
УДК 621.762.2+661.878

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. Д. И. Балахонов^{а, *}, И. А. Макаров^{а, **}

^аДальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия

*e-mail: karoxar@mail.ru

**e-mail: i.a.makarov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2019 г.

После доработки 02.05.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

В данной статье представлены результаты исследований по плазмохимическому синтезу карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов. Проведен анализ существующих технологий высокотемпературного воздействия потоками плазмы на минеральное сырье. Исследованы процессы экстрактивной металлургии в обработке минеральных руд. Рассмотрены экспериментальные зависимости полученного количества карбидов вольфрама от температуры плазменного потока T_p , времени воздействия t , размера фракции шихты, степени механоактивации, количества введенного графита и типов концентрата. Проведен сравнительный анализ зависимостей полученных карбидов вольфрама из шеелитового концентрата и вольфрамата кальция от доли содержащегося в них триоксида вольфрама WO_3 при одинаковых условиях синтеза. Рассмотрены результаты спектральной и сканирующей электронной микроскопии продуктов плазмохимического синтеза и нанокристаллического порошка карбида вольфрама. Рассмотрена перспективность метода плазмохимического синтеза карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов.

Ключевые слова: шеелитовый концентрат, вольфрамат кальция, энергия высокой плотности, плазма, вольфрам, карбид вольфрама, плазмохимический синтез

DOI: 10.31857/S0235010620020024

ВВЕДЕНИЕ

При производстве тугоплавких соединений на основе вольфрама применяются сложные энергоемкие гидрометаллургические операции (на стадии обогащения сырья), и многостадийные операции при синтезе его соединений [1–3]. Наряду с этим, потребность в карбидах вольфрама для народнохозяйственного комплекса остается высокой, а рыночная конъюнктура – нестабильной и требовательной к экономическим ресурсам. Потребность в карбидах тугоплавких металлов в России остается на достаточно высоком уровне по причине отсутствия необходимых мощностей по их производству. Традиционные методы получения карбидов вольфрама подразумевают подготовку сырья, что сопровождается значительными сбросами химически активных реагентов, необходимых для разложения и преобразования химических соединений минералов [4, 5].

Перспективным направлением для исследований является метод плазмохимического синтеза соединений [1, 6]. Разработки подобных технологий ведутся достаточно давно в тех областях промышленности, где требуется высокая чистота конечного продукта и особые физические свойства (кристаллообразование, твердость, тугоплав-

Таблица 1. Содержание компонентов в концентрате, мас. %

Шеелитовый концентрат								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
7.96	0.78	5.29	0.72	0.02	19.8	2.45	0.18	0.17
P ₂ O ₅	As	TiO ₂	WO ₃	SO ₃	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	–
4.9	0.45	0.25	55.4	0.1	0.68	1.56	0.43	–
Вольфрамат кальция								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
5.1	0.02	2.01	0.1	0.01	7.74	1.01	0.15	5.1
K ₂ O	P ₂ O ₅	WO ₃	SO ₃	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	K ₂ O	–
0.04	3.26	77.98	0.1	0.68	1.56	0.43	0.04	–

кость, дисперсность частиц и т.д.), например, в ядерной промышленности или авиастроении [1]. Вольфрамсодержащее сырье является труднообогащаемым [7], а получение соединений проводится с использованием сложного вакуумного оборудования и при длительном высокотемпературном нагреве в специальных печах [2, 8, 9].

Для дальневосточного региона разработка новых методов переработки, обогащения и получения тугоплавких соединений на основе вольфрама наиболее актуальна по причине геологического и географического расположения природных источников вольфрамсодержащего минерального сырья.

Целью проводимых исследований является разработка метода получения карбидов тугоплавких металлов из многокомпонентного вольфрамсодержащего минерального сырья методом плазмохимического синтеза.

В исследованиях для более корректной оценки получаемых зависимостей использовалось как сырье с низким содержанием вольфрама – шеелитовый концентрат (Лермонтовский ГОК), в котором содержание основного оксида вольфрама варьируется в диапазоне 14.7–55.4 мас. %, так и сырье с высоким его содержанием – вольфрамат кальция с содержанием оксида вольфрама в диапазоне 69.3–77.98 мас. %.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Процесс плазменного синтеза карбидов вольфрама из многокомпонентного минерального сырья в потоке низкотемпературной плазмы включает в себя следующие основные этапы: приготовление смеси, нагрев/охлаждение и синтез.

В процесс приготовления смеси – шихты, использовались многокомпонентные минеральные концентраты и углеродсодержащий материал (карбюризатор/восстановитель). Для экспериментов в качестве сырья были выбраны шеелитовый концентрат и вольфрамат кальция, а в качестве источника углерода использовался графит. Использованные в ходе исследований концентраты были выбраны по ряду причин: доступность и распространенность в регионе (Дальневосточный регион); востребованность получаемых соединений (карбидов вольфрама); содержание основного оксида металла.

