

Д.Р. БАБАЖАНОВ\*, ДАБАЕВ А.И., К.К. КАСЫМЖАНОВ, Б.Н. БАРКЫТОВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*babazhanov\_d@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВКИ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

При переработке некондиционных шеелитовых концентратов способом автоклавно-карбонатного выщелачивания получают бедные (с концентрацией вольфрама 21 г/дм<sup>3</sup>) и устойчивые растворы, осаждение триоксида вольфрама из которых имеет длительный характер. В работе приведены результаты исследования по сокращению периода осаждения триоксида вольфрама из бедных растворов путем определения условий максимального выделения триоксида вольфрама гидролитическим способом посредством внесения затравочного материала. Добавление вольфрамовой кислоты в качестве затравочного материала позволяет значительно сократить продолжительность процесса осаждения триоксида вольфрама за счет сокращения инкубационного периода. Получен осадок триоксида вольфрама с повышенной крупностью частиц, которая составляет 45-96 мкм.

**Ключевые слова:** затравка, гидролитическое осаждение, триоксид вольфрама, вольфрамовая кислота, шеелитовый концентрат

**Введение.** В Казахстане сосредоточена значительная часть мировых запасов вольфрамовых руд. По разведанным месторождениям вольфрама Центральный Казахстан занимает первое место в мире. Основные запасы сосредоточены на месторождениях Верхний Кайракты, Коктенколь, Северный Катпар, Караоба, Южный Жаур и другие [1-2]. Вместе с тем, содержание вольфрама в казахстанских месторождениях относительно низкое по сравнению с месторождениями других стран. Анализ современного рынка применения вольфрама говорит о том, что разработка вольфрамсодержащих руд и технологий их переработки является перспективной задачей.

В настоящее время актуально вовлечение в сферу производства забалансовых, некондиционных и труднообогатимых руд и концентратов шеелитовых месторождений, в частности, Северного Катпара. В этой связи разработка рентабельного гидрометаллургического автоклавно-карбонатного способа переработки шеелитовых концентратов является актуальной.

При переработке руд и концентратов некондиционных месторождений получают бедные и устойчивые растворы, осаждение триоксида вольфрама из которых имеет длительный характер, но использование такого метода в гидрометаллургии, как добавление затравочного материала [3-5] позволяет значительно сократить продолжительность процесса за счет сокращения инкубационного периода. Механизм разложения шеелита автоклавно-содовым способом и получение триоксида вольфрама термическим способом подробно изложены в работах [4-5].

Выявление закономерностей образования твердой фазы в зависимости от воздействия вносимых затравочных материалов представляется необходимым, учитывая сложность и многообразие физико-химических превращений в системе.

Цель данных исследований состояла в определении условий максимального выделения вольфрама из бедных растворов гидролитическим способом, используя внесение затравочного осадка с целью сокращения длительности процесса.

### Экспериментальная часть.

**Реагенты.** Серная кислота ГОСТ 4204-77, вольфрамовая кислота ГОСТ 6-09-1966-77, раствор вольфрамата натрия.

**Методы анализа.** Осадки, полученные при выбранных оптимальных условиях, анализировали химическим методом. Растровая электронная микроскопия (EDS анализ) осадков производилась на аппарате JEOL JXA-8230 (Япония).

**Методика проведения эксперимента.** Для определения влияния затравки в процессе гидролитического осаждения триоксида вольфрама исследовались растворы вольфрамата натрия с концентрацией вольфрама 21 г/дм<sup>3</sup>, наработанные автоклавно-карбонатным выщелачиванием, после чего они были подвергнуты мембранному электролизу и подкислены серной кислотой до pH 1,0, с содержанием сульфат-ионов 29,7 г/дм<sup>3</sup>. В качестве затравочного материала использовалась вольфрамовая кислота (около 10 % от массы раствора). Крупность частиц кислоты составляла 36-39 мкм. При исследовании образцов затравки под микроскопом наблюдалась круглая или овальная форма частиц.

Опыты по влиянию затравки на процесс осаждения гидратированного триоксида вольфрама проводили в термостатированном стакане при перемешивании, обогрев осуществляли через термостат U-1, температура раствора составляла 95 °С.

**Результаты и их обсуждение.** Предварительно подкисленные растворы вольфрамата натрия нагревали и вводили вольфрамовую кислоту при различном соотношении твердого к жидкому (Т:Ж). Момент введения затравки считался началом опыта. Пробы отбирали через определенные промежутки времени, отфильтровывали и проводили химический анализ, результаты которого приведены в таблице.

