

HSC- 5.1 кешенді бағдарламасын қолдану арқылы термодинамикалық моделдеу әдісімен жүргізілді. Нәтижесінде түсті металдардың хлорлы айдауының максималдылығы, ал темір хлоридінің минималды жағдайы, сонымен қатар жүйедегі әрекеттесудің біртекті химиялық текдеулері анықталады. Яғни Cu, Zn және Pb жоғары хлорлыайдау дәрежесі ($> 90\%$) 0,1 МПа қысымда және $T \geq 1010-1280^{\circ}\text{C}$ байқалады, дегенмен Fe хлорлыайдау дәрежесі 3,2 -13,4% тең екенін байқауға болады. CaCl_2 ТҚК-нен 80% дейін мөлшерінің азаюы 1000°C -та Fe хлорлыайдау -1,44%-ке, Cu хлорлыайдау - 89,4%, ал Zn хлорлыайдау – 77,9% дейін кемуіне әкеледі; егер хлорлау су буының қатысуымен жүргізілген жағдайда $\text{Fe} < 0,4\%$ -ке дейін төмендеуі (1% Cu, Fe, Zn сульфидтері массасынан) 1100°C -та байқалады, мұндай жағдайда Cu хлорлыайдау дәрежесі 90%-тен, ал Zn - 82%-тен аспайды. Fe хлорлыайдау дәрежесінің төмендеуі (0,11 - 0,33%) және Cu (95,9 - 99,9%), Pb (99,8-99,9%), Zn (85,4 – 86,2%) дейінгі дәрежесі су буының қатысуымен 900 - 1100°C -та және 0,01 МПа -ға дейін төменгі қысымда жоғарылауына мүмкіншілік алады.

Түйін сөздер: мыс, мырыш, қорғасын, темір сульфидтері, металдарды хлорлы айдау, термодинамикалық моделдеу, Outokumpu бағдарламасының «HSC- 5.1» кешені.

Summary

This article contains the research results of joint chlorination of Cu, Zn, Pb, Fe sulphides in the presence of calcium chloride. The researches were conducted by a method of thermodynamic modelling with using the program complex HSC-5.1 of the Finnish metallurgical company Outokumpu. It allows to define the equilibrium degree of distribution of the system's elements on products of interaction depending on temperature, pressure and components' ratio in the initial system. Conditions at which a maximum chloride sublimation of nonferrous metals and a minimum chloride sublimation of iron chlorides are observed, and also the equilibrium chemical equation of interaction in the system were defined. It was found, that a high ($> 90\%$) chloride sublimation degree of Cu, Zn and Pb is observed at pressure 1 MPa and $T \geq 1010-1280^{\circ}\text{C}$, however at these conditions a chloride sublimation degree of iron is appreciable (3,2-13,4 %). The reduction of CaCl_2 quantity down to 80 % from the theoretically required quantity allows to decrease a chloride sublimation degree of iron to 1,44 % at 1000°C with the simultaneous reduction of a chloride sublimation degree of copper to 89,4 %, and zinc – to 77,9 %. A chloride sublimation degree of iron can be reduced lower than 0,4 % at 1100°C if the chlorination is carried out in the presence of water steam (1 % from the weight of Cu, Fe, Zn sulphides); at these conditions a chloride sublimation degree of copper does not exceed 90 %, and zinc - 82 %. A low chloride sublimation degree of iron (0,11-0,33 %) and a high chloride sublimation degree of copper (95,9 - 99,9 %), lead (99,8-99,9 %) and zinc (85,4 - 86,2 %) can be achieved in the presence of water steams at 900- 1100°C by means of the reduction of pressure to 0,1 MPa.

Keywords: sulphides of copper, zinc, lead, iron, metals chloride sublimation, thermodynamic modelling, Outokumpu program HSC-5.1complex

Поступила 27. 05. 2013.

УДК 66. 27. 092 : 532. 7

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2013.