Важно отметить, что для получения химических связей с углеродом вид самого источника углерода не имеет решающего значения (древесный уголь, сажа, парафин и т.д.), так как в процессе плазменного синтеза материал, совместно с концентратом, претерпевает процесс плавления, диспергирования, испарения и термического разложения.

Составы шеелитового концентрата и вольфрамата кальция приведены в табл. 1.

Таблица 2. Соотношение компонентов в концентрате, мас. %

Компоненты	Соотношение компонентов, мас. %					
	90	85	80	75	70	65
Концентрат	90	85	80	75	70	65
Графит	10	15	20	25	30	35

Также ввиду неравномерного содержания в составе концентратов триоксида вольфрама WO_3 , решалась задача по определению оптимальных условий проведения экспериментов для синтеза его карбидов. Аналитически и экспериментально определялось количество углерода в получаемой смеси (табл. 2).

Помимо изменения соотношения углерода и концентрата в составе шихты, проводился процесс механоактивации с использованием центробежной мельницы для усреднения состава смеси. Размер частиц шихты варьировался от 0.05 до 1 мм (частицы, имеющие размер 1 мм – это частицы шихты, не подвергавшиеся механоактивации).

В процессе проведения плазмохимического синтеза в среде защитного газа (аргона), являющегося одновременно и плазмообразующим, и транспортным газом, осуществляющим доставку шихты в камеру синтеза, шихта подавалась в зону нагрева, где частицы испытывали следующие преобразования: *нагрев* → *плавление* → *диспергирование* → *испарение*.

На рис. 1, схематично представлена установка плазмохимического синтеза и процесс подачи шихты в камеру реактора. В качестве источника плазмы применялся экспериментальный непромышленный плазмотрон косвенного действия со сменным охлаждаемым соплом 1 (анод) с диаметром выходного отверстия 1–1.5 мм. В качестве катода использовался медный электрод, защищенный от перегрева системой охлаждения 3. Камера синтеза объемом порядка 11.5 см³ выполнена из графита в виде полого цилиндра с окнами для отвода газов. Выходная мощность силового блока, питающего плазмотрон – 15.6 кВт. Шихта подавалась в камеру синтеза порционно по 100–150 г, за один технологический цикл.

Этапы преобразования шихты в камере плазмохимического реактора схематично представлены на рис. 2 и включают в себя следующие процессы:

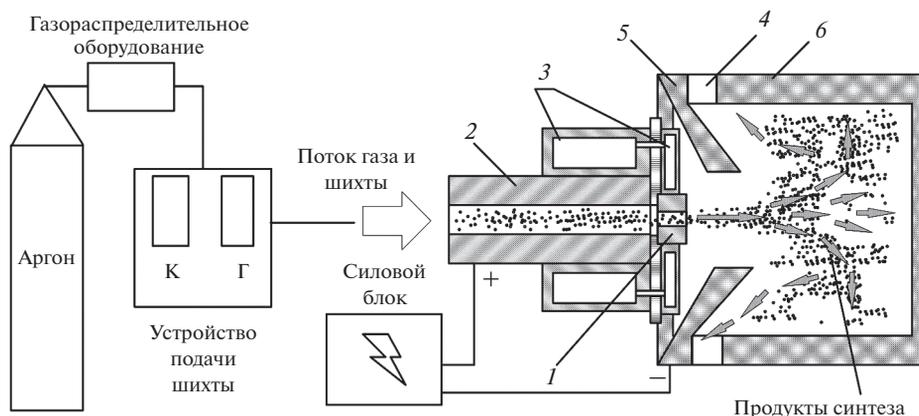


Рис. 1. Схема основных элементов конструкции установки плазменного синтеза карбидов: 1 – сопло (анод), 2 – патрубок подвода плазмообразующего газа и шихты (катод), 3 – система охлаждения, 4 – канал отвода газа, 5 – обтекатель потока, 6 – камера синтеза (плазмохимический реактор), К – концентрат, Г – графит.

