniu jest ługowany kwasem siarkowym.



Przy chłodzeniu roztworu żelazo wytrąca się w postaci $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$.

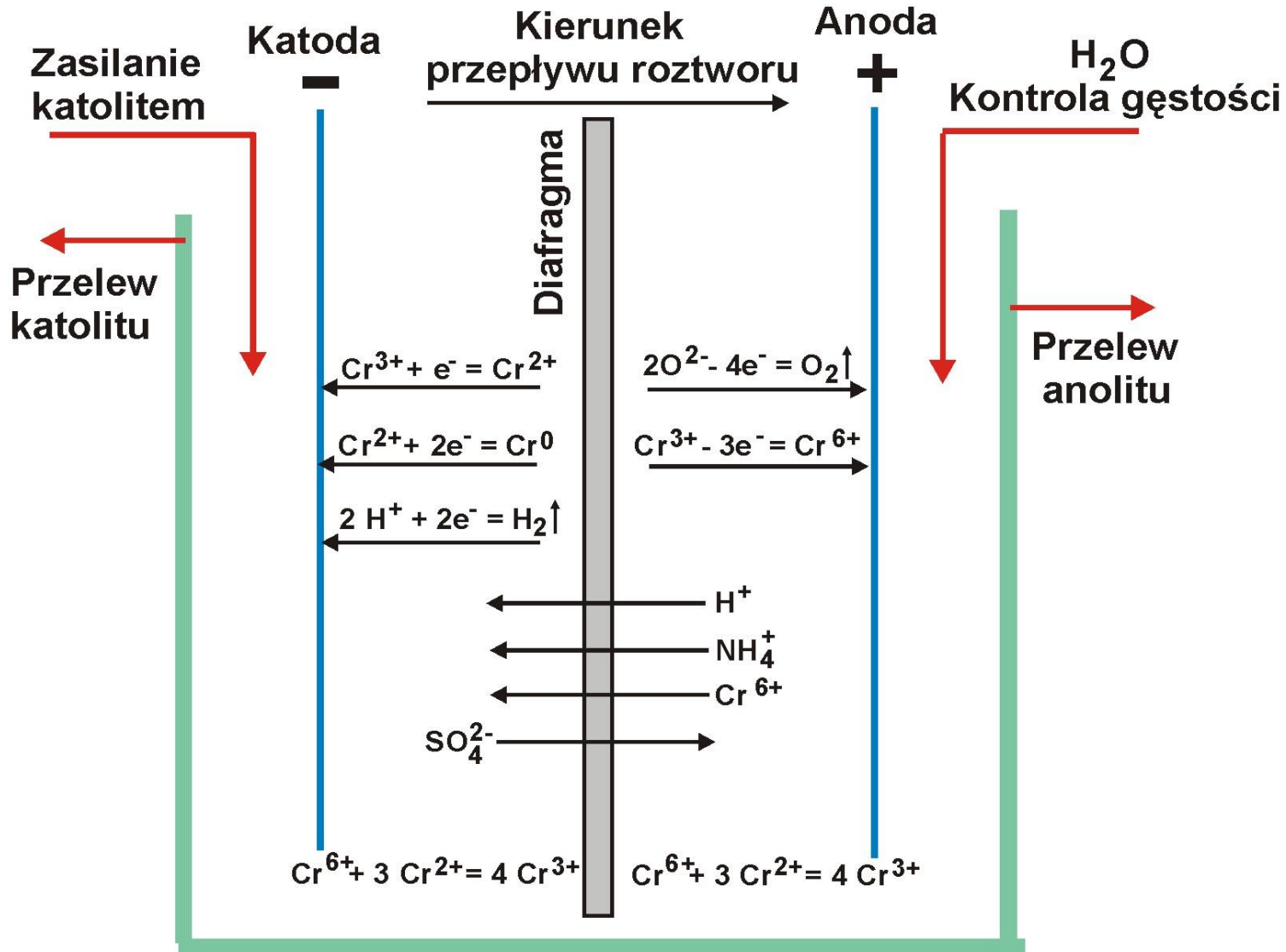
Dalsze oczyszczanie prowadzi się przez wydzielenie nierozpuszczalnego związku chromu – alunu. Do jego krystalizacji potrzebne jest starzenie w temperaturze 30 °C.

Po odprowadzeniu roztworu (który po oczyszczeniu służy do ługowania) alun rozpuszcza się i wprowadza do przestrzeni katodowej.

Roztwór z przestrzeni anodowej zawiera Cr(VI), który jest redukowany przez SO_2 . Tworzy się w ten sposób H_2SO_4 (do ługowania).

W konstrukcji elektrolizera konieczna jest diafragma, która zapobiega przenikaniu Cr(VI) do przestrzeni katodowej, gdzie byłby on redukowany przez Cr(II) – spadek wydajności.

Schemat elektrolitycznego otrzymywania chromu



W elektrolizerze utrzymuje się stały niewielki przepływ elektrolitu z przestrzeni katodowej do anodowej

Własności wanadu

• **Wanad jest srebrzysto-szarym, miękkim i plastycznym metalem.**

Gęstość stałego wanadu 6.0 g/cm³, ciekłego 5.5 g/cm³.

Temperatura topnienia 1910 °C, temp. wrzenia 3407 °C.

Posiada dobrą odporność na korozję w kwasach solnym i siarkowym oraz w alkaliach.

Minerały wanadu

Zawartość wanadu w skorupie ziemskiej wynosi 0.015 %, czyli więcej niż cyny czy miedzi. Związki wanadu nie tworzą większych skupień, lecz występują jako domieszka rud żelaza, miedzi, ołowiu i cynku.

Najważniejsze minerały:

Wanadynit $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

Patronit VS_4

Karnotyt $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Wanad jest także obecny w boksytach i złożach paliw (ropa, węgiel, piaski roponośne).

Zastosowanie wanadu

• **W stalach odpornych na korozję, stalach mikrostopowych itd.**

Stopy specjalne Al-Ti-V na silniki odrzutowe i części samolotów.

Jako dodatek do żeliw.

Folia wanadowa jest używana do tworzenia wykładziny tytanowej na stali

Pięciotlenek wanadu jest klasycznym katalizatorem przy produkcji kwasu siarkowego.

Cena żelazowanadu 80 % 27 USD/kg.

Produkcja wanadu

• **Wanad wytwarzany jest głównie z żużla otrzymanego przy wstępnej redukcji rudy tytanowo-magnetytowej w elektrycznych piecach łukowych.**

Żużel jest rozdrabniany i oddzielany od granulek żelaza. Następnie jest spiekany z sodą lub chlorkiem sodowym w piecu obrotowym.

Spiek ługowany jest wodą lub słabym H_2SO_4 .

Po przeróbce hydrometalurgicznej wanad pozostaje w osadzie w postaci tlenku V_2O_5 .

Czysty wanad metaliczny otrzymuje się przez redukcję tlenków wanadu wapniem (przy temperaturze 900 – 950 °C) lub węglem (przy temperaturach powyżej 1000 °C i pod próżnią)