

# تولید اقتصادی پودر تنگستن از قراضه‌های کاربرد تنگستن

سید کمیل موسوی<sup>۱</sup>، دکتر غلامحسین برهانی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه آزاد واحد شهر مجلسی

۲- عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد واحد شهر مجلسی

## چکیده:

تنگستن جزء مهمترین فلزات دیرگداز به شمار می‌آید و با توجه به کاربرد وسیع و استفاده روز افزون تنگستن در صنایع مختلف و همچنین عدم استحصال آن در ایران، سرمایه‌گذاری بر روی آن ضروری به نظر می‌رسد. در این تحقیق، نحوه بازیابی فلز تنگستن به روش ذوب قلیایی، از قراضه‌های کاربرد تنگستن (WC) انجام شد. قراضه کاربرد تنگستن همراه با نیترات سدیم تحت عملیات ذوب قرار گرفت. تنگستات سدیم حاصل از ذوب قلیایی توسط کلرید کلسیم به تنگستات کلسیم تبدیل شد. با اضافه کردن اسید کلریدریک به تنگستات کلسیم، اسید تنگستیک تولید و با کلسینه کردن آن اکسید تنگستن حاصل گشت. عملیات احیاء اکسید تنگستن در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و زمان یک ساعت در محیط هیدروژن خالص انجام گرفت. آنالیز فازی و اندازه‌گیری دانه‌ها به کمک دستگاه XRD و میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت. اندازه متوسط دانه‌های پودر تنگستن کمتر از  $4\ \mu\text{m}$  میکرومتر اندازه‌گیری شد.

## کلیدواژه:

پودر تنگستن؛ فرآیند بازیابی؛ ذوب قلیایی؛ فلزات دیرگداز.

## ۱- مقدمه

نظامی، بلکه به صورت تجاری نیز جزء فلزات پر اهمیت به شمار می‌رود. دستگاه‌های الکتریکی، اشعه X، مواد رنگی، منسوجات، صفحات زره پوش و اشعه‌های پرتابی نمونه‌ای از کاربردهای آن است [۱]. مشتقات تنگستن مانند کاربرد تنگستن دارای مصرف بسیار فراوانی در صنعت می‌باشد. ابزار برشی، مته‌های الماسه و واشرهای آب‌بند، از جمله مثال‌هایی است که می‌توان برای کاربرد کاربرد تنگستن نام برد. مقدار زیادی از این کاربردها به صورت قراضه (مواد زائد پس از عملیات شکل‌دهی یا قطعات شکسته شده پس از مصرف) در صنعت موجود می‌باشد. هم

تنگستن به عنوان یک فلز دیرگداز و با مقاومت سایش و حرارت بالا جایگاه خاصی را در صنعت به خود اختصاص داده است. استخراج تنگستن بیشتر از کانی‌های شیلیت و ولفرامیت صورت می‌گیرد. این کانی‌ها ابتدا تحت یکسری فرآیندهای شیمیایی به پاراتنگستات آمونیوم و سپس به پودر تنگستن، تبدیل می‌شوند [۱]. غلظت تنگستن در کره زمین به طور تقریبی  $0.0001\%$  درصد تخمین زده می‌شود [۲]. تنگستن نه تنها در صنایع

جدول(۱): ترکیب شیمیایی قراضه کاربرد تنگستن

| ترکیب | W     | C    | TiC  | Co   |
|-------|-------|------|------|------|
| درصد  | ۸۸/۴۱ | ۶/۱۵ | ۰/۲۸ | ۵/۱۶ |

جدول(۲): اطلاعات مربوط به مواد اولیه مورد استفاده

| نام                   | ترکیب شیمیایی                | محل تهیه               | خلوص/ % |
|-----------------------|------------------------------|------------------------|---------|
| ۱ نیترات سدیم         | NaNO <sub>3</sub>            | شرکت شیمی رازی اصفهان  | ۹۹      |
| ۲ کلرید کلسیم         | CaCl <sub>2</sub>            | شرکت شیمی رازی اصفهان  | ۹۸      |
| ۳ اسید کلریدریک       | HCl                          | شرکت شیمی رازی اصفهان  | ۳۷      |
| ۴ آب مقطر دوبار تقطیر | H <sub>2</sub> O             | شرکت شیمی رازی اصفهان  | ۹۹/۹۹۹  |
| ۵ کاغذ صافی           | Ashless(No. 41)              | شرکت شیمی رازی اصفهان  | ---     |
| ۶ هیدروژن             | H <sub>2</sub> (Electrolize) | نیروگاه برق اسلام آباد | ۹۹/۹۹   |