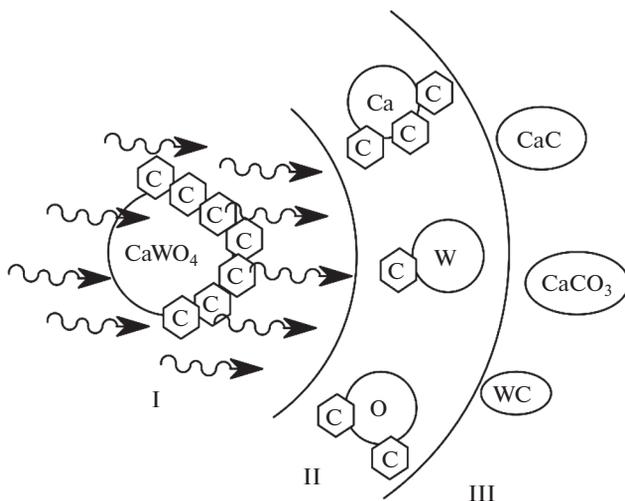


Рис. 2. Этапы преобразования CaWO_4 при плазмохимическом синтезе.

– процесс перехода из твердой фазы в газообразную: *нагрев* → *плавление* → *диспергирование* → *испарение*;

– процесс охлаждения и синтез зародышевой фазы будущих соединений, содержащих углерод (CaC – CaCO_3 , WC – W_2C – W), смесь газа (CO_2 и CO), а также соединения попутных химических элементов (Si , Al , Fe , Mn , Mg , Na и т.д.) с углеродом;

– процесс конденсации, кристаллизации и образования дисперсных частиц карбидов химических элементов, входящих в состав шихты.

Химические элементы, попадающие в плазменный поток, испытывают воздействие различных факторов помимо высокой температуры, в том числе способствующей разложению, ионизации и ускорению процесса химического синтеза соединений.

К таким факторам можно отнести особый принцип взаимодействия частиц в потоке плазмы [1] выраженный как хаотическим, так и упорядоченным их движением. При попадании в поле плазмы частица испытывает воздействие ускоряющих сил газового потока, воздействие электромагнитных и звуковых волн, а также альвеновских волн, идущих вдоль силовых линий плазменного потока. Однако частицы в процессе движения сталкиваются друг с другом, что приводит к изменению траектории их движения, массы или структуры.

Таким образом, к основным контролируемым показателям плазмохимического синтеза на “входе” можно отнести: количество введенного карбюризатора/восстановителя в состав шихты; температуру плазменного потока; размер фракции шихты; долю основного оксида в шихте; время процесса плазмохимического синтеза. На “выходе” контролировались такие показатели, как количество восстановленного карбида вольфрама, мас. %, стехиометрическое содержание углерода в соединении W_xC , размер частиц карбидов вольфрама, доля восстановленного вольфрама, общее количество шлака, мас. %, а также количество “выведенного” в процессе возгонки материала (входящего в состав шихты).

Химический и фазовый анализы проводились на специализированном, аттестованном оборудовании в лабораториях института Химии ДВО РАН, Тихоокеанского государственного университета (ТОГУ), Института тектоники и геофизики ДВО РАН (ИТиГ)

и Дальневосточном государственном университете путей сообщений (ДВГУПС) города Хабаровск.

Фазовый анализ продуктов синтеза проводили на сканирующем электронном микроскопе “VEGA 3 LMH” (TESCAN), оснащенный энергодисперсионным спектрометром “X-Max 80” (Oxford Instruments). Фотографирование образцов и поиск микровключений проводились, преимущественно, в режиме обратно рассеянных электронов (BSE-детектор).

Фазовый анализ проводили также с помощью просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra-120, оснащенного HAADF-детектором и энергетическим Ω -фильтром. Исследования проводились в режимах на просвет, темного поля и электронной микродифракции. Образцы для просвечивающей микроскопии подготавливались методом электролитической полировки и ионным травлением.

Состав шлака и синтезированного продукта изучался с помощью дифрактометра “ДРОН-7” с трубкой из Co на K_{α} -линии рентгеновского излучения со скоростью съемки два градуса в минуту.

Изучение формируемого плазменного потока, а также его температуры в разных областях камеры, производилось теоретически с использованием имитационного моделирования методом конечно-элементного анализа и экспериментально с применением инфракрасного пирометра серии “TN” и теневым методом Теплера с использованием “Свиль-80” при температуре плазмы от 3000–9000 К. Погрешность при измерении температуры плазменного потока составляла от 2 до 8% (при увеличении температуры плазмы, погрешность измерений увеличивалась).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов по плазмохимическому синтезу карбидов вольфрама из шихты на основе шеелитового концентрата, вольфрамата кальция и графита, получены зависимости содержания карбида вольфрама в продуктах синтеза от температуры плазменного потока T_p и времени воздействия τ , размера фракции шихты, степени механоактивации, и количества введенного графита, а также от типа концентрата.

В ходе плазмохимического синтеза получена смесь мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама WC–W₂C и частицы восстановленного вольфрама, карбиды кальция, соединения попутных химических элементов с углеродом, а также частицы интерметаллидов системы Fe–W–C.