Г.Ш. Яр-МУХАМЕДОВА*, К.К. КАСЫМЖАНОВ, Д.Р. БАБАЖАНОВ, Б.Н. БАРКЫТОВА

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения, Алматы, *gulmira-alma-ata@mail.ru

ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

В статье приведены результаты исследования методики мембранного электролиза и безреагентно-го снижения pH растворов вольфрамата натрия. Для обработки был использован раствор вольфрамата натрия, полученный автоклавно-карбонатным выщелачиванием шеелитового концентрата месторождения Северный Катпар в лабораторном автоклаве в течение 120 мин при температуре 493К, давлении 6,1 атм. Электролиз проводили в трехкамерном электролизаторе, электродная система которого представляет собой набор конструктивно объединенных камер – анодную, рабочую, катодную, разделенных катионитовыми мембранами МК – 40. Анодная камера была заполнена раствором серной кислоты ($50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$), катодная - разбавленным раствором соды ($5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$), рабочая – технологическим раствором вольфрамата натрия. В качестве анода использовалась свинцовая пластина, катода – пластина из

нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Установлено, что при плотности тока 200 А/м^2 в рабочей камере интенсивное снижение концентрации ионов натрия происходит в течение 120 мин, затем процесс замедляется и после 180 мин концентрация почти не меняется. При плотности тока 400 А/м^2 процесс перехода ионов натрия из рабочей камеры в католит стабилизируется через 150 мин. Для плотности тока 600 А/м^2 концентрация натрия в рабочей камере снижается с $39,05$ до $1,4 \text{ г/дм}^3$. При этом происходит повышение концентрации натрия в католите с $2,17 \text{ г/дм}^3$ до $39,94 \text{ г/дм}^3$. Показано, что в процессе электролиза из раствора вольфрамата натрия удаляется контролируемая часть натрия и одновременно вводится эквивалентное количество катионов водорода и происходит безреагентное подкисление рабочего раствора до pH 1,18-1,33.

Ключевые слова: вольфрамат натрия, электролиз, катионитовая мембрана, плотность тока

Введение. В гидрометаллургии в последние годы особое внимание уделяется мембранным процессам. Электрохимическая переработка применима для удаления избыточной щелочности или кислотности из производственных растворов. Эффективным выщелачивающим агентом в процессе извлечения ряда редких металлов являются натриевые соединения. В то же время при получении чистых соединений этих металлов натрий является вредной примесью. Это противоречие существенно усложняет переработку натрийсодержащих растворов [1-4].

При извлечении вольфрама из содовых растворов выщелачивания спеков шеелитового концентрата с содой процесс гидротермального осаждения триоксида вольфрама ведут при предварительном подкислении до pH 1,0. Однако при реагентном подкислении увеличивается солевой фон раствора, который ухудшает условия и полноту осаждения вольфрама, увеличивает загрязнение осадка солями натрия [5-9].

Республика Казахстан обладает крупнейшими запасами вольфрама в мире, но в настоящее время не имеет производства по получению соединений вольфрама и, в частности, высокочистого триоксида вольфрама, востребованного на мировом рынке металлов. Разработка высокоэффективного способа получения триоксида вольфрама из шеелитовых концентратов является актуальной задачей для металлургической отрасли республики, производство вольфрама положительно повлияло бы на экономику, увеличивая ВВП страны, создавая новые рабочие места.

Целью работы является отработка методики безреагентного подкисления раствора вольфрамата натрия с мембранным электролизом.

Экспериментальная часть. На данном этапе работы исследования направлены на отработку методики переработки вольфрамсодержащих растворов с применением электрохимических мембранных методов, по-

зволяющих уменьшить фон натриевых солей и тем самым ограничить его вредное влияние на процесс осаждения триоксида вольфрама.

