

---

Н.П. Лякишев  
М.И. Гасик  
В.Я. Дашевский

## **Металлургия ферросплавов**

Часть 2. Metallургия сплавов вольфрама,  
молибдена, ванадия, титана,  
щелочноземельных  
и редкоземельных металлов, ниобия,  
циркония, алюминия, бора

Учебное пособие

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1126

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ  
И СПЛАВОВ

МИСИС



Кафедра экстракции и рециклинга черных металлов

Н.П. Лякишев

М.И. Гасик

В.Я. Дашевский

## **Металлургия ферросплавов**

Часть 2. Metallургия сплавов вольфрама,  
молибдена, ванадия, титана,  
щелочноземельных  
и редкоземельных металлов, ниобия,  
циркония, алюминия, бора

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по  
образованию в области металлургии в качестве учебного  
пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности Metallургия черных  
металлов

Москва Издательство «УЧЕБА» 2007

УДК 669.168  
Л97

Рецензент  
канд. техн. наук *Г.И. Котельников*

**Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я.**

Л97     Металлургия ферросплавов. Ч. 2. Metallургия сплавов вольфрама, молибдена, ванадия, титана, щелочноземельных и редкоземельных металлов, ниобия, циркония, алюминия, бора: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 152 с.

В пособии изложены физико-химические основы высокотемпературных процессов получения сплавов вольфрама, молибдена, ванадия, титана, щелочноземельных и редкоземельных металлов, ниобия, циркония, алюминия, бора углеродо-, силико- и алюминотермическими методами. Рассмотрены технологии промышленного производства этих ферросплавов, характеристики шихтовых материалов, технологические параметры процессов выплавки.

Задача пособия состоит в формировании у студентов представлений о теории и современных технологиях производства ферросплавов.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 150101 «Металлургия черных металлов», а также рекомендуется для специальностей 150109 «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов» и 150102 «Металлургия цветных металлов».

© Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС), 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	6
6. Ферровольфрам.....	7
6.1. Свойства вольфрама и его соединений .....	7
6.2. Минералы, руды и концентраты вольфрама .....	10
6.3. Технология получения ферровольфрама углеродосиликотермическим способом .....	11
6.4. Технология получения ферровольфрама алюминотермическим способом .....	16
7. Ферромolibден.....	18
7.1. Свойства молибдена и его соединений .....	18
7.2. Минералы, руды и концентраты молибдена .....	23
7.3. Окислительный обжиг молибденитового концентрата .....	24
7.4. Технология получения ферромolibдена внепечным силикоалюминотермическим способом .....	26
8. Феррованадий .....	30
8.1. Свойства ванадия и его соединений .....	30
8.2. Минералы, руды и концентраты ванадия .....	35
8.3. Технология металлургического передела ванадийсодержащих концентратов .....	36
8.4. Технология химического передела ванадийсодержащих шлаков .....	39
8.5. Термодинамика реакций восстановления ванадия из оксидов.....	41
8.6. Технология получения феррованадия силикоалюминотермическим способом .....	41
8.7. Технология получения феррованадия алюминотермическим способом .....	44
8.8. Технология получения ферросиликованадия .....	44
8.9. Технология получения азотированного феррованадия .....	45
9. Ферротитан.....	46
9.1. Свойства титана и его соединений .....	46
9.2. Минералы, руды и концентраты титана .....	53
9.3. Термодинамика реакций восстановления титана .....	53
9.4. Окислительный обжиг титановых концентратов .....	55
9.5. Технология диспергирования алюминия .....	55

9.6. Технология получения ферротитана алюминотермическим способом .....	56
9.7. Технология получения металлического титана магнийтермическим способом.....	61
10. Ферросплавы со щелочноземельными металлами .....	66
10.1. Карбид кальция и силикокальций .....	66
10.1.1. Свойства кальция и его соединений .....	67
10.1.2. Технология выплавки карбида кальция.....	71
10.1.3. Технология выплавки силикокальция .....	74
10.2. Ферросиликобарий и алюминобарий .....	79
10.2.1. Свойства бария и его соединений .....	80
10.2.2. Технология выплавки ферросиликобария.....	85
10.2.3. Технология выплавки алюминобария.....	86
10.3. Ферросиликостронций .....	87
10.3.1. Свойства стронция и его соединений .....	87
10.3.2. Минералы и руды стронция.....	91
10.3.3. Технология выплавки ферросиликостронция.....	91
10.4. Ферросиликомагний .....	92
10.4.1. Свойства магния и его соединений .....	92
10.4.2. Минералы и руды магния .....	95
10.4.3. Технология получения магния и магниевых ферросплавов .....	95
10.5. Бериллий.....	96
10.5.1. Свойства бериллия и его соединений .....	97
10.5.2. Минералы и руды бериллия .....	97
10.5.3. Технология получения бериллия .....	98
11. Феррониобий.....	99
11.1. Свойства ниобия и его соединений .....	99
11.2. Минералы и руды ниобия .....	104
11.3. Термодинамика реакций восстановления ниобия .....	105
11.4. Технология получения феррониобия алюминотермическим способом .....	106
12. Ферросиликоцирконий и ферроалюминоцирконий .....	110
12.1. Свойства циркония и его соединений .....	110
12.2. Минералы, руды и концентраты циркония .....	116
12.3. Термодинамика реакций восстановления циркония .....	116
12.4. Технология получения ферросиликоциркония алюминотермическим способом .....	117

