

АВТОКЛАВНОЕ СОДОВОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Ю.В. Передерин, А.Ю. Велижанский

Целью настоящего исследования являлось определение условий максимального перевода вольфрамсодержащих соединений в раствор концентрата производства АО «Закаменск». При проведении исследований варьировались следующие параметры: соотношение «сода/вода»; соотношение «вольфрамовый концентрат/вода». Актуальность проведения исследований обусловлена необходимостью снижения затрат на реагенты при производстве вольфрамсодержащей продукции (оксид вольфрама, паравольфрамат аммония) и как следствие снижение себестоимости готовой продукции с целью повышения ее конкурентоспособности. Приведены диаграммы, отражающие содержание вольфрама и примесных элементов в зависимости от соотношения компонентов исходной загрузки.

Ключевые слова: автоклавное выщелачивание, триоксидвольфрама, обогащение, гидрометаллургия.

ВВЕДЕНИЕ

Отличительными свойствами вольфрама являются повышенная температура плавления по сравнению с остальными элементами (кроме углерода), температура кипения составляет 5660 °С [1]. Низкий коэффициент расширения, высокие модули упругости и сжатия, высокая плотность, хорошая тепло- и электропроводность определили применение вольфрама в различных областях науки и техники. Вольфрам относительно инертен к действию сильных минеральных кислот [2]. Эти уникальные свойства, которые можно изменять путем сплавления с углеродом или металлами, определили востребованность вольфрама. Металлообрабатывающая, горнодобывающая, строительная промышленности используют твердые сплавы вольфрама (карбид вольфрама). Вольфрамовую проволоку и прутки используют в качестве нагревателей в высокотемпературных электропечах. Вольфрамат натрия используют при производстве лаков и пигментов, а также в текстильной промышленности. Вольфрамовая кислота, оксиды, сульфиды служат катализаторами в органическом синтезе, в частности при получении синтетического бензина. Дисульфиды и диселениды вольфрама используют в качестве смазочных материалов [3].

В настоящее время в Российской Федерации основными разрабатываемыми вольфрамовыми месторождениями служат Спокойнинское (Восточное Забайкалье, основной минерал – вольфрамит (Fe, Mn)WO₄), Антоновское (Восточное Забайкалье), Джидинское (Закаменский район, республика Бурятия) [4].

Наблюдаемая в технологиях тенденция снижения содержания вольфрама в исходном сырье вызывает необходимость ввода в эксплуатацию законсервированных отвалов обогатительных комбинатов даже с минимальным содержанием целевого продукта (менее 1 %) [5].

Известно порядка 15–20 вольфрамовых минералов, но только четыре из них имеют промышленное значение. Это шеелит CaWO₄, ферберит FeWO₄, гюбнерит MnWO₄, и изоморфная смесь – вольфрамит (Fe, Mn)WO₄.

Большинство вольфрамовых руд, особенно, шеелит и вольфрамит, которые представляют промышленный интерес, содержат низкое количество триоксида вольфрама WO₃ (0,1–2,5 %), таким образом, экономически нецелесообразно применять металлургические методы извлечения металла [6]. Необходимо проводить обогащение. Как правило, используют физические методы обогащения. Содержание вольфрама по триоксиду доводят до 60–70 %. Вольфрамовые руды обогащают путем дробления, измельчения, гравитационной и магнитной сепарации, флотации, электростатического разделения.

Известные способы переработки концентратов можно разделить на три группы:

1. К первой группе относятся процессы разложения с использованием соды, щелочей, нейтральных солей (NaF, NaNO₃). Конечным результатом переработки являются растворы вольфрамата натрия. Недостатками содового способа являются высокое потребление карбоната натрия, относительно высокие температура (180–250 °С) и давле-

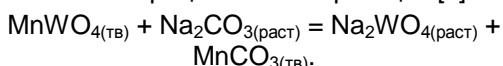
ние (15–25 атм.), а также трудности при непрерывном режиме работы. При использовании каустической соды требуется 50 % избыток 9 М NaOH при температуре 105 °С. В случае шеелитовых руд необходимо использовать NaOH с высокой концентрацией (избыток 18 молей по сравнению со стехиометрическим количеством) [7].

