

Разыков Бахтиёр Зафарович

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНОГО
ШЕЕЛИТОВОГО ПРОМПРОДУКТА

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет - Московский институт стали и сплавов».

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Медведев Александр Сергеевич

Официальные оппоненты

доктор технических наук,

Палант Алексей Александрович

кандидат технических наук,

старший научный сотрудник

Голиков Виктор Васильевич

Ведущая организация

ОАО "СМК Металлург", г. Скопин Рязанской области

Защита диссертации состоится «24» февраля 2010г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет - Московский институт стали и сплавов » по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИСиС

Автореферат разослан « » января 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Извлечение вольфрама при обогащении вольфрамовых руд с получением стандартных шеелитовых концентратов ($>45\%$ по WO_3) не превышает 70-75%. При последующей переработке таких концентратов в продукты (вольфрамат кальция, оксиды или аммонийные соли) извлечение не выше 95%. Таким образом, максимально возможное сквозное извлечение вольфрама из руд в конечные продукты при существующих технологиях переработки руд составляет не более 70% (реально 60-65%). Кроме того, дообогащение промпродуктов путём пропарки и многочисленных флотационных перечисток с получением кондиционных шеелитовых концентратов резко увеличивают их себестоимость и потери вольфрама с хвостами. В то же время истощение руд, удорожание их добычи, обогащения и переработки привели в последние 10-15 лет к резкому росту цен на вольфрамовую продукцию. Поэтому в переработку стали вовлекаться техногенные отходы – отвалы обогатительных фабрик и металлургических производств, которые ранее не представляли коммерческого интереса.

В последнее время горно-обогатительные комбинаты находятся в поиске новых решений по увеличению рентабельности производства. Важнейшей задачей является повышение эффективности головных операций, поиск новых методов и средств воздействия на исходное сырьё с целью совершенствования и интенсификации используемых процессов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности рентабельной переработки 6-7 %-ных по WO_3 промпродуктов Лермонтовского ГОКа (Приморский край) по приемлемой для него технологии. Цель исследований – повысить сквозное извлечение вольфрама в конечные продукты, пригодные для выплавки ферровольфрама, не менее чем на 10% и исключить дорогостоящую перечистку промпродукта с получением 45%-ного концентрата. Такая задача ставится впервые и является весьма актуальной для решения главной задачи вольфрамовой отрасли – более рационального использования природных ресурсов.

Цель работы. На основании детального исследования химического, минералогического, гранулометрического анализов 6-7%-ного промпродукта Лермонтовского ГОКа, а также физико-химических исследований его взаимодействия с неорганическими реагентами разработать вариант рентабельной технологии, обеспечивающей получение конечных продуктов, пригодных для выплавки ферровольфрама, со сквозным извлечением вольфрама из руды не менее 80%.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать минеральный и химический составы шеелитового промпродукта;

- провести термодинамическую оценку возможности спекания шеелитового промпродукта с содой путём добавления легкоплавких реагентов-минерализаторов и определить оптимальные условия процессов спекания промпродукта с содой и выщелачивания спёка водой;
- предложить варианты интенсификации процесса спекания шеелитового промпродукта с содой путём добавления легкоплавких реагентов-минерализаторов, обеспечивающих наибольшую степень превращения шеелита в водорастворимый вольфрамат натрия;
- предложить технологическую схему и аппаратное оформление переработки 7%-ного шеелитового промпродукта, пригодную для Лермонтовского ГОКа.

Методы исследования.

Работа выполнена с применением современных методов исследований: рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового, хроматографического, фотоколориметрического и химического анализов, а также методик физико-химического исследования гетерофазных процессов.

Научная новизна.

Впервые показано, что при переработке низкосортного шеелитового промпродукта спеканием содой с последующим выщелачиванием спёка водой вольфрам избирательно реагирует с содой при наличии больших концентраций силикатов, карбонатов, фосфатов и других компонентов, содержащихся в промпродуктах, что позволяет существенно снизить концентрацию примесей в растворе вольфрамата натрия.

На основании исследований химического и минералогического состава низкосортного шеелитового промпродукта и экспериментальных данных обнаружено высокое извлечение вольфрама при выщелачивании вольфрамата натрия из спёка водой, что является следствием наличия в низкосортном шеелитовом промпродукте диоксида кремния в количестве, достаточном для связывания образующегося оксида кальция в малорастворимые силикаты и исключает образование вторичного шеелита при выщелачивании водой.

Обнаружено различие во влиянии легкоплавких реагентов-минерализаторов (натриевой щёлочи и селитры) при спекании промпродуктов с содой. В отличие от щёлочи натриевая селитра разлагается с выделением нитрозных газов, что способствует раскрытию частиц шеелита и не приводит к образованию монолитного спёка (настылеобразования).

Практическая значимость работы.

Предложена технологическая схема переработки низкосортного шеелитового промпродукта Лермонтовского ГОКа, включающая спекание промпродукта со смесью соды и селитры в соотношении 1 : 0,3 : 0,2 по массе при температуре 850°C в течение 90 мин. и

выщелачивание спёка водой в течение 15-20 мин. при температуре $\sim 80^{\circ}\text{C}$ с последующей очисткой раствора вольфрамата натрия от примесей и осаждением искусственного шеелита.

Разработанная технология опробована на укрупненно-лабораторной установке ООО «Русский вольфрам», в результате чего достигнуто извлечение вольфрама из промпродукта в раствор 95-97%, а сквозное извлечение из руды в раствор – 82-85%. Конечный продукт - искусственный шеелит с содержанием 69,47 % WO_3 , 0,11% Si и 0,36% P, пригодный для производства ферровольфрама.