جدول(۳): نتایج حاصل از مخلوط نسبت‌های مختلف کاربرد تنگستن و

نیترات سدیم

| مرجع       | مواد زائد ذوب نشده (g) | مواد جامد پس از عملیات ذوب قلیایی (g) | نسبت وزنی NaNO <sub>3</sub> /WC | NaNO <sub>3</sub> (g) | WC (g) |
|------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------|
| [۴]        | ۲                      | ---                                   | ۱/۴                             | ۷۰                    | ۵۰     |
| [۴]        | ۳                      | ---                                   | ۱/۴۳                            | ۸۶                    | ۶۰     |
| تحقیق اخیر | ۰                      | ۱۱۰                                   | ۱/۵                             | ۹۰                    | ۶۰     |
|            | ۰                      | ۱۱۹/۶۹                                | ۱/۵۸۳                           | ۹۵                    | ۶۰     |
|            | ۰                      | ۱۱۹/۶۲                                | ۱/۵۸۳                           | ۹۵                    | ۶۰     |

جدول(۴): عملیات تولید تنگستات کلسیم به صورت رسوب با مقادیر متفاوت

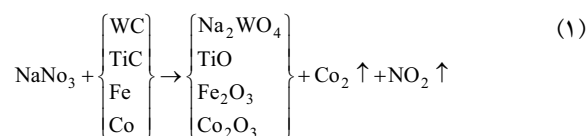
کلرید کلسیم

| pH    | (cc) CaCl <sub>2</sub> 350 g/lit | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> محلول در آب |
|-------|----------------------------------|---|
| ۱۱/۲۸ | ---                              | ۵۵۰   |
| ۱۰/۷۵ | ۵۰                               | ۵۵۰   |
| ۱۰/۵  | ۱۰۰                              | ۵۵۰   |
| ۸/۸   | ۱۵۰                              | ۵۵۰   |
| ۸/۲۳  | ۱۷۰                              | ۵۵۰   |

اکنون قراضه‌های کاربرد تنگستن در ایران سالانه حدود ۴۰ تن تخمین زده می‌شود و به دلیل نداشتن دانش کافی جهت بازیابی و فراوری این قراضه‌ها، همه آنها به خارج از کشور ارسال می‌گردد. در سال‌های اخیر بازیافت تنگستن به صورت آزمایشگاهی مورد توجه بوده است [۳]. ذوب کاربرد تنگستن به کمک مواد شیمیایی از جمله فعالیت‌هایی است که در بازیافت کاربرد تنگستن موثر بوده است [۴]. در این تحقیق بازیافت کاربرد تنگستن به روش ذوب قلیایی انجام گرفته و پودر تنگستن به شکل تقریباً کروی و اندازه متوسط کمتر از ۴ میکرومتر حاصل شده است.

## ۲- روش تحقیق

ضایعات کاربرد تنگستن به صورت تکه و با وزن ۱۵-۱۰ گرم به عنوان مواد خام اولیه از صنایع دفاعی خراسان تأمین شد. ترکیب شیمیایی این قراضه‌ها در جدول (۱) گزارش شده است. مواد شیمیایی مورد استفاده جهت بازیافت تنگستن از شرکت صنایع شیمیایی رازی اصفهان به صورت تجاری تأمین شد. خلوص این مواد شیمیایی در جدول (۲) گزارش شده است. مقدار ۶۰ گرم WC با نسبت‌های مختلف نیترات سدیم مخلوط و در یک بوته فولادی با ابعاد ۷ سانتیمتر قطر و ۱۲ سانتیمتر ارتفاع قرار داده شد. عملیات ذوب در دمای ۷۵۰°C و به مدت ۱ ساعت همراه با همزدن مذاب انجام گرفت [۳]. با توجه به مواد موجود در قراضه کاربرد تنگستن امکان واکنش‌های زیر وجود دارد.