2. Ко второй группе относятся способы переработки концентратов минеральными кислотами (HCl, HNO₃). Конечный результат разложения – это осадки технической вольфрамовой кислоты. К недостаткам этого способа следует отнести высокое потребление HCl (избыток от 1,5 до 3 молей по сравнению со стехиометрическим количеством), коррозия оборудования при рабочей температуре (85–100 °С), большой расход щелочи для нейтрализации кислых растворов [8].

3. К третьей группе относятся способы, основанные на хлорировании или фторировании сырья галогенами или их соединениями. Конечным результатом переработки являются конденсат летучих галогенидов и оксигалогенидов вольфрама [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

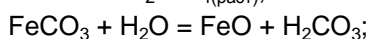
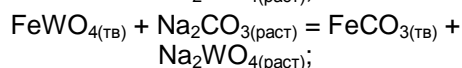
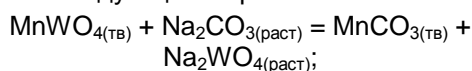
Автоклавный процесс содовой очистки был впервые предложен в СССР В.С. Сырокомским и Н.Н. Масленицким в 1931–1938 годах. В основе процесса лежит реакция [7]:



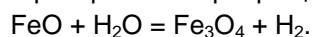
Реакция протекает полностью в правую сторону только при 2,5–4,5-кратном избытке соды сверх стехиометрии. Чем беднее концентрат, тем больший требуется избыток.

Проведение процесса под высоким давлением значительно повышает температуру раствора и тем самым воздействует на скорость и полноту реакции образования Na₂WO₄ [9].

При разложении вольфрамового концентрата, в котором есть примеси железа, основная реакция протекает сложнее, т.к. происходит гидролитическое разложение карбоната железа. Разложение гюбнерита с примесью железа при 200–225 °С можно представить следующим образом:



Образующийся оксид железа (II) при 200–225 °С претерпевает превращение:



Образование гидрокарбоната натрия ведет к снижению концентрации Na₂CO₃ в растворе и требует большего избытка реагента [7].

Для разложения концентрата могут применяться как неподвижные вертикальные автоклавы с мешалками, так и вращающиеся типа шаровых мельниц. Движение шаров в автоклавах интенсифицирует разложение вольфрамовых минералов, т.к. при этом снимаются диффузионные пленки примесных соединений [7]. При интенсивном перемешивании взаимодействие протекает в кинетической области, но следует учитывать, что при недостаточной интенсивности перемешивания (что имеет место в горизонтальных вращающихся автоклавах) реализуется промежуточный режим [10].

Добавление в автоклавную пульпу NaOH или CaO (приводит к каустификации Na₂CO₃) позволяет улучшить степень разложения. Также скорость разложения можно увеличить путем введения в автоклавную пульпу кислорода (воздуха), окисляющего Mn (II) и Fe (II), что приводит к разрушению кристаллической решетки минерала на реагирующей поверхности [7].

На кафедре ХТРЭ НИ ТПУ проводились исследования по автоклавному способу вскрытия вольфрамового концентрата (таблица 1), произведенного АО «Закаменск». Задачей исследования являлось определение наилучшего соотношения компонентов в реакционной массе и условий проведения процесса.

Для решения данной задачи был использован горизонтальный автоклав объемом 1700 мл, оборудованный лопастной мешалкой, скорость вращения которой составляла 28 об/мин. Нагревание автоклава осуществлялось при помощи электрических нагревательных элементов с контролем температуры внутри автоклава (термопары) с точностью ±2 °С. Для проведения процесса выщелачивания был выбран температурный режим в области 225 °С, при этом в автоклаве создавалось давление 25 атм. Процесс переработки длился 5 часов, но отсчет времени начинался только после того, как достигалось рабочее давление.