На защиту выносятся:

- результаты исследований химического, минералогического, гранулометрического, оптического анализа, структуры и физико-химических свойств бедного по вольфраму шеелитового промпродукта;
- результаты исследований влияния добавок легкоплавких минерализаторов – натриевой щёлочи и селитры в шихту при спекании промпродукта с содой;
- установленные закономерности поведения вольфрама при спекании бедного шеелитового промпродукта с содой, в том числе в присутствии легкоплавких минерализаторов в шихту, и при выщелачивании полученного спёка водой;
- предложенная технологическая схема процесса и её технико-экономическая оценка.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на 63-й и 64-й научных конференциях молодых учёных МИСиС. г. Москва (2008-2009 г.г.); Международной научно–практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» г. Москва (2009 г).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, 3 тезиса докладов в материалах научных конференций, получено 1 ноу-хау.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 93 страницах, содержит 17 таблиц, 26 рисунка, список использованной литературы, включающий 87 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан аналитический обзор по теме исследований, приведены структура потребления вольфрама в различных странах и общие подтвержденные запасы вольфрама в мире с представлением распределения мировых запасов вольфрама по странам. Отмечено, что истощение руд, удорожание их добычи, обогащения и переработки, а также резкий рост спроса привели в последние годы к росту цен на все металлы. Стоимость вольфрама за последнее время также возросла. Если в 2004 г. стоимость 1 кг вольфрама в паравольфрамате аммония составляла 8,5 доллара США, то в 2008 г. – 25,0 долларов. В целом мировой спрос на вольфрамовый концентрат, оцениваемый в 2007 г. примерно в 81 тыс.т по WO_3 в год, к 2010 г. может превысить 122 тыс.т.

По прогнозу развития горнорудной промышленности запасы руд вольфрама в эксплуатируемых или подготавливаемых к эксплуатации месторождениях при сохранении планируемых темпов добычи будут полностью исчерпаны в течение 50 лет. Вследствие этого в настоящее время исключительно важное значение приобретает всемерное повышение комплексности использования сырья путём создания малоотходной и безотходной технологии переработки вольфрамового сырья.

Рассмотрены способы переработки руд и концентратов вольфрама, а также основные способы очистки от примесей растворов вольфрамата натрия.

В настоящее время основными сырьевыми источниками для производства вольфрама является Китай, обеспечивая более 70% мировой добычи вольфрама, Россия занимает второе место в мире по добыче вольфрама – 4%.

При обогащении вольфрамовых руд применяют сочетание различных методов. Так шеелитовые руды обогащают флотационными или комбинированными методами – гравитацией и флотацией. Из общих потерь вольфрама при переработке руды до металла на стадию обогащения с получением 45-50%-ных по WO_3 концентратов приходится 30-35%, в то время как на металлургический передел 5-10%. Сквозное извлечение вольфрама из руды в конечный продукт находится на уровне 60% .

Известные промышленные методы переработки стандартных вольфрамовых концентратов в зависимости от типа исходного сырья, технических требований к получаемому продукту подразделяются на щелочные и кислотные. Существует также третья группа способов вскрытия, основанная на хлорировании или фторировании. В отечественной промышленности в основном применяют в качестве вскрывающего реагента соду в двух

вариантах: спекание или сплавление или обработку концентратов растворами соды в автоклаве.

На многих вольфрамовых горнорудных предприятиях определяется предельная оптимальная степень обогащения, повышение которой становится нецелесообразным из-за возрастающих потерь вольфрама на обогатительной фабрике, главным образом на стадии доводки черновых и бедных концентратов.

В результате анализа литературы показана перспективность направления извлечения вольфрама в раствор вольфрамата натрия на начальных этапах обогащения.

Кроме того, операции перевода вольфрама из рудного сырья в раствор связаны с большими трудовыми и материальными затратами, и в основном определяют себестоимость конечной продукции. Поэтому важнейшая задача – повышение эффективности головных операций.

В конце главы сформулированы задачи и цели работы. Главная из них – повысить рентабельность технологии получения вольфрама за счет упрощения и повышения сквозного извлечения вольфрама из руды в конечные продукты.

Во второй главе описаны методики анализа и лабораторных исследований переработки шеелитового промпродукта.

Для спекания шеелитового промпродукта использовали лабораторную муфельную печь – СНОЛ-6.7/1300, изготовленную фирмой “Utenos Elektrotechnika”. Спекание проводили при следующих условиях: алундовый тигель с подготовленной шихтой помещали в уже разогретую до необходимой температуры ($t_{\text{сп}} = 800-1000^{\circ}\text{C}$) печь. Длительность спекания $\tau_{\text{сп}} = 30-120$ мин. Шихту периодически перемешивали. Тигель выгружали из печи, содержимое измельчали в ступке и после взвешивания спёк выщелачивали водой.

Выщелачивание осуществляли с помощью перемешивающего устройства ПЭ-8100 (НПО “Экрос”). Для поддержания температуры процесса использовали ультратермостат UTU-2. По окончании выщелачивания пульпу фильтровали на вакуумном фильтре, кек промывали водой, сушили и анализировали на содержание вольфрама. Промывы объединяли с фильтратом и анализировали на вольфрам. Извлечение вольфрама определяли как по анализу раствора, так и по анализу кека. Разброс данных не превышал 1-2%.

Растворы анализировали фотоколориметрическим методом, кеки – флуоресцентным, осуществляемом в институте “Гинцветмет”.

В третьей главе приведены результаты исследований минерально-химических и механических характеристик шеелитового промпродукта.

Гранулометрический состав определяли по стандартной методике мокрым способом с применением набора лабораторных сит (ГОСТ 3584-72). Основная масса промпродукта представлена на 94,70% крупностью зерен меньше 0,071 мм.

