

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЯКУТИИ

Каминский Ю.Д. Email: Kaminskiy1177@scientifictext.ru

*Каминский Юрий Дмитриевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирское отделение
Российская академия наук,
г. Новосибирск*

Аннотация: суть настоящей работы заключена в создании технологии по переработке вольфрамитовых концентратов с получением товарных продуктов редких металлов. В основу процесса переработки извлечения вольфрама заложена окислительно-щелочная плавка вольфрамитового концентрата с получением водного раствора вольфрамата натрия и переработкой его по традиционным схемам. Вольфрамитовые концентраты Депутатского ГОК и месторождения «Омчикандя» (Республика Саха) содержат большое количество редких и редкоземельных металлов, они стали объектом систематических исследований. Большое содержание продуктов по скандию и редкоземельным металлам послужило основанием для разработки технологии их извлечения.

Ключевые слова: вольфрамит, плавка, извлечение, вольфрам, скандий, редкоземельные металлы.

EXTRACTION OF RARE METALS FROM CONCENTRATES OF YAKUTIA DEPOSITS

Kaminskiy Yu.D.

*Kaminskiy Yuri Dmitrievich – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
INSTITUTE OF SOLID STATE CHEMISTRY AND MECHANOCHEMISTRY,
SIBERIAN BRANCH
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
NOVOSIBIRSK*

Abstract: the essence of this work is to create a technology for processing wolframite concentrates to produce commercial products of rare metals. The process of processing the extraction of tungsten is based on the redox-alkaline melting of wolframite concentrate to obtain an aqueous solution of sodium tungstate and process it according to traditional schemes. Wolframite concentrates, Deputatsky GOK and the Omchikandya deposit (Sakha Republic) contain a large number of rare and rare earth metals, and they have become the object of systematic research. The high content of products for scandium and rare earth metals, served as the basis for the development of technology for their extraction.

Keywords: wolframite, melting, extraction, tungsten, scandium, rare earth metals.

Введение

Республика Саха (Якутия) располагает огромными запасами минерального сырья и, в частности, цветных и редких металлов. Поэтому актуальной является задача по организации производств с глубокой переработкой сырья и получением продуктов повышенной технологической готовности.

Так как вольфрамитовые концентраты, Депутатского ГОК и месторождения «Омчикандя» (Республика Саха) содержат большое количество редких и редкоземельных металлов, то они стали объектом систематических исследований.

Применительно к вольфрамитовому концентрату Депутатского ГОК, содержащему (масс. %): 61,2 - WO₃; 10,5 - Sn; 0,20 - Nb; 0,6 - Ta; 0,07...0,015 – Sc + PЗМ разработана технологическая схема (рис.1), позволяющая извлекать все ценные компоненты.

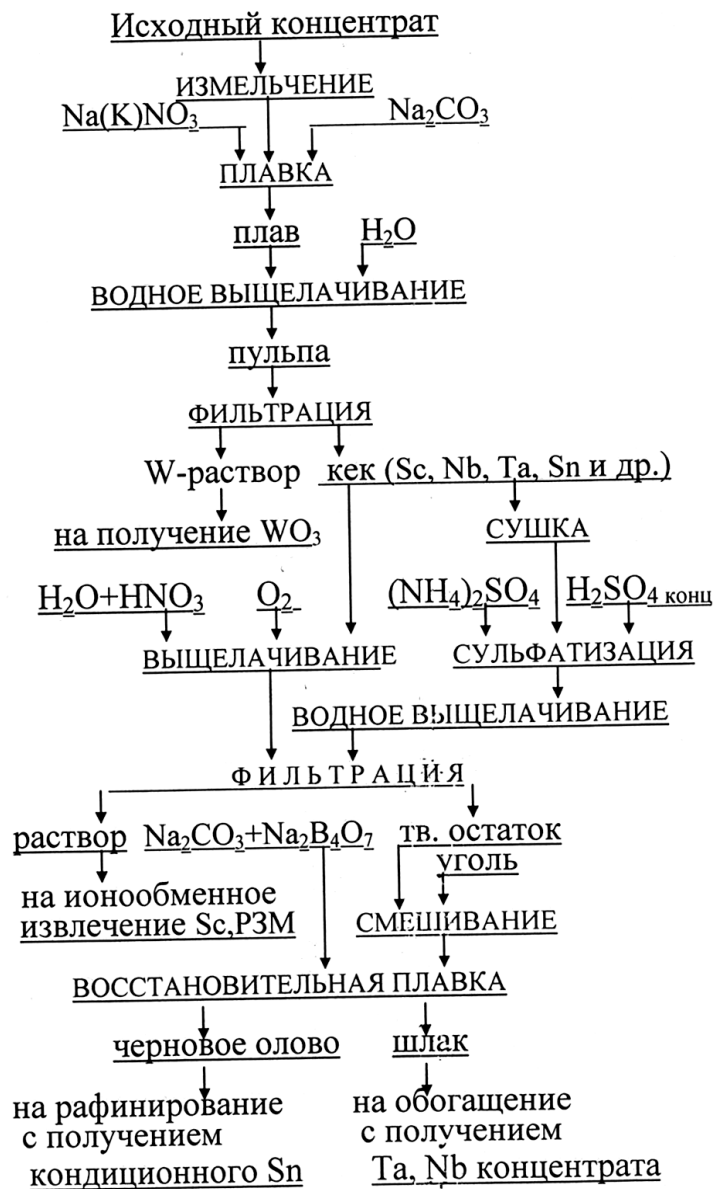
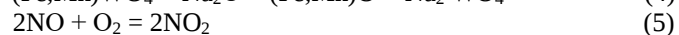
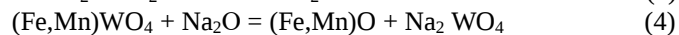
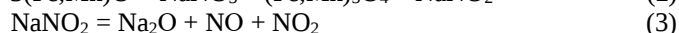
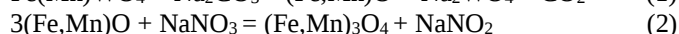


