

УДК 546.78

## АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ ОТХОДОВ ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОМОЩЬЮ КАРБОНАТА НАТРИЯ

А.Н. Дьяченко, А.П. Дугельный\*, Р.И. Крайденко, С.Н. Чегринцев

Томский политехнический университет  
\*ОАО «Новосибирский оловянный комбинат»  
E-mail: chesen@tpu.ru

Исследованы процессы выщелачивания вольфрама из промышленных отвалов Новосибирского оловянного комбината. Выщелачивающим реагентом являлся карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Максимальная степень выщелачивания достигалась в автоклаве при 225 °С, при перемешивании 60 об/мин и отношении Т:Ж = 1:5 за 6 часов. Предлагается общая схема получения оксида вольфрама из вольфрамсодержащих отвалов.

### Ключевые слова:

Вольфрам, автоклавное выщелачивание, вольфрамат натрия, промышленные отходы.

### Key words:

Tungsten, pressure leaching, sodium tungstate, industrial waste.

### Введение

Техногенные месторождения являются альтернативным источником минерального сырья. Они часто обладают необычным минеральным составом и могут служить крупным потенциальным источником разнообразных полезных компонентов [1].

На территории ОАО «Новосибирский оловянный комбинат» (НОК) скопилось 600 тыс. тонн промышленных отходов, накопившихся с 1953 года, содержание вольфрама в которых колеблется от 0,5 до 3,0 % (табл. 1). Переработка вольфрамсодержащих отвалов НОКа позволит комбинату, во-первых, освободить до 15 Га своей территории, во-вторых, решить экологическую проблему, т. к. отходы содержат мышьяк [2].

**Таблица 1.** Усредненный химический состав отходов оловянного производства ОАО «Новосибирский оловянный комбинат»

Вещество	Содержание, %					
	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al	S	WO <sub>3</sub>
Шлак оловянного производства	23,4	13,7	43,4	5,6	0,7	1,8

Рентгенофазовый анализ сырья показал, что образец рентгеноаморфный, поэтому фазовый состав определить не удалось. Вольфрам может находиться главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных оксидом вольфрама ( $\text{WO}_3$ ) и оксидами железа и марганца (вольфрамит) или оксидом кальция (шеелит) [3]. Так как в составе промышленных отвалов НОКа нет марганца, предполагаем, что вольфрам находится в виде шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ).

На химико-металлургическую переработку предприятий, выпускающих вольфрам, поступают концентраты с 45...65 %  $\text{WO}_3$ , получаемые в результате обогащения руд. Промышленные отвалы НОКа невозможно обогатить физическими методами до концентратов, т. к. сырьё представляет собой спёк фаялита с вкраплениями вольфрама.

Цель работы: разработать способ автоклавного содового выщелачивания вольфрама из отвалов оловянного производства.

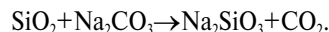
Анализ проб на содержание вольфрама осуществляли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (iCE 3000 Series) и масс-спектральным анализом с индуктивно связанной плазмой (ELAN DRC-e).

### Экспериментальная часть

Взаимодействие вольфрамата кальция с карбонатом натрия описывается реакцией:



Также карбонат натрия реагирует с диоксидом кремния:



Из литературных источников [4] известно, что для автоклавного выщелачивания вольфрама раствором карбоната натрия требуются значительные избытки вскрывающего реагента (в четыре и более раз) относительно стехиометрического необходимого по реакции 1.

Процесс выщелачивания вольфрама проводили раствором карбоната натрия в лабораторном автоклаве объемом 1700 мл, реторта выполнена из стали 12Х18Н10Т, перемешивание обеспечивала лопастная мешалка.

Варьируемые параметры экспериментов:

- количество выщелачивающего реагента (карбоната натрия);
- время проведения реакции;
- скорость перемешивания.
- соотношение твердое сырьё: раствор карбоната натрия.

