УДК 669.27.6

С.И.ЛЯХ
Сибирский федеральный университет.
Институт цветных металлов и золота, Красноярск

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА СИНЕГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Исследованы и определены технологические режимы получения синего оксида вольфрама – промежуточного соединения при получении порошков вольфрама, из которых изготавливается вольфрамовая проволока для электротехнической промышленности. На основании проведенных исследований технология получения синего оксида вольфрама в промышленном масштабе опробована и внедрена на Новосибирском электровакуумном заводе.

The work reveals types of technological regimes to produce blue tungsten oxide - an intermediate compound in tungsten powder production, which is used in manufacturing of tungsten wires for the electrical engineering industry. A technology of blue tungsten oxide production developed on the basis of this research was tested at the industriasl scale and introduced at the Novosibirsk Electrovacuum Plant.

Для обеспечения нормальных условий работы электровакуумных приборов и источников света, обеспечения их качества и надежности вольфрамовая проволока, применяемая для изготовления деталей, должна иметь определенные технологические свойства: формоустойчивость (отсутствие ползучести и провисания), высокая температура первичной рекристаллизации, хорошая спирализуемость, необходимые механические свойства и т.д.

Действующие технологические схемы получения металлического вольфрама в России, использующие в качестве промежуточного продукта желтый оксид вольфрама WO_3, дают продукт низкого качества, не удовлетворяющий требуемым технологическим свойствам. Полученная проволока не может успешно конкурировать на рынке вольфрамовой проволоки, используемой для изготовления осветительных приборов.

Синий оксид вольфрама (СОВ) обладает более развитой (активной) поверхностью, благоприятной для дальнейшего введения присадок, а также для получения проволоки стапельной структуры.

На зарубежных предприятиях 90 % вольфрамовых нитей накаливания производят из СОВ. На российских предприятиях технология производства СОВ не освоена. Это тонкий технологический процесс, который сложно смоделировать на производстве, на который влияет множество факторов: температура, парциальное давление аммиака и водорода в газовой фазе, конструктивные особенности печей прокаливания, масса навески и др.

На кафедре металлургии благородных и редких металлов Института цветных металлов и золота Сибирского федерального университета проводились научно-исследовательские работы по получению синего оксида вольфрама. В качестве сырья для получения СОВ использовался паравольфрамат аммония (ПВА) Кировоградского завода твердых сплавов, который удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к качеству сырья для производства СОВ. Получают

СОВ прокаливанием ПВА в атмосфере различного состава: в азоте, в смеси азота с водородом, в водороде, в автогенной атмосфере, образующейся при разложении ПВА без доступа воздуха или при ограниченном его поступлении.

Продуктом прокаливания – восстановления ПВА могут быть следующие оксиды вольфрама: WO_3, $WO_{2,9}$, $WO_{2,72}$, WO_2 (в атмосфере водорода возможно восстановление до металлического вольфрама). Получение того или иного оксида вольфрама или их смеси в разных соотношениях определяется условиями переработки ПВА.

В лабораторных условиях в трубчатой печи изучено влияние температуры и времени прокалки газовой фазы на содержание СОВ в оксиде вольфрама. Газовую фазу, образующуюся в печи, пропускали через поглотительные склянки Дреслера с различными растворами и определяли содержание аммиака и водорода. Точность поддержания температуры ±10 °С, полученные оксиды вольфрама исследовались с помощью светового и электронного микроскопов, а содержание различных оксидов вольфрама в полученном продукте устанавливали с помощью рентгенографического анализа.

Прокалка ПВА в атмосфере азота, воздуха или с ограниченным поступлением воздуха в интервале температур от 400 до 800 °С при времени обработки от 15 до 120 мин не приводит к образованию СОВ. СОВ можно получить прокаливанием ПВА в автогенной атмосфере. При этом наибольшее влияние на состав получаемых оксидов вольфрама оказывает температура. В области температур от 400 до 550 °С содержание СОВ в продуктах прокаливания не превышает 3-5 %, а в газовой фазе определяется только NH_3 и H_2O. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разложению NH_3 до элементарного азота и водорода, и при температуре 600 °С степень диссоциации NH_3 достигает 80-85 %. Катализаторами процесса являются оксиды вольфрама. Восстановление WO_3 до $WO_{2,9}$ или $WO_{2,72}$ осуществляется образующимся при разложении NH_3 водородом как в слое ПВА, так и из газовой фазы.

