

В. П. Зайцев^{1, 2}, И. И. Бочкарева², Б. В. Палагушкин¹*

Ресурсосберегающая экстракционная технология переработки шеелитовых руд и концентратов

¹Сибирский государственный университет водного транспорта, г. Новосибирск, Российская Федерация

²Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: vpzaitsev@ngs.ru

Аннотация. Предлагается новый принцип организации переработки вольфрамовых руд, который позволяет организовать замкнутый цикл многократного использования выщелачивающего раствора соды, исключить использование кислот, уменьшить объемы сбросных растворов солей, снизить число операций по очистке растворов и вовлечь в производство бедные руды и отвалы. С целью организации замкнутого цикла использования экстрагента, реэкстракция вольфрама осуществляется раствором бикарбоната аммония, что позволяет провести полную реэкстракцию вольфрама с последующим выделением его в осадок паравольфрамата аммония при упаривании реэкстракта. Представленная схема переработки вольфрамсодержащих руд и концентратов позволяет получить высокочистую трехокись вольфрама, что расширить возможности использования вольфрама в науке и технике.

Ключевые слова: экстракция, вольфрам, молибден, паравольфрамат аммония

V. P. Zaicev^{1, 2}, I. I. Bochkareva², B. V. Palagushkin¹*

Resource-saving extraction technology for processing cheelite ores and concentrates

¹ Siberian state University of water transport, Novosibirsk, Russian Federation,

²Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation,

* e-mail: vpzaitsev@ngs.ru

Abstract. A new principle of organizing the processing of tungsten ores is proposed, which allows organizing a closed cycle of repeated use of a soda leaching solution, eliminating the use of acids, reducing the volume of waste salt solutions, reducing the number of operations for cleaning solutions and involving poor ores and dumps in production. In order to organize a closed cycle of the use of the extractant, the re-extraction of tungsten is carried out with an ammonium bicarbonate solution, which makes it possible to carry out a complete re-extraction of tungsten with its subsequent separation into the precipitate of ammonium paratungstate when the re-extract is evaporated. The presented scheme for processing tungsten-containing ores and concentrates makes it possible to obtain high-purity tungsten trioxide, which expands the possibilities of using tungsten in science and technology.

Keywords: extraction, tungsten, molybdenum, ammonium paratungstate

Введение

Традиционные технологии извлечения вольфрама из руд и концентратов включают стадии автоклавно-содового выщелачивания и переработки вольфрамсодержащих растворов осадительным, сорбционным и экстракционным

способами после нейтрализации избыточной соды [1-6]. При переработки бедных руд и низкосортных концентратов степень извлечения вольфрама уменьшается, при этом одновременно возрастает удельный расход реагентов, объемы сбросных растворов. С обеднением сырья падает рентабельность производства вольфрама. Нужны новые решения по организации процесса переработки карбонатных вольфрамсодержащих растворов.

Новая гидрометаллургическая технология должна обеспечивать извлечение вольфрама непосредственно из карбонатного раствора с сохранением избыточной, не прореагировавшей соды и возможность повторного использования содовых растворов для выщелачивания концентратов.

Методы и материалы

Исследования влияния сольватации и гидратации анионов на анионообменное равновесие позволили выбрать смешанный растворитель, обеспечивающий для анионов WO_4^{2-} - CO_3^{2-} максимальное значение константы обмена $K_{обм}(WO_4^{2-}/CO_3^{2-})$ [7-10]. Преимущественно используется органический растворитель (керосин) с объемным содержанием высокомолекулярного спирта 20%.

В качестве экстрагента использовалась соль четвертичного аммониевого основания (ЧАО) - триалкилбензиламмонийхлорид $(CH_2C_6H_5NR_3)Cl$ (ТАБАХ), где алкил $R = C_7 - C_9$, который был синтезирован в Волго-Донском филиале ВНИИСИНЖ. Для извлечения вольфрама использовался экстрагент в карбонатной форме (ТАБАК), который получается путем многократного обмена хлорид-иона на бикарбонат-ион и последующего перевода соли $(CH_2C_6H_5NR_3)HCO_3$ в карбонатную форму посредством промывки органической фазы раствором щелочи.

В работе использовались технологические растворы автоклавно-содового выщелачивания Навоийского горно-металлургического комбината (НГМК), Нальчинского гидрометаллургического завода (НГМЗ) и Кайрактинского горно-металлургического комбината (КГМК).

