

УДК 546.78

Сорбционное извлечение вольфрама из раствора вольфрамата натрия

С. Н. ЧЕГРИНЦЕВ, А. Н. ДЬЯЧЕНКО, Р. И. КРАЙДЕНКО

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)**E-mail: chesen@tpu.ru*

(Поступила 06.12.12)

Аннотация

Проведен комплекс исследований ионообменного извлечения вольфрама применительно к карбонатным растворам автоклавного выщелачивания сырья с низким содержанием вольфрама. Выбраны анионит и десорбент для извлечения вольфрама. Предложена комплексная технология переработки вольфрамсодержащего сырья с получением металлического вольфрама и возможностью регенерации вскрывающего реагента карбоната натрия.

Ключевые слова: вольфрам, сорбция, десорбция, анионит, АВ-17-8, Ambersep 920U, автоклавное выщелачивание

ВВЕДЕНИЕ

Содержание вольфрама в рудах, добываемых на территории России, составляет 2–4 %, при этом они труднообогатимы, а получаемые концентраты отличаются сложным составом и низким содержанием вольфрама. В отходах производства олова содержание вольфрама колеблется в пределах 0.5–3.0 %. В литературе представлены данные [1] о возможности экономически выгодной переработки сырья с низким содержанием вольфрама, которая основана на автоклавном выщелачивании вольфрама раствором карбоната натрия и получении раствора вольфрамата натрия. В РФ реализована переработка раствора вольфрамата натрия экстракцией с получением раствора вольфрамата аммония и выделением вольфрама в виде оксида WO_3 [2].

Цель настоящей работы – изучение процессов и разработка технологии получения паравольфрамата аммония на основе ионного обмена. Исследования выполнены применительно к вольфрамсодержащему содовому

раствору выщелачивания промышленных отвалов оловянного производства в автоклавном режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Суть технологии заключается в ионообменном извлечении вольфрама в сорбционной напорной колонне (СНК) с последующим получением вольфрамата аммония, при этом обеспечивается возможность регенерировать вскрывающий реагент (Na_2CO_3) для последующего автоклавного выщелачивания вольфрамсодержащего сырья, а также минимизировать образование отходов.

В целом процесс включает следующие стадии: предварительное ионное извлечение карбонат-иона из продуктивного раствора в первой СНК, последующее извлечение вольфрамат-иона во второй СНК с получением готовой продукции – паравольфрамат аммония. Для выбора анионита и определения оптимальных технологических параметров про-

ведены исследования в динамическом режиме со скоростью перемешивания 260 мин^{-1} . Сорбцию вольфрама изучали на двух широко распространенных сильноосновных анионитах – Ambersep 920U и АВ-17-8.

В работе использовались продуктивные растворы, полученные при автоклавном карбонатном выщелачивании промышленных отвалов “Новосибирского оловянного комбината”. Концентрация вольфрама в растворе 3.51 г/л , карбоната натрия 218 г/л , присутствуют примеси S^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} . Вольфрам в технологических пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора ААС iCE 3300.

С целью выбора оптимального анионита исследованы емкости смол Ambersep 920U и АВ-17-8 на вольфрамат-ион. В экспериментах использовались искусственно приготовленные растворы с таким же содержанием вольфрама, как и в продуктивных растворах (без карбонат-иона). Установлено, что емкость по вольфраму для анионита Ambersep 920U составляет 32 кг/м^3 , а для АВ-17-8 – 42.5 кг/м^3 (рис. 1). Последующие исследования проводились только с использованием анионита АВ-17-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что при сорбции вольфрама из продуктивных растворов емкость анионита снижается почти в 2.7 раза – с 42.5 до 15.6 кг/м^3 . Уменьшение сорбции вольфрама из продуктивных растворов связано с осаждением на поверхности ионита сульфидов и элементар-

ной серы, зарядкой ионита (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^-), а также с конкуренцией в растворе с вольфрамат-ионами карбонатных ионов.

В растворе после выщелачивания и фильтрации остается трудноосаждаемая взвесь черного цвета. Для определения природы осадка проведен рентгенофлуоресцентный анализ отфильтрованной взвеси и сорбента после его контакта с раствором. Процессу сорбции препятствует сера, которая находится преимущественно в виде сульфидов железа (II) FeS. Предлагается перед сорбцией проводить отстаивание продуктивных растворов с добавлением флокулянта, например ВПК-402. Данный флокулянт также осаждает кремниевую кислоту из раствора.

