



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85942 (13) C2
(51) МПК (2009)
C01G 39/00
C01G 41/00
C01F 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ МОЛІБДАТУ КАЛЬЦІЮ АБО ВОЛЬФРАМАТУ КАЛЬЦІЮ

1

2

(21) a200707142

(22) 25.06.2007

(24) 10.03.2009

(46) 10.03.2009, Бюл. № 5, 2009 р.

(72) ПЕРЕПЕЛИЦЯ ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ, UA,
САМЧУК АНАТОЛІЙ ІВАНОВИЧ, UA, ФОМЕНКО
ВЕНІАМІН ВАСИЛЬОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ
ТЕХНОЛОГІЙ, UA

(56) SU 1730040 A1, C01G 41/00, 39/00, 37/00,
30.04.1992

SU 1733385 A1, C01G 39/00, 15.05.1992

FR 643361 A, C01G 39/00, 5.09.1928

US 1501414 A, C01G 39/00, 15.07.1924

US 1763712A, C01G 39/00, 17.06.1930

US 4397821, C01G 41/00, C22B 34/30, 09.08.1983

(57) Спосіб одержання модифікованих молібдату кальцію або вольфрамату кальцію, який включає змішування оксидної речовини кальцію і оксиду молібдену (VI) або оксиду вольфраму (VI) у стехіометричному співвідношенні з наступною гомогенізацією, пресуванням і спіканням, який відрізняється тим, що як оксидну речовину кальцію використовують кальційкарбонатний осад цукрового виробництва - дефекат, а процес спікання ведуть при температурі 530-750°C.

Винахід відноситься до одержання оксидних неорганічних матеріалів методом твердофазного синтезу, а саме, до одержання модифікованих Силіцієм, Манганом, Титаном і Цирконієм порошкуватих кальцій молібдату і кальцій вольфрамату складу CaMoO_4 і CaWO_4 нагріванням вихідної оксидної стехіометричної суміші, де $[\text{CaCO}_3] : [\text{EO}_3] = 1:1$, E-Mo, W. Він може бути використаний в металургії для одержання добавок до шихти в процесі виготовлення спеціальних сплавів на основі заліза.

Найближчим технічним рішенням до запропонованого є спосіб одержання вольфраматів металів [Клевцов П. В., Перепелица А. П. Диаграммы областей существования структурных типов соединений $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, №6, с.1021-1025], у відповідності до якого суміш із стехіометричних кількостей оксидів металів і WO_3 спікають до утворення вольфраматів.

Недоліком відомого способу є те, що він не дає можливість одержати такі матеріали, які одночасно містили не тільки основний компонент - CaMoO_4 або CaWO_4 , але і мікродомішки Силіцію, Мангану, Титану і Цирконію без їх додаткового введення.

В основу винаходу поставлено завдання використати доступний кальційкарбонатний осад («дефекат») цукрового виробництва, який є про-

мисловим відходом і потребує утилізацію. Цей осад містить потрібні для окремих сплавів заліза домішки Силіцію, Мангану, Титану і Цирконію.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб передбачає одержання модифікованих кальцій молібдату і кальцій вольфрамату. Він включає змішування оксидних речовин Кальцію і молібдену (VI) або вольфраму (VI) оксиду у стехіометричному співвідношенні з наступною гомогенізацією, пресуванням і прожарюванням, який відрізняється тим, що у якості оксидної речовини Кальцію використовують кальційкарбонатний осад («дефекат») цукрового виробництва, а процес спікання ведуть при температурі 530-750°C.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками і технічним результатом полягає у наступному: пропонується суміш кальційкарбонатного осаду («дефекату») цукрового виробництва і молібдену (VI) оксиду або вольфраму (VI) оксиду при співвідношенні $[\text{CaCO}_3] : [\text{EO}_3] = 1 : 1$, де E-Mo, W, спікати при 530-750°C. Замість оксидів молібдену або вольфраму, MoO_3 або WO_3 , можна використовувати технологічні концентрати, збагачені цими оксидами.

Використання кальційкарбонатного осаду («дефекату») цукрового виробництва дозволяє утилізувати цей відхід, а також мати дешеву сировину, до складу якої входять такі модифікуючі за-

(13) C2

(11) 85942

(19) UA

лізні сплави домішок як SiO_2 - 3,62%, Mn - 0,01%, TiO_2 - 0,05% і ZrO_2 - 0,002%. Це забезпечує можливість одержати модифіковані Манганом, Титаном, Силіцієм і Цирконієм кальцій молібдат і кальцій вольфрамат, які можуть використовуватись як модифікуючі добавки до шихти, з якої виготовляють спеціальні сплави на основі заліза.