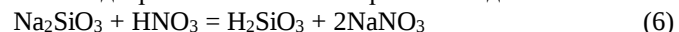
Рис. 1. Схема комплексной переработки вольфрамитовых концентратов

Описание технологии переработки вольфрамитов

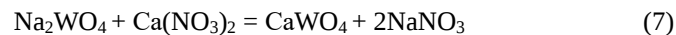
В основу процесса извлечения вольфрама заложена окислительно-щелочная плавка вольфрамитового концентрата с получением водного раствора вольфрамата натрия и переработкой его по традиционным схемам. Характерным является то, что при оптимальном составе шихты удалось резко снизить температуру плавки (в два раза по сравнению с традиционным методом содовой плавки). Это позволило предотвратить разложение селитры до окислов азота и обеспечить экологическую безопасность процесса. Концентрация азотсодержащих соединений в отходящих печных газах в пересчете на диоксид азота составляла 7,5...8,8 мг/м³ (ПДК=5 мг/м³). Химизм сплавления вольфрамита с селитрой в присутствии соды описывается следующими уравнениями:



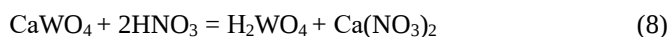
Раствор от выщелачивания подвергается очистке от кремния подкислением азотной кислотой.



Из очищенного от кремния раствора вольфрамата натрия осаждается искусственный шеелит раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:



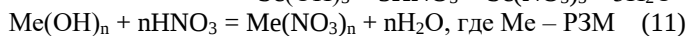
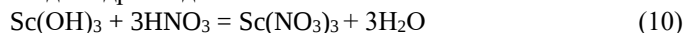
Искусственный шеелит разлагается растворами азотной кислоты с получением вольфрамовой кислоты:



Вольфрамовая кислота прокаливается до вольфрамового ангидрида:

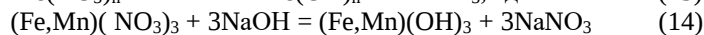
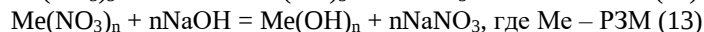
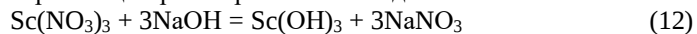


Из кека после извлечения вольфрама раствором азотной кислоты выщелачивается скандий и РЗМ, присутствующие в кеке в виде гидроксидов:



В раствор также частично переходят Fe, Mn и W. Остаток от выщелачивания представляет собой Sn-концентрат.

Из раствора путем нейтрализации раствором NaOH выделяется коллективный концентрат Sc, РЗМ:



Щелочные маточные растворы NaNO_3 с операции осаждения искусственного шеелита и выделения коллективного концентрата Sc и РЗМ подвергаются упарке. Из упаренных концентрированных растворов NaNO_3 при охлаждении выделяется кристаллический NaNO_3 , который используется для сплавления.