Для определения влияния противоиона на емкость смолы по вольфрамат-иону проведен ряд экспериментов, в которых ионит заряжали перед сорбцией в нитратную, гидроксильную, хлоридную и сульфатную формы. Установлено, что наиболее высокая емкость достигается в случае сульфатного противоиона; емкость анионита АВ-17-8 по вольфраму из чистых растворов составляет 65 кг/м^3 смолы.

Сорбция вольфрама в значительной степени зависит от содержания в растворе карбонат-иона. Установлено, что с увеличением концентрации карбонат-иона в растворе степень извлечения вольфрама снижается. При контакте смолы, насыщенной вольфрамат-ионом, с высококонцентрированными карбонатными растворами вольфрам переходит из смолы в водный раствор. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что

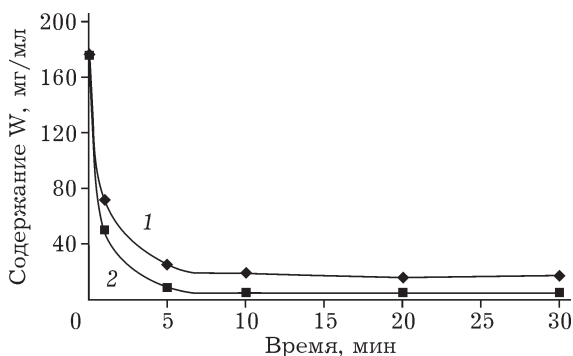


Рис. 1. Кривые сорбции вольфрама: 1 – анионит Ambersep 920U, 2 – анионит АВ-17-8.

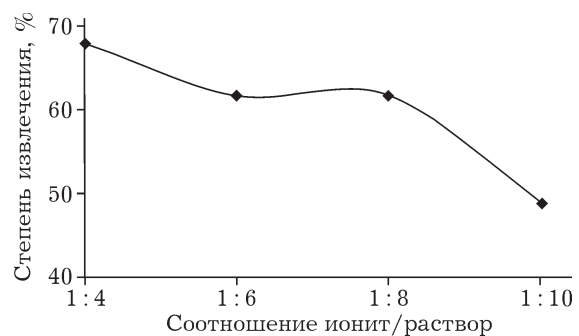


Рис. 2. Зависимость степени извлечения вольфрама от соотношения ионит/раствор.

сорбцию вольфрама из продуктивных растворов необходимо проводить в два этапа: на первом осуществляется извлечение карбонат-иона из раствора, на втором – вольфрамат-иона из раствора.

Проведение процесса в две стадии позволяет отделить вольфрам от карбонат-иона и десорбировать карбонат натрия с получением карбонатного раствора, который можно вернуть на стадию вскрытия вольфрам-содержащего сырья.

Для определения оптимального соотношения ионит/раствор проведена серия экспериментов. Установлено, что оптимальное извлечение (60 %) за одну ступень происходит при соотношении ионит/раствор, равном 1 : 8 (рис. 2).

В качестве десорбентов исследованы растворы NH_4OH (250 г/л), NH_4NO_3 (1000 г/л), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (500 г/л) и Na_2SO_4 (140 г/л) и смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (50 г/л) с NH_4OH (200 г/л). Результаты показали, что растворы NH_4OH и NH_4NO_3 не десорбируют вольфрам со смо-