Результаты

Для извлечения вольфрама из растворов с $pH > 9$, где вольфрам и основные примеси находятся в анионной форме, пригодны соли ЧАО. Выбор экстракционной системы и количественное описание отдельных технологических операций могут быть проведены на основе данных, полученных при исследовании закономерностей анионообменной экстракции. Установлено, что для солей ЧАО экстрагируемость анионов уменьшается в ряду [11]:



в соответствии с увеличением их энергии гидратации в воде.

Из приведенного ряда видно, что вольфрам и молибден могут быть селективно извлечены из содового раствора и отделены от многих примесей при использовании межфазного обмена ионов WO_4^{2-} и CO_3^{2-} , протекающего по реакции:



где «о» и «в» означают соответственно органическую и водную фазы. Межфазный обмен протекает в щелочной среде. В таком процессе для извлечения вольфрама не требуется нейтрализации соды и подкисления раствора. В результате обмена образуется раствор соды, который может быть использован повторно в процессе выщелачивания руд.

Согласно приведенного ряда обмена (1) реэкстракцию вольфрама можно осуществить путем обмена вольфрамат-иона на бикарбонат-ион по реакции:



Образующийся после реэкстракции экстрагент в форме R_4NHCO_3 после промывки щелочью переходит в исходную карбонатную форму $(R_4N)_2CO_2$, пригодную для экстракции вольфрама, что в конечном итоге позволяет создать замкнутую систему циркуляции экстрагента. Применение реэкстрагирующихся растворов на основе бикарбоната аммония дает возможность прямого получения растворов $(NH_4)_2WO_4$ с последующим осаждением паравольфрамата аммония (ПВА).

Однако установлено, что в реальной системе в растворе бикарбоната аммония при pH = 7 - 8 наблюдается образование полимерных форм вольфраматов и молибдатов, которые плохо реэкстрагируются. Поэтому реэкстракцию вольфрама предлагается проводить смесью бикарбоната и карбоната аммония в соотношении, обеспечивающим pH = 9 - 10,5 [12-13].

Важной проблемой является очистка вольфрама от примесей и удаление их из экстракционной системы. На рис. 1 представлены изотермы экстракции вольфрама и молибдена из растворов выщелачивания. Сравнение указанных изотерм экстракции позволяет сделать вывод об отсутствии существенных отличий в экстракционном поведении вольфрама и молибдена, и для их разделения необходимы специальные методы [1, 14-17]. Остальные примеси экстрагируются хуже вольфрама и очистка от них может быть проведена на стадии селективной экстракции вольфрама и молибдена. Вывод примесей из системы производится в виде малорастворимых солей кальция.

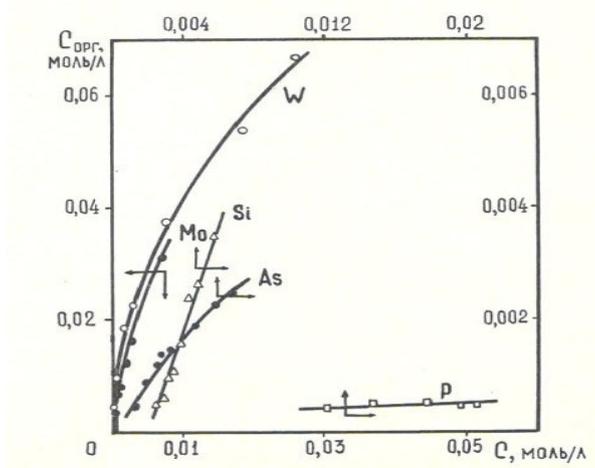


Рис. 1. Изотермы экстракции вольфрама и молибдена из растворов вольфрама и примесей 0,3 М раствором ТАБАК в керосине + 20 об.% 2-этилгексонола из растворов автоклавно-содового выщелачивания

Присутствие вольфрама в экстракционной схеме заметно снижает распределение примесей. Это подтверждается данными, представленными на рис. 2. При увеличении концентрации вольфрама наблюдается уменьшение коэффициента распределения фосфора D_P

$$D_P = C(P)_O / C(P)_B, \quad (4)$$

где $C(P)_O$ и $C(P)_B$ – концентрация фосфора в органической и водной фазах, соответственно.

Таким образом, использование карбоната четвертичного аммониевого основания для извлечения вольфрама и молибдена из содовых растворов позволяет уже на стадии экстракции отделить примеси фосфора, мышьяка и кремния. Дополнительная очистка вольфрама от примесей, кроме молибдена проводится перед стадией реэкстракции путем промывки экстракта слабым раствором карбоната аммония.