Анализ полученных результатов показал, что, в процессе высокотемпературного воздействия потоком плазмы на шихту, на количество восстановленного карбида вольфрама влияет, в первую очередь, доля введенного графита по отношению к концентрату. На рис. 3 приведены зависимости массы восстановленного карбида вольфрама, мас. %, от доли введенного графита, типа концентрата и размера фракции шихты. Содержание карбидов вольфрама определялось с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из рис. 3, наибольшее количество получаемых карбидов приходится на 35-процентное содержание графита в шихте. Так, для шеелитового концентрата (рис. 3а), содержание полученных карбидов вольфрама в общем количестве полученных продуктов синтеза составляет до 92.5 мас. % при 35-процентном содержании графита в шихте и размере фракции до 200 мкм. При получении карбидов вольфрама из шихты на основе вольфрамата кальция (рис. 3б), их количество составляло до 97.6 мас. % при 35-процентном содержании графита в шихте и размере фракции до 25 мкм.

Выявлено, что при размере фракции 150–250 мкм, при меньшем содержании основного оксида металла в концентрате (шеелитовый концентрат), при одинаковых

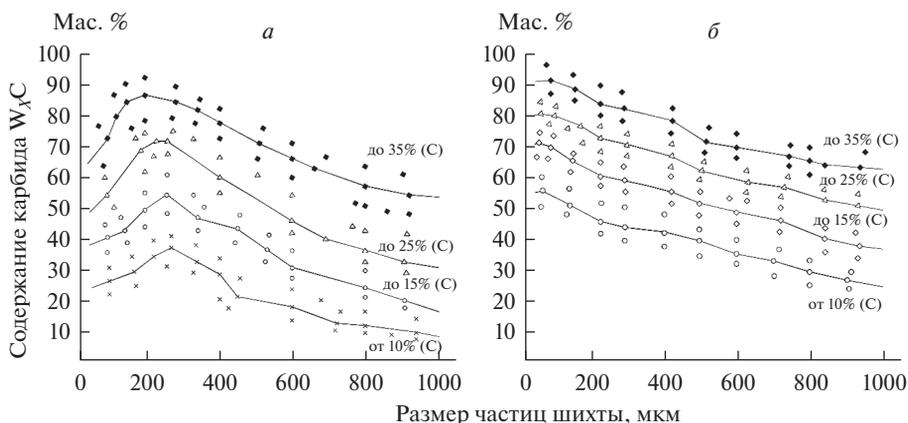


Рис. 3. Зависимость массы восстановленного карбида вольфрама W_xC , от доли введенного графита и размера фракции, *a* – шеелитовый концентрат, *б* – вольфрамат кальция.

условиях синтеза (температуре плазменного потока, времени и концентрации графита в шихте) количество полученной смеси карбидов $WC-W_2C-W_xC$ увеличивается.

Важно отметить, что доля полученной смеси карбидов, представленной в зависимостях на рис. 3–5, приходится на уже очищенный от шлака материал. Смесь карбидов вольфрама $WC-W_2C-W_xC$ отделялась от шлака с использованием мольного оборудования и промывалась дистиллированной водой. Полученный после очистки от шлака и примесей продукт состоял, преимущественно, из смеси карбидов вольфрама $WC-W_2C$ и восстановленного вольфрама. Состав смеси определялся с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Также с целью определения количества полученных карбидов относительно количества взятой порции концентрата был проведен процессе выщелачивания кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl). Полученный после выщелачивания продукт взвешивался и исследовался на наличие восстановленного вольфрама указанными ранее методами.

Исследована зависимость массы полученного карбида вольфрама от температуры плазменного потока и доли введенного графита в шихту для шеелитового концентрата и вольфрамата кальция (рис. 4). Как видно из рис. 4, оптимальная температура плазменного потока для получения карбидов вольфрама из шеелитового концентрата в присопловой области (2–6 мм от среза сопла) составляет порядка 6500 К (рис. 4*a*). Температура плазменного потока определялась теневым методом Теплера и спектральным методом, а также в ходе имитационного моделирования. Погрешность в измерениях температуры различными методами составляла порядка 550 К.

Для вольфрамата кальция с большей долей оксида основного металла в шихте (рис. 4*б*), температуру плазменного потока необходимо увеличивать до 7500–8000 К (диапазон температур определен теоретически и экспериментально, указанными ранее методами). Это связано с тем, что в процессе испарения графита в камере плазмохимического реактора образуется атомарный углерод, позволяющий создавать большое количество связей с тугоплавким металлом, а также с малым количеством попутных химических элементов, большую часть из которых составляет кислород.