Для обработки был использован раствор вольфрамата натрия, полученный автоклавно-карбонатным выщелачиванием шеелитового концентрата, полученного из руды месторождения Северный Катпар. Предварительно очищенный от примесей концентрат выщелачивали в лабораторном автоклаве в течение 120 мин при температуре 493К, давлении 6,1 атм. Химический состав полученного раствора представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты химического анализа раствора вольфрамата натрия после автоклавно-карбонатного выщелачивания

Раствор Na_2WO_4	Содержание, г/дм ³		
	Na	W	Ca
	39,05	47,5	0,012

Мембранный электролиз проводили в трехкамерном электролизаторе, схема которого приведена на рисунке. Электродная система представляет собой набор конструктивно объединенных камер – катодную 1, рабочую 2, анодную 3, разделенных катионитовыми мембранами СМ МК – 40. Анодная камера заполняется раствором серной кислоты ($50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$), а анодом служит свинцовая пластина 5. Катодная камера заполняется разбавленным раствором соды ($5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$), а в качестве катода 4 – пластина из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Трехкамерная конструкция мембранного электролизера по сравнению с двухкамерной имеет существенное преимущество, так как наличие третьей камеры позволяет создать более благоприятные условия для работы анода и использовать в качестве материала свинец, который обеспечивает приемлемую стойкость в растворе серной кислоты, применяемой в качестве анолита. Образующийся в процессе работы на поверхности анода слой диоксида свинца повышает стойкость анода, а выпадающая в осадок отслаивающаяся его часть может быть

отделена и утилизирована, что исключает потерю металла.

В экспериментах по отработке методики мембранного электролиза электропитание производилось от выпрямителя тока типа ВСА-5К, а контроль величин напряжения и тока осуществлялся ампервольтметром типа М 253. Плотность тока в опытах составляла 200, 400 и 600 А/м². Электролиз проводили длительностью 30, 60, 90, 240 минут. Максимальное время электролиза 4 часа. После каждого опыта проводился отбор проб для химического анализа на содержание вольфрама и натрия. Измерение значения водородного показателя проводили рН-метром марки 150М.

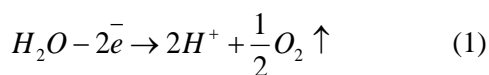
Для очищения мембран через каждые 15 минут проводили 5-минутный реверсивный электролиз (РЭД) - тот же самый процесс, с изменением полярности постоянного тока через определенные периоды времени. Это обеспечивает самоочищение мембран от засоряющих их частиц до 90-95%.

Сводная информация по результатам мембранного электролиза вольфрамата натрия представлена в таблицах 2-4, из которых видно, что при плотности тока 200 А/м² в рабочей камере интенсивное снижение концентрации ионов натрия происходит в течение 120 мин, затем процесс замедляется и после 180 мин концентрация почти не меняется (таблица 2).

При плотности тока 400 А/м² процесс перехода ионов натрия из рабочей камеры в католит стабилизируется через 150 мин (таблица 3). Для плотности тока 600 А/м² (таблица 4) в обрабатываемом растворе снижение концентрации натрия в рабочей камере происходит с 39,05 до 1,4 г/дм³. При этом происходит повышение концентрации натрия в католите с 2,17 г/дм³ до 39,94 г/дм³.

Рассмотрим физико-химические основы процесса мембранного электролиза.

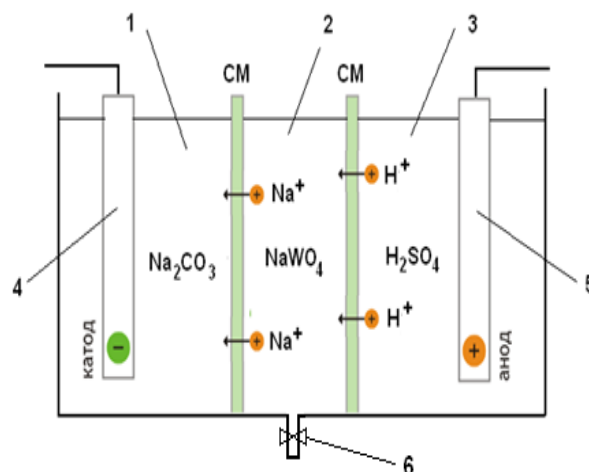
На аноде идет процесс разложения воды и генерация ионов водорода Н⁺ по реакции:



При электролизе не происходит расхода серной кислоты, входящей в состав анолита, а требуется лишь периодическое восполнение расхода воды, разлагаемой в ходе процесса.