Известно, что кристаллизация идет только из пересыщенных растворов, содержащих избыток растворенного вещества по сравнению с равновесным. Область пересыщенных растворов делится на две подобласти: метастабильных – устойчивых и лабильных – неустойчивых растворов. Практически кристаллизация в метастабильных растворах происходит только в том случае, если в раствор поместить кристалл – затравку, т.к. энергия образования зародышей уменьшается при кристаллизации на инородных частицах [4-6].

Как видно из таблицы, увеличение соотношения твердого к жидкому при прочих равных условиях способствует увеличению выделения вольфрама в раствор. Заметно влияние затравки уже при незначительных содержаниях в объеме раствора, так, при Т:Ж = 1:10 за 30 мин ведения опыта осаждался вольфрам в два раза больше, чем в отсутствии затравки, а при Т:Ж=1:1 – больше в 13 раз. Оптимальным соотношением Т:Ж можно считать 1:4 : 6. Растворы с концентрацией оксида вольфрама от 1,6 до 9 г/дм<sup>3</sup> будут направляться на перекристаллизацию для доочистки и доизвлечения оксида вольфрама. Таким образом, введение затравки при гидролитическом осаждении гидратированного триоксида вольфрама

позволяет сократить продолжительность процесса при сохранении высокой степени осаждения.

Следует отметить, что в ряде случаев полное растворение затравочной массы происходило в процессе нагревания в интервале температур 65-70 °С. Наибольший эффект на кристаллизацию оказывает введение затравки кристаллизуемой соли в виде мелких частиц, являющихся готовыми устойчивыми зародышами [4]. Следовательно, наряду с достижением эффекта осаждения вольфрама из бедных растворов, имеет место и конверсия вносимой вольфрамовой кислоты в гидратированный триоксид вольфрама.

Процесс гидролитического осаждения триоксида вольфрама путем добавления вольфрамовой кислоты в раствор приводил к образованию нового осадка в виде триоксида вольфрама. На рисунке приведены результаты EDS исследований осадка.

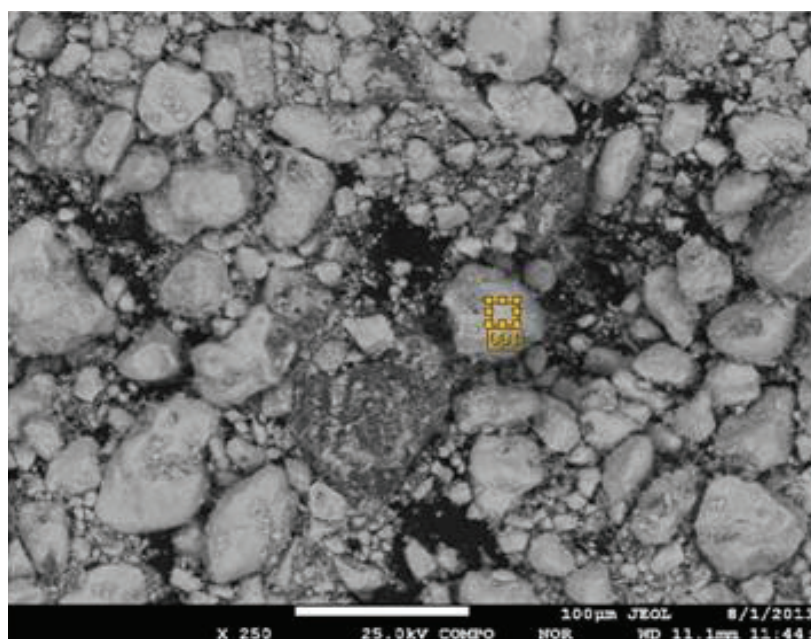
Растровый электронный микроанализ проб осадков гидратированного триоксида вольфрама, выделенных из бедных растворов, показал, что содержание вольфрама в них составляет 72,3%, что в пересчете на триоксид вольфрама - 90%. В осадке присутствует и элементная сера, которая является вредной примесью. Примерные технические условия на триоксид вольфрама предусматривают содержание серы для твердых сплавов вольфрама около 0,01 %, для металлического вольфрама – 0,002 % [6]. В связи с этим в дальнейшем планируются работы по доочистке осадка триоксида вольфрама от серы.