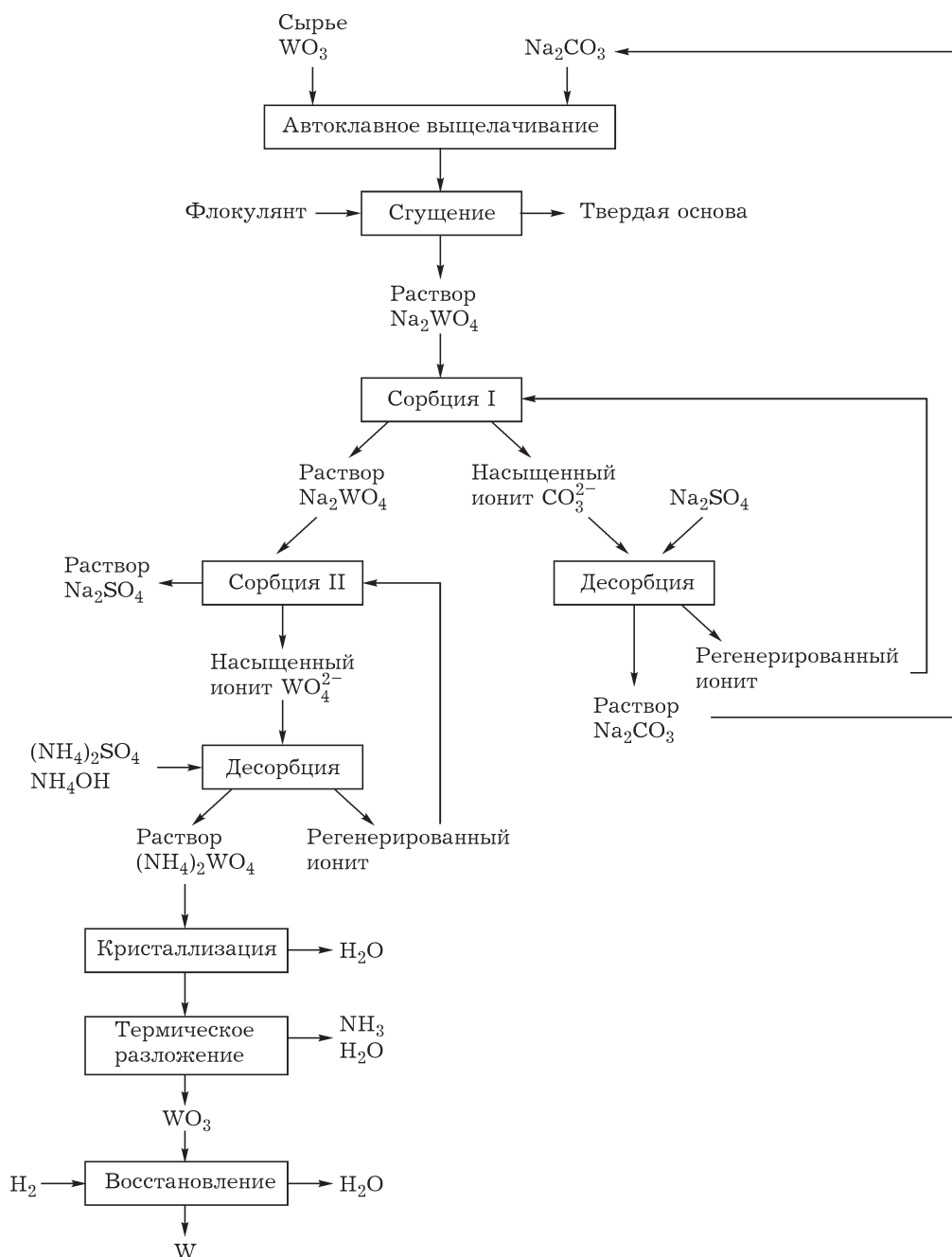


Рис. 3. Принципиальная схема переработки вольфрамсодержащего сырья до металлического вольфрама.

лы, а сульфат аммония не полностью десорбирует вольфрам из-за нехватки ионов аммония для связывания с вольфраматом. В связи с этим оптимальным десорбентом является смесь сульфата аммония и гидроксида аммония. Сульфат натрия полностью десорбирует карбонат-ион с анионита с получением раствора карбоната натрия. Использование десорбентов в сульфатной форме позволяет перезарядить анионит в нужное состояние для последующих сорбций.

Результаты проведенных исследований положены в основу технологической схемы переработки вольфрамсодержащих промышленных отходов оловянного производства, которая включает автоклавное выщелачивание, сгущение, сорбционное извлечение карбонат-иона и вольфрамат-иона в два этапа, кристаллизацию полученного раствора паравольфрамата аммония, термическое разложение и водородное восстановление с получением металлического вольфрама в качестве готовой продукции (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Перед проведением сорбции для устранения негативного влияния сульфидов металлов и кремниевой кислоты их необходимо удалить, соосаждавая с флокулянтном (полиакриламидом).

2. Оптимальный анионит для сорбции вольфрама – АВ-17-8 в сульфатной форме с соотношением ионит/раствор, равным 1 : 8.

3. Сорбцию необходимо проводить в две стадии: сначала удалить из раствора карбонат-ион, затем – вольфрамат-ион. Оптимальное оборудование для таких процессов – сорбционные напорные колонны.

4. Десорбцию CO_3^{2-} можно проводить раствором Na_2SO_4 с концентрацией 140 г/л, а десорбцию WO_4^{2-} – раствором, содержащим 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 200 г/л NH_4OH .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие / Под ред. К. А. Большакова, П. С. Киндякова, В. Г. Коршунова, П. И. Федорова, И. П. Кислякова. М.: Высш. шк., 1976. 367 с.
- 2 URL: <http://www.hidromet.ru>