Химический состав исходной пробы и продуктов ситового анализа определяли рентгеноспектральным методом. Рентгеноспектральный анализ проводили с помощью анализатора состава вещества MagiX PRO фирмы "PHILIPS" (Голландия). Рентгеноспектральный анализ показал, что в промпродукте преобладающими компонентами являются оксид кальция, кремнезем, пентаоксид фосфора. Содержание основного промышленно ценного компонента – WO_3 составляет 6,96%. Суммарное содержание меди, свинца и цинка составляет сотые доли процента. В таблице 1 приведены химические составы промпродукта и кондиционного шеелитового концентрата для сравнения:

Таблица 1 - Химический состав промпродукта и шеелитового концентрата

Наименование	WO_3	P_2O_5	S	CaO	SiO_2	F	As	Cu
Концентрат	45-50	5-10	0,5-1,0	25-35	2-5	0,5	0,1	0,2
Промпродукт	6,96	13,0	0,76	37,30	19,5	0,6	0,4	0,05

С целью проведения качественных минералогических исследований выполнено гравитационно-магнитное фракционирование.

Минеральный состав изучали по плотности и магнитной восприимчивости материала, а также в аншлифах-брикетах. Для оптических исследований использовали аппаратуру фирмы "Nikon": поляризационный микроскоп ECLIPSE LV100- POL и оптический стереомикроскоп SMZ-1500. Локальный рентгеноспектральный анализ минеральных фаз выполнен на электронно-зондовом аналитическом комплексе "Superprobe-8100" (Jeol, Япония) и INKA-400 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания).

Результаты минералогических исследований материала, уточненные пересчетом химического состава на минеральный по методу П. Ниггли, позволили установить приближенно-количественный минеральный состав пробы (таблица 2).

Идентификация минералов, входящих в состав пробы, осуществлялась по результатам локального микрорентгеноспектрального анализа, проведенного на электронно-зондовом аналитическом комплексе "Superprobe-8100" (Jeol, Япония) и INKA-400 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) (рисунки 1-2).

Таблица 2 - Минеральный состав промпродукта

Минерал	Содержание, %
<i>Нерудные минералы:</i>	
Кварц	20,1
Карбонаты (кальцит преобладает)	32,7
Апатит	23,5
Биотит	3,0
Мусковит, полевые шпаты	3,0
Гранаты, пироксены, амфиболы	6,2
Акцессорные (флюорит, циркон, рутил и др.)	0,5
<i>Рудные минералы:</i>	
Шеелит	7,8-8,5
Пирит, пирротин	1,1
Арсенопирит	0,2
Халькопирит	0,23
Сфалерит	0,1
Галенит	0,07
Магнетит, гидроксиды железа	0,8
Сумма	100,0

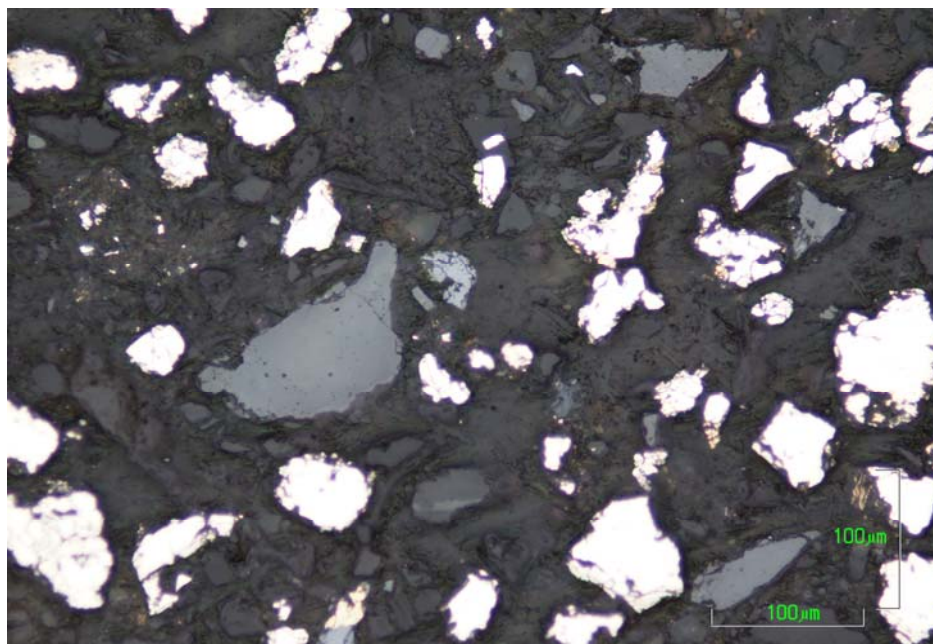
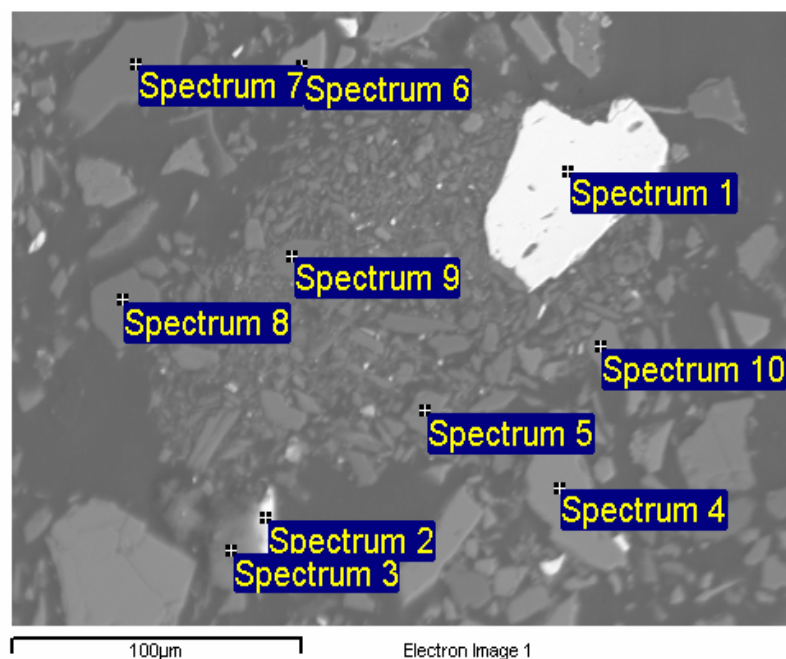


Рисунок 1 - Промпродукт. В составе пирит (белое), шеелит (голубовато-серое), сфалерит (светло-серое) среди мелких многочисленных зерен кварца, карбоната и апатита (все – темно-серое).