**Выводы.** В результате работы установлено следующее:

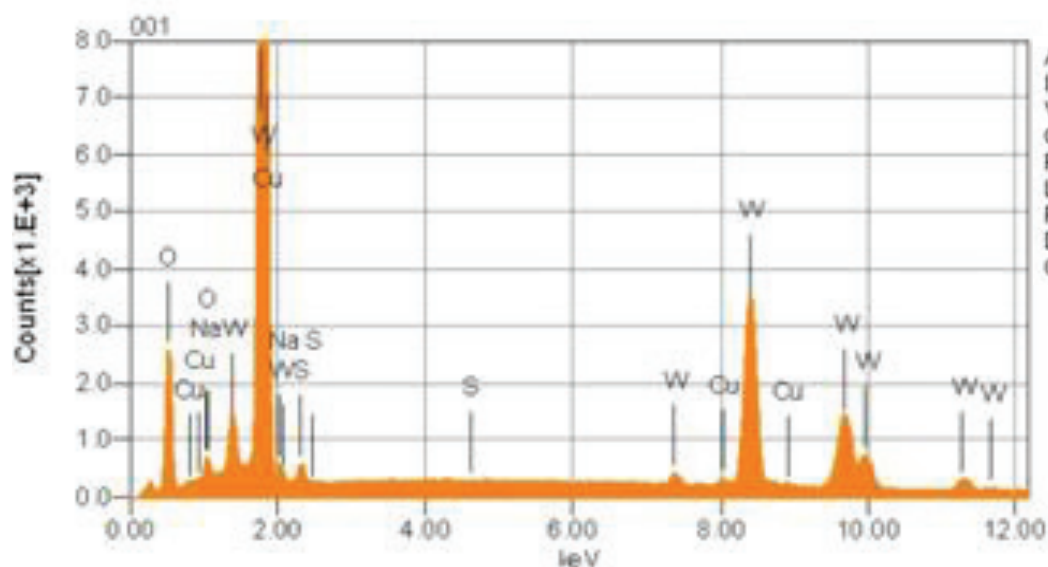
- результаты исследования имеют существенное значение для изучения особенностей полиядерных вольфраматных систем и оптимизации технологии;
- введение затравки в бедные растворы вольфрамата натрия позволяет сократить продол-

**Таблица – Зависимость концентрации вольфрама в маточном растворе от соотношения Т:Ж**

Т:Ж	Концентрация вольфрама в маточном растворе, г/дм <sup>3</sup>					Отношение исходной концентрации к конечной концентрации вольфрама в маточном растворе
	0 мин (начало опыта)	5 мин	10 мин	20 мин	30 мин	
Исходный раствор без затравки	21,0	21,0	21,0	19,5	18,5	1,14
1:20	18,0	17,5	16,4	15,0	14,0	1,5
1:10	17,0	15,5	14,3	13,0	11,0	1,9
1:6	15,0	13,4	12,0	10,5	9,0	2,3
1:4	13,0	11,5	9,0	8,0	7,0	3,0
1:2	11,0	9,0	7,0	4,5	3,8	5,5
1:1	8,5	3,5	2,8	1,9	1,6	13,0



Volt : 25.00 kV  
Mag : x 250  
Date : 2013/08/01  
Pixel : 1280 x 960



Acquisition Condition  
Instrument : 8230  
Volt : 25.00 kV  
Current : 3.00 nA  
Process Time : T3  
Live time : 50.00 sec.  
Real Time : 60.33 sec.  
DeadTime : 16.00 %  
Count Rate : 13232.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	25.69	77.66	0.84	481811	0.0762761	K
Na	0.85	1.78	0.35	74071	0.0041584	K
S*	0.88	1.32	0.39	86963	0.0034315	K
Cu*	0.29	0.22	1.05	19140	0.0023324	K
W	72.30	19.02	0.87	5942735	0.4577155	M
Total	100.00	100.00				

Рисунок - Результаты микроанализа осадка

жительность процесса в 10-13 раз за счет уменьшения инкубационного периода;

– оптимальное соотношение Т:Ж равно 1:4 : 6.

Получен осадок триоксида вольфрама с повышенной крупностью частиц 45-96 мкм; Внесение затравочного материала способствует гидротер-

мальному осаждению вольфрама с достаточной эффективностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Лаумулин Т.М., Губайдулин Ф.Г., Шептура В.И., Акылбеков С.А., Дарбадаев А.Б., Баймуллин Б.А., Гуляева

Н.Я., Дьячков Б.А., Раденко Н.Л. Месторождения редких металлов и редких земель Казахстана. Справочник. - Алматы, 1988.