Сквозное извлечение вольфрама при опытно-промышленных испытаниях в процессе плавки и выщелачивания плава водой достигало 97 %, а кек содержал, %: до 2 WO_3 , 18-20 Sn, 27-30 (Fe+Mn); 0,3-0,4 Nb; 0,8-1,2 Ta; 0,16-0,18 Sc; ~0,05 $\Sigma\text{РЗМ}$. Установлено, что предварительная механическая обработка шихты, сухим способом улучшает условия плавки, сокращает её продолжительность и способствует более полному извлечению из кеков РЗМ.

Установлены оптимальные параметры процессов комплексной переработки вольфрамитовых концентратов, обеспечивающие извлечение в раствор скандия на 85-95 %, редкоземельных металлов на 80-85 %:

- Плавка вольфрамита: температура 550÷570 °С; расход реагентов на тонну концентрата: соды 550 кг; селитры 700 кг; воды на выщелачивание 2500 л; продолжительность 2,5÷4 часа; удельная производительность печи 2,75 т/сут·м³; удельный расход электроэнергии на плавку 5130 кВт·ч/т концентрата;

- Сульфатизация: температура 250 °С; соотношение кек : серная кислота : сульфат аммония = 1 : (1,5-2) : 0,1; продолжительность 1 час.; при водном выщелачивании соотношение Т:Ж = 1:10; температура 25 °С; продолжительность 2 ч.

- Азотнокислосое выщелачивание: температура 110 °С; концентрация HNO_3 17 %; соотношение Т:Ж = 1:10; продолжительность 20-30 мин; избыточное давление воздуха 1 МПа; расход воздуха 0,6 м³/ч кг.

- Растворы, содержащие Sc- 1,3÷1,5 г/дм³ и $\Sigma\text{РЗМ}$ - 0,42÷0,48 г/дм³ перерабатывались методом ионообменного концентрирования и очистки с последующим получением Sc_2O_3 и карбонатов РЗМ.

- Углетермическое восстановление олова из твердого остатка при температуре 900-950 °С с последующим концентрированием тонкодисперсных частиц восстановленного олова в монофазу расплава под слоем плавня заданного состава при перемешивании, выдержке ~ 1-1,5 часа и температуре 550-600 °С обеспечивает выход олова в черновой металл на ~ 90%.

По разработанной технологии на опытной базе института «Гидроцветмет» проведены опытно-промышленные испытания процессов переработки вольфрамитового концентрата месторождения «Омчикандя» (Республика Саха).

Окислительно-щелочная плавка вольфрамитового концентрата проводилась в стационарной тигельной электропечи сопротивления мощностью 18 кВА с установленным чугунным тиглем емкостью 0,17 м³ и площадью сечения 0,07 м².

В качестве шихтовых материалов использовали:

- вольфрамитовый концентрат месторождения «Омчикандя (Якутия)», имеющий химический состав, масс. %:

61,2 WO_3 ; 10,5 Sn; < 0,02 S; 4,3 Fe; 0,01 As; 4,2 Si; 5,00 Mn;
0,20 Cu; 0,014 Mo; 0,01 Sb; 0,20 Nb; 0,6 Ta; 0,07...0,015 Sc_2O_3 ;

- селитру калиевую техническую марки А (ГОСТ 19790-74);

- соду кальцинированную техническую, сорт 2 (ГОСТ 5100-85).

Вольфрамитовый концентрат высушивали на воздухе до остаточной влажности не более 2,0 %. Часть концентрата массой 100 кг была подвергнута сухому измельчению на виброцентробежной мельнице, часть концентрата массой 200 кг была измельчена на той же мельнице в смеси с кальцинированной содой при соотношении 3:1. Третья, оставшаяся часть, концентрата не подвергалась измельчению. Полученные продукты подготовки концентрата складировали отдельно.

Процесс окислительно-щелочной плавки вольфрамитового концентрата проводили следующим образом.

Прогревали тигель до температуры 450...500 °С, загружали расчетное количество селитры и расплавляли ее. Расплав прогревали до 400...450 °С и на его поверхность, во избежание выбросов расплава из печи, подавали небольшими порциями шихтовую смесь концентрата и соды. В случае плавки без соды расплав селитры нагревали до 530...550 °С, после чего проводили порционную загрузку концентрата. Температуру печи регулировали по показаниям термопары на внешней поверхности тигля, значения которой поддерживали в диапазоне 620...660 °С. Загрузку шихты в печь проводили в течение 1,0...1,5 часов. По окончании загрузки шихты и выхода расплава на заданный температурный режим в расплаве начиналось интенсивное взаимодействие компонентов с обильным пенообразованием и выделением азотсодержащих газов. В процессе температура расплава поднималась до 520...580 °С. Процесс активного взаимодействия в расплаве с пенообразованием и газовой выделением продолжался в течение 2,5...4,0 часов, после чего расплав перемешивался импеллерной мешалкой, что приводило к некоторой активации процесса и газовой выделению.