Spectrum	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Zn	W	O	Bcero
Spectrum 1	0,22	1,98	0,29	13,66	0,03	0,12	0,06	70,61	21,46	103,82
Spectrum 2	0,21	1,44	0,34	11,79	0,14	0,39	0,31	50,02	19,23	82,56
Spectrum 3	0,47	32,85	0,39	0,75	0,13	1,14	-0,09	2,95	39,82	78,43
Spectrum 4	0,06	0,12	18,76	39,50	0,21	0,36	-0,09	0,64	40,27	99,61
Spectrum 5	0,11	0,19	0,04	38,44	0,10	0,13	0,13	0,03	15,69	54,72
Spectrum 6	0,12	0,02	18,72	38,74	0,33	0,45	0,07	0,69	40,19	99,30
Spectrum 7	0,03	46,26	0,07	0,00	0,04	0,04	0,03	2,84	53,60	102,93
Spectrum 8	0,07	46,51	0,12	0,09	0,19	0,03	0,23	0,96	52,97	99,93
Spectrum 9	0,28	46,39	0,24	0,03	0,04	0,06	0,23	2,81	54,05	103,59
Spectrum 10	0,58	0,21	0,15	36,37	0,16	0,16	0,32	0,01	14,97	51,96

Рисунок 2 - Участок брикета, изготовленного из промпродукта. Наряду с крупными выделениями шеелита (1,2), апатита (4,6), кварца (7,8,9) и кальцита (10) присутствует большое количество переизмельченного материала (мелкая сыпь светло-серого цвета).

Практически все минералы свободны от сростков, за исключением агрегатов сульфидов в крупных классах и небольшого количества включений шеелита в карбонатах и кварце. Размеры зерен всех минералов колеблются в весьма широких пределах – от субмикроскопических частиц до 0,1 мм, преобладающий – 0,01-0,044мм.

Результатом проведенных исследований явилось то, что шеелит частично экранирован сульфидными минералами, но в основном содержится в промпродукте в виде отдельных вкраплений в карбонатах и кварце.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния условий спекания (температура, время, расход реагента) и выщелачивания (температура, время, плотность пульпы) полученного спёка водой.

Известно, что в производственной практике отечественных предприятий разложение стандартных шеелитовых концентратов происходит при избытке соды 200-300% от стехиометрически необходимого количества и с добавлением в шихту кварцевого песка, чтобы связать CaO в малорастворимый в воде CaCO_3 . Максимальная степень разложения шеелита наблюдается при соотношении CaO/SiO_2 в шихте, не превышающем 2,5.

В нашем случае содержания оксида кремния в промпродукте (таблица 2) вполне достаточно для связывания всего CaO в силикаты (соотношение равно ~2), но необходим избыток соды, т.к. она реагирует частично с примесями, входящими в состав промпродукта.

Для изучения влияния условий спекания на извлечение вольфрама в раствор (при одинаковых условиях выщелачивании водой - $\tau_{\text{выщ}} = 60$ мин, $t_{\text{выщ}} = 25^\circ\text{C}$) были проведены опыты при различных температурах, времени и расходе соды.

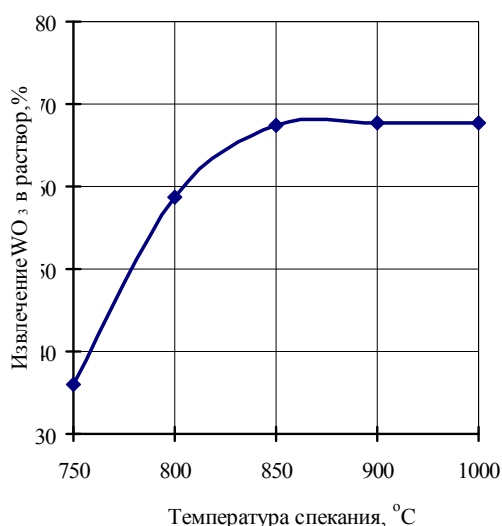


Рисунок 3 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от температуры спекания



Рисунок 4 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от длительности спекания

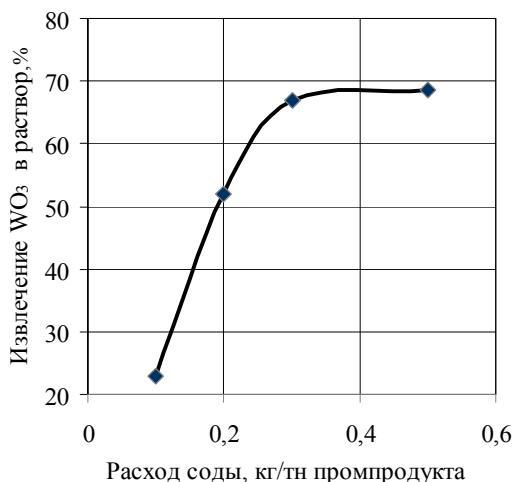


Рисунок 5 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от расхода соды

Результаты проведенных опытов показывают (рисунок 3-5), что максимальное извлечение вольфрама из шеелитового промпродукта в раствор (~70%) достигается при спекании за 90 минут при температуре 850°C и избытке соды ~500% от стехиометрически необходимого количества.