12.5. Технология получения ферроалюминоциркония алюминотермическим способом .....	119
13. Силикоалюминий .....	121
13.1. Свойства алюминия и его соединений .....	121
13.2. Минералы и руды алюминия .....	125
13.3. Технология производства силикоалюминия .....	126
14. Ферробор и карбид бора .....	130
14.1. Свойства бора и его соединений .....	130
14.2. Минералы и руды бора .....	133
14.3. Термодинамика реакций восстановления бора .....	134
14.4. Технология получения ферробора .....	134
14.5. Технология получения карбида бора .....	138
15. Ферросплавы с редкоземельными металлами .....	141
15.1. Свойства редкоземельных металлов и их соединений .....	141
15.2. Минералы, руды и концентраты редкоземельных металлов .....	147
15.3. Технология получения ферросплавов с редкоземельными металлами .....	148
Библиографический список .....	151

## Предисловие

Данное издание представляет собой вторую часть пособия к лекциям по учебной дисциплине «Металлургия ферросплавов» (всего 3 части). В тексте пособия студент может найти необходимые сведения по теории и технологии металлургии ферросплавов. С рядом положений, изложенных в данном пособии, студенты могли кратко ознакомиться ранее в курсе «Теория металлургических процессов». Однако материалы, представленные в данном пособии, не только существенно расширяют знания студентов в области теории металлургических процессов, касающихся производства ферросплавов, но и подробно освещают технологические аспекты этих процессов.

В первой части пособия были изложены основы теории и практики процессов производства ферросплавов кремнистой, марганцевой и хромистых групп.

В настоящем пособии изложены физико-химические основы высокотемпературных процессов получения сплавов вольфрама, молибдена, ванадия, титана, щелочноземельных и редкоземельных металлов, ниобия, циркония, алюминия, бора углеродо-, силико- и алюминотермическими методами. Рассмотрены технологии промышленного производства этих групп ферросплавов, характеристики шихтовых материалов, технологические параметры процессов выплавки, электрические и конструктивные параметры печей для выплавки этих групп ферросплавов.

## 6. ФЕРРОВОЛЬФРАМ\*

Вольфрам был открыт и выделен в виде вольфрамового ангидрида  $WO_3$  в 1781 г. К. Шееле из минерала тунгстена, позднее названного шеелитом. Содержание вольфрама в земной коре составляет  $5 \cdot 10^{-4} \%$ . Ферровольфрам был впервые получен в 1893 г. алюминотермическим методом. Вольфрам широко применяется в современной технике в виде чистого металла и в ряде сплавов. Его используют для легирования инструментальных, конструкционных, быстрорежущих и других сталей, он входит в состав металлокерамических сплавов, обладающих высокой твердостью и износостойкостью, твердых сплавов на основе карбида вольфрама, жаропрочных и некоторых специальных сплавов. Тугоплавкость и низкое давление пара при высоких температурах делают вольфрам незаменимым для деталей электровакуумных приборов в радио- и рентгентехнике, а также для получения нитей и спиралей в лампах накаливания. В различных областях техники используют некоторые химические соединения вольфрама, например,  $Na_2WO_4$ ,  $WS_2$  и др.

### 6.1. Свойства вольфрама и его соединений

Вольфрам (W) – элемент VI В группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Порядковый номер вольфрама 74, атомная масса 183,85, конфигурация электронной оболочки  $5d^46s^2$ , валентность от 2 до 6 (наиболее устойчивы соединения высшей валентности), плотность 19,3...19,9 г/см<sup>3</sup>, температура плавления вольфрама 3410 °С, температура кипения 5930 °С.