پس از عملیات ذوب قلیایی، مواد مذاب سریعاً در یک ظرف باز از جنس فولاد زنگ نزن منجمد گردید و سپس عملیات محلول سازی با آب مقطر و نسبت ۲:۱ به کمک یک مخلوط‌ساز مغناطیسی انجام شد. محلول سیاه رنگ به کمک کاغذ صافی شماره ۴۱ اشلس و قیف خلاء بوختر فیلتر شد. محلول سبز شفاف به دست آمده پس از فیلتر تحت آزمایش

۳۵۰ گرم برلیتر مخلوط شد. مقدار بهینه کلرید کلسیم به کمک pH سنج محاسبه و همراه با مقادیر مختلف کلرید کلسیم محلول در آب و تنگستات سدیم در جدول (۴) آورده شده است. مخلوط حاصل تحت عملیات فیلتراسیون قرار گرفت. پس از عملیات فیلتر رسوب سفید رنگ تنگستات کلسیم مطابق با واکنش زیر حاصل گشت. وزن رسوب بعد از ۱۴ روز خشک شدن محاسبه شد.



این رسوبات با اسید کلریدریک ۳۷ درصد مطابق با واکنش زیر مخلوط شدند. برای محاسبه مقدار دقیق اسید کلریدریک از فرمول واکنش و به روش استوکیومتری استفاده شد.



۶۵ گرم تنگستات کلسیم به آرامی با اسید کلریدریک لازم مخلوط و تا دمای  $80^\circ\text{C}$  حرارت داده شد. محلول حاصل پس از رقیق سازی تحت عملیات فیلتراسیون با قیف خلاء بوختر قرار گرفت. مواد پشت فیلتر که به رنگ زرد است، اسید تنگستیک گزارش شده است [۵]. اسید تنگستیک در دمای بالا و محیط اتمسفر در یک کوره مافلی کلسینه شد [۶]. اسید تنگستیک در حرارت و محیط اکسیدی مطابق با واکنش زیر، به اکسید تنگستن و رنگ زرد تبدیل شد [۵].



عملیات کلسینه کردن  $\text{H}_2\text{WO}_4$  در دمای  $650^\circ\text{C}$  و زمان های ۱ الی ۴ ساعت انجام شد. جدول (۵) اثر زمان کلسیناسیون نسبت به وزن مواد اولیه را نشان می دهد. شناسایی ساختار کریستالی و آنالیز فازی  $\text{WO}_3$  به کمک دستگاه XRD فیلیپس مدل X'PERT-MPT انجام شد. آزمایش متالوگرافی و محاسبه اندازه دانه های پودر  $\text{WO}_3$  به کمک میکروسکوپ نوری صابیران مدل IMM-420 و در بزرگ نمایی های مختلف انجام پذیرفت. محاسبه اندازه ذرات حداقل برای ۵۰ دانه از هر نمونه انجام شد. عملیات احیا توسط یک کوره تونلی (یک طرف بسته) الکتریکی و تحت اتمسفر محافظ هیدروژن (جدول ۲)

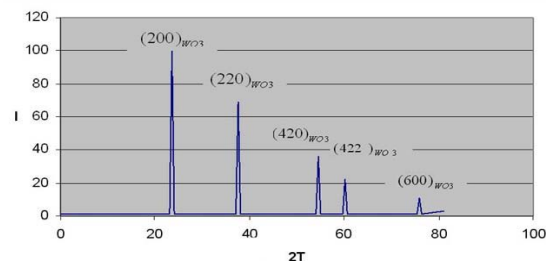
جدول (۵): اثر زمان در وزن  $\text{WO}_3$  حاصل