Образующиеся при разложении воды ионы водорода переносятся в электрическом поле через катионитовую мембрану из анолита в рабочую камеру, содержащую обрабатываемый раствор, где связываются в слабо диссоцииро-

ванные соединения. Таким образом, ионы водорода в гидратированном виде вступают во взаимодействие с вольфраматом натрия.



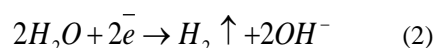
1-катодная камера (католит), 2 - рабочая камера, 3 - анодная камера (анолит), 4 - стальной катод, 5 - свинцовый анод, 6- вентиль для забора проб, СМ - катионитовая мембрана

Рисунок - Схема трехкамерного электролизатора

Таблица 2 - Результаты экспериментов по мембранному электролизу раствора вольфрамата натрия при плотности тока 200 А/м²

Время электролиза t, мин	Концентрация Na в рабочей камере, г/дм ³	Количество натрия в рабочей камере, г/атом	pH	Концентрация ионов Na в католите, г/дм ³
0	39,1	1,70	10,23	2,17
30	32,7	1,42	8,87	8,17
60	26,3	1,14	8,07	16
90	20,2	0,88	6,25	25
120	17,3	0,75	1,38	31
150	14,2	6,17	1,34	37
180	5,1	0,22	1,34	39
210	1,7	0,07	1,33	42,4
240	1,7	0,07	1,33	42,4

На катоде идет разложение молекул воды с генерацией гидроксоионов ОН⁻ по реакции:



Ионы натрия переносятся из рабочей камеры через катионитовую мембрану в католит. Реакции, происходящие на катоде и в католите, аналогичны реакциям для двухкамерной системы.

Таблица 3 – Результаты экспериментов по мембранному электролизу раствора вольфрамата натрия, плотность тока 400 А/м²

Время электролиза t, мин	Концентрация Na в рабочей камере, г/дм ³	Количество натрия в рабочей камере, г/атом	pH	Концентрация ионов Na в католите, г/дм ³
0	34,8	1,51	9,22	2,17
30	26,48	1,15	6,54	11,32
60	15,11	0,66	6,07	22,69
90	10,32	0,45	5,81	27,48
120	1,23	0,05	1,21	36,57
150	1,22	0,05	1,19	36,58
180	1,21	0,05	1,19	36,59
210	1,2	0,05	1,18	36,61
240	1,19	0,05	1,18	36,62

Таблица 4 – Результаты экспериментов по мембранному электролизу раствора вольфрамата натрия, плотность тока 600 А/м²

Время электролиза t, мин	Концентрация Na в рабочей камере, г/дм ³	Количество натрия в рабочей камере, г/атом	pH	Концентрация ионов Na в католите, г/дм ³
0	39,05	1,70	10,23	2,17
30	28,52	1,24	8,87	12,71
60	19,6	0,85	8,07	21,73
90	15,4	0,67	6,25	25,93
120	1,43	0,06	1,38	39,3
150	1,42	0,06	1,34	39,31
180	1,41	0,06	1,34	39,32
210	1,4	0,06	1,33	39,33
240	1,39	0,06	1,33	39,34

Следует отметить, что в растворах кислотной и щелочной ячеек вольфрам не обнаружен, что является доказательством стабильности работы установки в части герметичности и отсутствия ощутимых перепадов, а все изменения химического характера являются следствием направленного перехода ионов через ионообменные мембраны. Следовательно использование в качестве характеристики состояния вольфрама в растворе значений величины водородного показателя корректно

Выводы. В результате проведенных исследований отработана методика безреагентного подкисления раствора вольфрамата натрия, предварительно полученного автоклавно-карбонатным разложением шеелитового

концентрата месторождения Северный Катпар.

Установлено, что направленный перенос ионов гидроксония в объеме раствора вольфрамата натрия вызывает преобразование простых вольфрамат-ионов в более сложные полимеризованные виды вольфраматов. Образующиеся в процессе замены катионов натрия на водород промежуточные виды молекул, по-видимому, должны быть отнесены к разряду кислых солей с постепенным увеличением кислотного фактора. Следствием замещения катионов натрия на ионы гидроксония является изменение значений величины водородного показателя pH раствора вольфрамата натрия.