### Результаты и их обсуждение

Влияние количества соды на степень извлечения вольфрама в раствор определяли серией экспериментов в автоклаве при 225 °С, скорости перемешивания 60 об/мин, массе исходного сырья 300 г и

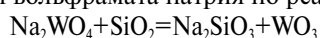
воды 1500 г, времени ведения процесса от 6 до 12 часов. Выщелачивание проводили 75, 125, 200, 250 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Установлено, что наибольшая степень извлечения достигается за 6 часов при обработке сырья раствором, содержащим 250 г соды.

**Таблица 2.** Зависимость степени извлечения вольфрама в раствор в зависимости от количества карбоната натрия и времени выщелачивания при перемешивании со скоростью 60 об/мин, 225 °С, массе исходного сырья 300 г и 1500 мл воды

№	$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , г	$t$ , ч	$\alpha_{\text{вл}}$ , %
1	75	12	40
2	125	12	55
3	200	9	76
4	250	6	84

Увеличение скорости перемешивания реакционной массы приводит к уменьшению степени извлечения вольфрама в раствор. В результате проведения процесса при 225 °С, массе исходного сырья 300 г, 90 г карбоната натрия, 1500 мл воды в течение 6 часов при перемешивании 60, 120 и 1500 об/мин степень извлечения вольфрама в раствор составила 59, 51 и 42 % от теоретически возможного соответственно.

Предполагается, что образовавшийся вольфрамат натрия начинает взаимодействовать с оксидом кремния. Для подтверждения протекания реакции разложения вольфрамата натрия по реакции

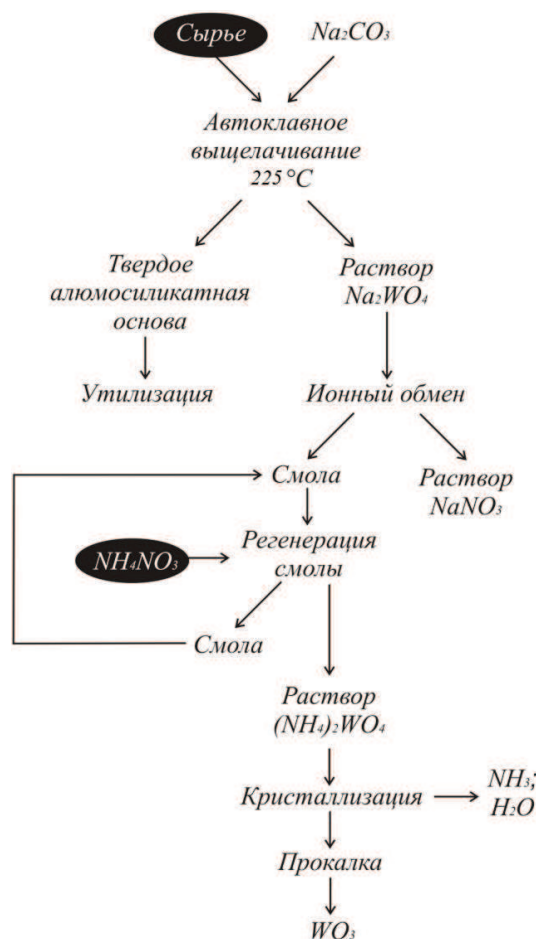


проведена серия экспериментов по взаимодействию водного раствора вольфрамата натрия (общий объем 1500 мл, содержание  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  20 г) с кварцем (300 г). Условия проведения эксперимента: 6 часов, перемешивание 120 об/мин, температура 225 °С. Содержание вольфрамата натрия в растворе снизилось с 20,00 до 8,24 г.

**Таблица 3.** Экспериментальные данные содового автоклавного извлечения вольфрама в раствор при 225 °С

$m_{\text{сырье}}$ , г	$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , г	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	$t$ , час	$\alpha_{\text{вл}}$ , %
Скорость перемешивания 60 об/мин				
300	250	1500	6	87
300	250	1000	6	76
300	200	1000	6	58
300	200	1000	4	57
300	200	600	4	47
300	150	1000	6	56
Скорость перемешивания 120 об/мин				
300	250	1500	6	73
300	250	1000	6	49
300	250	1000	4	38
300	200	1000	6	56
300	200	1000	4	55
300	200	600	6	50
300	200	600	4	31
300	150	1000	6	41
300	150	1000	4	37
300	150	600	6	38