Масса реагентов в первой загрузке составляла 200 г вольфрамового концентрата, 250 г соды и 1000 мл дистиллированной воды. В последующих экспериментах изменялась масса соды с шагом 1/8 от исходной загрузки, т.е. 218,75 г во втором опыте, 187,50 г

в третьем, 156,25 г в четвертом и 125,00 г в пятом. С целью получения достоверных данных после каждого эксперимента проводилась чистка автоклава. Нарботанные растворы были анализированы на атомно-эмиссионном спектрометре (THERMOSCIENTIFICARL Quant'x EDXRF Analyzer). Были получены данные о переходе в раствор, как вольфрама, так и примесных элементов (таблица 2).

Таблица 1 – Состав исходной руды

Соединение	Содержание, %
MnWO ₄	48,28
FeWO ₄	15,27
CaWO ₄	5,39
FeS ₂	1,85
CaF ₂	4,38
SiO ₂	1,89
TiO ₂	1,50
As ₂ S ₃	0,0003
PbS	1,56
Fe ₂ O ₃	17,31
Al ₂ O ₃	0,57
Итого	98

Таблица 2 – Данные о содержании элементов в растворе после выщелачивания

№ п/п	Содержание соды, г	Ca, мг/л	Fe, мг/л	Si, мг/л	P, мг/л	W, мг/л	Mn, мг/л
1	250,00	16,2	3,11	29,11	727,3	80990	26,79
2	218,75	22,8	2,22	46,17	799,9	89680	23,14
3	187,50	13,9	1,82	29,19	583,5	69370	11,06
4	156,25	15,5	4,25	52,36	610,9	74910	12,70
5	125,00	11,7	2,49	40,26	510,9	75610	9,35

Исходя из полученных данных, были построены диаграммы корреляции между количеством перешедшего в раствор вольфрама от содержания соды в исходной рабочей массе (рисунки 1, 2): в эксперименте, где загрузка соды составляла 218,75 грамм (опыт № 2), количество перешедшего в раствор вольф-

рама было наибольшее. Наименьшее содержание вольфрама в растворе пришлось на загрузку 187,50 грамм соды (опыт № 3).

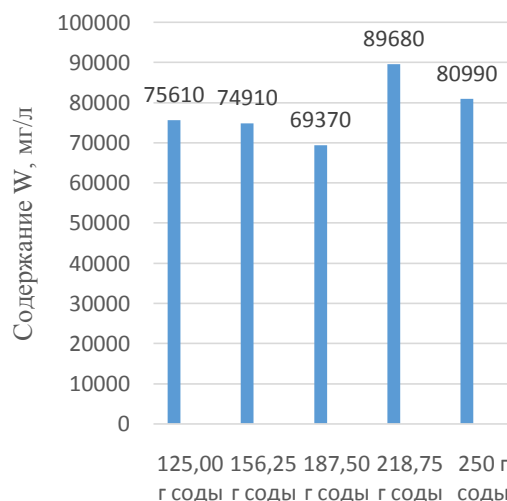


Рисунок 1 – Диаграмма содержания вольфрама в растворе после содового выщелачивания при различном содержании соды

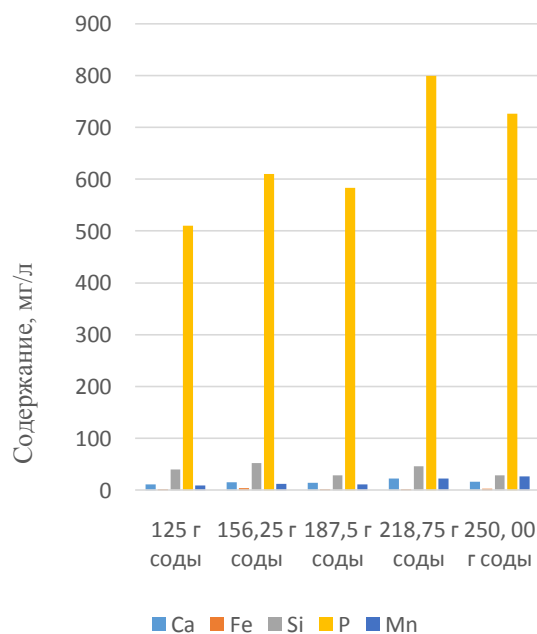


Рисунок 2 – Диаграмма содержания примесных элементов в растворе после содового выщелачивания при различном содержании соды