**Система W – Fe.** Вольфрам сужает область  $\gamma$ -Fe (рис. 6.1). При стандартном содержании вольфрама в промышленном ферровольфраме >60 %, температура расплава составляет около 2580 °С.

---

\*Разделы с 1-го по 5-й приведены в части 1 пособия (см.: Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. Металлургия сплавов кремния, марганца и хрома: Учеб. пособие. М.: МИСиС, 2006. 117 с.).



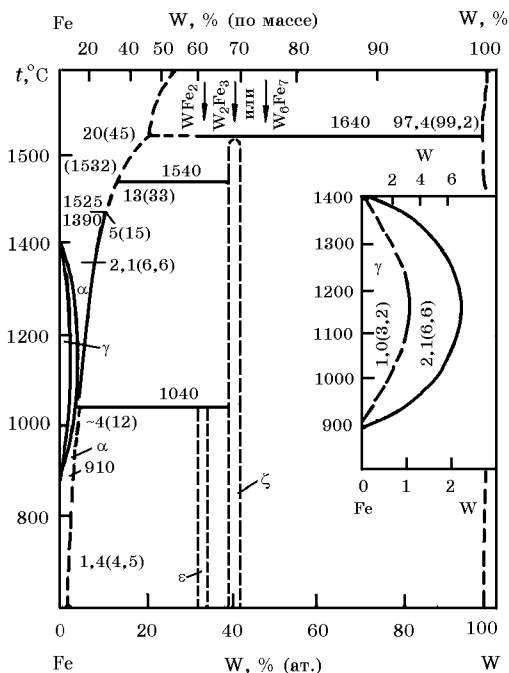
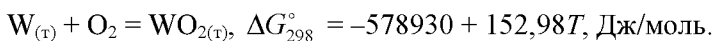
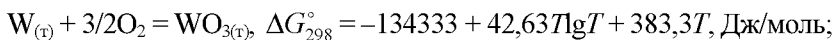


Рис. 6.1. Диаграмма равновесного состояния системы W – Fe

**Система W – O.** Вольфрам с кислородом образует ряд оксидов  $WO_2$ ,  $W_4O_{11}$  и  $WO_3$  (рис. 6.2). Некоторые свойства кислородных соединений вольфрама приведены ниже:

	$WO_3$	$WO_2$
Цвет	Лимонно-желтый	Темно-коричневый
Кристаллическая решетка	Моноклинная	Моноклинная
Плотность, $\text{г/см}^3$	7,2...7,4	10,9...11,1
$\Delta C_P^\circ$ , Дж/(моль·К)	79,7	55,8
$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ , кДж/моль	-841,3	-588,1
$\Delta S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	81,6	50,6

Температурные зависимости энергии Гиббса реакций образования оксидов имеют вид:



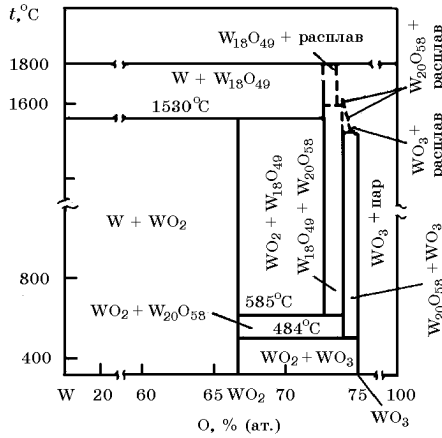


Рис. 6.2. Диаграмма равновесного состояния системы W – O

**Система W – C.** В системе W – C (рис. 6.3) образуются карбиды  $W_2C$  (3,16 % C) и WC (6,13 % C). Энергия Гиббса образования карбидов вольфрама  $W_2C$  и WC из элементов соответственно равна:  $\Delta G_{298}^\circ(W_2C) = -49100$  Дж/моль,  $\Delta G_{298}^\circ(WC) = -37620$  Дж/моль. Плотность  $W_2C$  –  $17,5$  г/см<sup>3</sup>, WC –  $15,5$  г/см<sup>3</sup>, температура плавления соответственно равна 2795 и 2785 °C.

