

УДК 669.273.6-971

М.Н. КВЯТКОВСКАЯ, А.Ж. КОШКУНОВА, Н.Г. ЛОХОВА, А.Т. ШОИНБАЕВ

ПЕРЕРАБОТКА ВОЛЬФРАМИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ РУДЫ АКЧАТАУСКОГО ГОКА

Созданы теоретические основы процессов спекания концентрата с карбонатом натрия и технология переработки вольфрамитовых концентратов, полученных из хвостов Акчатауского ГОКа.

Характеристика вольфрамитового концентрата. Исследуемый вольфрамитовый концентрат является продуктом обогащения руды Акчатауского ГОКа с содержанием, %: WO_3 – 67,55; MnO – 8,32; Fe – 12,35.

Фазовый состав продукта изучали методами кристаллооптики, рентгенографии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Кристаллооптический анализ образцов вольфрамитового концентрата проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Результаты минералогического исследования (рис. 1) показали в основе пробы вольфрамит (FeMnWO_4). При исследовании его в проходящем свете цвет изменялся от желто-бурового до красновато-бурового. Это свидетельствует о том, что минерал по составу ближе к гюбнериту MnWO_4 . Кроме того, в образце присутствуют кварц SiO_2 , одноосный, положительный, с $N \sim 1,540$, анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – минерал группы полевых шпатов, $2V(-)$, $N \sim 1,528$, зерна пирита FeS_2 , халькопирита CuFeS_2 и молибденита MoS_2 , слюда бесцветная, предположительно мусковит $\text{KAl}_2\text{SiO}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$.

Рентгеновские экспериментальные данные получены на дифрактометре ДРОН-3 с исполь-

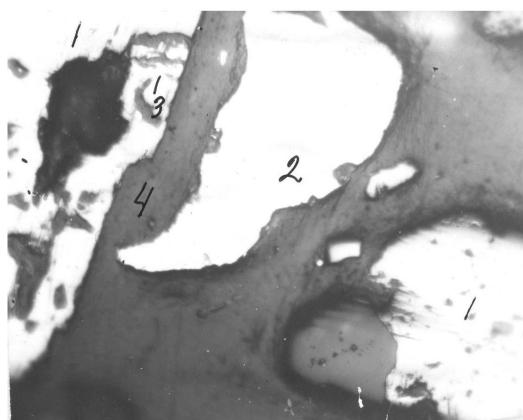


Рис. 1. Микрофотография пробы вольфрамитового концентрата. 1 – вольфрамит; 2 – пирит; 3 – кварц; 4 – полистирол

зованием Fe-K_α -излучения, Ni-фильтра, шкала скорости счетчика 2 град/мин, отметка через $0,1^\circ$, щель 0,5. Препарат готовили методом прессования, съемку проводили с внутренним эталоном (германий) в интервале углов $2\Theta_{\text{изм}} = 5^\circ \div 150^\circ$. После введения поправок расчет выполняли по схеме $\sum 2\Theta_{\text{изм}} \rightarrow \Theta_{\text{изм}} \rightarrow \alpha$. Точность измерения в указанных условиях при скорости движения самописца 2400 мм/ч составила 0,02–0,04° в зависимости от качества линий рентгенограмм (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ показал, что образец концентрата представляет собой вольфрамит FeWO_4 с примесью в малом количестве кварца SiO_2 . Другие минералы, обнаруженные петрографическим методом, содержатся в количестве

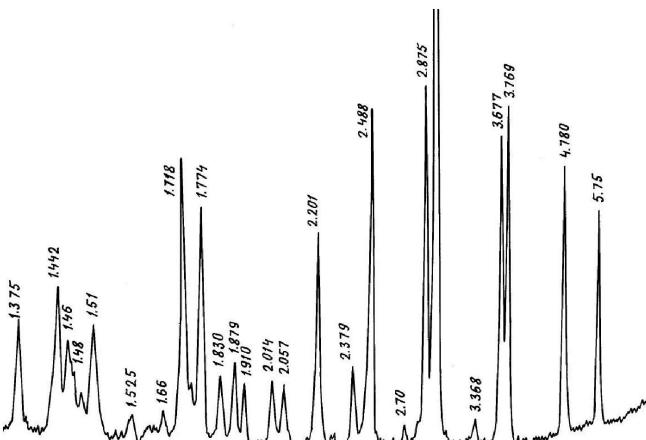


Рис. 2. Рентгенограмма вольфрамитового концентрата

ниже предела чувствительности рентгенофазового метода анализа.

Термический анализ проводили с использованием прибора Derivatograph Q-1000 при нагревании в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$, эталоном служил оксид алюминия Al_2O_3 , интервал температур нагрева 20–1000 °C.

