

УДК 669.09: 553.463

## Низкотемпературное вскрытие вольфрамсодержащего сырья

И. М. ИВАНОВ

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 14.03.2001; после доработки 03.04.2001)

### Аннотация

Исследованы условия разложения промежуточных и обогащенных концентратов вольфрама рудного происхождения и отходов металлургической промышленности путем спекания их с гидросульфатом аммония. Приведена примерная схема распределения продуктов по операциям отжига, выщелачивания и гравитационного разделения при переработке промежуточного концентрата.

### ВВЕДЕНИЕ

Сибирский регион обладает богатыми месторождениями высококачественных вольфрамсодержащих руд. Помимо этого имеются небольшие месторождения, которые не эксплуатируются в основном по причине низкой рентабельности. Практически не перерабатываются низкосортные руды, хвосты обогащения, шламы и отходы. Большинство руд кроме вольфрама содержит и другие ценные компоненты (Nb, Ta).

Действующие заводы по переработке вольфрамовых руд ориентированы в основном на использование обогащенных (40–70 %  $WO_3$ ) концентратов. Это позволяет поддерживать на приемлемом уровне расходные показатели процесса и избегать больших выбросов в окружающую среду. Все тяготы и расходы по доводке руды до кондиционного концентрата ложатся на обогатительные фабрики. Учитывая это, при отработке малых месторождений желательно производить не концентрат, а техническую вольфрамовую кислоту, которая стоит значительно дороже и переработка ее в высококачественный продукт не требует больших затрат. В этом плане первостепенной задачей является поиск новых доступных

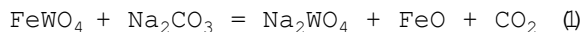
методов вскрытия, позволяющих работать с низкосортными рудами и отходами.

В технологии переработки руд следует выделить два момента. Первый заключается в том, что при обогащении низкосортных руд гравитационными методами от 1 до 60 % потери вольфрама достигают десятков процентов. Таким образом, если процесс будет пригоден для переработки бедных концентратов (15–20 % по  $WO_3$  и ниже), общие потери можно сократить на 15–20 %. Второй момент связан с тем, что действующие заводы по переработке вольфрамовых концентратов имеют многоступенчатую технологию, насчитывающую до 50–60 отдельных операций, что требует специализированного оборудования. По этой причине создавать полный технологический цикл по переработке руд небольших месторождений, а также шлаков и отходов металлургических заводов, нерентабельно и нерационально. Доставка же низкосортных руд на специализированные предприятия требует значительных транспортных расходов.

Представляется, что рациональным преодолением указанных затруднений является создание упрощенной технологии, позволяющей проводить первичное обогащение и хи-

мическую обработку материалов с получением промпродуктов, подлежащих последующей доводке до кондиции на специализированных предприятиях.

Наиболее доступный и простой метод извлечения вольфрама из окисленных руд – спекание их с содой, например

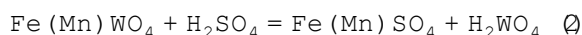


при температуре 800–900 °С, с последующим выщелачиванием водой и переводом вольфрамата натрия в раствор [1]. При подкислении раствора в осадок выпадает вольфрамовая кислота. Технология проста в исполнении, но при переработке бедных руд требуются высокие энергозатраты и повышенный расход соды, большая часть которой не утилизируется и идет на сброс.

Более рационален автоклавный метод разложения концентратов раствором соды [2]. Разложение осуществляется в автоклаве при температуре 180–200 °С. В таком процессе резко снижаются энергозатраты и расход карбоната натрия, но для его осуществления требуется специализированное оборудование; кроме того, не решается проблема сброса использованных растворов.

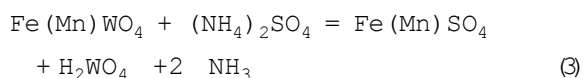
Нами [3] разработан новый процесс, сочетающий вскрытие концентратов в автоклаве с последующим обменным экстракционным извлечением вольфрамата непосредственно из содовых растворов и возвратом раствора вскрытия в автоклавный процесс. Технология позволяет резко снизить расход соды и избежать образования больших объемов сбрасываемых растворов. Однако для реализации такой технологии требуется специализированное оборудование, поэтому полный цикл переработки руды осуществим только на специализированных предприятиях.