پس از عملیات کلسینه کردن در دمای  $650^\circ\text{C}$

| راندمان % | مدت زمان عملیات کلسینه کردن (hrs) | وزن $\text{WO}_3$ (g) | وزن $\text{H}_2\text{WO}_4$ مورد استفاده (g) | عملیات خشک شدن طبیعی $\text{H}_2\text{WO}_4$ قبل از کلسینه کردن |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------|--|---|
| ۶۴/۵      | ۱                                 | ۶/۴۴۵                 | ۱۰   | ۱روز  |
| ۷۳        | ۱                                 | ۲/۱۹۵                 | ۳  | ۷روز  |
| ۷۱        | ۲                                 | ۲/۱۵۲                 | ۳  | ۷روز  |
| ۷۰/۹      | ۳                                 | ۲/۱۲۸                 | ۳  | ۷روز  |
| ۷۱        | ۴                                 | ۲/۱۳۶                 | ۳  | ۷روز  |
| ۸۴        | ۱                                 | ۹/۲۵۵                 | ۱۱   | ۱۴روز   |
| ۸۴/۵      | ۲/۵                               | ۹/۳۰۴                 | ۱۱   | ۱۴روز   |

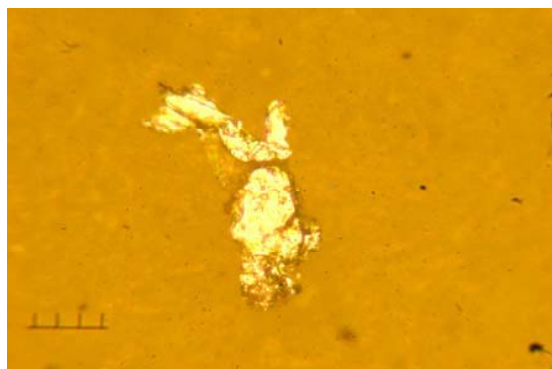
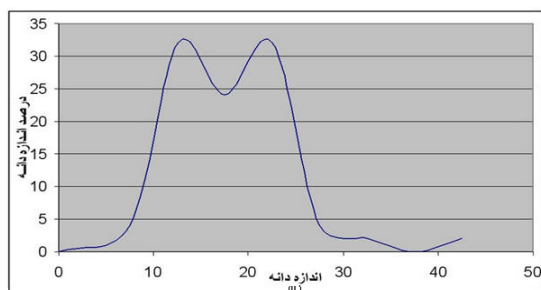
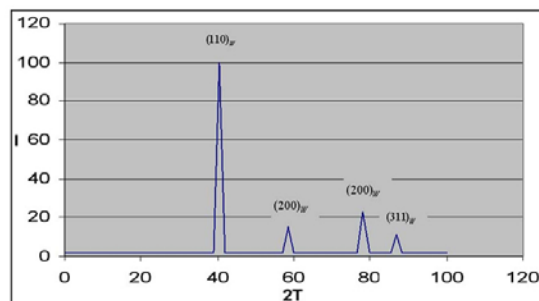
جدول (۶): نتایج آزمایش AAS بر محلول  $\text{Na}_2\text{WO}_4$

| عنصر | g/Lit W | $\text{Mg} \times 10^{-3}$ g/Lit | $\text{Co} \times 10^{-3}$ g/Lit | $\text{Fe} \times 10^{-3}$ g/Lit | $\text{Ni} \times 10^{-3}$ g/Lit |
|------|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| A    | ۱۲۰     | ۰/۱۵                             | ۰/۹                              | ۱/۳                              | ۰/۱۴                             |
| B    | ۱۴      | ۰/۰۵                             | ۰/۰۴                             | ۸/۳                              | ۰/۰۶                             |

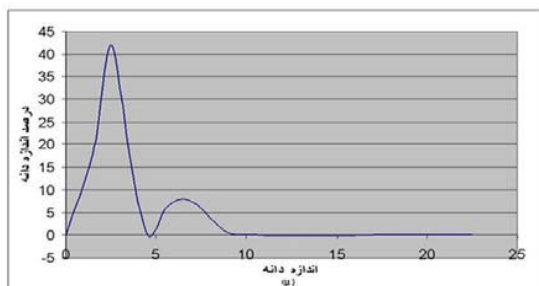


شکل (۱): نتایج پراش اشعه X-Ray پودر  $\text{H}_2\text{WO}_4$  پس از عملیات کلسینه کردن