Показано, что изученная методика, включающая мембранный электролиз, позволяет полностью регенерировать свободную соду, содержащуюся в растворе выщелачивания и вывести натрий из вольфрамата, снизить расход кислоты при нейтрализации, осуществить процесс подкисления без введения новых ионов.

Установлено, что в процессе электролиза из раствора вольфрамата натрия удаляется контролируемая часть натрия и одновременно вводится эквивалентное количество катионов водорода.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Zhao Zh., Li J., Wang Sh., Li H., Liu M., Sun P., Li Y. Extracting tungsten from scheelite concentrate with caustic soda by autoclaving process // Hydrometallurgy. - 2011. - V. 108. Issues 1–2. - P. 152-156.
- 2 Gürmen S., Timur S., Arslan C., Duman I. Acidic leaching of scheelite concentrate and production of hetero-poly-tungstate salt // Hydrometallurgy. - 1999. - V. 51. Issue 2. - P. 227-238.
- 3 Martins J.P. Kinetics of soda ash leaching of low-grade scheelite concentrates // Hydrometallurgy. - 1996. - V. 42. Issue 2. - P. 221-236.
- 4 Шоинбаев А.Т., Лохова Н.Г., Калоев К.К., Кошкунова А.Ж. Мембранный электролиз содовых растворов вольфрамата натрия. // Современные тенденции развития науки в Центральной Азии: Матер. III Междунар. конф., Алматы, 2007. - С. 25-31.
- 5 Шоинбаев А.Т. Технология получения триоксида вольфрама и паравольфрамата аммония // Комплексное использование минерального сырья. - 2006. - № 6. - С. 48-52.
- 6 Пирматов А.Э. Мембранный электролиз молибденсодержащих растворов сульфата натрия. // Современные тенденции развития науки в Центральной Азии: Матер. III Междунар. конф., Алматы, 2007. - С. 32-37.
- 7 Gang Wu, Shuan Dong. High-Field 127I NMR of Solid Scheelite Structures: Periodates Revisited Original Research. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. - 2001. - V. 20. Issues 3–4. - P. 100-107.
- 8 Zhongwei Zhao, Yong Liang, Honggui Li.

Kinetics of sodium hydroxide leaching of scheelite. Original Research. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. - V. 29. Issue 2. – P. 289-292.

9 Шоинбаев А.Т., Яр-Мухамедова Г.Ш., Касымжанов К.К., Бабажанов Д.Р., Баркытова Б.Н. Кинетические исследования разложения шеелитовых концентратов автоклавно-карбонатным способом //Комплексное использование минерального сырья. – 2013. - № 2. - С. 57-64.

REFERENCES

1 Zhao Zh., Li J., Wang Sh., Li H., Liu M., Sun P., Li Y. *Hydrometallurgy*, **2011**, 108,152-156. (in Eng.).

2 Gürmen S., Timur S., Arslan C., Duman I. *Hydrometallurgy*, **1999**, 51, 227-238. (in Eng.).

3 Martins J.P. *Hydrometallurgy*, **1996**, 42, 221-

236. (in Eng.).

4 Shoinbaev A.T., Lohova N.G., Kaloiev K.K., Koshkunova A.Zh. *III Mezhdunar. konf. Sovremennye tendentsii razvitiya nauki v Central'noj Azii*. Almaty, **2007**, 25-31. (in Russ.).

5 Shoinbaev A.T. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*, **2006**, 6, 48-52. (in Russ.).

6 Pirmatov A.Eh. *III Mezhdunar. konf. Sovremennye tendentsii razvitiya nauki v Central'noj Azii*. Almaty, **2007**, 32-37. (in Russ.).

7 Gang Wu, Shuan Dong. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2001**, 20, 100-107. (in Eng.).

8 Zhongwei Zhao, Yong Liang, Honggui Li. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. **2011**, 29, 289-292. (in Eng.).