При дальнейшем повышении температуры плазменного потока (для шихты на основе шеелитового концентрата – более 6500 К; для вольфрамата кальция – более 8000 К), общий выход карбидов основного металла снижается. Наряду с этим, проис-

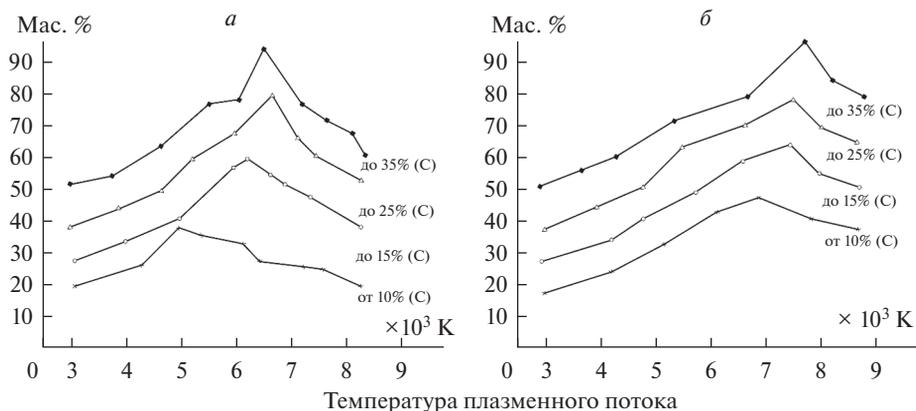


Рис. 4. Зависимость массы полученного карбида вольфрама от температуры плазменного потока и доли введенного графита в шихту: *a* – шеелитовый концентрат, *б* – вольфрамат кальция.

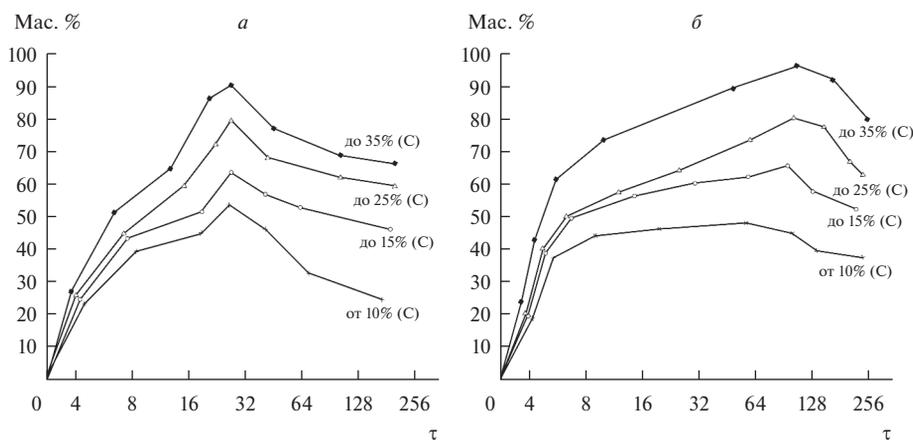


Рис. 5. Зависимость массы полученного карбида вольфрама от времени воздействия τ плазменным потоком и доли введенного графита в шихту: *a* – шеелитовый концентрат, *б* – вольфрамат кальция.

ходит восстановление металла W как из карбидной фазы WC, так и из его оксидов WO–WO₂–WO₃.

Исследована зависимость массы полученных карбидов вольфрама от времени воздействия плазменным потоком на шихту из вольфрамсодержащих минеральных концентратов (рис. 5).

Согласно полученным зависимостям, время τ воздействия плазменным потоком определяется объемом содержащегося в концентрате оксида вольфрама, т.к. процесс должен приводить к полному синтезу всего количества карбидов вольфрама.

Приведенные зависимости (рис. 5*a* и 5*б*) показывают изменение доли синтезированных карбидов вольфрама для двух типов вольфрамсодержащих концентратов при одинаковой температуре плазменного потока, составившей 6500 K.