Механизм образования СОВ из ПВА прокалкой в автогенной атмосфере можно представить следующими стадиями:

- разложение ПВА с образованием WO_3

$$5(NH_4)_2O12WO_35H_2O =$$

$$= 12WO_3 + 10\ NH_3 + 10H_2O;$$

- каталитическая диссоциация аммиака

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2;$$

- восстановление WO_3 водородом

$$WO_3 + 0{,}1H_{2адс} = WO_{2,9} + 0{,}1H_2O.$$

Отвод паров воды из зоны реакции позволяет при температуре выше 600 °С увеличить концентрацию СОВ в прокаленном продукте до 70-75 %. Процесс образования $WO_{2,9}$ завершается в течение 25-30 мин. Увеличение времени выдержки продукта до 120 мин при постоянстве других параметров не влияет на эффективность процесса.

Таким образом, лабораторные исследования позволили определить оптимальные условия получения СОВ из ПВА прокалкой в автогенной атмосфере.

Промышленные испытания технологии получения СОВ проведены на Новосибирском электровакуумном заводе. Переработано 200 кг ПВА. Испытания подтвердили результаты лабораторных исследований, а также позволили уточнить параметры получения синего оксида вольфрама с высоким содержанием $WO_{2,9}$ и разработать рекомендации по совершенствованию аппаратурного оформления процесса.

На заводах по производству вольфрамовой проволоки для нитей накаливания применяют присадки в вольфрам (K_2O, Al_2O_3, SiO_2), которые вводятся в виде растворимых солей.

Существующая в настоящее время технология приготовления щелочного раствора присадочных компонентов в России на основе кремневой кислоты, гидроксида калия и кислых солей алюминия и пропитки этим раствором оксида вольфрама не позволяет равномерно распределить их по поверхности WO_3, что приводит к снижению качества и структуры вольфрамовой проволоки. Нами разработана принципиально новая

технология получения кислого раствора, содержащего все данные компоненты и образующего прочный гель кремневой кислоты при pH = 3,2÷3,8 и нагревании пульпы СОВ до температуры 95-100 °С. Равномерное распределение присадок по всей продукции способствует получению продукта высокого качества.

Ориентируясь на опыт зарубежных предприятий-аналогов, а также с целью снижения расхода водорода и экономии электроэнергии опытную партию СОВ с присадками восстанавливали в одну стадию, что позволило повысить выход вольфрамовых штабиков до 64,938 %, а извлечение вольфрама до 92,18 %. Кроме того, восстановление СОВ в одну стадию приводит к снижению расхода водорода на 25-30 % и повышению производительности труда на 40-45 %. По действующей технологии получения вольфрамовых штабиков с использованием желтого оксида вольфрама WO_3 выход годного не более 61,42 %, а общее извлечение вольфрама из ПВА в штабик около 87,8 %. Приведенные данные убедительно доказывают преимущества одностадийного восстановления СОВ. Полученный порошок вольфрама далее перерабатывают по обычной технологии: подготовка порошка к прессованию, прессование, низкотемпературное и высокотемпературное (сварка) спекание.

Перед прессованием порошок просеивали и увлажняли спирт-глицериновой смесью в соотношении 1 : 1. Количество смеси 5-6 мл на 10 кг порошка. Прессование полученной опытной партии металлического порошка вольфрама проводилось на действующем оборудовании, а низкотемпературное спекание в муфельной печи при температуре 1200 °С. Выдержка штабиков в зоне нагрева 40 мин, в холодильнике 20 мин. После высокотемпературного спекания (по действующей технологии в две стадии) сваренные штабики направлялись на волочение для производства вольфрамовой проволоки.

Полученная вольфрамовая проволока удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к данному виду продукции, что делает ее конкурентоспособной на мировом рынке.

Предложенная технология производства вольфрамовой проволоки успешно внедрена на Новосибирском электровакуумном заводе.

В результате усовершенствования технологии за счет промежуточного синего оксида вольфрама и присадок получается более пластичный металл, что потребовало изменения режимов на операциях волочения. Качество полученной продукции соответствует мировым стандартам, что подтверждено актами испытаний на Томском и Саранском электроламповых заводах.

Научный руководитель канд. техн. наук доц. *Л.П.Колмакова*