Предложен ряд оригинальных методов переработки руд путем их хлорирования или фторирования с последующей отгонкой летучих соединений вольфрама [4]. Альтернативным карбонатному является метод обработки концентратов вольфрама концентрированной серной кислотой с получением технической вольфрамовой кислоты:



Сульфаты железа и марганца вымываются водой, в остатке остается вольфрамовая кислота с примесью пустой породы, которая может быть отделена гравитационным методом или путем растворения ее в растворе щелочи. Недостатком является необходимость работы с концентрированной кислотой, которая разлагается при температуре выше 300 °С с выделением  $\text{SO}_3$ .

Интересен метод обработки вольфрамсодержащих материалов путем нагревания их с сульфатом аммония [5]. Разложение концентрата протекает по реакции



Процесс отжига рекомендуется проводить при температуре 600 °С. Однако при температуре 350 °С сульфат аммония начинает разлагаться, что создает дополнительные проблемы с утилизацией выделяющихся газов. Вместе с тем предложенная схема позволяет решить ряд технических задач: снизить температуру отжига шихты, уменьшить общие затраты реагентов и количество сбрасываемых растворов, особенно при переработке бедных концентратов. Предложен также ряд других методов вскрытия кондиционных и некондиционных концентратов [6–9].

Основными требованиями при разложении твердых продуктов являются необходимость тонкого помола руды и хороший контакт рудного порошка с реагентом.

Мы опробовали метод разложения вольфрамсодержащих материалов и шлаков с использованием легкоплавкого соединения – гидросульфата аммония.  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  – индивидуальное твердое соединение с температурой плавления 147 °С и температурой кипения 338 °С, разлагающееся при 490 °С (начало разложения). В температурном интервале 150–320 °С гидросульфат аммония находится в расплавленном состоянии с относительно невысокой упругостью паров. Представляет также интерес применение гидросульфата натрия,  $\text{NaHSO}_4$ , однако соединение начинает разлагаться при температуре 300 °С. Использование гидросульфата аммония и гидросульфата натрия вместо серной кислоты позволяет существенным образом изменить условия

вскрытия материала. Конкретный результат обработки концентрата зависит от режима и температуры обработки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная часть исследований проведена на концентратах и промпродуктах Калгутинского месторождения Республики Алтай. Опробованы также промпродукты Тырны-Ауза, губнеритовый концентрат Джидинского комбината, искусственный шеелит и бедные и обогащенные по вольфраму шлаки Новосибирского оловозавода. Более подробно исследованы концентраты вольфрамита, предоставленные Акташским рудоуправлением Республики Алтай. Отдельные образцы руды помимо вольфрама содержат в малых количествах более ценные компоненты. Так, в ряде образцов, полученных от Акташского рудоуправления, содержание основных компонентов колебалось для разных проб в следующих пределах, %:  $WO_3$  – 40–75; Mn – 6–11; Nb – 0.03–0.14; Ta – 0.002–0.01; Sc – 0.001–0.003; Re – 0.001. Содержание Nb и Ta в основной массе невелико. Интересные результаты получены при исследовании локального, точечного состава отдельных кусков руды на рентгеновском электронно-зондовом анализаторе. Анализ базового состава одного из выбранных образцов показал, что руда состояла из  $WO_3$  (70 %), Mn (10 %), Fe (10 %), а также сопутствующих элементов S, Mo, Al, Cu, K, Ca, Si, P. Содержание Sc, Re, Nb, Ta в данном образце было на уровне ошибки определения. Точечный анализ проводился на изломах кристаллического образца. Анализ показал наличие в матрице других фаз, в частности молибденита,  $MoS_2$ , сопутствующим элементом которого был Nb на уровне 15 %. Ниобий концентрируется также с другими элементами, где содержание его достигает 1.5–3 %. В некоторых зернах наблюдается присутствие Ta на уровне 1.5–2.0 %. Рений в зернах зафиксировать не удалось.