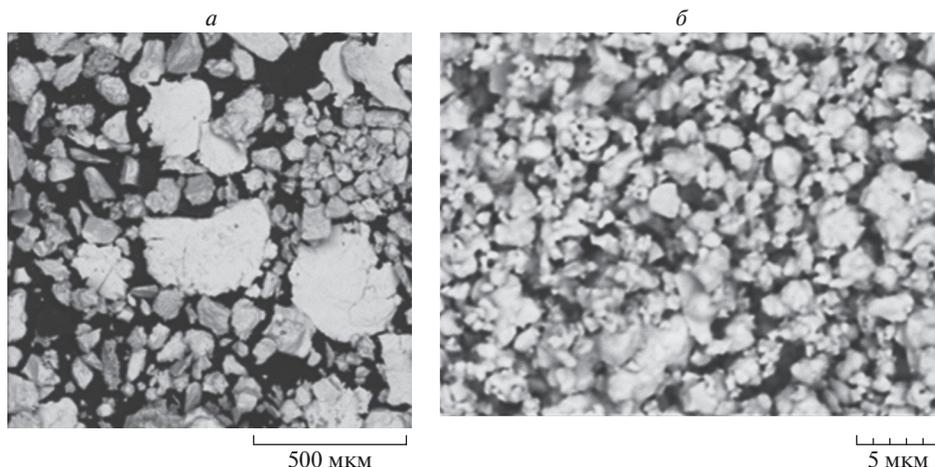


Рис. 6. Спектральное изображение карбидов вольфрама, полученных в ходе плазмохимического синтеза: *а* – продукты плазмохимического синтеза на выходе из камеры реактора; *б* – нанокристаллический порошок карбидов вольфрама WC–W₂C.

Установлено, что при длительном высокотемпературном воздействии потоком плазмы на полученный в камере реактора расплав шихты, происходит увеличение количества восстановленного вольфрама. Дальнейшее доведение расплава до кипения и возгонки, приводит к снижению общего количества продуктов синтеза, и восстановленного вольфрама. Наиболее активно возгонка компонентов шихты протекает при температуре плазменного факела в присопловой области от 7500 К и выше. Исследования конечных продуктов синтеза показали, что 18–30 мас. % материала от общего количества поданной в камеру синтеза смеси, возгоняется в виде парокapельной фазы и смеси газа.

На рис. 6 представлена фотография карбидов вольфрама, полученных в ходе плазмохимического синтеза после медленного охлаждения продуктов синтеза (рис. 6*а*) и после дробления и промывки в дистиллированной воде (рис. 6*б*). После проведения вышеуказанных процедур получена смесь карбидов вольфрама и восстановленного вольфрама WC–W₂C–W в виде нанокристаллического порошка (фракции от 1 до 500 нм).

Процесс получения нанокристаллического порошка W–C включал в себя стадию дробления, растворения карбидов кальция водой и магнитный способ извлечения интерметаллидов системы Fe–W–C.

На рис. 7 представлена рентгенограмма нанокристаллического порошка карбида вольфрама, состоящего из WC–W₂C, полученных из шеелитового концентрата методом плазмохимического синтеза. Фазовый анализ образцов выявил наличие основных фаз карбида вольфрама W₂C и WC. Содержание углерода в фазе WC составило порядка 6.2–7.1 мас. % (W – 57 ат. %, C – 43 ат. %), в фазе W₂C углерод достигал 3.4 мас. % (W – 72 ат. %, C – 28 ат. %). Выявлено, что в нанокристаллическом порошке (WC–W₂C) содержание восстановленного вольфрама достигает порядка 7.5 мас. %. Превышение количества в ат. % вольфрама в фазах WC и W₂C свидетельствует о наличии свободных атомов вольфрама.

На рис. 8 представлена спектрограмма нанокристаллического порошка карбида вольфрама, полученного методом плазмохимического синтеза. Чистота синтезированного нанокристаллического порошка WC–W₂C–W составила 99.2 мас. %.

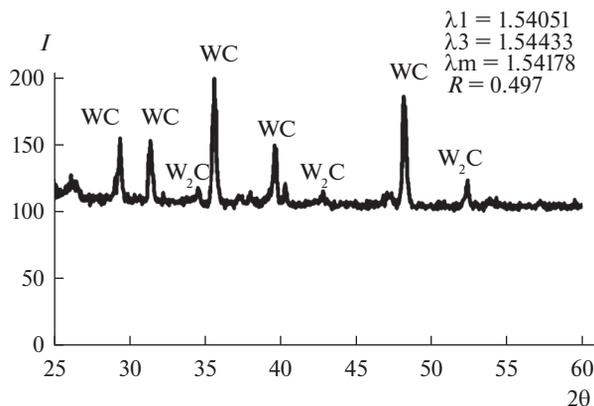


Рис. 7. Рентгенограмма нанокристаллического порошка W–C, полученного методом плазмохимического синтеза из шеелитового концентрата.