Установлено, что изменение условий выщелачивания водой спека, полученного при оптимальных режимах спекания, не существенно влияет на извлечение вольфрама в раствор (рисунок 6-8).

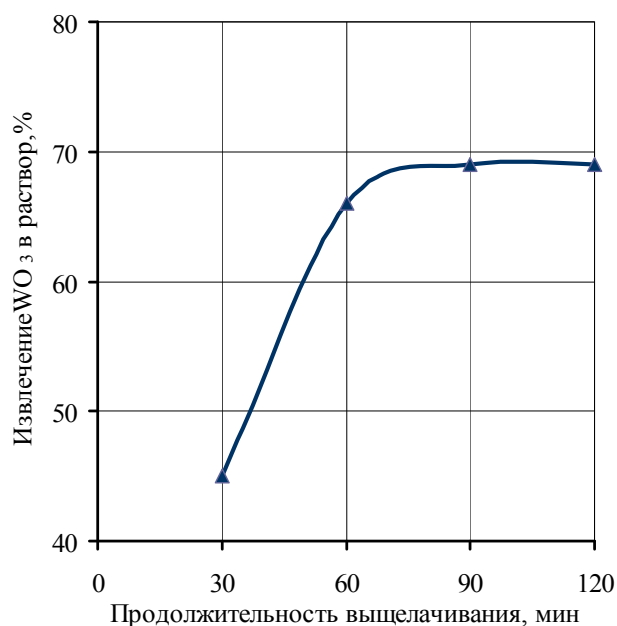


Рисунок 6 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от длительности выщелачивания

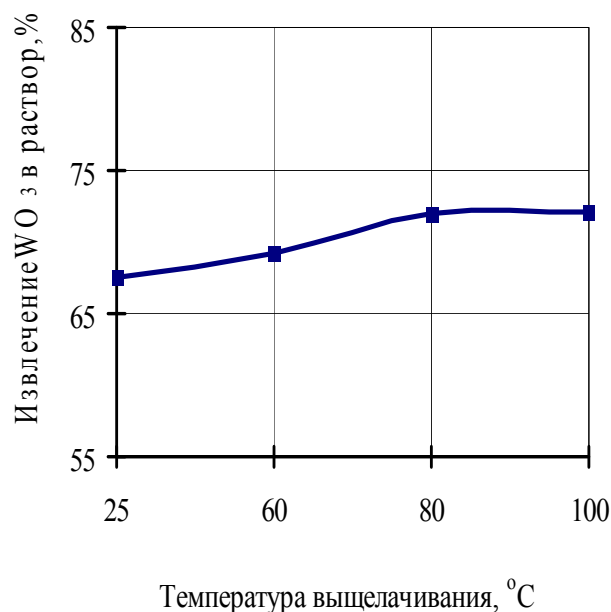


Рисунок 7 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от температуры выщелачивания

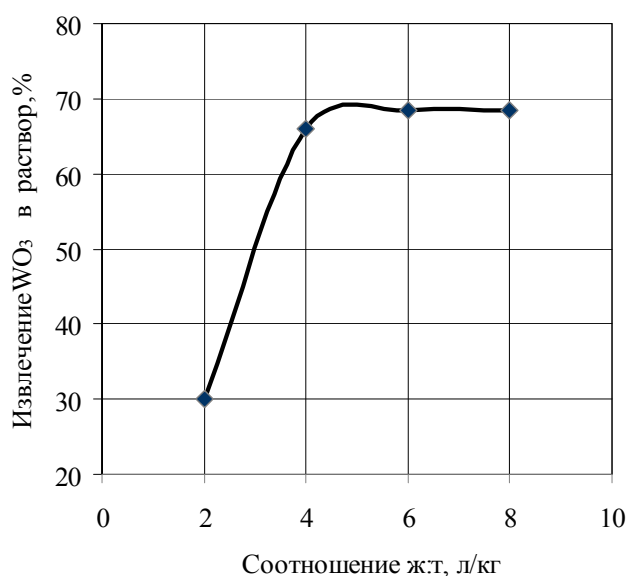


Рисунок 8 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от соотношения ж:т

Таким образом, установлено, что при переработке шеелитового промпродукта традиционным способом – спеканием с содой и дальнейшим выщелачиванием спека водой, не удаётся достичь высокого извлечения вольфрама в раствор.

В пятой главе рассмотрены варианты повышения извлечения вольфрама в водорастворимый вольфрамат натрия путём добавления в шихту минерализаторов. В качестве легкоплавких реагентов в процессе спекания промпродукта с содой опробованы натриевая щёлочь ($t_{пл} \text{NaOH} = 320^\circ\text{C}$) и натриевая селитра ($t_{пл} \text{NaNO}_3 = 307^\circ\text{C}$).

(При переработке вольфрамитовых концентратов сплавлением с содой иногда добавляют натриевую селитру для повышения степени вскрытия за счёт ускорения окисления железа и марганца. Кроме того, известен способ расплавления вольфрамита в легкоплавкой эвтектике при температурах ниже 600°C . Однако при спекании шеелитовых концентратов ни щёлочь, ни селитру в шихту ранее не добавляли).

Для оценки вероятности химического взаимодействия легкоплавких компонентов с имеющимися в промпродукте примесями (кварц 20,1%; карбонаты 32,7%) выполнен термодинамический анализ протекания реакций, приведенных в таблицах 3 и 4. Термодинамические расчеты проведены с помощью программы Thermobase 2.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики реакций взаимодействия щёлочи с примесями.