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от массы используемой соды, в раствор переходит разное количество

примесных элементов. В достаточно больших количествах по отношению к другим элементам в раствор переходит фосфор, максимальная концентрация которого была достигнута в опыте с 218,75 грамм соды (№ 3). Также в растворе присутствуют следовые количества железа, не коррелирующие с варьированием количества соды. С увеличением содержания соды такие элементы как кальций, кремний, марганец переходят в раствор в больших количествах.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), договор № 02.G25.31.0118.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martins, J. I. Leaching systems of wolframite and scheelite: a thermodynamic approach / J. I. Martins // Mineral processing and extractive metallurgy. – 2014. – № 1. – P. 2–4.
2. Koutsospyros, A. A review of tungsten: from environmental obscurity to scrutiny / A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos, D. Dermatas, N. Strigul // Journal of hazardous materials. – 2006. – № 1. – P. 4–6.
3. Зеликман, А. Н. *Металлургия тугоплавких редких металлов* : учебное пособие для вузов / А. Н. Зеликман. – М. : Metallurgia. – 1986. – 440 с.
4. Дьяченко, А. Н. *Технология обогащения лежалых хвостов вольфрамсодержащих песков* / А. Н. Дьяченко, С. И. Иванков, Р. И. Крайденко, А. Б. Манучарянц, Д. Г. Петкевич-Сочнов, Г. С. Спицин, Ю. В. Передерин, А. Г. Карпов, В. Ю. Егоров // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 2. – С. 120–123.
5. Крайденко, Р. И. *Технология добычи вольфрама: современное состояние технологий* / Р. И. Крайденко, Ю. В. Передерин, Д. С. Филатов, А. Б. Манучарянц, А. Г. Карпов, М. С. Василишин // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4, Т. 2. – С. 135–139.
6. Srinivas, K. Studies on the recovery of tungsten from a composite wolframite-scheelite concentrate / K Srinivas, T. Sreenivas, R. Natarajan, N. P. H. Padmanabhan // Hydrometallurgy. – 2000. – № 1. – P. 1–2.
7. Зеликман, А. Н. *Металлургия редких металлов* : учеб. для вузов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М. : Metallurgia. – 1991. – 432 с.
8. Зеликман, А. Н. *Металлургия редких металлов* : учеб. для вузов / А. Н. Зеликман, Г. А. Мерсон. – М. : Metallurgia. – 1973. – 608 с.
9. Киндяков, П. С. *Химия и технология редких и рассеянных элементов* : учеб. пособие для вузов / П. С. Киндяков, Б. Г. Коршунов, П. И. Федоров, И. П. Кисляков. – М. : Высшая школа. – 1976. – 320 с.
10. Зеликман, А. Н. *Вольфрам* : учеб. пособие для вузов / А. Н. Зеликман, А. С. Никитин. – М. : Metallurgia. – 1978. – 272 с.

Дьяченко Александр Николаевич, д.т.н., профессор, проректор по НРиИТПУ, г. Томск, e-mail: atom@tpu.ru.

Крайденко Роман Иванович, д.х.н., зав. кафедрой ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, тел.: 8 (3822) 70-16-03, e-mail: kraydenko@tpu.ru.

Передерин Юрий Владимирович, к.т.н., ассистент кафедры ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: ipcet@yandex.ru.

Велижанский Алексей Юрьевич, лаборант кафедры ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: velizhanskyau@yandex.ru.