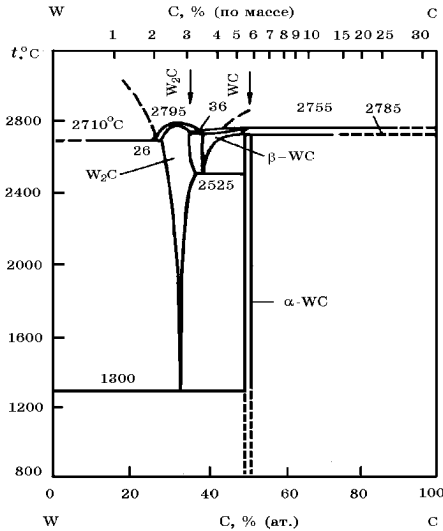
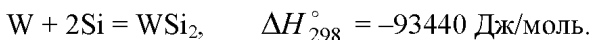
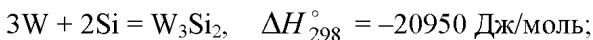


Рис. 6.3. Диаграмма равновесного состояния системы W – C

**Система W – Si.** В системе W – Si (рис. 6.4) образуются силициды  $W_3Si_2$  (9,24 % Si) и  $WSi_2$  (23,4 % Si) по реакциям:



Температура плавления  $W_3Si_2$  и  $WSi_2$  соответственно 2310 и 2065 °С.

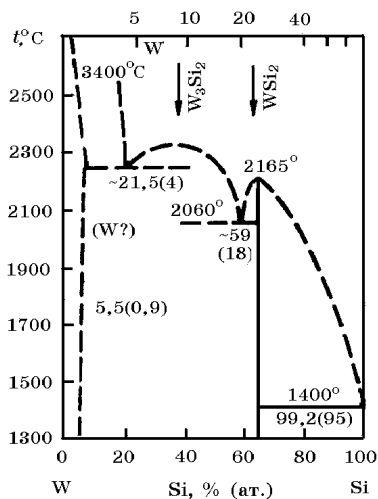


Рис. 6.4. Диаграмма равновесного состояния системы W – Si

## 6.2. Минералы, руды и концентраты вольфрама

Промышленное значение имеют в основном следующие минералы: ферберит  $FeWO_4$ , гюбнерит  $MnWO_4$ , вольфрамит  $(Fe, Mn)WO_4$  и шеелит  $CaWO_4$  (табл. 6.1). Гюбнерит и ферберит самостоятельно встречаются редко, обычно они образуют изоморфную смесь – вольфрамит, в которой марганец и железо могут замещать друг друга в решетке минерала.

Руды вольфрама содержат в среднем 0,2...0,5 %  $WO_3$ , редко превышая 1 %. Часто они включают минералы молибдена, олова, меди, мышьяка и других элементов. Основные месторождения вольфрамовых руд в странах СНГ находятся в России и Казахстане. Богатые вольфрамовые руды добывают в Китае, Корее, Мьянме, США, Испании, Португалии, Боливии и Австралии.

## Некоторые свойства минералов вольфрама

Минерал	Химическая формула	WO <sub>3</sub> , %	W, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	Твердость по Моосу
Ферберит	FeWO <sub>4</sub>	76,3	60,5	7,5	4,5
Гюбнерит	MnWO <sub>4</sub>	76,6	60,7	7,1	4,0
Вольфрамит	(Fe,Mn)WO <sub>4</sub>	76,5	60,6	7,1...7,5	4,0...4,5
Шеелит	CaWO <sub>4</sub>	80,6	63,9	5,8...6,2	4,5...5,0

Руды подвергают обогащению различными сложными способами с получением концентратов (табл. 6.2). Для получения чистого оксида WO<sub>3</sub>, необходимого для производства металлического вольфрама, применяют сложные химические и гидрометаллургические схемы переработки шеелитовых и вольфрамитовых концентратов.

В шеелитовых концентратах содержится 45...65 % WO<sub>3</sub>. Пустая порода представлена кварцем, кальцитом и флюоритом. Сопутствующими минералами часто являются молибденит и повелит. В концентратах Тырнаузского месторождения (Северный Кавказ, Россия) содержание окисленного молибдена, часть которого изоморфно связана с шеелитом, достигает 2,5...3 %. Переработка таких концентратов позволяет получать чистый оксид WO<sub>3</sub>. Вольфрамовые концентраты с повышенным содержанием серы (1...7 %) подвергают окислительному обжигу в одноподовой печи (площадь пода 18 м<sup>2</sup>), при этом получают концентрат, содержащий 0,12...0,56 % S.

### 6.3. Технология получения ферровольфрама углеродосиликотермическим способом

Требования стандарта к составу ферровольфрама приведены в табл. 6.3.

Вольфрам обладает небольшим химическим сродством к кислороду и из его оксидов может быть восстановлен углеродом, кремнием и алюминием:



Ферровольфрам марок ФВ72, ФВ70 и ФВ65 получают восстановлением концентратов углеродом и кремнием в рудно-термической печи, марки ФВ70(а), ФВ75(а) и ФВ80(а) выплавляют алюминотермическим методом.