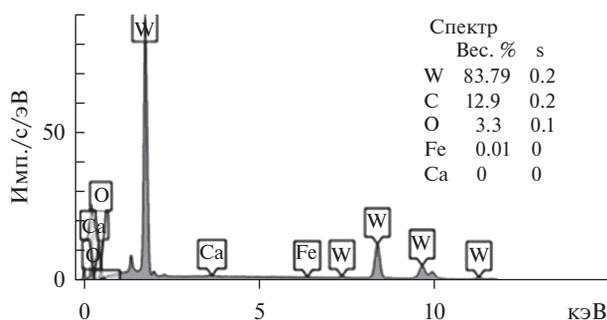


Рис. 8. Спектрограмма нанокристаллического порошка W–C полученного методом плазмохимического синтеза из шеелитового концентрата.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали наличие следующих кристаллографических модификаций (рис. 9):

1) α -WC с гексагональной решеткой, имеющей периоды $a = 0.2906$ нм, $c = 0.2839$ нм, пространственная группа $P6m2$;

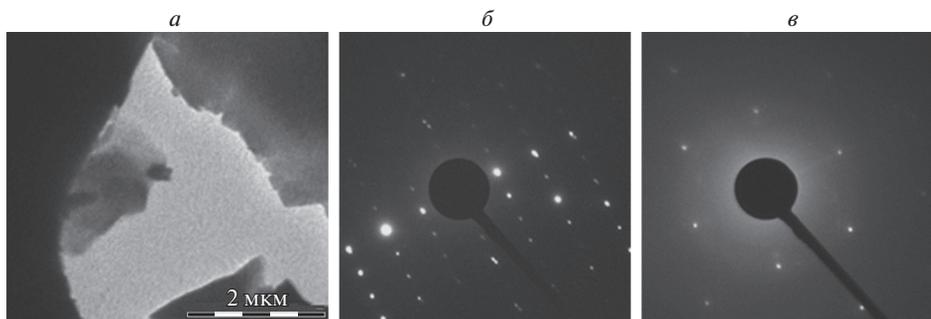


Рис. 9. СЭМ изображение карбида вольфрама WC–W₂C: а – масштаб частиц – 2 мкм; б, в – электронная дифрактограмма кристаллической решетки скола.

2) β -WC с кубической гранецентрированной решеткой (с периодом $a = 0.4220$ нм), пространственная группа $Fm\bar{3}m$, а также карбид вольфрама W_2C , кристаллы которого образуют гексагональную сингонию с параметрами ячейки: $a = 0.29948$ нм, $c = 0.47262$ нм, $Z = 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

– получение карбидов вольфрама WC– W_2C из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов производилось в одну стадию методом плазмохимического синтеза в диапазоне удельной мощности $g > 10^4$ – 10^5 Вт/см², при температуре плазмы от 3000–9000 К. Полученный нанокристаллический порошок состоит на 92.5–97.6 мас. % из карбидов WC– W_2C , и на 2.4–7.5 мас. % из восстановленного вольфрама. Общая чистота синтезированного нанокристаллического порошка W–C составила 99.2 мас. %;

– предварительная механоактивация компонентов смеси концентрата и графита позволяет существенно повысить интенсивность плазмохимического синтеза карбидов вольфрама WC– W_2C , независимо от доли графита и основного оксида металла в шихте;

– процесс получения нанокристаллического порошка W–C включал в себя стадию дробления, растворения карбидов кальция водой, магнитный метод извлечения интерметаллидов.

В целом, полученные результаты исследований показывают перспективность метода плазмохимического синтеза карбидов вольфрама из вольфрамсодержащих минеральных концентратов. Результаты работы, в перспективе, позволяют уйти от гидрометаллургических и химических способов переработки сырья и энергозатратных длительных способов получения карбидов вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: ФИЗМАЛИТ, 2010.
2. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Коневцов Л.А., Панин Е.С., Достовалов Д.В. Высокоэнергетическое локальное воздействие на вольфрам-содержащие материалы и металлы (к 100-летию со дня рождения Б.Р. Лазаренко): монография. Дальневост. федерал. ун-т. Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2012.
3. Бутуханов В.Л., Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б. Физико-химические основы углетермического восстановления природных материалов вольфрама // Химическая технология. 2001. № 6. С.25–30.
4. Верхотуров А.Д. Некоторые методологические подходы к устойчивому развитию ресурсодобывающих регионов // Проблемы комплексного освоения георесурсов. Хабаровск: ИГД ДВО РАН. 2011. С. 81–92.
5. Кушов Х.Б., Карданов А.Л., Адамокова М.Н. Электрохимический синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама (Mo, W)₂C из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов // Расплавы. 2012. № 4. С. 65–73.
6. Галевский Г.В., Киселева Т.В., Руднева В.В. Исследование плазменного синтеза тугоплавких соединений методом планируемого эксперимента: метод. указ. Новокузнецк: СибГИУ, 2010.
7. Бельский С.С. Переработка шеелитового концентрата с получением триоксида вольфрама // Вестник ИрГТУ. 2015. 107. № 12. С. 204–208.
8. Александровский С.В., Ли Д.В., Сизяков В.М. Получение нанопорошков карбида титана магнийтермическим восстановлением смеси хлоридов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2004. № 5. С.60–65.
9. Курлов, А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама: монография – М.: ФИЗМАЛИТ. 2013.