На рис. 3 представлена дериватограмма вольфрамитового концентрата.

На кривой ДТА в ходе нагрева проявились экзотермические эффекты с вершинами при 455,

510, 595 и 645 °C, а также эндотермические с максимальным развитием при 490 и 550 °C. В области ~ 350 – 700 °C окисляются сульфиды многих металлов. Экзотермические и эндотермические эффекты, зафиксированные в этой области, относятся к процессам окисления пирита, халькопирита и молибденита. Пики термоэффектов окисления последнего (595 и 645 °C) несколько сдвинуты в сторону более высоких температур.

На кривой ДТГ проявились минимумы, не нашедшие отражения на ДТА. Это минимумы при 370, 710, 815 и 850 °C. Возможно, минимумы при 710 и 815 °C отражают разложение сульфатов меди, образовавшихся в ходе окисления сульфидов. Слабый минимум при 850 °C является следствием дегидратации небольшого количества мусковита $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$.

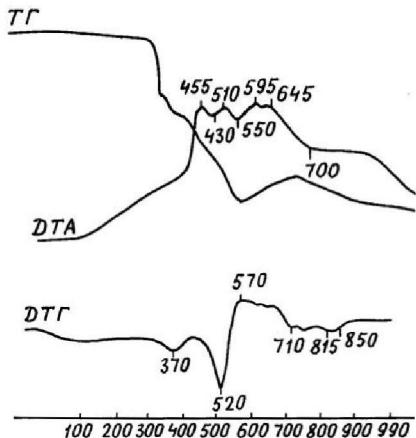


Рис. 3. Дериватограмма вольфрамитового концентрата

Минимум при 370 °C отражает протекание вторичных реакций – разложение образовавшихся в результате нагрева гетита, гиббсита и мanganита. Поскольку вольфрамит при нагреве до 1000 °C не имеет термических эффектов, на термограмме он не проявился.

Таким образом, физико-химические исследования образца вольфрамитового концентрата позволили установить фазовый состав составляющих компонентов, что, в свою очередь, дало возможность определить пути переработки вольфрамитового концентрата в целях более полного извлечения вольфрама.

Одним из способов перевода труднорастворимых соединений в раствор является сплавление или спекание с содой. Известный способ спекания вольфрамитового концентрата с содой предполагает присутствие окислителя, например нитрата натрия [1].

Нами были проведены исследования процесса спекания вольфрамитового концентрата с содой без добавок окислителя термографическим методом.

В целях сопоставления термических эффектов исследуемой шихты и составляющих компонентов были сняты дериватограммы соды (рис. 4) и вольфрамата натрия (рис. 5).

На кривой ДТА соды Na_2CO_3 проявились три эндотермических эффекта при 140, 885 и 940 °C.

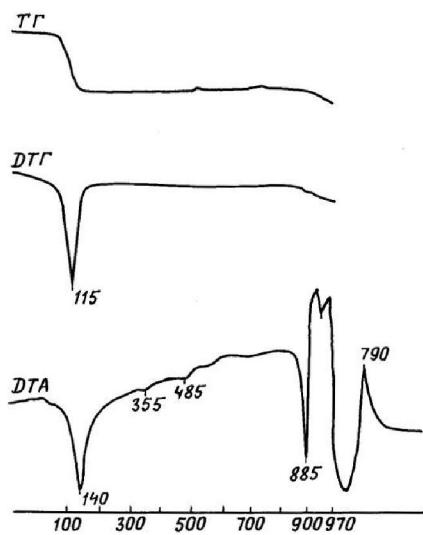


Рис. 4. Дериватограмма соды

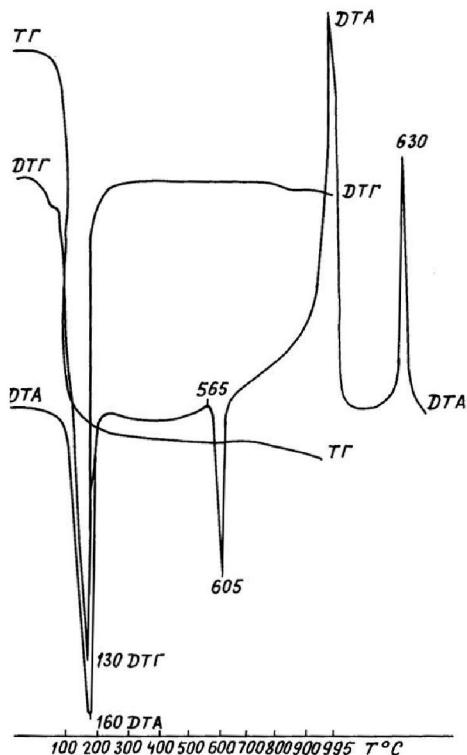


Рис. 5. Дериватограмма вольфрамата натрия

Первый эффект обусловлен удалением адсорбционной влаги. Второй относится к плавлению соды. Третий характеризует начало разложения соды, протекающего с выделением углекислого газа. Слабые эндотермики при 355 и 485 °C, не связанные с изменением массы пробы, характеризуют полиморфные превращения Na_2CO_3 .