№	Реакция	Свободная энергия ΔG_T , кДж/моль		
		800 °C	850 °C	900 °C
1	$\text{SiO}_{2(ТВ)} + 2\text{NaOH}_{(ТВ)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_{3(ТВ)} + \text{H}_2\text{O}_{(Г)}$	- 172	- 177	- 181
2	$\text{CaCO}_{3(ТВ)} + 2\text{NaOH}_{(ТВ)} \rightarrow \text{CaO}_{(ТВ)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(ТВ)} + \text{H}_2\text{O}_{(Г)}$	- 117	- 126	- 137
3	$\text{CaCO}_{3(ТВ)} + \text{Na}_2\text{SiO}_{3(ТВ)} \rightarrow \text{CaSiO}_{3(ТВ)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(ТВ)}$	- 34	- 38	- 44
4	$2\text{CaO}_{(ТВ)} + \text{Na}_2\text{SiO}_{3(ТВ)} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_{4(ТВ)} + \text{Na}_2\text{O}_{(ТВ)}$	- 619	- 626	- 632
5	$\text{CaO}_{(ТВ)} + \text{SiO}_{2(ТВ)} \rightarrow \text{CaSiO}_3$	- 89	- 89	- 90

Таблица 4 – Термодинамические характеристики реакций взаимодействия селитры с примесями

№	Реакция	Свободная энергия ΔG_T , кДж/моль		
		800 °C	850 °C	900 °C
1	$2\text{NaNO}_{3(ТВ)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{NO}_{2(Г)} + 0,5\text{O}_{2(Г)}$	-362	- 380	- 376
2	$\text{SiO}_{2(ТВ)} + \text{Na}_2\text{O}_{(ТВ)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_{3(ТВ)}$	- 222	- 222	- 223
3	$\text{CaCO}_{3(ТВ)} + \text{Na}_2\text{O}_{(ТВ)} \rightarrow \text{CaO}_{(ТВ)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(ТВ)}$	- 168	- 171	- 175
4	$\text{CaCO}_{3(ТВ)} + \text{Na}_2\text{SiO}_{3(ТВ)} \rightarrow \text{CaSiO}_{3(ТВ)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(ТВ)}$	- 34	- 38	- 44
5	$\text{FeS} + \text{NO}_{2(Г)} + 1,5\text{O}_{2(Г)} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{NO}_{(Г)}$	- 402	- 381	- 360

Из приведённых данных видно, что при температуре спекания 850-900°C щёлочь и селитра активно взаимодействуют с примесями, что способствует раскрытию частиц шеелита и ускоряет его взаимодействие с содой.

Для выявления влияния добавок легкоплавких минерализаторов на степень вскрытия промпродукта дальнейшее спекание вели с добавлением щёлочи в шихту путём её пропитки 40%-ным раствором NaOH либо с добавлением селитры в виде порошка.

После 1,5-часового спекания при 850°C и последующего выщелачивания спёка водой при тех же условиях, что и в предыдущих опытах, извлечение вольфрама в раствор составило 95-97% (рисунок 9, 10).

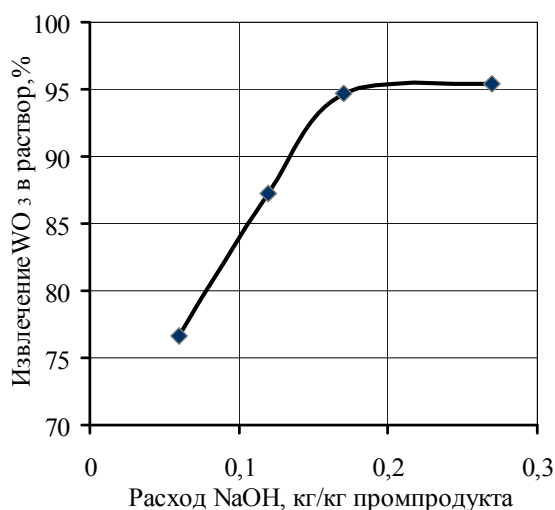


Рисунок 9 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от расхода щелочи

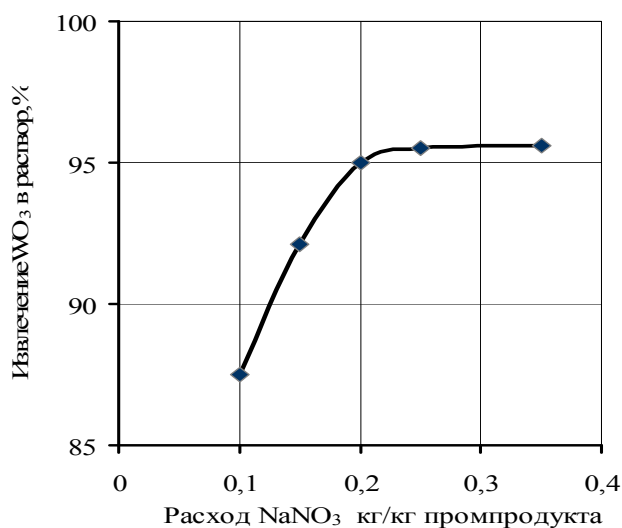


Рисунок 10 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от расхода селитры

Однако, спёк, полученный после спекания со щёлочью, представлял собой затвердевшую массу, которую перед водным выщелачиванием необходимо дробить и измельчать. Кроме того, при реализации процесса в промышленных условиях (спекании промпродукта с содой и щёлочью в трубчатой печи) возможно настыеобразование, что затруднит выгрузку спёка.

В отличие от щёлочи натриевая селитра разлагается с выделением нитрозных газов, что способствует раскрытию частиц шеелита, не приводит к образованию монолитного спёка (настыеобразования), поэтому дальнейшие исследования проводили только с добавкой в шихту натриевой селитры.

Установлено, что при выщелачивании водой спёка, полученного с добавлением в шихту селитры, максимальное извлечение вольфрама в раствор достигается за 15-30 минут при температуре 80-100 °C (рисунок 11).