طیف سنج جذب اتمی (AAS) قرار گرفت. جهت اطمینان از کیفیت عملیات فیلتراسیون و ذوب قلیایی مقداری از مواد روی فیلتر نیز جهت آزمایش AAS ارسال شد. تکه های WC که در مرحله ذوب قلیایی متلاشی نشده بود از پشت فیلتر جمع آوری و مشخصات آن در جدول (۳) درج گردید. حجم محلول زیر فیلتر (تنگستات سدیم) به کمک آب خالص به  $550\text{ CC}$  افزایش یافت [۴ و ۳]. محلول تنگستات سدیم با کلرید کلسیم ( $\text{CaCl}_2$ )

شکل (۲): نتایج میکروسکوپی پودر WO<sub>3</sub> در بزرگ نمایی ۵۷۰شکل (۳): نمودار تناوبی پودر WO<sub>3</sub> پس از کلسینه کردن در دمای ۶۵۰°C

شکل (۴): نتایج پراش اشعه X-Ray پودر W



شکل (۵): نمودار تناوبی پودر W نزدیک به درب کوره احیاء شده در دمای ۸۵۰°C

خشک با دبی ۱۲ لیتر بر دقیقه انجام شد. هیدروژن جهت گرم شدن توسط یک لوله باریک سرامیکی در طول کوره و داخل تونل هدایت شد. هیدروژن در مسیر برگشت با اکسید تنگستن ترکیب و بخار آب حاصل از دهانه خروجی کوره خارج گردید. احیا در دمای ۶۵۰°C الی ۸۵۰°C به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد [۷].



بازده عملیات احیا از روش افت وزنی محاسبه شد.

$$\text{بازده} = \frac{\text{Wt}(\text{WO}_3) - \text{Wt}(\text{W})}{\text{Wt}(\text{WO}_3)} \times 100$$

ساختار کریستالی و آنالیز فازی پودر تنگستن به کمک دستگاه XRD انجام گرفت. آزمایش متالوگرافی و محاسبه اندازه ذرات پس از عملیات سنباده زنی و پولیش به کمک میکروسکوپ نوری انجام شد.

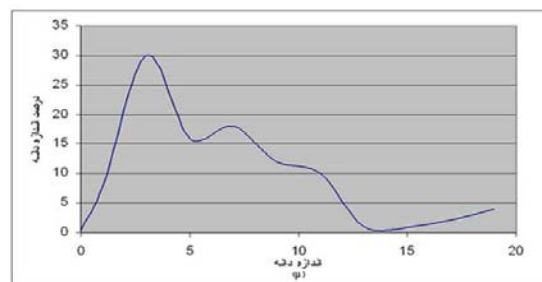
### ۳- نتایج و بحث

محلول تنگستات سدیم طبق رابطه (۱) به کمک حل کردن در آب حاصل می شود. با توجه به داده های جدول (۳) نسبت های مختلف کاربید تنگستن به نیترات سدیم نسبت ۱:۱/۵۸ بهینه شد این نسبت بهینه بر اساس مقدار باقیمانده مواد نامحلول پشت فیلتر، پس از عملیات ذوب قلیایی محاسبه شد. محققین این نسبت را ۱:۳ گزارش کرده اند [۳]. که این امر می تواند به دلیل عدم استفاده از نیترات سدیم مرغوب باشد. در این تحقیق نسبت های ۱:۱/۴ تا ۱:۱/۵۸ مورد آزمایش قرار گرفت و در نهایت مقدار مواد جامد باقیمانده بعد از عملیات فیلتراسیون به صفر میل کرد. این موضوع نشان دهنده نسبت مناسب نیترات سدیم به کاربید تنگستن به صورت وزنی می باشد. تجربه نشان داده است، هنگام عملیات ذوب قلیایی، تلاطم مذاب می تواند به بازده تولید کمک نماید [۴]. نتایج آنالیز محلول تنگستات سدیم (A) و باقیمانده روی فیلتر (B)، (جدول ۶) نشان دهنده میزان تنگستن موجود در محلول و در مواد جامد پشت فیلتر

می تواند به دلیل ظرف های مورد استفاده در زمان ذوب قلیایی و عملیات سرد کردن باشد.