9 Shoinbaev A.T., Yar-Mukhamedova G.Sh., Kasymzhanov K.K., Babazhanov D.R., Barkytova B.N. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. **2013**, 2, 57-64. (in Russ.).

Түйіндеме

Мақалада мембрана электролиз әдістемесінің жүргізілуі және натрий вольфрамат ерітіндісінің pH төмендеуі қарастырылған. Өңдеу үшін Солтүстік Қатпар кенінен алынған шеелитті концентратты автоклавты-карбонатты ерітінділеуден кейінгі алынған натрий вольфрамат ерітіндісі қолданылды, лабораториялық автоклавта 120 мин бойы, 493 К температурада, 6,1 атм қысымда. Электролизді үшкамералы электролизаторда жүргізілді. Электрод жүйесі конструктивті анодтық- камера, жұмысты, катодты камералармен бірлескен және орталары МК-40 катионитті мембраналармен бөлінген. Анодты камера күкірт қышқылы ерітіндісімен ($50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$), ал катод соданың қоспа ($5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$) ерітіндісімен толтырылады. Анодтың орнына қорғасын пластина, ал катодта $12 \times 18 \times 10 \text{ Т}$ тот баспайтын болат қолданылды. Токтың тығыздығы 200 А/м^2 болған кезде жұмыс камерасында натрий ионының концентрациясы 120 мин ішінде төмендей бастайды, кейін үдеріс ақырындайды және 180 мин концентрация мүлдем өзгермейді. Ток 400 А/м^2 кезінде натрий иондарының жұмыс камерасынан катализге 150 мин өту үрдісі тұрақтанады. 600 А/м^2 ток тығыздығында жұмыс камерасындағы натрий концентрациясы $39,05$ тен $1,4 \text{ г/дм}^3$ төмендейді. Осы уақытта натрий концентрациясы катализте $2,17$ ден $39,94 \text{ г/дм}^3$ көбейеді. Электролиз үрдісінде натрий вольфрамат ерітіндісінде натрийдің бақыланған біршама бөлігі азаяды және бір уақытта су катиондарының баламалы саны енгізіледі және реагентсіз жұмыс ерітіндісінде pH $1,18-1,33$ қышқылданады.

Түйін сөздер: натрий вольфраматы, электролиз, катионитті мембрана, ток тығыздығы.

Summary

In the article the technique of membrane electrolysis and nonchemical reduce of pH of sodium tungstate solutions are presented. Sodium tungstate solution obtained by autoclave-carbonate leaching of scheelite concentrate from North Katpar deposit in laboratory autoclave during 120 minutes at temperature of 493 K, pressure of 6.1 atm was used for the experiments. Electrodialysis was carried out in a three-chambered electro dialyzer, electrode system of which is a set of structurally integrated chambers - anode, working and cathode, separated by a cationite membranes MC - 40. The anode chamber was filled with sulfuric acid solution ($50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$), cathode - dilute sodium carbonate solution ($5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$), working - technological solution of sodium tungstate. Lead plate was used as an anode, plate from stainless steel $12 \times 18 \times 10 \text{ Т}$ - as cathode. It was found that at the current density 200 mA/cm^2 in the working chamber intensive reduction in the concentration of sodium ions occurs within 120 minutes, then the process is slowed down and after 180 minutes the concentration scarcely changes. At a current density of 400 mA/cm^2 sodium ions transition from the working chamber to the catholyte stabilizes after 150 min. For a current density of 600 mA/cm^2 the concentration of sodium in the chamber is reduced from 39.05 down to 1.4 г/дм^3 . Thus there is an increase of the concentration of sodium in the catholyte from 2.17 up to 39.94 г/дм^3 . It is shown that during the electrolysis the controlled part of sodium is removed from the sodium tungstate solution and simultaneously an equivalent amount of hydrogen cations are introduced and reagentless acidification of the working solution to pH $1,18-1,33$ occurs.

Keywords: electrolysis, sodium tungstate, scheelite concentrate, electro dialysis, current density, cationite membrane

Поступила 06. 08. 2013.