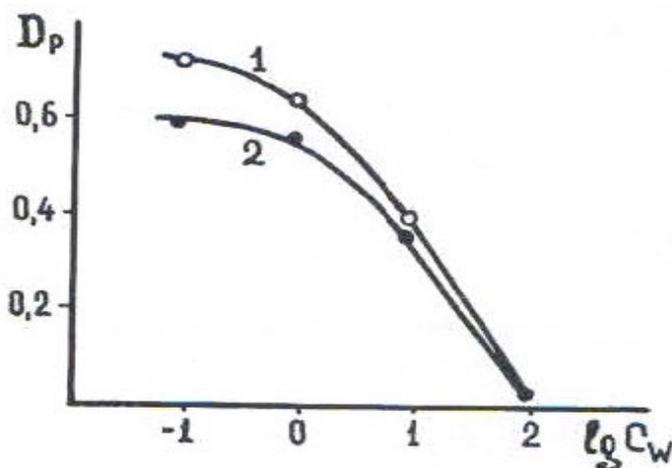


Рис. 2. Влияние концентрации вольфрама на экстракцию фосфора 0,21 М раствором триалкилбензиламмонийсульфата в керосине + 20 об. % 2-этилгексанола из растворов, содержащих 4 г/л фосфора, 25 г/л (1) и 90 г/л (2) аммиака

Очистка вольфрама от молибдена осуществляется в отдельном замкнутом цикле экстрагента путем избирательного извлечения молибдена непосредственно из вольфрамового реэкстракта после добавления в раствор необходимого количества гидросульфида аммония [18-20]. Молибден экстрагируется в форме тиокомплексов молибдена. Из экстракта молибден выделяется промывкой раствором NH_4HCO_3 в присутствии перекиси водорода.

При необходимости получения высокочистой трехоксида вольфрама паравольфрамат перед прокалкой может быть дополнительно очищен перекристаллизацией его из аммиачного раствора [21].

В таблице 1 приведены результаты экстракционной очистки производственного вольфрамсодержащего раствора, полученного после элюации вольфрама аммиаком с анионообменной смолы. В результате экстрак-

Таблица 1

Содержание примесей в WO₃

№, п.п.	As	Al	Fe	Si	Mo	Ca	Na	P	Примечание
1	0,002	0,002	0,005	0,003	0,02	0,005	0,05	0,005	ТУ 48-19-35-79А
2*	0,1	0,01	0,1	0,2	0,6	0,1	0,03	0,2	НГМК
3**	0,001	0,001	0,002	0,002	0,01	0,006	0,001	0,001	НГМК
4**	н.о.	0,0025	0,001	0,003	н.о.	0,0013	0,002	н.о.	КГМК
5**	н.о.	0,0037	0,001	н.о.	н.о.	0,0032	0,001	н.о.	КГМК

* ПВА получен из аммиачного элюата вольфрама со смолы без предварительной очистки раствора.

** ПВА получен после очистки элюата экстракцией

ции вольфрама и его очистки на пилотной экстракционной установке был получен реэкстракт свободный от многих примесей, после упаривания и прокалки, которого получена WO₃, соответствующая марке ТУ 48-19-35-79 класса А (табл. 1).

Заключение

На основании данных по исследованию закономерностей анионообменной экстракции дано обоснование новой экстракционной технологии извлечения вольфрама и молибдена из щелочных и карбонатных растворов, которая коренным образом изменяет схему переработки вольфрамовых руд. Представленная экстракционная технология позволяет организовать замкнутые циклы многократного использования экстрагента и выщелачивающего раствора, исключить использование кислот, уменьшить объемы сбросных растворов.

Углубленные испытания, проведенные совместно с НГМК, НГМЗ и КГМК показали возможность получения WO₃ по качеству превосходящий продукт ТУ 48-19-35-79 класса А.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Экстракционные процессы извлечения вольфрама и разделения молибдена и вольфрама // Журн. неорган. Химии. 1993. Т.38. № 7. С. 1234-1246.
2. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Современное состояние и направление развития технологии переработки вольфрамовых концентратов. -М.: Цветметинформация. 1972. 117 с.