2 Яр-Мухамедова Г.Ш., Шоинбаев А.Т., Бабажанов Д.Р., Касымжанов К.К., Баркытова Б.Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы Республики Казахстан и перспективы применения вольфрама // Стратегия развития горно-металлургического комплекса Казахстана: Матер. Междунар. научно-практич. конф., Алматы, 2013, - С.249-253.

3 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.

4 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М: Metallurgia, 1975. - С. 405-413.

5 Богатырева Е.В. Совершенствование технологии щелочного разложения вольфрамитовых концентратов: автореф. ... канд. техн. наук. - М.: МИСиС, 2000.

6 Зеликман А.Н., Никитин Л.С. Вольфрам. - М: Metallurgia, 1978. - С. 84

## REFERENCES

1 Laumulin T.M., Gubajdulin F.G., Sheptura V.I., Akyzbekov S.A., Darbadaev A.B., Bajmuldin B.A., Gulyaeva N.Ya., D'yachkov B.A., Radenko N.L. *Mestorozhdeniya redkikh metallov i redkikh zemel' Kazakhstana Spravochnik, Almaty, 1988.* (in Russ.).

2 Yar-Mukhamedova G.Sh., Shoinbaev A.T., Babazhanov D.R., Kasymzhanov K.K., Barkytova B.N. *Strategiya razvitiya gorno-metallurgicheskogo kompleksa Kazakhstana. Mater. Mezhdunar. nauchno-praktich. konf. Almaty, 2013, 249-253.* (in Russ.).

3 Shoinbaev A.T., Lokhova N.G., Kaloev K.K., Koshkunova A.Zh. *Sovremennye tendentsii razvitiya nauki v Tsentral'noj Azii. Mater. III Mezhdunar. konf. Almaty, 2007, 25-31.* (in Russ.).

4 Zelikman A.N., Vol'dman G.M., Belyaevskaya L.V. *Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov. M: Metallurgiya. 1975. 405-413.* (in Russ.).

5 Bogatyreva E.V. *Sovershenstvovanie tekhnologii shchelochного razlozheniya vol'framitovykh kontsentratov. avtoref. ....kand. tekhn. nauk. M.: MISIS, 2000.* (in Russ.).

6 Zelikman A.N., Nikitin L.S. *Vol'fram. M: Metallurgiya. 1975.* (in Russ.).

## Түйіндеме

Автоклавты – карбонатты ерітінділеу әдісімен кондицияланбаған шеелитті концентратты қайта өңдеу кезінде кедей 21 г/дм<sup>3</sup> және орнықты ерітінділер, ұзақ уақыт жүретін үшоксидті вольфрамды тұндырма алынады. Жұмыста қоспа материалын енгізу арқылы гидролитикалық әдіспен үшоксидті вольфрамды жоғары дәрежеде шығарып алу жағдайын анықтап алу жолымен кедей ерітіндіден үшоксидті вольфрамды тұндыру кезеңінің қысқарылуының зерттеу нәтижелері көрсетілген. Қоспа материал ретінде вольфрам қышқылын қосу жетілу кезеңінің қысқаруына байланысты үшоксидті вольфрамды тұндыру процесінің ұзақтылығын азайтуға мүмкіндік береді. Вольфрам қышқылы бөлшектерінің ірілігі 45 - 96 мкм.

**Түйінді сөздер:** қоспа, гидролитикалық тұнба, үшоксидті вольфрам, вольфрам қышқылы, жетілу кезеңі.

## Summary

At processing substandard scheelite concentrates by autoclave-carbonate leaching method lean (21 g/dm<sup>3</sup>) and steady-state solutions are obtained. Deposition of tungsten trioxide from them takes long time. The results of the study to reduce period of tungsten trioxide deposition from poor solutions are presented in the article. The conditions for maximizing tungsten trioxide recovery by adding seed agent at hydrolytic method are determined. Addition of tungstic acid as seeding agent can significantly reduce the duration of the process of tungsten trioxide deposition due to reducing the incubation period. The resulted precipitate of tungsten trioxide has increased particles size (45-96 microns).

**Keywords:** seeding agent, hydrolytic deposition, tungsten trioxide, tungstic acid, scheelite concentrate

Поступила 21.02.2014.