نتایج حاصل از نمونه B نشان می دهد که مقدار قابل توجهی W در مواد پشت فیلتر، شناسایی شده است. اما چون درصد آهن نیز در این مواد بسیار افزایش یافته است باز یافت آن در صورتی قابل توجه است که تحت یک سری عملیات ثانویه مقدار Fe موجود در محلول به کمترین مقدار کاهش یابد. به نظر می رسد مقدار کبالت موجود در محلول ناچیز باشد و از نظر اقتصادی شاید توجهی جهت بازیافت نداشته باشد و عملاً مقدار Co موجود در سیستم (WC-5Co) به عنوان ناخالصی در محلول تنگستات سدیم شناسایی می شود. رسوب سفید رنگ تنگستات کلسیم از اضافه کردن محلول  $\text{CaCl}_2$  به محلول تنگستات سدیم (واکنش ۲) پس از عملیات فیلتراسیون حاصل می شود [۳]. با توجه به بررسی های دقیق مراجع و مطالعات انجام شده همواره مقدار دقیق کلرید کلسیم گزارش نشده است. برای بدست آوردن مقدار دقیق کلرید کلسیم و انجام کامل واکنش با تنگستات سدیم قبل از عملیات فیلتراسیون مقدار عددی pH آزمایش و ثبت شد. با توجه به داده های موجود در جدول و با اضافه کردن مقدار  $\text{CaCl}_2$ ، pH مخلوط از ۱۱/۲۸ به ۸/۲۳ کاهش یافت و این مقدار معادل شد با زمانی که ایجاد رسوب تنگستات کلسیم به حد اشباع خود رسید و دیگر با افزایش  $\text{CaCl}_2$  رسوبی مشاهده نشد. با توجه به عدم رسوب زایی بیشتر مقدار ۱۰۸ گرم  $\text{CaCl}_2$  برای ۱۰۰۰ سی سی  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. رسوب زرد رنگ اسید تنگستیک طبق واکنش ۳ از ترکیب تنگستات کلسیم و اسید کلریدریک به دست آمد [۷].

برای بدست آوردن مقدار بهینه تنگستات کلسیم و اسید کلریدریک از فرمول واکنش و به روش استوکیومتری استفاده شد که پس از محاسبه نسبت وزنی تنگستات کلسیم به اسید کلریدریک به صورت ۱:۰/۶۸۵ بهینه شد. این نتایج می تواند به مصرف اقتصادی HCl در این فرآیند کمک نماید. پودر زرد رنگ اکسید تنگستن (زرد قناری) پس از عملیات کلسیناسیون از اسید تنگستیک به دست آمد. دو عامل تاثیرگذار در این مرحله مدت زمان عملیات و دمای عملیات کلسینه کردن می باشد.



شکل (۶): نمودار تناوبی پودر W نزدیک به انتهای کوره احیاء شده در دمای  $۱۵۰^{\circ}\text{C}$



شکل (۷): نتایج میکروسکوپی پودر W نزدیک به درب کوره در بزرگ نمایی ۴۰۰X



شکل (۸): نتایج میکروسکوپی پودر W نزدیک به انتهای کوره در بزرگ نمایی ۴۰۰X

می باشد. معمولاً قطعات WC همراه با دیگر عناصر فلزی با درصد وزنی ۳ الی ۱۲ درصد Co و یا Fe می باشد. آهن به عنوان ماده ناخالصی بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است. این