Разложение концентратов проводили в обычном тигле с автоматическим поддержанием заданной температуры, а также в реакторе. Реактор состоял из кварцевой трубы, помещенной в трубчатую печь. В реактор по-

мещали контейнер с шихтой (концентрат +  $NH_4HSO_4$ ) заданного состава и пропускали небольшой поток воздуха. Контейнер медленно перемещался вдоль реактора. Выходящие газы и пары с целью анализа барботировались через склянки с растворами кислоты и щелочи.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отмечено, что присутствующий в концентратах молибденит ( $MoS_2$ ) при отжиге не реагирует с гидросульфатом и не окисляется кислородом воздуха. По-видимому, при отжиге в расплаве затруднен доступ кислорода к  $MoS_2$ , который за 5–7 ч окисляется незначительно. Это дает возможность достаточно просто отделить молибден от основной части вольфрама, избегая сложные операции гидролитической очистки (рис. 1). Напротив, присутствующий в руде сульфид меди ( $CuS$ ) практически полностью превращается в сульфат ( $CuSO_4$ ), который легко переходит в раствор при выщелачивании огарка водой. В оставшемся после выщелачивания водой огарке заметны частички кварца, чешуйки молибденита и желтый порошок вольфрамовой кислоты. После обработки осадка щелочью или содой происходит растворение вольфрамовой кислоты и в остатке остаются молибденит и пустая порода, которые легко разделяются гравитацией.

Большая часть исследований проведена на низкообогащенном промежуточном концентрате (ПК), содержащем 17 %  $WO_3$ . Для сравнения методика разложения опробована также на обогащенных концентратах разного происхождения. Выборочные результаты из разных серий опытов по разложению отдельных образцов руды приведены в табл. 1 и 2. Исследования показали, что степень разложения ПК (см. табл. 1) существенно зависит от степени помола и температурного режима отжига. Во фракциях помола руды –1.0 мм извлечение вольфрама при всех температурных режимах не достигает 50 %. Также низок процент выщелачивания огарка водой. Степень разложения руды резко возрастает во фракциях помола –0.1 и –0.06 мм. В некоторых условиях степень выщелачивания огарка

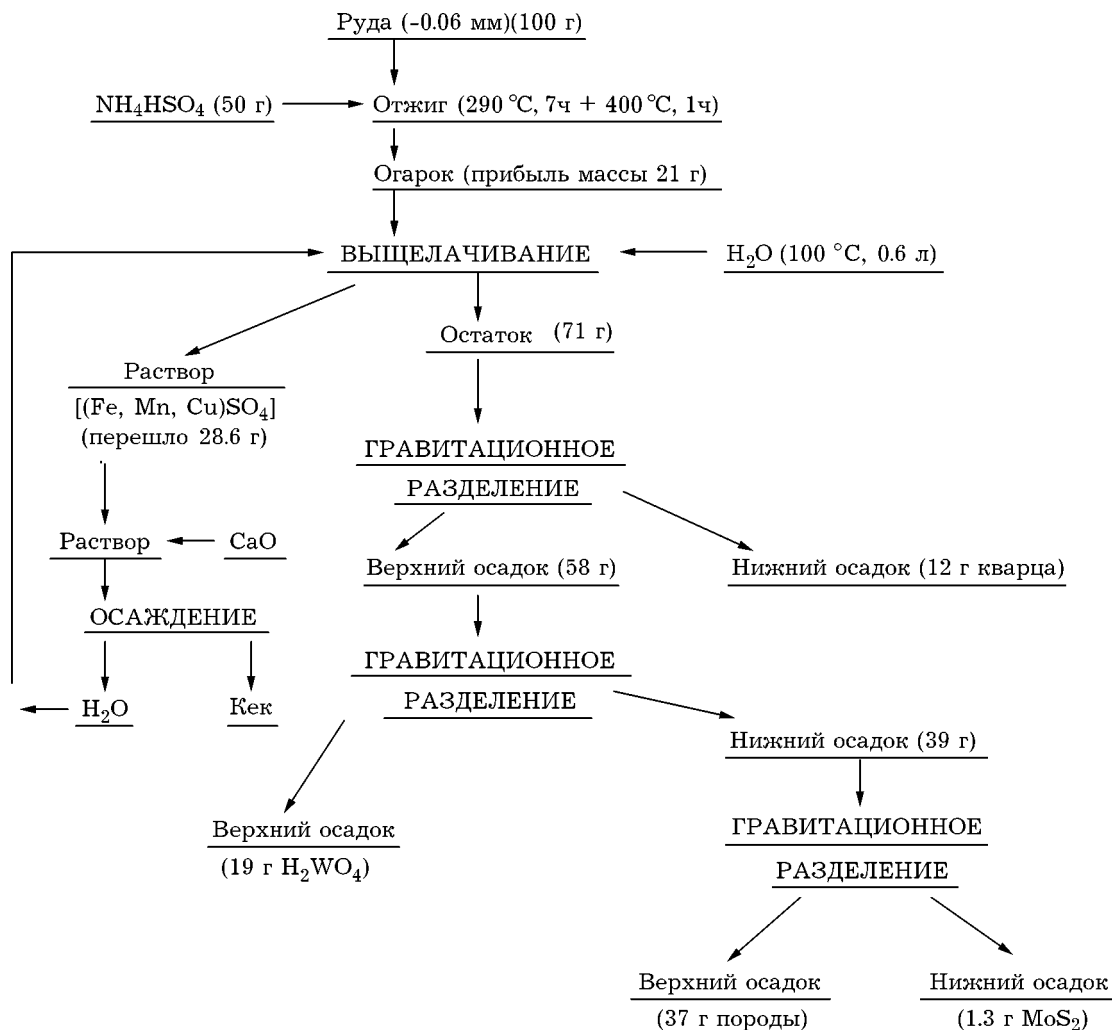
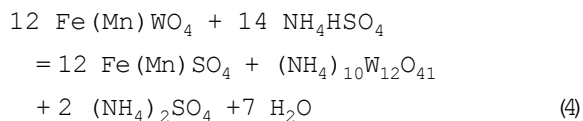