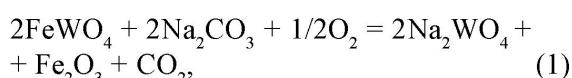
На кривой ДТА, полученной в ходе остывания пробы, зафиксирован экзотермический эффект кристаллизации расплава с вершиной при 790 °C.

При нагревании вольфрамата натрия обнаруживаются два ярко выраженных эндотермических эффекта с экстремумами при 150 и 605 °C. Первый отражает дегидратацию, второй – плавление соли.

На кривой ДТА, полученной в ходе остывания пробы, проявляется экзотермический эффект кристаллизации вольфрамата натрия с вершиной при 630 °C.

У вольфрамита (см. рис. 3) нет эффектов, которые могли бы осложнить расшифровку термограммы шихты вольфрамит – сода. При термографическом исследовании эффекты процесса спекания вольфрамита с содой могут исказиться только эффектами соды и образующегося вольфрамата натрия.

Спекание вольфрамита с содой описывают уравнением реакции [1]:



откуда вытекает, что присутствие окислителя обязательно.

На рис. 6 представлена дериватограмма системы вольфрамитовый концентрат – сода. Исходная шихта состояла из вольфрамитового концентрата фракции – 0,25 мм и соды в весовом соотношении 2:1, что соответствовало 150% расходу к теоретически необходимому по реакции (1).

На кривой ДТА зафиксирован ряд термических эффектов разной направленности. Максимальное развитие эндотермик пришлось на 110, 500, 545, 605, 695, 780, 800, 855 °C.

Экзотермические эффекты характеризуются вершинами при 470, 520, 570, 660, 760 °C. На кривой ДТГ проявились минимумы при 320, 365, 415 и 515 °C, не нашедшие отражения на кривой ДТА.

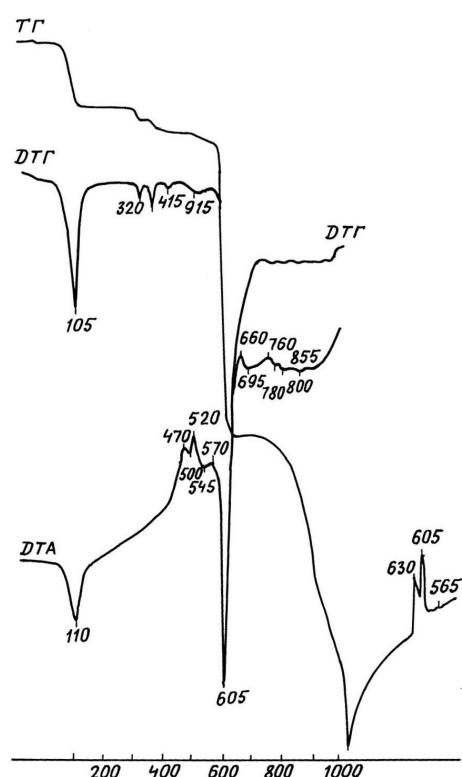


Рис. 6. Дериватограмма системы вольфрамитовый концентрат – сода

Сопоставление термограмм исходных компонентов с термограммой шихты позволяет отметить появление на ней нового интенсивного эндотермического эффекта с максимумом при 605 °C. Его развитие проходит на фоне снижения массы пробы. Нами данный эффект отнесен к процессам образования и плавления вольфрамата натрия, что подтверждает присутствие аналогичного эффекта на дериватограмме вольфрамата натрия (см. рис. 5), но без сопровождения снижения массы образца.

Следует отметить, что на кривой ДТА, полученной в ходе остывания пробы, зафиксированы три экзотермических эффекта с вершинами при 630, 605 и 595 °C. Первый эффект характеризует кристаллизацию вольфрамата натрия. Эффекты при 605 и 595 °C принадлежат другим фазам. Можно предположить, что в ходе нагрева в довольно узком интервале температур (550–650 °C) образовалось несколько новых фаз, самой значительной из них является MnFeO_4 (рис. 7).