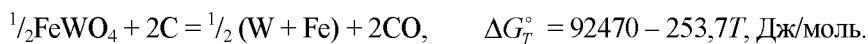
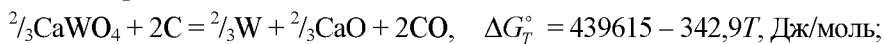
Для получения ферровольфрама углеродосиликотермическим методом используют способ выплавки с вычерпыванием сплава из печи. Плавку ведут в печи мощностью 5 МВ·А. Ванну печи футеруют магнезитовым кирпичом. В процессе плавки магнезитовая футеровка с поверхности частично замещается ферровольфрамом, и рабочей футеровкой является тугоплавкий металлический гарнисаж. Для плавки используют вольфрамовый концентрат, нефтяной и пековый коксы, гранулированный ферросилиций (ФС65 или ФС75), стальную стружку и содержащий вольфрам шлак, полученный от переплава пыли и отходов. Состав шихты рассчитывают с учетом перехода примесей в сплав в следующих количествах, %: Мо – 100; Си – 100; As – 15; S – 15; Sn – 30.

По характеру протекающих физико-химических процессов и применяемых операций плавку разделяют на три периода. После третьего, последнего периода в ванне печи находится ферровольфрам, содержащий, %: 3...8 Si; 1,7...4,5 Mn; 0,2...2 C; 50...55 W. В первый период происходит рафинирование сплава от Si, Mn и C, перешедших в него при доводке шлака (предыдущая плавка), оксидами загружаемого в печь вольфрамового концентрата по реакциям:

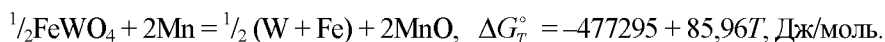


В начале первого периода в печь загружают полученный при переплаве пыли из электрофильтров шлак с высоким содержанием вольфрама и пыль батарейных циклонов. Для уменьшения вязкости вольфрама в печь вводят стальную стружку, снижая температуру плавления вольфрамсодержащего сплава, а затем начинают завалку концентрата. В печи образуется окислительный шлак, содержащий, %: 16...23 WO<sub>3</sub>; 15...20 FeO; 28...32 SiO<sub>2</sub>; 10...15 MnO; 8...10 CaO; 1...3 MgO; 2...4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для повышения скорости рафинирования температуру шлака и металла повышают, включая печь на максимальную мощность. В конце первого периода начинают завалку вольфрамового концентрата с коксом, добиваясь получения рабо-

чего шлака второго периода с содержанием 10...12 %  $WO_3$ . Восстановление вольфрама и железа, содержащихся в концентрате, в первый и второй периоды плавки происходит в основном углеродом кокса по реакциям:



В восстановлении вольфрама и железа принимают участие кремний и марганец, оставшиеся в металле после третьего периода предыдущей плавки – периода довосстановления шлака:



К концу первого периода металл имеет стандартное содержание вольфрама и примесей. Во второй период, длительность которого составляет 1...1,5 ч, снижают рабочее напряжение с 178...187 до 149 В, стараясь как можно лучше прогреть металл и обеспечить его твердо-жидкое состояние. Вычерпывание сплава во второй период ведут специальной машиной, установленной на рабочей площадке (рис. 6.5). Сплав из печи зачерпывают сменной ложкой из углеродистой стали, вмещающей 50 кг металла. Ложку с металлом погружают в бак с водой, охлаждают и на специальном устройстве выбивают слиток. Для равномерного вычерпывания сплава ванну печи вращают.

Цель третьего периода – довосстановление  $WO_3$  из шлака кремнием ферросилиция до  $\leq 0,25$  %  $WO_3$ . Металл обогащается кремнием и марганцем. Концентрация вольфрама в сплаве постепенно снижается с 65...72 до 52...54 %. После получения анализа очередной пробы шлака с содержанием  $\leq 0,25$  %  $WO_3$  (обычно 0,05...0,15 %) его выдерживают в печи в течение 10–15 мин, затем производят выпуск шлака. Конечный шлак содержит, %: 0,05...0,2  $WO_3$ ; 0,3...2 FeO; 45...50  $SiO_2$ ; 15...20 MnO; 25...30 CaO. После выпуска шлака из печи остается металл следующего состава, %: 66...70 W; 5...7 Si; 0,7...2,5 Mn; 0,03...0,14 S; 0,1...0,2 C.