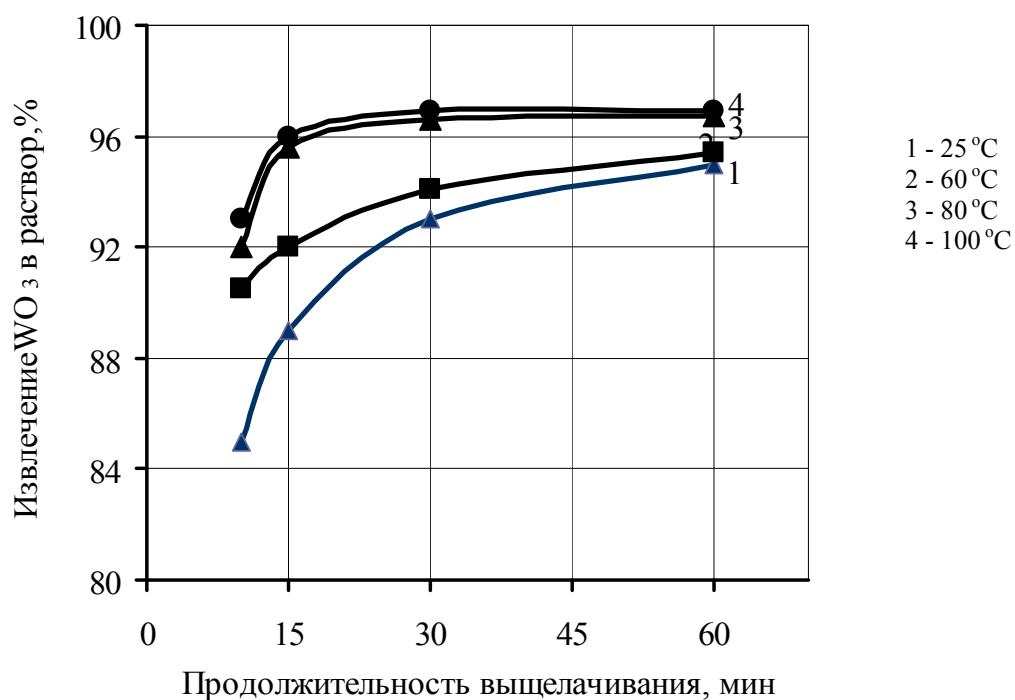


Рисунок 11 - Зависимость извлечения вольфрама в раствор от температуры и продолжительности выщелачивания

Для выявления лимитирующей стадии процесса выщелачивания, а также изучения основных закономерностей протекания процесса была изучена макрокинетика выщелачивания спёка водой при соотношении Т:Ж = 1:200.

На основании опытных данных по начальным участкам кинетических кривых (рисунок 12) рассчитано значение энергии активации, равное ~ 5 кДж/моль.

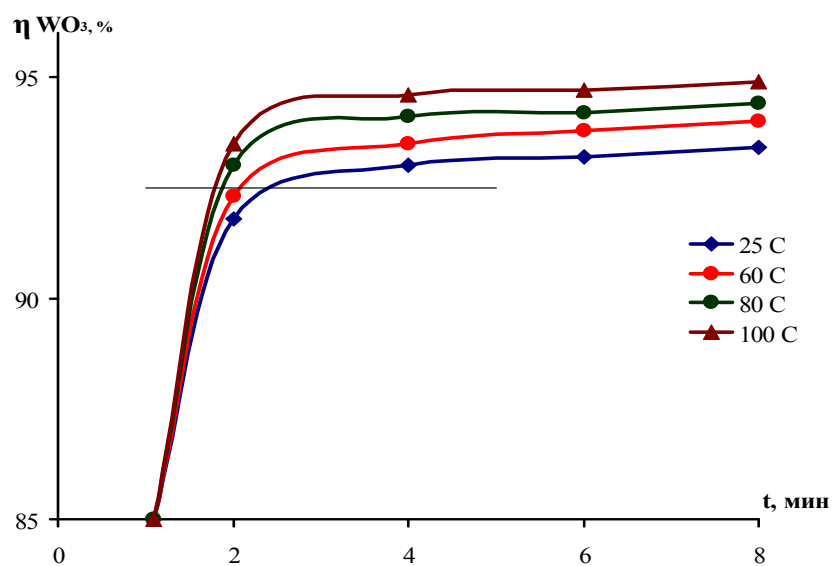


Рисунок 12 - Кинетические кривые выщелачивания.

Полученные данные свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса по всей вероятности является внутренняя диффузия.

Химический анализ спёка и продуктов выщелачивания показал, что весь содержащийся в промпродукте вольфрам практически полностью переходит в раствор, что свидетельствует о том, что в спёке вольфрам находится в виде вольфрамата натрия, а большая часть примесей переходит в кек (таблица 5).

Таблица 5. Результаты анализа спёка, раствора и кека.

Соединение	Спёк, %	Раствор		Кек	
		г/л	Выход, %	%	Выход, %
WO ₃	6,1	13,0	95,3	0,35	4,7
P ₂ O ₅	11,3	0,60	2,4	13,50	97,6
SiO ₂	29,7	2,34	3,5	34,90	96,5
CaO	22,3	2,58	5,2	25,82	94,8
Na ₂ O	24,7	27,19	49,3	15,32	50,7

Образующиеся нитрозные газы при разложении натриевой селитры, в основном NO₂, легко абсорбируются водой с образованием азотной и азотистой кислот:



Доля NO, образующихся при окислении сульфидных минералов, в отходящих газах мала, так как содержание сульфидов в промпродукте не превышает 1%.