Такое бурное протекание реакции в диапазоне 550–650 °C дало основание предположить, что разложение вольфрамита происходит без участия окислителя

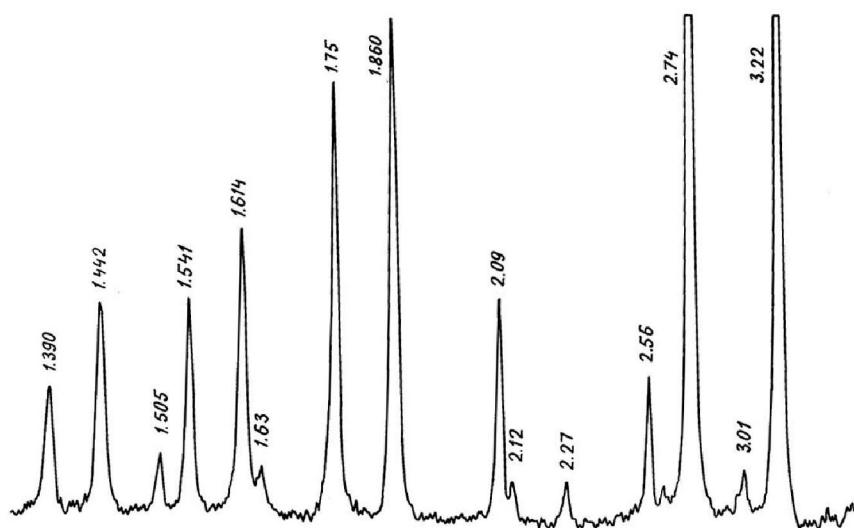
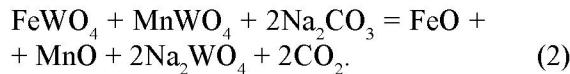


Рис. 7. Рентгенограмма спека вольфрамитового концентрата с содой



Однако наличие в вольфрамитовом концентрате примесей, препятствующих протеканию твердофазной реакции взаимодействия вольфрамита с содой, требует повышения температур процесса до 800 °C для получения расплава, что способствует более полному превращению вольфрамита в вольфрамат натрия.

В целях определения оптимального количества соды, необходимого для максимального перевода вольфрама в водорастворимое соединение, проведена серия опытов, в которых определялась степень извлечения вольфрама в раствор при выщелачивании спека водой от расхода соды от стехиометрически необходимого количества (СНК) по реакции (2).

Результаты опытов по определению влияния содержания соды в шихте на степень из-

Таблица 1. Влияние содержания соды в шихте на степень извлечения вольфрама в раствор (820 °C, 2 ч)

Расход соды, % от СНК	Масса шихты, г	П.п.п., %	Степень извлечения вольфрама в раствор, %
105	15,7	14,0	94,7
130	17,0	14,4	99,5
150	18,0	15,4	100

влечения вольфрама в раствор приведены в табл. 1.

Для изучения воздействия механического активирования на спекание вольфрамитового концентрата с карбонатом натрия и выщелачивание спека была определена продолжительность активирования и состава шихты на извлечение вольфрама. Спекание проводили при 850 °C в течение 2 ч, выщелачивание – при 95 °C и Т:Ж=1:6 (табл. 2).

Таблица 2. Спекание и выщелачивание активированного вольфрамитового концентрата

Время активирования, мин	Размер зерен, мкм	Спекание W:Na ₂ CO ₃	Извлечение W в р/р, %	Выход кека, %
5	250	1:0,9	98,1	32,2
		1:1	98,7	34,4
		1:1,2	89,5	31,8
		1:0,9	94,1	32,0
		1:1	86,3	33,5
		1:1,2	99,7	32,4
10	250	1:0,9	83,4	33,1
		1:1	91,9	32,0
		1:1,2	89,3	33,7
		1:0,9	56,2	32,2
15	250	1:1	98,7	33,7
		1:1,2	89,5	34,7

Таким образом, оптимальный расход соды при спекании исследуемого вольфрамитового концентрата равен 130–150% от СНК, при этом вольфрам в раствор переходит практически на 100%.

Резюме

Вольфрам және оның қосылыстарына деген әлемдік сұранысты есепке алсақ, сонымен қатар Қазақстандағы вольфрам өндірісінің отандық шикізат базасының даму

қажеттілігін есепке алсақ, ұсынылып отырған жұмыс өзекті және республикамызда вольфрам metallurgиясының дамуна теориялық және іс жүзінде дамуна мағынасы зор. Сонымен қатар натрий карбонатымен концентратты пісіру процесінің теориялық негізін құруға және Ақшатау ГОК-нан алынған вольфрам концентратын өндіреу технологиясын қалыптастыруға бағытталған.

*Институт metallurgии и
обогащения МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 17.04.2006 г.