دیگر در انتهای کوره انجام شد و رفتارناوبی این ذرات در شکل‌های (۵ و ۶) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد جریان گاز  $H_2$  می‌تواند در اندازه دانه‌ها موثر باشد زیرا تقریباً دمای کوره در قسمت اولیه و انتهایی کوره یکسان می‌باشد و حرکت دوباره گاز  $H_2$  در طول مسیر آمادگی بهتری را برای نفوذ ایجاد کرده است. این می‌تواند به دلیل گرم شدن هیدروژن و آماده شدن آن برای عکس‌العمل بهتر با اکسیژن باشد در حالت بهینه یعنی نزدیک درب کوره متوسط اندازه دانه‌ها  $3/42$  میکرومتر محاسبه شد و این در حالی است که اندازه متوسط دانه‌ها در انتهای کوره و یا محلی که هیدروژن با گرمای کمتری به پودر  $WO_3$  اصابت می‌کند  $6/32$  میکرومتر اندازه‌گیری شده است. در حالت بهینه نزدیک به  $50$  درصد از کل پودرهای تحت احیا در محدوده  $1/5$  میکرومتر الی  $3$  میکرومتر قرار می‌گیرد. در صورتیکه در همین محدوده برای حالت انتهای کوره کمتر از  $20$  درصد محاسبه می‌شود و یا اینکه  $80$  درصد پودر تنگستن تولیدی در انتهای کوره در محدوده  $21$  میکرومتر الی  $25$  میکرومتر قرار می‌گیرد. ساختار متالوگرافی پودر تنگستن در بزرگ‌نمایی  $400X$  برای هر نمونه از پودرهای تولیدی در انتهای کوره و نزدیک به درب کوره در شکل‌های (۷ و ۸) گزارش شده است. چنانچه از این ساختارها مشاهده می‌شود اندازه دانه‌های پودری در حالت نزدیک به درب کوره ریزتر و یکنواخت‌تر نسبت به پودر تنگستن در انتهای کوره می‌باشد. شکل دانه‌ها بصورت تقریباً کروی شکل می‌باشد و این می‌تواند در تولید قطعات پودری با دانسیته‌ای نزدیک به دانسیته تئوری بسیار موثر باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

- ۱- امکان تولید پودر تنگستن به روش ذوب قلیایی و به صورت اقتصادی وجود دارد.
- ۲- عملیات ذوب قلیایی با نسبت کاربید تنگستن به نیترات سدیم  $1:1/58$  در دمای  $750^\circ C$  و مدت زمان آن یک ساعت بهینه شد.
- ۳- واکنش بین تنگستات سدیم و کلرید کلسیم در pH  $8/23$  به حالت اشباع میل می‌کند.
- ۴- دمای  $650^\circ C$  و مدت زمان یک ساعت جهت عملیات

تبدیل اسید تنگستیک به  $WO_3$  در دمای  $650^\circ C$  می‌باشد. برای بدست آوردن زمان لازم و کافی جهت عملیات کلسینه کردن آزمایش‌های متعددی انجام شد (جدول ۵). بهترین زمان برای عملیات کلسینه کردن یک ساعت محاسبه شد. خشک کردن اسید تنگستیک در محیط می‌تواند به کاهش زمان کلسینه کردن کمک نماید، که هرچه این زمان بیشتر باشد راندمان عملیات کلسینه کردن بیشتر خواهد بود. نتایج نشان می‌دهد مدت  $14$  روز خشک کردن می‌تواند راندمان را تا  $84$  درصد افزایش دهد.

آزمایش پراش اشعه X (XRD) در شکل (۱) نشان دهنده وجود  $WO_3$  به صورت فاز اصلی در پودر کلسینه شده می‌باشد. ساختار میکروسکوپی پودر  $WO_3$  نشان دهنده توزیع یکسان و تولید پودر  $WO_3$  تقریباً کروی شکل می‌باشد (شکل ۲). شکل (۳) نمودار تناوبی رفتار اندازه ذرات پودرهای  $WO_3$  را نشان می‌دهد. در این شکل دو توده اندازه دانه قابل بررسی می‌باشد یکی محدوده  $15$  میکرومتر و دیگری  $25$  میکرومتر که هر بخش در حدود  $30$  درصد از تعداد دانه‌های پودر را به خود اختصاص داده است و این نشان می‌دهد عملاً محدوده عملیات کلسیناسیون بین اندازه دانه  $15$  تا  $30$  میکرومتر می‌باشد و یا به عبارتی در دمای  $650^\circ C$  و مدت یک ساعت کلسیناسیون اندازه دانه‌ها تا  $30$  میکرومتر قابل مشاهده است. اندازه متوسط ذرات  $WO_3$ ،  $18/15$  میکرومتر محاسبه شد.