Якщо у вихідну суміш замість кальційкарбонатного осаду («дефекату») прибавляти чистий кальцій карбонат, то це збільшує вартість кінцевого продукту. А сам кінцевий продукт - CaMoO_4 або CaWO_4 не містить таких модифікуючих домішок, як Манган, Силіцій, Титан і Цирконій.

Наслідком використання у складі вихідної суміші для одержання CaMoO_4 або CaWO_4 кальційкарбонатного осаду («дефекату») цукрового виробництва є суттєва зміна якості кальцій молібдату і кальцій вольфрамату за рахунок наявності в ньому модифікуючих елементів - Силіцію, Мангану, Титану і Цирконію.

Модифіковані Силіцієм, Манганом, Титаном і Цирконієм кальцій молібдат і кальцій вольфрамат одержують наступним способом. Висушений при 200°C кальцій карбонатний осад («дефекат») цукрового виробництва з вмістом CaCO_3 57-58 мас. %

(Томашпільський цукровий завод, Вінницька область) змішують з молібден (VI) оксидом або вольфрам (VI) оксидом кваліфікації «ч» з таким розрахунком, щоб мольне співвідношення $[\text{CaCO}_3] : [\text{EO}_3] = 1:1$, E-Mo, W. Суміш розтирають у фарфоровій ступці до однорідної маси, а тоді спресовують і спікають у фарфоровому тиглі при $530-650^\circ\text{C}$ в муфельній печі протягом 2-х годин. Потім тигель виймають, охолоджують в ексикаторі при кімнатній температурі. Охолоджену суміш висипають з тигля в ступку і гомогенізують повторно до однорідної маси, яку знову спресовують і спікають при $650-750^\circ\text{C}$ протягом 1 години. Далі тигель виймають з муфельної печі та охолоджують в ексикаторі.

Вихід продукту складає 95,6-98%.

Ідентифікацію одержаних модифікованих Манганом, Силіцієм, Титаном і Цирконієм кальцій молібдату і кальцій вольфрамату здійснюють рентгенографічно (установка ДРОН УМ - 1, мідне випромінювання), порівнюючи одержані дані з даними картотека ASTM.

Приклади одержаних модифікованих Манганом, Силіцієм, Титаном і Цирконієм кальцій молібдату і кальцій вольфрамату наведені у таблиці 1*.

Таблиця 1*

№ п/п прикладу	Вихідні речовини		Кінцевий продукт		
	Маса кальцієвмісної сировини, г	Маса EO_3 , г	Вихід, %	Результати хімічного аналізу	Результати РФА
1	«дефекат» - 4,0	MoO_3 -2,9	97	SiO_2 -2%; Ti - 0,03%; Zr ~ 0,001%; Mn < 0,01%	повеліт $\text{C}_{4h}^{64}/4$ I/a; a = b = 5,237 Å; c = 11,447 Å; z = 4
2	«дефекат» - 4,0	WO_3 - 4,6	95,6	SiO_2 -1,8%; Ti - 0,02%; Zr ~ 0,001%; Mn < 0,01%	шееліт $\text{C}_{4h}^{64}/4$ I/a; a = b = 5,246 Å; c = 11,404 Å; z = 4
3	крейда - 2,1	MoO_3 -2,9	98	SiO_2 , TiO_2 , MnO - не виявлено	повеліт $\text{C}_{4h}^{64}/4$ I/a; a = b = 5,225 Å; c = 11,44 Å; z = 4
4	крейда - 2,1	WO_3 -4,9	96,4	SiO_2 , TiO_2 , MnO - не виявлено	шееліт $\text{C}_{4h}^{64}/4$ I/a; a = b = 5,24 Å; c = 11,38 Å; z = 4

* - домішки SiO_2 , Mn , Ti і Zr визначали спектральним методом

Модифіковані порошковаті CaMoO_4 і CaWO_4 були одержані з виходом 97 і 95,6% відповідно. Однофазність одержаних речовин підтверджена рентгенографічно. Вони мають тетрагональну кристалічну решітку зі структурами повеліту (CaMoO_4) і шееліту (CaWO_4).

Відмінність значень рентгенографічних параметрів одержаних згідно запропонованого способу речовин від наведених у картотеці ASTM для чистих CaMoO_4 і CaWO_4 підтверджує факт наявності в одержаних продуктах модифікуючих домішок.

Висновок. З прикладів 1-4 опису винаходу (табл. 1*) видно, що запропонований спосіб, у якому використовується кальційкарбонатний осад цукрового виробництва («дефекат») забезпечує можливість одержання модифікованих Манганом, Силіцієм, Титаном і Цирконієм кальцій молібдату і кальцій вольфрамату, що надає можливість використовувати ці матеріали як прибавки у виробництві спеціальних сплавів на основі заліза.