Рис.1. Примерная схема распределения продуктов разложения при переработке промежуточного концентрата.

ка водой после обжига с гидросульфатом достигает 30 % от массы исходной руды, что близко к содержанию в ней Fe, Mn, Cu. Результат разложения образцов руды и состав растворов выщелачивания зависят от температурного режима обработки и состава шихты. При обработке руды в интервале 300–320 °С увеличение массы плава после прокаливания превышает расчетное по содержанию металлов. Это связано с непрореагировавшим гидросульфатом аммония. При обработке руды в указанном режиме образуются водорастворимые соли Fe, Mn, Cu и частично вольфрама. Реакция предположительно протекает по уравнению



с образованием сульфатов Fe, Mn, Cu и павольфрамата или метавольфрамата аммония.

Аналогичная реакция протекает и при разложении шеелита,  $\text{CaWO}_4$ . При этом в отличие от водорастворимых солей железа и марганца частично образуется осадок  $\text{CaSO}_4$ . Однако большая часть кальция переходит в раствор, поскольку метавольфрамат при pH 2–4 не образует с большинством металлов нерастворимых соединений. Установлено, что  $\text{CaWO}_4$  растворяется в растворе HCl при pH 1–3.

При обработке руды теоретический расход гидросульфата аммония составляет более 85 %. При повышении содержания в шихте гидросульфата аммония и увеличении времени обработки происходит глубокое разложение руды с переводом всех ценных компонен-

ТАБЛИЦА 1

Результаты вскрытия промежуточного концентрата, содержащего 17 % WO<sub>3</sub>, в разных условиях