پودر تنگستن پس عملیات احیا با رنگ سیاه مایل به خاکستری تولید شد. عملیات احیاء می‌تواند دو مرحله‌ای و یا تک مرحله‌ای باشد. که در هر مرحله پودر تحت یک محدوده دما و زمان خاص قرار می‌گیرد. نتایج احیاء تک مرحله‌ای، انجام کامل عملیات احیا را در محدوده دمای بالاتر از  $900^\circ C$  و زمان بیش از  $40$  دقیقه نشان داده است [۷]. در این تحقیق روش احیا دو مرحله‌ای انجام شد و در دمای کمتر از  $850^\circ C$  پودر تنگستن تولید و بازده این عملیات در حدود  $80$  درصد محاسبه شد. پس از عملیات احیاء نتایج آزمایش XRD حاکی از وجود تنگستن خالص می‌باشد. نمودار پراش XRD پودر تنگستن در شکل (۴) گزارش شده است. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود تنها فاز شناسایی شده توسط XRD فاز تنگستن می‌باشد. آنالیز اندازه دانه‌ها روی دو نمونه مجزا یک نمونه نزدیک به درب کوره و نمونه

کلسیناسیون در محیط اکسیدی بهینه شد.

- ۵- مقدار بهینه نسبت وزنی تنگستات کلسیم به اسید کلریدریک ۳۷٪ برای تولید اسید تنگستیک ۰/۶۸۵:۱ بهینه شد.
- ۶- خشک شدن اسید تنگستیک در هوای آزاد موجب افزایش راندمان عملیات کلسیناسیون می شود.
- ۷- عملیات احیاء بهتر است پس از گرم شدن کامل هیدروژن صورت پذیرد.
- ۸- تولید پودر W از  $WO_3$  در دمای  $850^\circ C$  و زمان ۱ ساعت میسر می باشد.
- ۹- پودر تنگستن با اندازه متوسط دانه کمتر از ۴ میکرومتر با موفقیت تولید شد.

## ۵- مراجع

- [1] R. F. Cheny in "production of Tungsten, molybdenum, and carbide powders" in "Powder Metallurgy", Vol.7, Asm. Hand Book, USA (1990) PP. 155-159.
- [2] کامکار روحانی ابولقاسم، حسینی علی اصغر و عرب امیری علیرضا، «تنگستن»، پایگاه ملی داده های علوم زمین کشور (www.ngdir.ir). (۱۳۸۵).
- [3] جعفری بجستانی علی، یزدانی فر مسعود، «تولید پودر تنگستن از ضایعات مواد دارنده تنگستن» پایان نامه کارشناسی دانشگاه صنعتی مالک اشتر-اصفهان (۱۳۸۱) صفحات ۵۷-۶۷.
- [4] رفاهت نیا، فرهاد، «تولید اقتصادی پودر تنگستن از قراضه های کاربرد تنگستن»، پایان نامه کارشناسی دانشگاه شهید چمران-اهواز (۱۳۸۴) صفحات ۷۰-۶۰.
- [5] K. othmer, in " Encyclopedia Of Chemical Technology", Vol23, Third Edition. Pub. John wily & sons. (1983) PP 413-436.
- [6] Kim B. Shedd, "Tungsten Recycling In The United States in 2000", pub. In u.s.geological survey, Virginia usa (2005)
- [7] رناسی فاطمه، ارشاد لنگرودی امیر، «بازیابی تنگستن از کنسنتره شلیت نظام آباد اراک»، مجموعه مقالات اولین کنگره انجمن مهندسیین متالورژی ایران دانشگاه علم و صنعت، ۲۸-۲۶ مهر (۱۳۷۶) صفحه ۳۰۸-۲۹۱.