Провели серию экспериментов по наработке статистических данных по извлечению вольфрама в раствор (табл. 3), которые показали, что 87 % извлечения можно достигнуть при температуре протекания процесса 225 °С, соотношении сырье: раствор 1:5, содержание соды в растворе 250 г на 300 г сырья, время нахождения руды в реакционной зоне 360 мин, скорость вращения мешалки 60 об/мин. Снижение соотношения твердое: жидкость как 1:3 и 1:2 привело к снижению извлечения вольфрама в раствор.



**Рисунок.** Принципиальная схема получения оксида вольфрама из отходов оловянного производства

В раствор кроме вольфрамата натрия переходят бор, кремний, кальций, олово (табл. 4).

Математическая обработка кинетических данных по взаимодействию вольфрамсодержащего сырья с карбонатом натрия была проведена по трем уравнениям: Гистлинга, сокращающейся сферы и Яндера [5]. Экспериментальные данные процессов описывали уравнением сокращающейся сферы (коэффициенты корреляции составляют 0,95...0,98). Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) и температуры ( $T$ ) для взаимодействия вольфрамсодержащего сырья с карбонатом натрия при автоклавном режиме выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - (1 - 3068,44 \cdot e^{-\frac{610}{RT}} \cdot \tau)^3$$

**Таблица 4.** Состав растворов после автоклавного выщелачивания вольфрамсодержащего сырья; указаны элементы с содержанием более 1 мг/л

Элемент	Раствор № 1	Раствор № 2
	Содержание, мг/л	
Li	1,03	0,39
B	267,00	244,00
Al	17,50	23,00
Si	1374,00	1230,00
P	11,69	4,45
K	613,00	482,00
Ca	56,40	80,00
V	4,13	2,65
Cr	1,68	1,04
Se	3,57	0,27
Rb	1,72	1,19
Mo	4,76	5,22
Sn	159,00	167,00
W	4973,00	4828,00

Энергия активации процесса составила 610 Дж/моль. Лимитирующей стадией процесса перевода вольфрама в раствор является диффузия

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чёрный С.А. Эколого-экономическая эффективность переработки металлургических отходов: автореф. дис. ... канд. экон. наук. – М., 2009. – 53 с.
2. Оловокомбинат запустил уникальное производство – обогатительную фабрику // Официальный сайт города Новосибирска. URL: <http://www.novo-sibirsk.ru/media/news/25139.html> (дата обращения: 17.01.2013).
3. Киндяков П.С., Коршунов В.Г., Фёдоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3 / под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 367 с.
4. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. I / под ред. К.А. Большакова – М.: Высшая школа, 1976. – 367 с.
5. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.

выщелачивающего реагента к вольфрамату кальция.

Дальнейшее извлечение вольфрама из растворов, полученных при автоклавном карбонатном выщелачивании, можно производить с помощью ионного обмена [6–8] с последующей прокаткой продукта до  $WO_3$  (рисунок).

#### Выводы

1. Установлено, что для 84...87 %-го извлечения W на 100 г сырья необходимо 83,3 г  $Na_2CO_3$ , температура процесса 225 °С, время процесса 6 часов, скорость перемешивания 60 об/мин.
2. Показано, что при увеличении скорости перемешивания увеличивается реакционная способность реагента, что приводит к увеличению образования  $Na_2SiO_3$ .
3. На основе математической обработки кинетических данных установлено, что способом ускорения процесса является измельчение сырья.
4. Разработана схема получения оксида вольфрама из отходов оловянного производства.
6. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
7. Гагиева З.А. Интенсификация процессов сорбционного извлечения ионов молибдена и вольфрама из водных растворов сложного состава: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Владикавказ, 2010 – 25 с.
8. Громов О.Б., Дьяченко А.Н., Петров Д.А., Середенко В.А. Извлечение вольфрама и молибдена из урансодержащих растворов системы регенерации отходов сублиматного производства // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 37–40.

Поступила 17.01.2013 г.