После проведения плавки полученный расплав из печи подавался на водное выщелачивание. После охлаждения и отстаивания полученный в результате выщелачивания пульпы в течение суток раствор отделяли от кека в реакторе декантированием, кек выгружали и отфильтровывали от остатков раствора на нутч-филт্রে, промывали водой и высушивали.

В период испытаний проведено десять плавов, при этом переработано 107 кг концентрата с получением 240 литров растворов и 60 кг кеков.

Таблица 1. Результаты опытно-промышленных экспериментов по вскрытию вольфрамитового концентрата

№ оп.	Состав шихты, кг на 100 кг концентрата		Параметры процесса плавки			Продукты выщелачивания плава		Извлечение WO ₃ в р-р, %
						Раствор	Кек	
	KNO ₃	Na ₂ CO ₃	Длител. цикла, ч	Расход эл. эн. кВт/ч	Удельная производитель. печи кг/ч·м ²	Содер. WO ₃ , г/дм ³	Содер. WO ₃ , %	
1	128,2	33,3	3,6	455	31	148,2	6,4	94,2
2	82,5	40,0	4,0	503	36	294,7	6,9	93,6
3	74,5	38,6	5,5	590	24	249,2	8,1	92,2
4	70,0	33,0	4,8	477	30	262,4	14,0	84,9
5	80,0	-	5,9	396	36	144,4	27,1	68,3
6	66,7	-	7,2	465	30	180,6	29,1	66,5
7	80,0	33,0	2,8	285	51	263,4	6,3	93,9
8	70,0	37,0	5,0	487	29	207,9	10,5	89,7
9	70,0	55,0	5,2	515	27	238,3	4,6	94,6
10	70,0	55,0	5,8	565	25	221,9	3,1	97,2

Результаты экспериментов приведены в табл. 1. В опытах 1...6, 8, 9 эксперименты проводились на измельченном концентрате, а в опытах 7, 10 – на исходном зернистом концентрате. В опытах 1...4, 8, 9 шихта содержала соду, введенную при помоле концентрата, в других же опытах эксперименты проводили без соды (опыты 5, 6) либо концентрат смешивали с содой при составлении шихты перед плавкой (опыты 7, 10).

Анализ результатов проведенных испытаний показывает, что при оптимальных составах шихты и режимах плавки достигаются следующие технологические и технические показатели процесса:

- расход реагентов на тонну концентрата:
сода 550 кг; селитра 700 кг; вода 2500 л;
- удельная производительность печи 2,75 т/сут·м³;
- удельный расход электроэнергии 5130 кВт·ч/т концентрата;
- извлечение триоксида вольфрама в раствор 94-97 %;
- остаточное содержание в кек после выщелачивания, масс. %:
WO₃ – 6,4; Sn – 20,4; Sc₂O₃ – 0,12; SiO₂ – 3,3.

Переработка полученных растворов проводили с очисткой и без очистки от кремния. Предварительно из растворов осаждали искусственный шеелит, который в дальнейшем обрабатывали раствором азотной кислоты для получения вольфрамовой кислоты

Разработки технологии извлечения скандия и РЗМ

Значительное обогащение кеков по скандию и РЗМ, послужило основанием для разработки технологии их извлечения [1, 2, 3]. Опытные промышленные испытания технологии проводились с использованием эмалированного реактора ($V=100 \text{ дм}^3$) с рубашкой для обогрева, фарфоровых нутч-фильтров ($S=0,25 \text{ м}^2$).

В качестве сырья и материалов использовали - растворы и кеки от выщелачивания плава. Их состав приведен в табл. 2, 3.

Для извлечения скандия и РЗМ из кеков раствор азотной кислоты ($100-200 \text{ г/дм}^3$), нагревали в реакторе до $90-100 \text{ }^\circ\text{C}$. В нагретый раствор загружали сухой растертый кек до соотношения Т:Ж=1:1. Пульпу при подогреве и перемешивании выдерживали в течение 1-2 часов для выщелачивания скандия и РЗМ из кека.