PLASMA-CHEMICAL TUNGSTEN CARBIDES SYNTHESIS
FROM MULTICOMPONENT OXIDE-CONTAINING CONCENTRATESD. I. Balakhonov¹, I. A. Makarov¹¹Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia

This paper presents the results of research on plasma-chemical tungsten carbides synthesis from multicomponent oxide-containing concentrates. Under this research we analyze the existing technologies of high-temperature concentrated energy flows exposure to mineral raw materials. The procedures of extractive metallurgy in mineral ores processing have been investigated. In our research we have considered the experimental dependences of tungsten carbides synthesis on the following factors: the plasma flow temperature T_p , the exposure time τ , the mixture fraction size, the mechanical activation degree, the amount of graphite added and the concentrate types. We have carried out the comparative analysis of the tungsten carbides production from scheelite concentrate and calcium tungstate on proportion of the contained tungsten trioxide WO_3 under the same synthesis conditions. The results of spectral and scanning electron microscopy of products of plasma-chemical synthesis and nanocrystalline tungsten carbide powder have been examined. The perspective of the method of plasma-chemical tungsten carbides synthesis from multicomponent oxide-containing concentrates has been regarded.

Keywords: scheelite concentrate, calcium tungstate, high-density energy, plasma, tungsten, tungsten carbide, plasma chemical synthesis

REFERENCES

1. Tumanov U.N. Plazmennyye, vysokochastotnyye, mikrovolnovyye i lazernyye tekhnologii v himiko-metallurgicheskikh processah [Plasma, high-tech, microwave and laser technologies in chemical and metallurgical processes] M.: FIZMALIT. 2010. (In Russian).
2. Verhoturov A.D., Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Konevcov L.A., Panin E.S., Dostovalov D.V. Vysokoenergeticheskoe lokal'noe vozdejstvie na vol'fram-soderzhashchie materialy i metally (k 100-letiyu so dnya rozhdeniya B.R. Lazarenko): monografiya [High-tech local impact on tungsten-containing materials and metals: monograph]. Dal'nevost. federal. un-t. Vladivostok: Izd-vo Dal'nevost. federal. un-ta. 2012. (In Russian).
3. Butuhanov V.L., Verhoturov A.D., Ershova T.B. Fiziko-himicheskie osnovy ugletermicheskogo vosstanovleniya prirodnykh materialov vol'frama [Physico-chemical basis of carbon thermal recovery of natural tungsten materials] // Himicheskaya tekhnologiya. 2001. № 6. P.25–30. (In Russian).
4. Verhoturov A.D. Nekotorye metodologicheskie podhody k ustojchivomu razvitiyu resursodobyvayushchih regionov [Some methodological approaches to sustainable development of resource-producing regions] // Problemy kompleksnogo osvoeniya georesursov. Habarovsk: IGD DVO RAN. 2011. P. 81–92. (In Russian).
5. Kushkhov H.B., Kardanov A.L., Adamokova M.N. Elektrohimicheskij sintez dvoynykh karbidov molibdena i vol'frama $(Mo, W)_2C$ iz vol'framatno-molibdatno-karbonatnykh rasplavov [Electrochemical synthesis of double carbides of molybdenum and tungsten $(Mo, W)_2C$ from tungstate-molybdate-carbonate melts] // Rasplavy. 2012. № 4. P. 65–73.
6. Galevskij G.V., Kiseleva T.V., Rudneva V.V. Issledovanie plazmennogo sinteza tugoplavkikh soedinenij metodom planiruемого eksperimenta: metod. ukaz. [Research of plasma synthesis of refractory compounds by the planned experiment]. Novokuzneck: SibGIU, 2010. (In Russian).
7. Bel'skij S.S. Pererabotka scheelitovogo koncentrata s polucheniem trioksida vol'frama [Processing scheelite concentrate to produce tungsten trioxide] // Vestnik IrGTU. 2015. **107**. № 12. P. 204–208. (In Russian).
8. Aleksandrovskij S.V., Li D.V., Sizyakov V.M. Poluchenie nanoporoshkov karbida titana magnijtermicheskim vosstanovleniem smesi hloridov [Preparation of titanium carbide nanopowders by magnesium thermal reduction of a mixture of chlorides] // Izvestiya vuzov. Cvetnaya metallurgiya. 2004. № 5. P. 60–65. (In Russian).
9. Kurlov A.S., Gusev A.I. Fizika i himiya karbidov vol'frama: monografiya [Physics and chemistry of tungsten carbides: monograph]. M.: FIZMALIT, 2013. (In Russian).