Фракция, мм	Соотношение массы руды и NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	Температура 1-го и 2-го циклов, °C	Время 1-го и 2-го циклов, ч	Прибыль массы, %	Перешло в раствор, %	Извлечение WO <sub>3</sub> , %	Выщелочено водой, %				Остаток, %
							WO <sub>3</sub>	Fe	Mn	Cu	
-1.0	1:0.5	290-320	1 + 10	29.0	13.7	39.0	2.9	1.5	0.8	2.5	
-1.0	1:1	290-320	4 + 6	46.5	13.5	61.0	1.8	2.0	0.7	1.8	
-1.0	1:1	330-400	4 + 2		11.5	49.0	0.05	3.3	1.2	2.4	
-1.0	1:0.5	400	4	34.6	19.2	45.0	2.0	2.3	1.6	3.3	
-1.0	1:2	400-450	5 + 2		12.6	16.0	-	2.7	0.8	4.0	
-1.0	1:2	350-500	5 + 2		13.5	12.0	-	1.6	0.5	2.6	
-0.06	1:1	300	7		22.2	80.0	7.5	-	-	-	
-0.1	1:1	290-320	1 + 6	75.4	24.7	79.0	7.4	3.8	2.1	1.9	
-0.1	1:2	290-320	4 + 6	80.0	42.0			-	-	-	
-0.06	1:1.5	290-400	7 + 1	21.5	29.5	98.0	0.2	9.0	4.0	7.5	53.6
-0.1	1:1	340-400	1 + 3	22.1	24.7	76.5	0.5	7.2	2.8	7.9	
-0.1	1:1	380	7	22.6	24.0	70.0					
-0.1	1:1	350-450	4 + 4	11.6	25.4	55.6	-	8.4	1.7	6.2	66.0
-0.1	1:2	350-450	3 + 2	-	31.5	70.5					
-0.06	1:1	350-450	5 + 2	11.8	29.6	72.6	-	6.3	2.5	8.1	58.8
-0.06	1:1	350-450	5 + 2	11.8	30.1	79.2					41.2

ТАБЛИЦА 2

Результаты вскрытия обогащенных концентратов

Руда	Фракция, мм	Соотношение массы руды и NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	Температура 1-го и 2-го циклов, °C	Время 1-го и 2-го циклов, ч	Убыль массы при выщелачивании, %	Содержание WO <sub>3</sub> в руде, %	Извлечение WO <sub>3</sub> , %	Выщелочено WO <sub>3</sub> , %	Остаток, %
КВГ	-0.1	1:2	320-450	2 + 4	10.3	65.0	56.5		31.2
КВГ	-0.06	1:1.5	320-450	5 + 2	19.4	65.0	80.0		28.6
КВГ	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	15.7	65.0	92.0		23.4
Ш О	-0.06	1:1	320-450	2 + 5	15.7	57.5	77.5		34.5
Ш О	-0.06	1:1	320-450	2 + 5	17.2	57.5	80.0		32
Ш О	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	21.5	57.5	97.5		25.4
Ш О	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	23.2	57.5	98.8		24.8
ТА13	-0.06	1:2	300	7		60.0	98.0	7.8	18.3
ТА16	-0.06	1:2	300	7		58.0	95.0		29.7
ТА13	-0.06	1:2	350	7	5.5	60.0	95.0	14.8	24.9
ТА16	-0.06	1:2	350	7	4.8	58.0	92.0	10.2	27.5
ТА13	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	20.3	70.0	99.0		12.2
ТА16	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	19.6	70.0	94.0		14.5
Р П	-0.06	1:1	350-450	5 + 2	16.6	60.0	75.0		
Р П	-0.06	1:2	350-450	5 + 2	23.1	60.0	93.0		
Т-АУ	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	16 (+)	43.0	85.0		83.6
И Ш	-0.06	1:2	320-450	5 + 2	18 (+)	80.5	80.0		47.2

Примечание. КВГ - гюбнеритовый концентрат, ШО - концентрат из шлама оловозавода, ТА и РП - концентраты рудников Алтая, Т-АУ - концентрат Тырны-Ауза, ИШ - искусственный шеелит.

тов в раствор. За один цикл обработки удается большую часть вольфрама перевести в раствор вместе с солями других металлов.

При повышении температуры до 350 °С происходит отгонка непрореагировавшего гидросульфата аммония. При дальнейшем повышении температуры пара- и метавольфраматы аммония переходят в нерастворимую вольфрамовую кислоту. Выщелачивание вольфрамов в раствор резко снижается. Шихта из коричневого цвета переходит в желтый, что свидетельствует о выделении вольфрамовой кислоты. Такой огарок хорошо разделяется гравитацией на фракции, содержащие кварц, молибденит и концентрат вольфрамовой кислоты. Кроме того, весь остаток без разделения можно обработать раствором щелочи или соды с переводом вольфрама в раствор. После подкисления такого раствора минеральной кислотой в осадок выделяется 99 % вольфрамовой кислоты. Для разложения ПК с содержанием около 20 %  $WO_3$  потребуется приблизительно 0.5 массовых частей гидросульфата на одну часть руды. Реальный расход при плавке в тигле был в 2–3 раза выше, поскольку необходимо было обеспечить полное смачивание руды. В противоточном аппарате расход гидросульфата можно приблизить к теоретическому.