3. Зеликман А.Н. *Металлургия редких металлов*. -М.: *Металлургия*. 1980. -328 с.
4. Гиганов Г.П., Церикова Ф.М., Агноков Т.Ш., Пенчалов В.А., Левич В.В. *экстракционная технология // Цветные металлы*. 1988. № 5. С. 67-71.
5. Никитина Л.С. *Современное состояние и направление развития технологии переработки вольфрамовых продуктов за рубежом*. -М.: *ВНИИЦВЕТМЕТ экономики и информации*. 1986. -24 с.
6. Ритчи Г.М., Эшбурк А.В. *Экстракция. Принципы и применение в металлургии*. -М.: *Металлургия*. 1983. -249 с.
7. Ivanov I.M., Zaitsev V.P. Solvation of inorganic ions and extraction equilibria / Proc. ISEC'88. Moscow. 1988. V.1. P. 138-141. -М.: *Nauka*. IS BN 5-02-007198-6.
8. Авторское свидетельство SU 1584403 A1. 08.04.1990. *Способ переработки флотационных вольфрамово-молибденовых концентратов*. / *Веревкин Г.В., Макаров И.В., Першина А.И., Кулмухамедов Г.К., Зайцев В.П. Заявка № 4446269/27-02 от 06.05.1988*.
9. Kulmukhamedov G.K., Zelikman A.N., Veriovkina G.V., Ivanov I.M., Zaitsev V.P., Bushmakina V.I. The extraction of tungsten and molybdenum from carbonate solution by quaternary ammonium salt // *Chem. Technik*. 1989. № 11. S. 498.
10. Иванов И.М., Зайцев В.П. *Теоретические основы жидкостной экстракции вольфрама и молибдена из смешанных растворов / Переработка комплексных вольфрамовых и вольфрамомолибденовых руд и продуктов обогащения: Междувед. сб. научных трудов. «Механобр»*. -Л. 1989. С. 93-98.
11. Чичагова Г.Н., Гиндин Л.М., Иванов И.М. *Межфазный экстракционный обмен однозарядных и двухзарядных анионов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1973. № 4. Вып. 2. С. 58-63.
12. Авторское свидетельство SU 1429578 A1, 08.06.1988. *Способ выделения вольфрама из щелочных и карбонатных растворов / Иванов И.М., Зайцев В.П., Игнатенко В.Ф., Калиш Н.К. Заявка № 4125965/31-01 от 18.07.1986*.
13. Авторское свидетельство SU 1235238 A, 01.02.1986. *Способ очистки растворов вольфрамата аммония*. Иванов И.М., Зайцев В.П., Игнатенко В.Ф., Торгов В.Г., Гурдзибеков Т.Д., Симков А.В., Анашкин Л.Г. Заявка № 3775470/22-02 от 26.07.1984.
14. Парпиев Н.А., Кушакбаев А.И., Икрамов Х.У. *Очистка вольфрамовой кислоты от молибдена бензгидраксамовой кислотой и ее солью // Журн. прикл. химии*. 1977. Т. 50. № 9. С. 2093-2094.
15. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н., Зиберов Г.Н. *Разделение вольфрама и молибдена экстракцией в присутствии перекиси водорода // Докл. АН СССР*. 1977. Т. 232. № 3. С. 660-662.
16. Блохин А.А., Пренас Я.В., Таушканов В.П. *Ионообменный метод очистки растворов вольфрамовых соединений от молибдена // Журн. прикл. химии*. 1989. Т. 62. № 5. С. 985-989.
17. Авторское свидетельство SU 1476926 A1, 03.01.1989. *Способ переработки вольфрамомолибденовых концентратов / Иванов И.М., Веревкин Г.В., Зайцев В.П., Кулмухамедов Г.К., Бузлаев Ю.М., Денисов В. В., Торгов В.Г., Агноков Т.Ш. Заявка № 4246315/31-02 от 15.05.1987*.
18. Авторское свидетельство SU 1743215 A1. 22.02.1992. *Способ извлечения молибдена из растворов вольфрамата натрия / Зайцев В.П., Калиш Н.К., Ус Т.В., Федин В.П. Заявка № 4862070/02 от 27.08.1990*.
19. Патент RU 2031167 C1. 20.03.1995 Бюл. № 8. *Способ переработки вольфрамомолибденовых концентратов*. Зайцев В.П., Калиш Н.К., Ус Т.В. Заявка № 50599910/02 от 21.08.1992.
20. Zaitsev V.P., Us T.V., Mironov Yu.V., Kalish N.K. Behavior of molybdenum thiocomplexes in extraction systems containing quaternary ammonium salts // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1996. V. 41. № 3. P. 505-509.
21. Патент RU 1560477 A1. 13.05.1993. Бюл. № 16. *Способ получения аммиачных растворов нормального вольфрамата аммония*. Иванов И.М., Дроздова М.К., Ус Т.В., Ларионова З.А., Зайцев В.П., Веревкин Г.В. Заявка № 4378224/31-26 от 17.02.1988.

© В. П. Зайцев, И. И. Бочкарева, Б. В. Палагушкин, 2023