Таблица 2. Состав вольфрамсодержащих растворов по основным компонентам

№	Количество, дм^3	Уд. вес, кг/дм^3	Конц. NaOH, г/дм^3	Содержание компонентов, г/дм^3			
				WO ₃	Si	Sn	Mn
1	23	1,34	79,2	148,2	0,39	1,90	Н.о.
2	21	1,48	81,4	294,7	0,66	1,91	Н.о.
3	18	1,43	48,1	249,2	0,50	2,27	Н.о.
4	32	1,44	87,5	262,4	0,34	1,96	3,15
5	31	1,25	33,4	144,4	0,09	0,35	5,60
6	30	1,26	42,4	180,6	0,22	0,34	6,10
7	24	1,46	78,0	263,4	0,47	2,06	Н.о.
8	25	1,34	67,2	207,9	0,22	0,33	2,70
9	26	1,40	98,0	238,3	0,48	2,13	Н.о.
10	25	1,40	131,6	221,9	0,43	1,97	Н.о.

Нерастворимый остаток отфильтровывали на нутч-фильтре и промывали горячей дистиллированной водой (2 раза). Фильтрат нагревали в реакторе до $70-80 \text{ }^\circ\text{C}$ и вливали в него тонкой струйкой при перемешивании раствор щелочи ($C_{\text{NaOH}}=400 \text{ г/дм}^3$) до $\text{pH}=9-10$.

Пульпу при подогреве и перемешивании выдерживали в течение 0,5-1 часа для осаждения гидроксидов Fe, Mn, Sc, РЗМ и др. Осажденные гидроксиды отфильтровывали на нутч-фильтре и промывали горячей дистиллированной водой (2-3 раза). Влажный осадок гидроксидов высушивали на воздухе при $t=100 \text{ }^\circ\text{C}$ и анализировали.

Таблица 3. Состав скандийсодержащих кеков по основным компонентам

№	Количество, кг	Содержание компонентов, %					
		Sc	Fe	Mn	WO ₃	Sn	Si
1	4,32	0,18	9,98	12,00	6,40	16,60	2,07
2	5,65	0,17	10,83	12,32	6,90	18,40	3,12
3	5,57	0,16	11,42	11,83	8,10	16,10	3,21
4	5,70	0,17	10,51	10,72	14,00	6,90	6,29
5	10,66	0,14	10,57	10,21	27,10	9,40	6,05
6	10,47	0,15	11,12	9,87	29,10	5,30	7,51
7	5,79	0,17	10,23	11,97	7,10	15,10	2,97
8	5,91	0,15	10,70	10,65	10,65	19,35	3,28
9	7,15	0,16	10,35	12,02	4,60	20,78	3,47
10	5,50	0,18	10,47	11,73	3,05	20,36	3,27

В период испытаний переработано 240 литров вольфрамсодержащих растворов и 60 кг РЗМ содержащих кеков, в результате чего получено 65 кг вольфрамовой кислоты, химический состав которой приведен ниже:

Ni - $0,004 \pm 0,002$; Fe - $0,004 \pm 0,002$; Al - $\leq 0,002$; Cr - $< 0,005$; Mo - $< 0,02$; Zn - $0,002 \pm 0,001$; Si - $< 0,05$; P - $0,04 \pm 0,01$; Mg - $< 0,02$; K - $< 0,01$.

Результаты опытно-промышленных испытаний по извлечению скандия и РЗМ из кеков также легли в основу разработки технологического регламента комплексной переработки вольфрамитовых концентратов по технологической схеме, представленной на рис. 1.

Закключение

Для вольфрамитовых концентратов, Депутатского ГОК и месторождения «Омчикандя» разработаны технологии извлечения редких и редкоземельных металлов. Первичная обработка основана на окислительно-щелочной плавке вольфрамитов. Проведены опытно-промышленные испытания разработанных технологий, результаты, которых легли в основу технологического регламента комплексной переработки вольфрамитовых концентратов.

Список литературы / References

1. Каминский Ю.Д., Полугрудов А.В., Копылов Н.И., Медведев А.С. Разложение вольфрамитовых концентратов в расплаве нитрата и карбоната натрия // Изв. вузов “Цветная металлургия”, 1996. № 4. С. 16-20.
2. Медведев А.С., Каминский Ю.Д., Полугрудов А.В., Копылов Н.И. Комплексная переработка вольфрамитовых концентратов. // Цветные металлы, 1997. № 10. С. 50-53.
3. Пат. РФ № 2094511 Способ переработки вольфрамитового концентрата. / Каминский Ю.Д., Маценко Ю.А., Полугрудов А.В., Копылов Н.И., Макаров Е.И. Дата рег.: 27.10.1997. Бюл. № 30.