Неплохие результаты получаются и при обжиге руды с гидросульфатом натрия. Однако последний начинает разлагаться при температуре выше 300 °С. Приведенные результаты показывают, что разложение можно проводить в разных условиях в зависимости от конкретной цели.

Хорошие результаты получаются с использованием данного метода и при разложении обогащенных концентратов и шлаков при условии тонкого помола руды (см. табл. 2). Поддерживая двойной температурный режим можно добиться практически полного разложения концентрата. Степень выщелачивания руд водой после обработки в печи в среднем в 2 раза превышает содержание (Fe+Mn) в вольфрамите. По-видимому, гидросульфат аммония разлагает также и ряд сопутствующих минералов.

Анализ осадков после отжига и выщелачивания водой показал, что Nb в основном концентрируется в осадке вольфрамовой кис-

лоты. Содержание его в одном из образцов концентрата (ПК) повысилось с 0.08 % в исходной руде до 0.15 % в осадке  $H_2WO_4$ . Отделение ниобия от вольфрама не представляет серьезных трудностей. Баланс распределения материалов в процессе разложения и дальнейшей обработки показан на рис. 1.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разложение руды наиболее рационально проводить во вращающейся печи с двумя зонами нагрева. Поступающая измельченная руда, смешанная с серной кислотой и небольшим количеством гидросульфата аммония, попадает в зону нагрева 300–320 °С, где и происходит основное разложение минералов. По мере нагрева руда продвигается в зону с температурой 350–450 °С, где происходят испарение и отгонка неизрасходованного гидросульфата и аммиака. Небольшой встречный поток воздуха увлекает пары и газы в более холодную зону, где происходит конденсация паров гидросульфата и его взаимодействие с новой порцией руды. Теоретический расход гидросульфата аммония в единичном опыте разложения составляет 0.5 массовых частей гидросульфата на 1 часть  $WO_3$  в руде. Реальный расход несколько больше, поскольку в данных условиях будут частично разлагаться и другие минералы. Кроме того, необходимо обеспечить полное смачивание руды. В непрерывном противоточном процессе гидросульфат аммония регенерируется за счет поглощения аммиака поступающей в реактор серной кислотой. В принципе, в зоне реакции можно создать требуемое отношение т:ж (руда : гидросульфат аммония), достаточное для оптимального осуществления процесса. Расходуемым реагентом является только вводимая в реактор с рудой серная кислота.

Недостатком процесса является необходимость тонкого помола концентрата, что требует повышенных затрат энергии. Кроме того, происходит излишнее измельчение молибденита в случае его присутствия в концентрате. Преимущество метода – простота разложения и обработки и возможность использования для бедных и обогащенных концентратов.

Работа инициирована и поддержана консорциумом "Молибден". Автор выражает благодарность В. П. Дорониной, Г. Н. Чеховой, Е. В. Гузевой, В. А. Афанасьевой за помощь при проведении химических анализов и постановке эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов, *Металлургия редких металлов*, Metallurgia, Москва, 1964.
- 2 Н. Н. Масленицкий, Г. Т. Кулик, *Цв. металлы*, 9 (1984) 59.
- 3 И. М. Иванов, В. П. Зайцев, Там же, 7 (1995) 47.
- 4 *Химия, технология и природное сырье молибдена и вольфрама*, Улан-Уде, 1978, с. 3.
- 5 Л. А. Анфилогова, Л. П. Надольский, Л. З. Казакова, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 3 (1976) 150.
- 6 Э. Ю. Евстигнеева, К. Я. Шапиро, А. П. Ищутина, Там же, 18 (1982) 25.
- 7 Ю. Д. Каминский, Н. И. Копылов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 793.
- 8 В. А. Пеганов, В. В. Шаталов, Т. В. Молчанова и др., *Цв. металлы*, 4 (2000) 113.
- 9 В. М. Чумарев, Там же, 9 (1998) 61.