Дальнейшую переработку раствора вольфрамата натрия проводили традиционным способом: очисткой его от основных примесей - кремния, фосфора, мышьяка, с последующим осаждением искусственного шеелита. В результате получен искусственный шеелит следующего состава %: 69,47 WO₃, 0,11 Si и 0,36 P, который пригоден для выплавки ферровольфрама, получения вольфрамовой кислоты путём разложения азотной или соляной кислотой, пригодной для производства технического триоксида вольфрама. При этом необходимо отметить, что сульфаты тяжёлых металлов, образующиеся при спекании промпродукта с содой в присутствии селитры, остаются в кеке от водного выщелачивания спёка.

В шестой главе описана предложенная технологическая схема переработки низкосортного шеелитового промпродукта Лермонтовского ГОКа (рисунок 13).

Рекомендованы следующие технологические параметры спекания и выщелачивания:

1. Спекание шеелитового промпродукта:

- температура - 850 - 900 °С;
- длительность - 1,5 – 2,0 ч;
- соотношение
промпродукт :сода:селитра по массе - 1:0,3:0,2.

2. Выщелачивание спёка водой:

- температура - от 80 до 85 °С;
- длительность - 20 – 30 мин;
- соотношение т:ж - 1:4.

При промышленной реализации спекания низкосортного шеелитового промпродукта могут быть использованы стандартные вращающиеся трубчатые печи, для выщелачивания спёка – стальные реакторы с мешалкой (агитаторы), а для фильтрации – вакуумные фильтры.

Сравнение технико-экономических показателей позволяет сделать вывод о том, что переход на предложенную технологию переработки шеелитовой руды является экономически выгодным и перспективным за счёт сокращения дорогостоящих переделов обогащения (пропарка, перечистные флотации) и увеличения сквозного извлечения вольфрама из руды в конечные продукты не менее, чем на 15%.

Выводы

1. Анализ научной литературы выявил, что из общих потерь вольфрама при переработке руды до металла на стадию обогащения с получением 45-50%-ных по WO_3 концентратов приходится 30-35%, в то время как на их металлургический передел 5-10%, а сквозное извлечение вольфрама из руды в конечный продукт находится на уровне 60-65%.
2. На основании результатов химического, минералогического и гранулометрического анализов установлено, что основными компонентами шеелитового промпродукта являются (%): WO_3 – 7, SiO_2 -19,5; CaO -37,3; P_2O_5 -13,74; Fe_2O_3 -4,66; $S_{общ.}$ - 0,51. Основная масса промпродукта представлена на 94,70% крупностью зерен меньше 0,071 мм.
3. Установлено, что присутствующего в промпродукте кварца достаточно для связывания всего CaO , образующегося при спекании, в кальциевый силикат, нерастворимый в воде, что предотвращает потерю вольфрама с кеками от выщелачивания спёка и исключает необходимость дополнительного введения кварцевого песка в шихту.
4. Показано, что введение в шихту легкоплавкого реагента (15-20% щелочи или селитры) при спекании шеелитового промпродукта с содой позволяет достичь извлечения вольфрама в раствор 95-97%. Установлено, что в отличие от щёлочи натриевая селитра разлагается с выделением нитрозных газов, что способствует раскрытию частиц шеелита и не приводит к образованию монолитного спёка (настылеобразования).
5. Предложена технологическая схема переработки шеелитового промпродукта, включающая:
 - спекание при температуре 850 - 900 °С в течение 1,5 – 2,0 ч при соотношении промпродукт :сода:селитра по массе 1:0,3:0,2;
 - выщелачивание спёка водой при температуре 80 - 85 °С в течение 20 – 30 мин и соотношении т:ж = 1:4.После очистки раствора вольфрамата натрия получен искусственный шеелит состава 69,47 % WO_3 , 0,11% Si и 0,36% P. Сквозное извлечение вольфрама из руды в искусственный шеелит составляет более 80% вместо ~60% при использовании применяемой в настоящее время технологии переработки вольфрамовых руд Лермонтовского месторождения (Приморский Край).
6. Сравнение технико-экономических показателей позволяет сделать вывод о том, что переход на предложенную технологию переработки шеелитовой руды является экономически выгодным и перспективным за счёт сокращения дорогостоящих переделов обогащения (пропарка, перечистные флотации) и увеличения сквозного извлечения вольфрама из руды в конечные продукты.

8. Экономическая оценка предлагаемого варианта переработки низкосортного шеелитового промпродукта (проведена совместно со специалистами Лермонтовского ГОКа) показывает, что при существующих ценах на вольфрамовую продукцию увеличение извлечения вольфрама даже на 5-7% полностью окупит затраты на все переделы по предлагаемой схеме переработки 7%-ных промпродуктов и исключит затраты на дообогащение вольфрамовых промпродуктов до кондиционных концентратов (пропарку и флотационные перемешки).

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Медведев А.С., Разыков Б.З., Родионов А.О. Поисковые исследования по переработке низкосортного шеелитового промпродукта. // Цветные металлы. 2008. №6. стр. 72-73.
2. Медведев А.С., Разыков Б.З. Переработка низкосортного шеелитового промпродукта. // Технология металлов. 2009. №12. стр. 12-16.
3. Поисковые исследования по переработке низкосортного шеелитового промпродукта. / Медведев А.С., Разыков Б.З. // тез. докл. 63-й научной конференции студентов МИСиС. М.:2008. стр. 46-47
4. Извлечение вольфрама из шеелитового промпродукта. / Медведев А.С., Разыков Б.З. // тез. докл. 64-й научной конференции студентов МИСиС. М.:2009. стр. 84-85
5. Медведев А.С., Разыков Б.З. Поисковые исследования по переработке низкосортного шеелитового промпродукта. //тез. докл. Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». – М.: МИСиС, 2009. 366 с
6. Ноу-хау №24-341-2009 ОИС от 06.10.2009г. Переработка низкосортных шеелитовых промпродуктов. / Медведев А.С., Разыков Б.З. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности МИСиС.